

· 水污染防治 ·

A₁-A₂-O 生物膜系统处理焦化废水试验中 好氧段影响因素的研究

仇雁翎, 赵建夫, 李咏梅, 顾国维

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 试验采用 A₁-A₂-O 生物膜系统处理焦化废水, 对好氧段的影响因素进行了研究。结果表明, 当好氧段 HRT 为 28 h, 出水 pH 值为 7.7~8.0, 剩余碱度为 150~200 mg/L, 池中部加碱, 进水 COD 负荷 < 0.22 kg/m³·d, 氨氮负荷 < 0.05 kg/m³·d 时, 系统对 COD 和氨氮的去除率分别可达 87% 和 98%, 出水 COD 浓度平均低于 150 mg/L, 氨氮浓度低于 15 mg/L。

关键词: 焦化废水, 去碳, 硝化

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1001-2141(2001)06-0016-04

Study on Influence Factors to Treatment of Coke Plant Wastewater at Aerobic Stage in A₁-A₂-O Biofilm System

Qiu Yanling, Zhao Jianfu, Li Yongmei, Gu Guowei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract An Anaerobic-Anoxic-Aerobic biofilm system was used to treat coke plant wastewater. Influence factors to carbonization and nitrification at aerobic stage were studied. Results indicated that the optimum conditions for organic and nitrogen removal were: (1) Hydraulic retention time (HRT) in aerobic reactor was 28 h. (2) The pH value in aerobic reactor ranged from 7.7 to 8.0. The remaining alkalinity in effluent was 150~200 mg/L. (3) A alkali was added from the middle part of the aerobic tank. (4) The COD and ammonia nitrogen loading rate were less than 0.22 kg/m³·d and 0.05 kg/m³·d, respectively. Given the above conditions, up to 87% of COD and more than 98% of ammonia nitrogen could be removed. The average concentration in effluent for COD and ammonia nitrogen were less than 150 mg/L and 15 mg/L, respectively.

Key words: Coke plant wastewater, Carbonization, Nitrification

焦化废水具有水质水量变化大, 成分复杂, 有机物特别是难降解有机物含量高, 氨氮浓度高等特点。直到现在, 我国焦化厂采用的废水生物处理工艺大多仍为传统活性污泥法。处理后, 废水中的 COD 和氨氮仍很难达到排放标准^[1]。鉴于含高浓度有机物和氨氮的废水对环境造成的重大危害, 焦化废水中有机物的进一步去除和生物脱氮已日益引起人们的重视。

近年来, 国内清华大学、同济大学等研究单位分别对焦化废水的生物脱氮进行了一系列研究^[2-4], 并取得了良好的效果。其中, 采用厌氧酸化-缺氧-好氧生物膜工艺处理焦化废水, 已被证实具有良好的有机物去除和脱氮效果。其基本原理是: 焦化废水首先进入厌

氧段进行水解酸化, 经过该步反应后, 废水中部分大分子、难降解有机物转化为小分子、易被好氧微生物降解的有机物, 这些有机物进入缺氧段就能成为可被反硝化菌所利用的碳源, 同时减轻了好氧段的负担。在缺氧段, 反硝化菌利用厌氧酸化后的有机物作为电子供体, 从沉淀池回流的上清液中的 NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 作为电子受体, 将 NO_x⁻-N 还原成气态氮释出。反硝化出水再流经好氧, 反硝化菌利用厌氧酸化后的有机物作为电子供体, 从沉淀池回流的上清液中的 NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 作为电子受体, 将 NO_x⁻-N 还原成气态氮释出。反硝化出水再流经好氧段, 在这里, 残余的有机物被氧化, 氨和含氮化合物被硝化。经过厌氧、缺氧和好氧微生物的协同作用, 能够使 COD 和氨氮的去除率大大提高, 从而使出水水质达标。该工艺剩余污泥量少, 无污泥回流, 动力消耗小, 操作管理简单, 易于在原

收稿日期: 2001-04-02

作者简介: 仇雁翎(1970-), 女, 山东淄博人, 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室在职博士, 主要从事水和废水的物化、生化处理研究及教学工作。

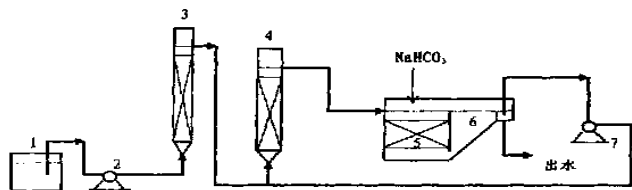
重庆昌荣医院肿瘤科采用“雷氏疗法”, 通过外敷作用于人体免疫器官的中草药, 配合特制的中草药免疫调节剂, 迅速有效地调节患者低下的免疫功能, 对各类肿瘤有较好疗效。 咨询电话: 023-68845484

有焦化废水处理设施基础上进行改造。

本试验采用厌氧-缺氧-好氧(A₁-A₂-O)生物膜系统处理焦化废水,对生物脱氮过程中影响好氧段处理效果因素进行了研究,以期对焦化废水类似工艺过程的有效控制提供一些参考。

1 试验装置与方法

1.1 试验装置



1. 配水箱 2. 进水计量泵 3. 厌氧柱
4. 缺氧柱 5. 好氧池 6. 沉淀池 7. 回流泵

图1 A₁-A₂-O 生物膜系统处理焦化废水小试装置工艺流程图

图1为A₁-A₂-O生物膜系统处理焦化废水的流程图。其中,厌氧反应器的尺寸为 $\phi 0\text{m} \times 115\text{cm}$,有效使用容积为5L;缺氧反应器尺寸为 $\phi 1.5\text{m} \times 100\text{cm}$,有效使用容积为7L,好氧反应器的长、宽、高尺寸分别为29cm、18.6cm和24cm,有效使用容积为13L。

试验过程中,厌氧与缺氧反应柱采用上向流进出水方式,好氧池与沉淀池中间设一挡板,下部连通,沉淀池沉淀下来的污泥可自动回流到好氧池中。厌氧、缺氧与好氧反应器中均放置了半软性组合填料。

1.2 试验用水与试验方法

试验用水取自上海焦化厂废水调节池,已经蒸氨、除油处理。向进水中加入 KH_2PO_4 以供微生物合成细胞所必需的磷元素。为了确保硝化反应正常进行需要的碱度,向好氧反应池滴加 NaHCO_3 溶液。将沉淀池出水回流至缺氧反应器,以便为反硝化反应提供充足的硝态氮。控制各反应器内的溶解氧如下:厌氧反应器 $\text{DO} = 0\text{mg/L}$,缺氧反应器 $\text{DO} = 0.5 \sim 1\text{mg/L}$,好氧反应器 $\text{DO} = 5.8 \sim 7.2\text{mg/L}$ 。试验期间,环境温度为 $10 \sim 28^\circ\text{C}$,其中大部分时间温度在 $15 \sim 25^\circ\text{C}$ 范围内。

通过调节不同的进水流量,控制总水力停留时间分别为33h、42h、54h和64h,其中,厌氧段的HRT分别为6h、8h、10h和12h,缺氧段的HRT分别为9h、11h、15h和17h,好氧段的HRT分别为17.2h、21.8h、28.1h和33.3h,考察好氧段不同的HRT对去碳与硝化反应的影响。通过调节 NaHCO_3 溶液的滴加速度,从而达到改变好氧池中的pH值与碱度的目的。采取在好氧池入口处或池中中部滴加碱液的方法,考察加碱点位置的变化对去碳与硝化的作用。

另外,本试验还通过稀释进水的方式,探讨了不同COD和氨氮负荷对COD与氨氮去除的影响。

2 试验结果与讨论

2.1 HRT

由表1所列数据可以看出,在好氧段HRT从17.2h提高到33.3h的过程中,系统对COD的去除率提高并不明显,而氨氮的去除率却从17.2h时的38%显著提高提高到28.1h时的92%。这是因为相对去碳反应而言,硝化反应所需时间更长,所以好氧段水力停留时间的延长对硝化效果的提高更起作用。而当HRT足够长时,硝化反应已进行得比较完全,这时再提高HRT就对氨氮的去除不再有效,而应考虑采取其它措施。

表1 好氧段不同HRT条件下系统对COD和氨氮的去除情况

好氧段HRT		17.2h	21.8h	28.1h	33.3h
COD	进水(mg/L)	949	800	773	754
	好氧出水(mg/L)	259	196	175	172
	总去除率(%)	73	76	77	77
氨氮	进水(mg/L)	334	246	248	279
	好氧出水(mg/L)	206	47	18.6	22.5
	总去除率(%)	38	81	92	92

2.2 pH和碱度

2.2.1 pH值

对硝化反应而言,pH值是一个很重要的影响因素。资料表明,硝化菌生长繁殖的最佳pH值一般为 $8.0 \sim 8.4^{[5]}$,此时硝化速率达到最大,也有研究认为,pH值太低或太高都对硝化菌有抑制作用,硝化反应的最佳pH值范围应为 $6.5 \sim 7.0^{[6]}$ 。

如图2所示,当好氧段HRT=33.3h,随着好氧池溶液pH值的升高,硝化效果越来越好,表现为出水氨氮浓度越来越低,当 $\text{pH} \geq 7.7$ 时,出水氨氮 $\leq 15\text{mg/L}$,能够达到排放标准。但与此同时,出水中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的浓度却越来越高,当 $\text{pH} = 8.42$ 时, $\text{NO}_2^- - \text{N} = 44.78\text{mg/L}$,过高的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 对硝化菌和反硝化菌有毒性,它的积累对系统整体脱氮是不利的。因此,在实际操作中,应尽量避免好氧池pH值过高,在满足正常硝化的前提下,一般控制在8.0以下比较好。

2.2.2 碱度

生物硝化过程首先是亚硝酸细菌将氨氮转化为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$,然后由硝酸菌将之进一步氧化为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 。在这个过程中,需要消耗碱,理论上,每氧化1g氨氮为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 需消耗7.14g碱度(以 CaCO_3 计),而碱度的消耗会引起溶液pH值的下降,并抑制硝化反应,使反应速度变慢,因此,必须向好氧段补充碱度,以保证硝化反应的正常进行。本试验采取向好氧池滴加 NaHCO_3 溶液的方法补充碱度。

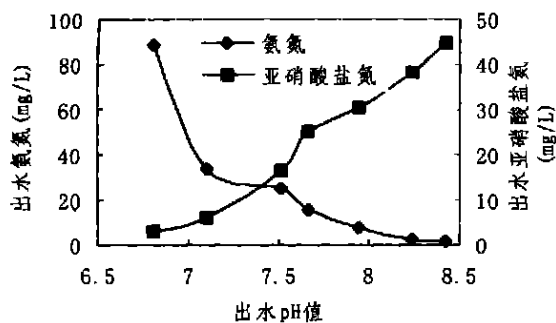


图2 出水pH值与出水氨氮和亚硝酸盐氮的关系

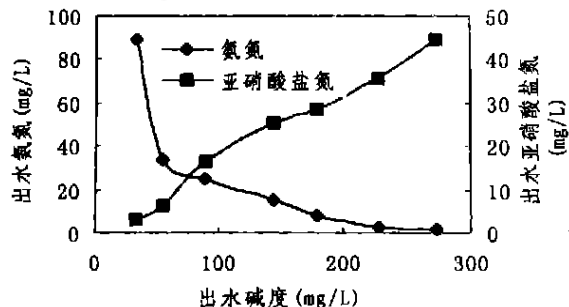


图3 剩余碱度与出水氨氮和亚硝酸盐氮的关系

图3为好氧池出水碱度与出水氨氮和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度的关系。由图可知,当出水剩余碱度 $\geq 150 \text{ mg/L}$ 时,出水氨氮 $\leq 15 \text{ mg/L}$,可达标。与pH值的情况相仿,碱度太高,会造成出水中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累,且加碱量太多也不经济,因此,在实际操作中,在保证正常硝化反应的前提下,碱度控制在 $150 \sim 200 \text{ mg/L}$ 较好。

2.3 好氧池加碱位置

由表2可知,在其他条件相同的情况下,好氧池加碱位置在池中部时,出水COD和氨氮的去除率均高于加碱位置在入口处时。这是因为在反应池中部滴加碱度,相当于人为地将好氧池划分为两部分,前一部分为去碳段,后一部分为硝化段。这样一来,异养菌和自养硝化菌都可得到各自适宜的生长环境,从而使得反应速率提高。在好氧池前半段,碱度和pH值较低,异养菌占优势,可以充分降解有机物,表现为COD的去除比入口处加碱时有所提高;在好氧池后半段,因COD经过前半段反应已降至较低水平,原本对硝化菌有抑制作用的可降解有机物被较大程度地去除,又由于滴加 NaHCO_3 后碱度提高,从而使得硝化菌的生长占尽优势,因此,硝化反应较入口处加碱更为完全,表现为氨氮去除率明显提高。

2.4 好氧段进水COD和氨氮负荷

2.4.1 进水COD负荷

由图4、5可知,随着好氧段进水COD负荷的增加,相应地,COD在好氧段的去除率亦增加,当负荷增大到 $0.578 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 以后,COD去除率不再变化,约

为60%左右,此时出水COD浓度为 166 mg/L 。与此相反,好氧段氨氮去除率却随COD负荷的增大不断下降。当好氧段进水COD负荷为 $0.706 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 时,氨氮去除率仅为11.9%,出水氨氮浓度为 308 mg/L ,远远超过 15 mg/L 的排放标准。这是因为当有机底物浓度提高时,异养菌便大量繁殖,在好氧段占据优势,去除COD速度大大加快,同时竞争性地抑制了硝化细菌的生长;另外,因硝化细菌是一类敏感、易受破坏和冲击的细菌,焦化废水中有很多化学物质会对硝化细菌有毒,如酚、氰、多环芳烃等^[7],当进水COD负荷显著提高时,也就意味着里面所含的有毒化学物质的浓度突然提高,从而对硝化细菌产生毒害,使硝化反应受到抑制,氨氮去除率显著下降,最终会导致硝化作用完全丧失。图5表明,当进水COD负荷小于 $0.22 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 时,出水氨氮浓度小于 15 mg/L 。由图4可知,此时出水COD浓度低于 150 mg/L 。

表2 好氧池加碱位置对去碳与硝化效果的影响

HRT	碱位	进水COD (mg/L)	出水COD (mg/L)	COD去除率 (%)	进水氨氮 (mg/L)	出水氨氮 (mg/L)	氨氮去除率 (%)
17.2h	入口加碱	949	259	73	334	206	38
	池中加碱	848	212	75	286	129	55
28.1h	入口加碱	773	175	77	230	18.6	92
	池中加碱	949	176	81	384	22.6	94
33.3h	入口加碱	754	172	77	279	22.5	92
	池中加碱	814	112	86	284	4.15	99

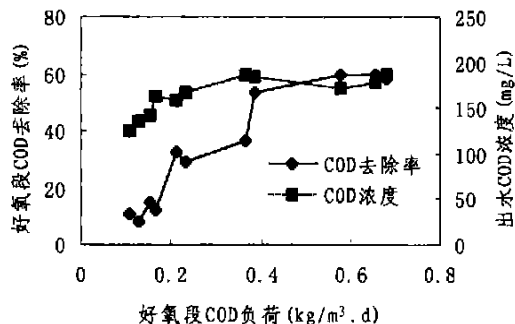


图4 好氧段进水COD负荷与出水COD的关系

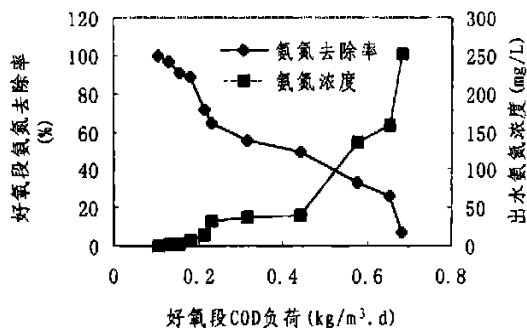


图5 好氧段进水COD负荷与出水氨氮的关系

2.4.2 进水氨氮负荷

高浓度的氨氮,尤其是游离 NH_3 对硝化细菌有

毒, 会抑制硝化反应的进行。有研究表明, 游离NH₃对亚硝酸菌和硝酸菌的抑制浓度分别为 10~150mg/L 和 0.1~1.0mg/L^[8]。由图 6 可以看出, 当好氧段进水氨氮负荷提高到一定程度时, 硝化效率变得很低。若要使出水氨氮达到排放标准(15mg/L), 好氧段氨氮负荷率必须低于 0.05kg/m³·d。

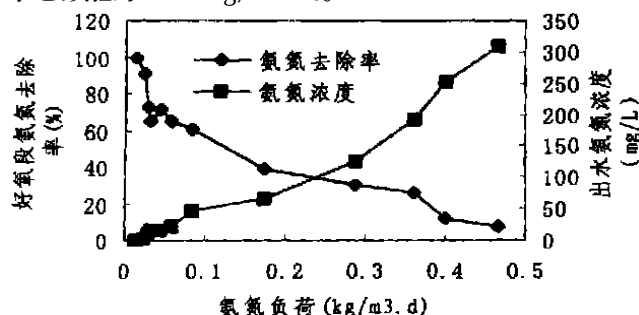


图 6 好氧段进水氨氮负荷与出水氨氮的关系

好氧段进水氨氮负荷与出水 COD 的关系如图 7 所示。随着氨氮负荷的增大, 对硝化反应的抑制越来越强, 与此同时, 降解有机物的异养菌却因底物充足、竞争减小而活跃起来, 生长占据优势, 对 COD 去除率逐渐提高, 并最终为底物所饱和而达到稳定。当进水氨氮负荷低于 0.05kg/m³·d 时, 系统出水 COD 浓度小于 150mg/L。

3 结论

3.1 好氧段 HRT 的提高对 COD 的去除影响不大, 但氨氮的去除会显著提高。这是因为较之碳化, 硝化所需时间更长。该试验条件下好氧段最佳 HRT 为 28h, 可得到较好的硝化效果。

3.2 为了维持硝化反应的正常进行, 保证出水水质, 应将好氧段 pH 值控制在 7.7~8.0, 剩余碱度控制在 150~200mg/L 为宜。

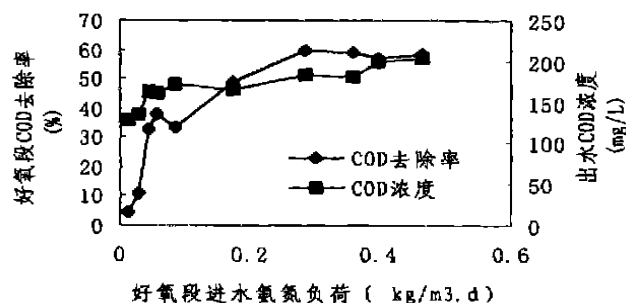


图 7 好氧段进水氨氮负荷与出水 COD 的关系

3.3 在好氧池中部加碱, 相当于人为地将好氧池划分为去碳和硝化两个阶段, 可以使得去碳与硝化能同时达到最佳效果。这也说明, 若在好氧段采用去碳与硝化分级工艺流程代替原来的混合工艺流程, 将会进一步

提高反应效率。

3.4 好氧段进水的 COD 和氨氮负荷提高时, 硝化效率明显降低, COD 的去除则相应提高。为使出水氨氮和 COD 浓度达到或接近排放标准, 好氧段进水的 COD 和氨氮负荷应分别小于 0.22kg/m³·d 和 0.05kg/m³·d。

3.5 在满足上述最佳条件的前提下, 系统对 COD 的去除率可达 87%, 氨氮去除率为 98% 以上, 出水 COD 浓度平均低于 150mg/L, 氨氮浓度低于 15mg/L。

4 参考文献

- 舒文龙. 我国焦化废水处理技术的现状、进展及适用技术的选择 (上、下). 环境工程, 1992, 10(4, 5): 54~56, 56~63
- 邵林广等. A₁-A₂-O 与 A₂-O 系统处理焦化废水的比较研究. 给水排水, 1995, 21(8): 16~35
- 赵建夫等. 焦化废水中难降解有机物的分析. 环境工程, 1991, 9(1): 31~33
- 章非娟等. 两级上向流填料床缺氧-好氧系统处理焦化废水的试验研究. 中国给水排水 1989, 5(2): 4~10
- 秦麟源. 废水生物处理. 同济大学出版社, 1989
- B. K. Lee et al., Automatic Control for DO and pH in the Activated Sludge Process in a Coke Wastewater Treatment Plant, Wat Sci Tech, 1998, 37(12): 141~148
- Aniruddha Bhattacharyya et al., Operational Control of Coke Plant Wastewater Nitrification System, Iron and Steel Engineer, 1998, 30~33
- Richard O. Mines, Jr. et al., Biological Treatment of a High Strength Nitrogenous Wastewater, J. Environ. Sci. Health, 1997, A32(5): 1353~1375

(上接第 7 页)

4.3 以某市大型化工企业为例, 初步探讨了以绿色化学为核心的企业环境规划体系的应用, 说明这一理论在实践中具有一定的可行性。

5 参考文献

- 顾国维, 何澄. 绿色技术及其应用[M]. 上海: 同济大学出版社, 1999, 80~90
- Paul T. Anastas, Tracy C. Williamson, etc. Promoting green chemical technology initiatives [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 1, 116~119
- 张懿, 李佐虎, 王志宽等. 绿色化学与铬盐工业的新一代产业革命 [J]. 化学进展, 1998, 10(2): 172~178
- 张铭让, 林炜. 制革工业中的绿色化学与技术 [J]. 化学进展, 1998, 10(2): 185~193
- 中国化工学会环保专业委员会. 推行清洁生产, 实现化学工业持续发展 [J]. 化工环保, 1995, 15(4): 232~235
- 朱清时. 绿色化学与新的产业革命 [J]. 现代化工, 1998, 18(1): 4~6