

氧化塘深度处理焦化废水的初步研究

吴红伟 王占生

张志杰

(清华大学环境工程系, 北京 100084) (西安建筑科大环境工程系, 西安市 710055)

摘要 焦化废水经过常规的二级处理后, COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 往往难以达到国家排放标准。以活性污泥法处理焦化废水的出水水质为依据, 采用氧化塘深度处理焦化废水, 其 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 均可达到国家排放标准。因此, 只要条件控制得当, 运用氧化塘处理低浓度焦化废水可以获得较好处理效果。

关键词 氧化塘 焦化废水 硝化作用

A preliminary study on deep treatment of coke plant with bio-oxidation pond process Wu Hongwei, Wang Zhansheng, Department of Environment Engineering, Tsinghua University 100084

Abstract: Generally it is difficult for the concentration of COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ in coke plant effluence to meet the state standard after secondarily treated by ordinary methods. However, after deep treated in bio-oxidation, it can meet the state standard. With proper operation conditions, it can have high effluence of treatment in bio-oxidation pond for the low concentration coke plant wastewater.

Keywords: Oxidation Pond Coke Plant Wastewater Nitrification

为解决焦化废水二级出水中 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 经常超标问题, 已研究出一些处理方法, 如化学氧化法, 折点加氯法, 絮凝沉淀辅以加氯法, 吸附、过滤再辅以离子交换法等^[1], 但由于经济和技术上的原因均处于试验阶段。现在普遍认为对焦化废水处理效果比较满意的是 A/O 法^[2,3]。但它在管理上要求较高, 特别是缺氧段对硝态氮和溶解氧很敏感, 运行时必须注意控制污泥回流比和防止氧气的溶入。因此, 寻求一种既简单易行, 效果又好的处理方法已成为处理焦化废水的一个焦点。应用氧化塘深度处理焦化废水尚不多见, 但氧化塘系统具有处理效果稳定、能耗低、容易管理、费用低等诸多好处。对于正处在社会主义初级阶段的我国, 可以作为深度处理焦化废水的一种方法进行研究。

1 实验部分

污染物质在氧化塘内发生的复杂的物理、化学及生物化学变化过程与水质、水温、光照强度、pH 值、风力混合等多种环境因素密切相关^[4]。本试验主要考虑 pH 值、温度和营养条件等环境因素对氧化塘处理焦化废水的影响。

1.1 实验条件

静态模拟试验采用直径 41 cm, 深 14 cm 的塑料盆作为反应器, 在自然条件下进行。好氧污泥取自西安杨森制药厂曝气池的回流污泥。污泥的 MLSS=2200 mg/L, SVI=79。藻类水取自西安建筑科技大学内受污染的小湖。进水浓度根据试验设计, 参照焦化废水二级出水的特点, 用葡萄糖和 NH_4Cl 配制。对污泥进行接种驯化。

1.2 试验设计

pH 值影响因素试验设计见表 1。温度影响因素试验设计见表 2。营养条件影响试验设计见表 3。

在以上各种条件下, 定期测定水中 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的值, 以确定获得最佳去除效果的 pH 值、温度范围和营养条件。

1.3 测定方法

COD 重铬酸钾标准法

$\text{NH}_3\text{-N}$ 纳氏比色法

pH 25 型酸度计测定, 误差为 $\text{pH} \pm 0.05$

表 1 pH 值影响试验

| | |
|------|---|
| 进水浓度 | COD=150 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ =40 mg/L |
| 影响因素 | T=30 °C, pH=6、7、8、9、10 |

第一作者: 吴红伟, 女, 27 岁, 1993 年毕业于江西南昌大学土建系, 1996 年西安建筑科技大学环境工程系硕士研究生毕业, 现在清华大学环境工程系攻读博士学位。

表2 温度影响试验

| | |
|------|--|
| 进水浓度 | COD=150 mg/L, NH ₃ -N=40 mg/L |
| 影响因素 | pH=7, T=10 C、15 C、25 C、35 C |

表3 营养条件影响试验

| | |
|------|--|
| 进水浓度 | COD=150 mg/L, NH ₃ -N=40 mg/L |
| 影响因素 | pH=7, T=30 C, 分别加入葡萄糖、淘米水、生活污水 |

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

2.1.1 pH 值对 COD 和 NH₃-N 去除率的影响
pH 值对焦化废水 COD 和 NH₃-N 的去除率的研究结果如表 4 和图 1 所示。

表4 不同 pH 值对 COD 和 NH₃-N 去除率的影响

| 时间 (d) | pH=6 | | pH=7 | | pH=8 | | pH=9 | | pH=10 | |
|-----------|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|-------|--------------------|
| | COD | NH ₃ -N | COD | NH ₃ -N |
| 0 | 150 | 40 | 150 | 40 | 150 | 40 | 150 | 40 | 150 | 40 |
| 2 | 65.6 | 35.4 | 53.6 | 17.9 | 43.9 | 26.3 | 58.9 | 36.3 | 72.0 | 38.7 |
| 3 | 56.5 | 20.7 | 28.1 | 12.3 | 30.7 | 21.4 | 35.0 | 29.6 | 38.1 | 37.4 |
| 4 | 50.0 | 20.0 | 24.4 | 6.0 | 30.7 | 17.9 | 34.1 | 23.5 | 34.8 | 30.0 |
| 6 | 49.1 | 12.3 | 23.1 | 1.1 | 25.6 | 8.8 | 34.1 | 16.7 | 31.9 | 21.3 |
| 8 | 48.3 | 4.0 | 23.1 | 0 | 22.7 | 3.0 | 32.8 | 8.6 | 30.8 | 11.0 |
| 10 | 54.0 | 0 | 25.7 | 0 | 25.6 | 0.37 | 67.1 | 1.0 | 67.7 | 1.8 |
| 12 | 55.1 | 0 | 31.3 | 0.37 | 33.0 | 0 | 65.0 | 0 | 70.1 | 0 |
| 14 | 46.1 | 0 | 39.0 | 0.12 | 31.1 | 0 | 63.0 | 0 | 73.4 | 0 |

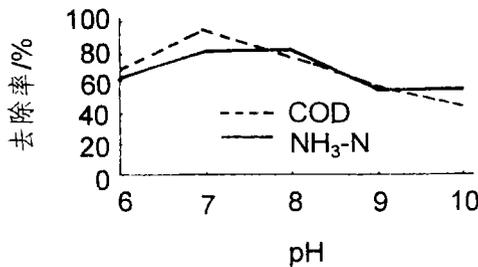


图1 不同 pH 值下 COD 和 NH₃-N 去除率

从图 1 可看出, pH 对焦化废水的 COD 和 NH₃-N 去除率影响很大。当 pH 值为 6~8 时, 氧化塘对焦化废水的 COD 去除率较高, 约为 70%~96%, pH 为 7 时最佳。适宜的 pH 范围是 6.6~8.1, 在这个范围内, COD 的去除率可达到 72% 以上。pH 值在 7~8 时, NH₃-N 的去除率高于 82%。在相同的 pH 值下, NH₃-N 的去除率低于 COD 的去除率。

2.1.2 pH 值对 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 形成量的影响

在氧化塘处理焦化废水过程中, 由于是好氧环境, 所以水中一部分 NH₃-N 可通过硝化作用被转化成 NO₂⁻ 和 NO₃⁻, 然后被藻类吸收。亚硝化和硝化过程常受 pH 值的影响。本试验所得结果见表 5。由表 5 可知:

表5 pH 值对硝化反应的影响

| 项目 | pH=6 | pH=7 | pH=8 | pH=9 | pH=10 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NO ₂ ⁻ | — | 3.70 | 4.94 | 3.92 | 1.81 |
| NO ₃ ⁻ | 16.94 | 18.75 | 23.70 | 10.40 | 10.53 |

(1) 亚硝化作用和硝化作用的适宜 pH 值范围为 6~8, 这与 pH 对 COD 和 NH₃-N 去除率的影响完全一致。而且最佳 pH 为 7~8, 这与远失 (1974 年) 的研究结果相吻合。

(2) 这一分析结果显示了 NO₂⁻-N 量远低于 NH₃-N, 说明在氧化塘内前者已经转化成 NO₂⁻-N, 从而证明了焦化废水中 NO₃⁻-N 的去向。

pH 值和氧化塘内微生物的生命活动和代谢过程存在着密切关系。本实验得出的最佳 pH 值为 7~8, 而当 pH 值为 6 和 9 时, 去除率明显下降, 这可能是由于: ① pH 改变, 引起微生物表面电荷改变, 从而影响了微生物, 特别是藻类对 NH₃-N 的吸收; ② 不适宜的 pH 值会使酶的活性降低, 进而影响微生物的生物化学过程; ③ 当 pH 值高时, 会抑制硝化杆菌的活动, 影响硝化作用过程, 从而降低了氧化塘对 NH₃-N 的去除效果。

2.2 温度的影响

温度对焦化废水 COD 和 NH₃-N 去除率的影响研究结果如表 6 和图 2、图 3 所示。

表 6 温度的影响试验

| 时间 (d) | 10 C | | 15 C | | 25 C | | 35 C | |
|-----------|-------|--------------------|-------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|
| | COD | NH ₃ -N | COD | NH ₃ -N | COD | NH ₃ -N | COD | NH ₃ -N |
| 0 | 150 | 40 | 150 | 40 | 150 | 40 | 150 | 40 |
| 1 | 120.7 | 37.5 | 119.1 | 35.4 | 96.3 | 20.6 | 20.6 | 14.9 |
| 2 | 118.9 | 36.9 | 110.9 | 33.1 | 85.1 | 17.3 | 16.4 | 6.16 |
| 3 | 101.3 | 36.9 | 95.6 | 30.6 | 60.4 | 15.1 | 16.4 | 0.92 |
| 4 | 97.1 | 34.3 | 81.7 | 26.9 | 50.7 | 13.2 | 15.4 | 0 |
| 5 | 85.4 | 30.7 | 68.2 | 23.8 | 30.0 | 12.4 | 13.4 | 0 |
| 7 | 71.9 | 28.6 | 57.1 | 20.3 | 33.2 | 8.3 | 23.6 | 0 |
| 8 | 62.2 | 27.1 | 44.5 | 18.7 | 31.1 | 1.10 | 33.6 | 0 |
| 9 | 52.5 | 26.2 | 46.8 | 14.5 | 36.6 | 0 | 25.1 | 0 |
| 11 | 53.7 | 25.4 | 49.4 | 12.1 | 45.8 | 0 | 31.1 | 0 |
| 13 | 55.3 | 26.0 | 45.3 | 12.2 | 35.9 | 0 | 47.0 | 0 |

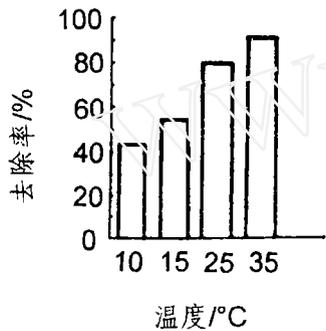


图 2 COD 去除率随温度的变化

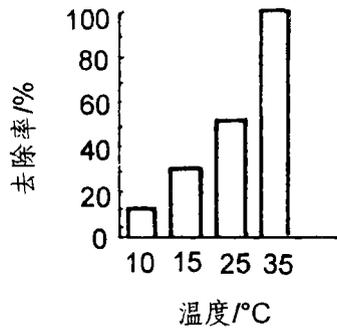


图 3 NH₃-N 去除率随温度的变化

从图 2、图 3 可以看出：

(1) 随着温度的升高，焦化废水 COD、NH₃-N 的去除率也随之升高。温度高时，氧化塘达到最高去除率的时间短。处理焦化废水的适宜温度为 25 C ~ 35 C。低温对 NH₃-N 的去除效率影响较大。

(2) Alexander (1961 年) 研究表明，硝化细菌生长的最适温度范围为 30 C ~ 35 C，而且还证实硝化菌在低温或高温条件下硝化反应效果都很差。当温度在 5 C 以下 40 C 以上时，硝化作用不能进行。由此可见，我们的试验结果与这

一研究是完全一致的。这就进一步阐明了氧化塘夏季脱氮的能力高于秋季的生物学原理。

温度是氧化塘这一自然净化系统处理废水的关键因素之一。它将直接影响氧化塘的负荷能力、处理效果及菌藻的优势种群。这些研究结果与好氧菌要求最佳温度 30 C ~ 40 C，藻类生长最佳温度 30 C ~ 35 C 完全一致。另一方面，有资料表明，塘水的溶解氧随温度的升降而升高或降低^[3]，由此证明氧化塘在适宜温度下，COD、NH₃-N 的去除率较高的原因之一是菌藻生长旺盛、代谢活动较强所致。

2.3 营养条件的影响

投加不同的营养物对焦化废水的 COD 和 NH₃-N 去除率的影响结果见表 7 和图 4、图 5。

表 7 投加不同营养物的试验结果 mg/L

| 时间 (d) | 加葡萄糖液 | | 加淘米水 | | 加生活污水 | |
|-----------|-------|--------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|
| | COD | NH ₃ -N | COD | NH ₃ -N | COD | NH ₃ -N |
| 0 | 2600 | 40 | 250 | 40 | 300 | 100 |
| 1 | 2397 | 40 | 135.8 | 20.0 | 137.1 | 60.0 |
| 2 | 1997 | 37.5 | 76.2 | 10.2 | 68.1 | 34.2 |
| 3 | 1794 | 27.0 | 62.0 | 5.3 | 31.5 | 23.7 |
| 4 | 1472 | 35.4 | 35.2 | 4.6 | 40.2 | 16.7 |
| 5 | 1648 | 30.4 | 36.0 | 2.5 | 30.9 | 13.2 |
| 6 | 1713 | 25.5 | 41.5 | 0 | 26.4 | 6.2 |
| 7 | 1297 | 25.5 | 44.5 | 0 | 26.1 | 2.7 |
| 9 | 1289 | 23.7 | 36.0 | 0 | 29.4 | 0 |
| 11 | 1149 | 14.9 | 45.0 | 0 | 21.3 | 0 |
| 14 | 1048 | 27.2 | 23.8 | 0 | 30.6 | 0 |

从图 4、图 5 可看出，废水中所加的营养物质不同，氧化塘的去除效果也不同。

(1) 投加生活污水的焦化废水的 COD 去除率最高，其次是投加淘米水的水样，最低的

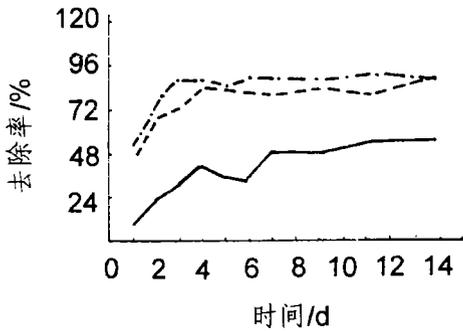


图4 3种废水的COD去除率历时曲线
—P.T.T. - - -T.M.S. - · -S.W.S.

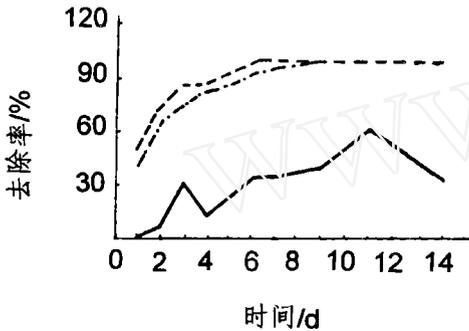


图5 3种废水的NH₃-N去除率历时曲线
—P.T.T. - - -T.M.S. - · -S.W.S.
是投加葡萄糖的水样。NH₃-N的去除率结果类似。

(2) 氧化塘对COD的去除效果与进水浓度密切相关。进水浓度在一定范围内，浓度越高，去除率越大，反之亦然。进水浓度在250~400 mg/L范围内，氧化塘对COD的处理效果较为理想。

(3) 在废水中加入葡萄糖这种单一碳源物质并不利于有机物的去除，相反，却使进水COD增高，抑制了微生物的生命活动。当加入含有多种元素的淘米水和生活污水时，则大大改善了微生物的营养条件，使COD的去除率得到提高。因此，在处理含有多种污染物及有毒难降解的有机工业废水时，适当补充一些别的废水，增加营养素，加强共代谢作用，对处理效果的提高是很有好处的。

(4) 表7说明氧化塘对NH₃-N的去除效果也与进水浓度有关。进水NH₃-N浓度低，去除率高，进水浓度高，去除率低。这可能与氧化塘中NH₃-N去除的机理有关。因为NH₃-N能被藻类吸收同化，而一定量的藻类所能固化的

NH₃-N的量是一定的。因此，当NH₃-N负荷提高时，NH₃-N去除率则会下降。

2.4 氧化塘去除焦化废水NH₃-N机理的分析

(1) pH值在7~8时，氧化塘中NO₃⁻-N含量高达18.75~23.70 mg/L，NO₂⁻-N在pH值为8时的最高含量为4.94 mg/L，可见前者含量远高于后者，这一结果表明焦化废水在氧化塘内能很好地进行硝化反应。

(2) 藻类生长受温度影响较大，尤其是低温常常使其难以适应。研究中看到温度升高，塘内藻类数量增加，NH₃-N的去除率也相应提高。藻类是一种无机营养型微型植物，它喜欢利用氨氮为氮源，而且也能吸收硝酸盐或亚硝酸盐为营养，从而促进了藻类生长繁殖，焦化废水中的NH₃-N为藻类生长提供了很好的氮源物质。

(3) 在静态试验研究中还发现，当停留时间延长之后，焦化废水NH₃-N含量反有上升之势。这可能是藻类死亡后作为有机物被微生物分解的缘故。

根据以上试验结果并参考已有资料，我们认为运用氧化塘进行焦化废水脱氮，其机理是：硝化菌将NH₃-N转化为NO₃⁻-N，藻类和菌类又将NH₃-N和NO₃⁻-N作为氮源来吸收利用，合成蛋白质，形成新的微生物体，从而使焦化废水得到净化。

4 结论

(1) 氧化塘对低浓度焦化废水进行处理的适宜pH值为6~8，最佳pH值为7；适宜温度范围为25℃~35℃，最佳温度为35℃；如投加生活污水于焦化废水中，其COD和NH₃-N去除率都将得到提高。

(2) 藻类吸收作用是焦化废水氧化塘脱除NH₃-N的主要途径，硝化反应是焦化废水NH₃-N转化的重要反应。

参考文献

- 1 舒文龙. 环境工程, 10 (5)
- 2 文一波, 张辉明, 钱易. 环境科学, 13 (3)
- 3 赵建夫. 化工环保, 1992 (3)
- 4 李穗中. 氧化塘污水处理技术. 中国环境科学出版社, 1991
- 5 张自杰等. 中国环境科学, 1992, 12 (3): 167~172

(收稿日期: 1996-12-10)