

短程硝化反硝化工艺处理焦化高氨废水

刘超翔¹, 胡洪营¹, 彭党聪², 王志盈², 钱 易¹

(1. 清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: 短程硝化反硝化处理焦化废水的中试结果表明, 进水 COD 、 NH_4^+ -N、 TN 和酚的浓度分别为 1 201.6、510.4、540.1 和 110.4 mg/L 时, 出水 COD 、 NH_4^+ -N、 TN 和酚的平均浓度分别为 197.1、14.2、181.5 和 0.4 mg/L, 相应的去除率分别为 83.6%、97.2%、66.4% 和 99.6%。与常规生物脱氮工艺相比, 该工艺氨氮负荷高, 在较低的 C/N 值条件下可使 TN 去除率提高。

关键词: 短程硝化反硝化; 焦化废水; C/N; 氨氮

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2003)08-0011-04

Short-cut Nitrification and Denitrification for Treatment of High Ammonia Content Wastewater from Coking Plant

LIU Chao-xiang¹, HU Hong-ying¹, PENG Dang-cong², WANG Zhi-ying², QIAN Yi¹

(1. Dept of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architectural Science and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Pilot-scale experiment was made on the short-cut nitrification and denitrification for coking wastewater treatment. The experimental result indicated that when the influent concentration of COD , NH_4^+ -N, TN and phenol is 1 201.6, 510.4, 540.1, and 110.4 mg/L respectively, the average effluent concentration of COD , NH_4^+ -N, TN and phenol is 197.1 mg/L, 14.2 mg/L, 181.5 mg/L, and 0.4 mg/L respectively, with removal rate of 83.6%, 97.2%, 66.4%, and 99.6% achieved respectively for COD , NH_4^+ -N, TN and phenol. As compared with the conventional biological denitrification process, this process has the advantages of high ammonia-nitrogen loading and the increased TN removal rate at lower C/N ratio.

Keywords: short-cut nitrification and denitrification; coking wastewater; C/N; ammonia nitrogen

1 试验方法

1.1 试验装置

中试在某钢铁公司焦化厂废水处理站进行。试验装置用铁板焊接而成, 设计处理水量为 200 L/h, 缺氧池、好氧池和沉淀池的有效容积分别为 2.4、3.6、2 m³。设置了高位碱槽(加工业纯碱)及温控设施, 分别用来调节硝化反应适宜的 pH 值和温度条

件。

1.2 试验条件

试验流程如图 1 所示。

原水来自废水站调节池出水, 其氨氮浓度为 750~1 000 mg/L, COD 浓度为 1 800~2 900 mg/L。由于氨氮浓度过高, 试验过程中进行了不同程度的稀释。试验运行条件如表 1 所示, 系统进水流量为

4.8 m³/d,混合液回流比控制为 5。 COD 、 TV 、 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 和酚等水质指标的分析频率为 2~3 次/周,分析方法参照国家环保局推荐方法。

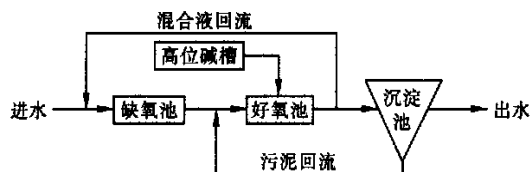


图 1 试验流程

表 1 试验系统运行条件

反应器	pH	温度(°C)	气量(m ³ /h)	HRT(h)
缺氧池	7.5~8.0	25~30	0	12
好氧池	7.0~7.5	25~30	15~25	18

1.3 系统的启动

因硝化菌的增殖速度要小于反硝化菌,故首先启动好氧反应器,接种污泥来自废水站一段脱酚池(保证了脱酚菌群的存在)和二段曝气池,按 1:2 的比例引适量污泥进入好氧池。接着加入高浓度的氨氮废水,并控制良好的条件,优先培养硝化菌,特别是亚硝化菌。

待好氧段发生明显的硝化过程后启动缺氧反应器,并连接好氧段使之成为一整体,开始连续进、出水。为了保持亚硝化菌和亚硝酸还原菌的优势,加强了好氧反应器和缺氧反应器之间的混合液回流,使好氧反应器中形成的亚硝酸快速进入缺氧反应器进行反硝化。

2 结果与讨论

2.1 对 COD 的去除效果

系统运行稳定后,随着进水 COD 的增加(从 540 mg/L 至 1 420 mg/L)出水 COD 在 80~230 mg/L 之间波动。各反应器出水 COD 虽有增加,但总的去除率并没有下降。

系统对 COD 的去除率为 75%~88%,其中缺氧池去除的 COD 约占去除总量的 55%~70%,好氧池去除的 COD 约占 30%~40%,表明前置反硝化中厌氧段的反硝化菌优先利用了废水中易降解的有机碳源,并且减轻了好氧段有机物降解对硝化的影响。好氧段仍起着部分去除 COD 的作用。

2.2 对氨氮的去除效果

图 2 为系统稳定后进、出水氨氮浓度随时间的变化曲线。

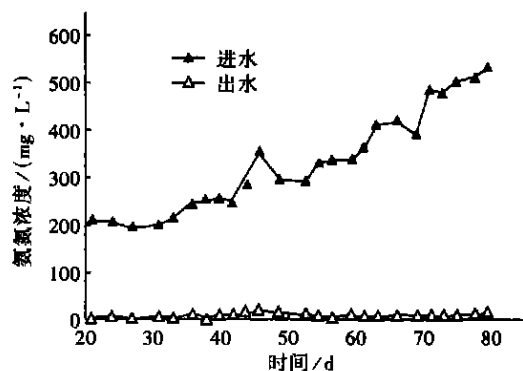


图 2 系统进、出水氨氮浓度随时间的变化曲线

从图 2 可知,逐步提高进水氨氮浓度(从 200 mg/L 至 530 mg/L)时,系统出水氨氮浓度均稳定在 20 mg/L 以下,说明中试系统对高浓度氨氮废水具有良好的处理效果。

从图 2 还可以看出,当系统进水氨氮浓度为 530 mg/L 时,系统出水氨氮仅为 14 mg/L,氨氮去除率为 97.4%。一般认为,氨氮浓度过高时会对微生物产生毒害和抑制作用(主要是游离氨的作用)^[1],但是该生物脱氮系统能在氨氮浓度高达 530 mg/L 的条件下稳定运行,并且还能具有如此高的去除效率,这与工艺的控制条件以及系统内微生物的活性有着密切的关系。为此,在系统稳定期间实测了好氧池中活性污泥的硝化速率曲线(见图 3)。

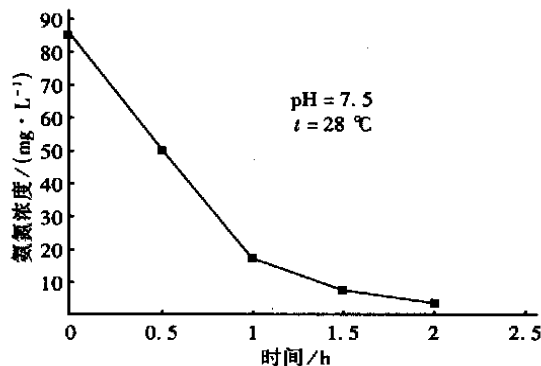


图 3 好氧池活性污泥硝化速率曲线

从图 3 可知,氨氮浓度 > 10 mg/L 时硝化反应处于零级反应区,硝化速率最大。根据速率曲线,可计算出好氧池中的最大硝化速率为 1.60 kgNH₄⁺-N/(m³·d),而工艺所维持的最大氨氮负荷(好氧池)为 0.71 kgNH₄⁺-N/(m³·d),可见活性污泥中硝化菌的硝化能力还约有 56% 没有被发挥出来,这也很好地说明了系统为什么能在进水氨氮浓度如此高的条件下稳定运行。

2.3 对总氮的去除效果

由于采用的是前置反硝化(A/O),系统的脱氮率会受混合液回流比的影响,且回流比越大则系统脱氮效率越高,但过高的回流比会同时提高工艺的动力费用。中试系统所控制的回流比为5,其理论脱氮率应为83%,但实际运行过程中系统对总氮的去除效率(不同阶段)为66%~75%。理论上还原1gNO₃⁻-N需要2.86gBOD,一般认为当反硝化反应器废水的C/N值>(4~6)时,可以认为碳源充足,如果污水中含有难降解有机物,则对C/N需求更高^[1]。试验装置进水的C/N值介于2~3.5,可见在废水C/N值较低的情况下,系统仍能达到较好的脱氮效果。这说明短程硝化反硝化工艺可节省反硝化碳源,恰好克服了焦化废水反硝化碳源不足的缺点。

2.4 NO₂⁻-N的形成

图4表示Δ(NO₂⁻-N)/Δ(NO_x⁻-N)随运行时间的变化曲线。其中:Δ(NO₂⁻-N)表示系统出水 and 进水NO₂⁻-N浓度之差,Δ(NO_x⁻-N)表示系统出水 and 进水(NO₂⁻-N+NO₃⁻-N)浓度之差。Δ(NO₂⁻-N)/Δ(NO_x⁻-N)值越大,表示NH₄⁺-N氧化形成的NO₂⁻-N越多,形成的NO₃⁻-N越少。

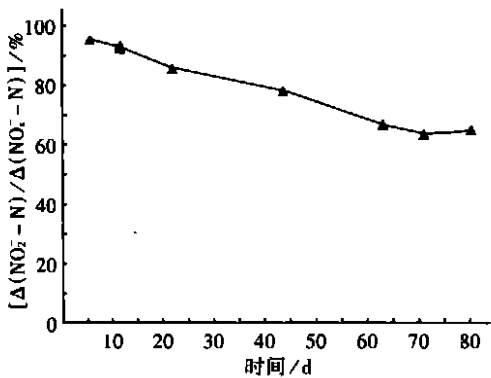


图4 Δ(NO₂⁻-N)/Δ(NO_x⁻-N)随时间的变化曲线

从图4可知,系统运行初期Δ(NO₂⁻-N)比例较大(>90%),但随着运行时间的增长,Δ(NO₂⁻-N)所占比例逐渐减小到62%,并逐步趋于平稳,这说明在运行初期亚硝酸菌首先得到优势增长,而硝酸菌生长滞后,因此该阶段硝化反应产物主要为NO₂⁻-N。系统运行一段时间后,NO₃⁻-N开始增加,表明硝酸菌也得到了一定程度的增长,但由于系统的控制条件以及处于高浓度氮条件下运行,故Δ(NO₂⁻-N)/Δ(NO_x⁻-N)的比例虽然有所下降但最终趋于

稳定。Anthonisen曾在试验中观察到高浓度游离氨(FA)对硝化过程有抑制作用,并且影响到硝化产物。此后的一些研究结果表明,游离氨对硝酸菌的抑制浓度为0.1~1.0mg/L,对亚硝酸菌的抑制浓度为10~150mg/L。可见硝酸菌对游离氨的敏感程度要远远高于亚硝酸菌,硝酸菌更易受到游离氨的抑制,从而控制一定的游离氨浓度就会形成NO₂⁻-N的积累。

2.5 对焦化废水的处理效果

在高负荷运行期,中试系统对焦化废水的平均处理效果见表2。

表2 系统对焦化废水的处理效果

项目	COD	NH ₄ ⁺ -N	TN	酚
进水(mg/L)	1 201.6	510.4	540.1	110.4
出水(mg/L)	197.1	14.2	181.5	0.4
去除率(%)	83.6	97.2	66.4	99.6

从表2可以看出,系统对各污染物均有较好的去除效果,其中以氨氮和酚的去除效果最好(去除率>95%),出水水质良好,能够达到国家《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的二级标准。因此,采用短程硝化反硝化工艺处理焦化高氨废水是可行的,且该工艺流程有利于对一些焦化厂的原有生化处理设施进行改造。

3 结论

① 进水COD、NH₄⁺-N、TN和酚的浓度分别为1 201.6、510.4、540.1和110.4mg/L,HRT为30h(缺氧12h,好氧18h),混合液回流比为5:1时,中试系统出水COD、NH₄⁺-N、TN和酚的浓度分别为197.1、14.2、181.5和0.4mg/L,能够达到国家《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)二级标准。

② 中试系统对焦化废水的NH₄⁺-N具有很强的硝化能力,其最大硝化速率可以达到1.60kgNH₄⁺-N/(m³·d)。因此,即使进水NH₄⁺-N浓度高达300~530mg/L,出水NH₄⁺-N浓度均小于20mg/L,去除率>95%。

③ 在C/N值为2~3.5的条件下,系统对总氮的去除率为66%~75%,说明短程硝化反硝化工艺处理焦化废水是可行的,它能够节省反硝化碳源,反硝化效果也较好。

参考文献:

- [1] 郑兴灿,李亚新.污水除磷脱氮技术[M].北京:中国建筑工业出版社,1998.
- [2] 耿艳楼,钱易,顾夏声.简捷硝化一反硝化过程处理焦化废水的研究[J].环境科学,1993,14(3):2-6.
- [3] 袁林江,彭党聪,王志盈.短程硝化一反硝化生物脱氮[J].中国给水排水,2000,16(2):29-31.

作者简介:刘超翔(1974-),男,湖北鄂州人,博士研究生,研究方向为水污染控制。

电话:(010)62778943(O)

E-mail:liucx99g@mails.tsinghua.edu.cn

收稿日期:2002-12-31

·技术交流·

单元制离子交换器的失效点控制

单元制离子交换除盐工艺具有酸碱同步排放,若调整恰当可基本实现再生酸碱废液等当量自行中和、减少酸碱浪费、易于实现自动控制的特点,现已被广泛采用。根据电力部的标准,一级除盐水的电导率 $\leq 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、二氧化硅 $\leq 100 \mu\text{g}/\text{L}$,故单元制离子交换器的失效点应控制阴床出水电导率及 SiO_2 在规定范围内。由于手工分析存在劳动强度高、间隔时间长、水质易超标等问题,单元制离子交换器一般采用在线仪表分析控制失效点。单元制离子交换器的失效点控制主要分三种情况:

① 阳床失效而阴床未失效。运行末期,阳床漏钠量开始增加,阴床硅的泄漏量则保持稳定。阳床所漏的钠流经阴床后形成 NaOH ,由于 OH^- 导电常数较大,阳床漏钠将导致阴床出水的导电能力迅速升高,故可根据电导率的变化情况控制失效点。

一般阳床漏钠量为 $20 \sim 50 \mu\text{g}/\text{L}$,即阴床出水电导率为 $0.32 \sim 0.54 \mu\text{S}/\text{cm}$ 时,离子交换器处于运行稳定期,随后电导率开始缓慢上升,升至 $1 \sim 2 \mu\text{S}/\text{cm}$ 后迅速上升,故可将电导率为 $3 \sim 5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 作为失效点控制指标。

母管制阳床采用手工做样,以漏钠量 $\leq 100 \mu\text{g}/\text{L}$ 为失效点,从而使阳床 $10\% \sim 20\%$ 的交换容量得不到发挥,而单元制阳床通过控制阴床出水电导率作为失效点,可使阳床的交换容量得到充分发挥。

② 阳、阴床基本同时失效。运行末期,阳床漏钠量增加,阴床出水 NaOH 量增加,电导率开始上升,但在电导率上升过程中突然出现小幅下降,此即说明阴床开始漏硅,因为部分 NaOH 被硅酸中和后生成硅酸钠,而硅酸根的电导常数 $<$ 氢氧根的电导常数,造成电导率下降,电导率最大可下降 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 左右;随后电导率迅速上升。一般硅泄漏速度很快,在 30 min 内即达到失效值。如果分析 SiO_2 必须 15 min 后出结果,往往所分析的水样中硅含量未到失效值,而实际水中的硅已超标。为此,以床子周期产水量为参考,在排除流量变化对电导率的影响后,可把电导率降至 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ 作为失效点,此时即使电导率值不高,也应停运。

需要说明的是阴床失效初期,电导率值不高,当电导率达到失效控制点时阴床已严重失效,故此种情况下不能以电导率值作为自动控制失效值,只能手动控制停床。若要达到自动控制的目的,单元制离子交换工艺设计时阴床交换容量须较阳床交换容量大 10% 左右,以保证阳床先失效而阴床未失效。

③ 阴床失效而阳床未失效。进入阴床的硅酸开始泄漏,先和阳床漏出的少量钠(NaOH)反应生成硅酸钠,使电导率出现小幅下降(历时几分钟至十几分钟左右),后由于硅泄漏量迅速增加,且其他阴离子开始泄漏,形成相应的酸而导致电导率上升。此时亦可将运行末期电导率降至 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ 作为失效点。

(山东齐鲁石化炼油实业部 宋玉梅 供稿)