

焦化废水亚硝化过程的动力学研究

单明军¹, 张海灵¹, 吕艳丽¹, 任南琪²

(1. 鞍山科技大学 环境工程系, 辽宁 鞍山 114044, E-mail: shamj@126.com;

2 哈尔滨工业大学 市政与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 在用亚硝化-厌氧氨氧化组合工艺处理焦化废水时,亚硝化的动力学研究对好氧反应器构筑物的设计及运行具有重大指导意义. 根据亚硝化菌与硝化菌世代周期的不同,利用劳伦斯-麦卡蒂模型研究焦化废水亚硝化的动力学参数,求得 $v_{\max} = 2.03 \text{ mgNH}_4^+ - \text{N} \cdot \text{mgVSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, $K_s = 22.07 \text{ mgNH}_4^+ - \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$, $Y = 0.2574 \text{ mgVSS} \cdot \text{mgNH}_4^+ - \text{N}^{-1}$, $K_d = 0.0864 \text{ d}^{-1}$. 利用所得的动力学模型分析曝气池内生物量浓度与污泥龄的关系,根据多组试验数据得到二者之间的相关关系式.

关键词: 劳伦斯-麦卡蒂; 动力学; 亚硝化; 焦化废水

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

文章编号: 0367-6234(2006)02-0312-03

Dynamics study on nitrous nitrification reaction of coking wastewater

SHAN Ming-jun¹, ZHANG Hai-ling¹, LV Yan-li¹, REN Nan-qi²

(1. Environmental Engineering School of Anshan University of Science and Technology, Anshan 114044, China; E-mail: shamj@126.com; 2 Municipal Environmental Engineering School, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: It is of profound instructive significance for the design and function of the aerobic reactor to study the dynamics of nitrosation due to the fact that the combined process of nitrosation and the aerobic ammonium oxidizing is used to treat coking wastewater. Based on the different generation periods between the nitrococcus and nitrobacteria, Lawrence-McCarty model is utilized to study the dynamics of coking wastewater, and a series of parameters are obtained, $v_{\max} = 2.03 \text{ mgNH}_4^+ - \text{N} \cdot \text{mgVSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, $K_s = 22.07 \text{ mgNH}_4^+ - \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$, $Y = 0.2574 \text{ mgVSS} \cdot \text{mgNH}_4^+ - \text{N}^{-1}$, $K_d = 0.0864 \text{ d}^{-1}$. The relationship between the biomass concentration and sludge age of an aeration basin in the dynamics model are discussed. A series of experimentation datum prove that there is a correlating equation between them.

Key words: Lawrence-McCarty; dynamics; nitrous nitrification; coking wastewater

焦化污水是在煤的高温干馏、煤气净化以及化工产品精制过程中所产生的废水,是一种含高氨氮、高有机污染物、难处理的工业废水^[1],因此,焦化行业废水成为现今废水处理研究的重点之一. 本试验采用部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺处理焦化废水,其原理为在好氧的条件下 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在亚硝化菌的作用下氧化成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$,在厌氧的条件下 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在厌氧氨氧

化菌作用下反应生成氮气. 在本工艺中采用厌氧氨氧化技术,它与传统反硝化的最大区别是以 NH_4^+ 为电子供体,以 NO_2^- 为电子受体^[2],无需供氧、无需外加有机碳源、无需外加酸碱中和剂调节废水的 pH 值,可以降低能耗,减少运行费用,可以避免二次污染等优点^[3]. 从厌氧氨氧化的机理上看,亚硝酸盐氮的积累成为本工艺运行成功的关键问题,从而使亚硝化过程的动力学模型的研究成为本工艺研究的重点问题.

1 试 验

1.1 试验装置及试验方法

试验用水为鞍钢化工总厂的焦化废水,底泥

收稿日期: 2005-11-08

基金项目: 国家八五攻关项目 (85-908-06-03-04).

作者简介: 单明军 (1962-),男,教授,博士生导师;

任南琪 (1959-),男,教授,博士生导师.

取自鞍山科技大学水处理动态实验室培养的硝化污泥. 试验装置采用 2 升的好氧反应器 (见图 1), 在其他条件即温度、pH、溶解氧、水力停留时间和氨氮负荷基本保持不变的情况下, 通过控制泥龄找出 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的最佳条件.

1.2 分析项目及测定方法

原水水质指标见表 1. $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、SS、VSS 等均按《水和废水监测分析方法》(第四版)国家标准测定方法进行测定.

表 1 原水水质指标

PH	碱度 * ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NO}_2^- - \text{N}$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NO}_3^- - \text{N}$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
8.5 - 9.1	600 - 800	150 - 450	0 - 0.45	0 - 0.4	1600 - 4400

*以 CaCO_3 计

2 亚硝化动力学分析

2.1 工艺流程图 (图 2)

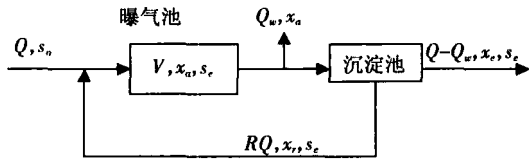
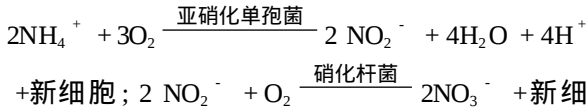


图 2 工艺流程图

其中: Q 为进曝气前的原水流量, $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; Q_w 为剩余污泥排放量, $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; s_e 为处理后氨氮浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; x_a 为生物反应器中和出流水中的生物量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; x_e 为处理后的出流水中的物量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; s_0 为原水氨氮浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; x_r 为回流中的生物量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; R 为污泥回流比.

2.2 动力学模型的建立

本试验用水为鞍钢化工总厂的焦化废水. 在动力学研究过程中以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为限制细菌增殖的底物, 在曝气池内, 氨氮发生硝化反应为^[4,5]



由以上反应式可知, 在反应器内存在两种硝化菌种——亚硝化菌和硝化菌, 从资料上可以得到两种菌种适宜的生长条件, 且亚硝化菌和硝化菌在一定的条件下可以共存, 但亚硝化菌与硝化菌的世代周期不同, 这表明, 在废水处理中, 控制亚硝酸盐氮积累的最佳方法就是控制泥龄, 这也就相当于控制了生物量的比增长速度, 从而控制了系统中微生物的生理状态^[6]. 在前人所作的众多动力学模型研究中, 只有劳伦斯 - 麦卡蒂模式突出强调了生物固体停留时间这一参数的重要性

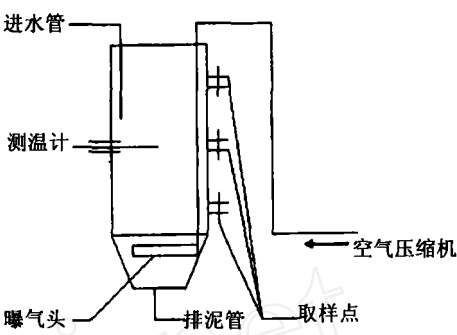


图 1 试验装置图

及其在设计、运行中的意义, 且已得到环境工程界较为广泛的接受. 因此, 在本工艺试验研究中, 采用劳伦斯 - 麦卡蒂模式对亚硝酸型硝化的动力学方面进行研究, 以便更好地指导工程设计.

2.3 动力学常数 $v_{\max}$ 、 K_d 、 Y 和 K_s 的确定

试验温度保持在 35 ± 1 , 进水 $C_{\text{NH}_4^+ - \text{N}} = 380 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{COD} = 1\,600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 采用劳伦斯 - 麦卡蒂的表达式 $1/\theta = Y \cdot q - K_d$, 它清楚地表示了生物固体停留时间与比底物利用率、微生物自身氧化率之间的关系. 利用不同的泥龄条件下, 比底物利用率的不同, 求出产率 Y 及微生物自身氧化率 K_d .

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 氧化速度可用 $q = -dN/dt$ 表示. 在稳定条件下, $q = (s_0 - s_e)/(x_a t)$; 即 $1/\theta = Y \cdot (s_0 - s_e)/(x_a t) - K_d$, 其中, dN/dt 为底物利用率, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; t 为曝气时间, d 试验数据见表 2

表 2 试验数据

参数	标号			
	1	2	3	4
$1/\theta$	0.0859	0.1755	0.24598	0.4223
q	0.61771	1.04613	1.3678	1.923
x_a	1050	545	416	291
$(s_0 - s_e)/t$	749.49	745.896	741.974	737.888

以 $1/\theta$ 对 q 作图 (见图 3), 用最小二乘法求出参数, 斜率为 Y , 截距为 K_d .

由线性方程可求得 $1/\theta = 0.2574 \cdot q - 0.0864$, 即 $Y = 0.2574 \text{ mgVSS} \cdot \text{mgNH}_4^+ - \text{N}^{-1}$, $K_d = 0.0864 \text{ d}^{-1}$, 由此可知, 微生物利用 1 mg 氨氮产生 (合成) 的活性微生物量 (以 VSS 表示) 为 0.2574 mg

在试验研究中, 主要讨论氨氮氧化成亚硝酸盐氮的速率. 本试验是在完全混合的条件下进行的, 微生物周围的浓度即为 s_e , 即 $v = v_{\max} s_e / (K_s + s_e)$

+ s_e), 用最小二乘法求出底物的最大比降解速率 v_{max} 和半速率常数 K_s 由线性方程的斜率及截距得: $v_{max} = 2.03 \text{ mgNH}_4^+ - \text{N} \cdot \text{mgVSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, $K_s = 22.07 \text{ mgNH}_4^+ - \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$.

由此可以得到 35 时, 根据劳伦斯 - 麦卡蒂模式所求得的动力学参数见表 3

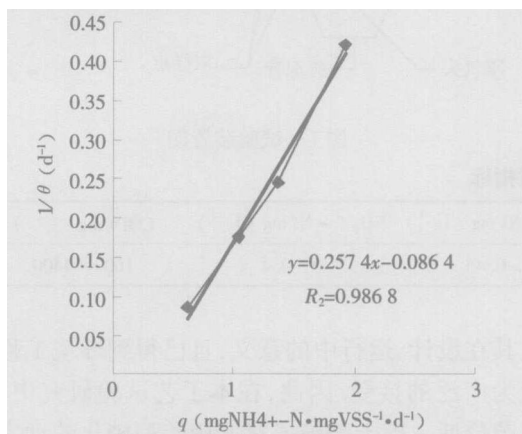


图 3 图解求 Y 和 K_d

表 3 焦化废水的各动力学参数 (35)

$v_{max}/\text{mgNH}_4^+ - \text{N} \cdot \text{mgVSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	$K_s/\text{mgNH}_4^+ - \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$	$Y/\text{mgVSS} \cdot \text{mgNH}_4^+ - \text{N}^{-1}$	K_d/d^{-1}
2.03	22.07	0.2574	0.0864

3 模型分析与结果讨论

3.1 曝气池生物量浓度与污泥龄的关系分析

曝气池生物量浓度决定对底物浓度去除效果的好坏, 因此讨论曝气池的生物量浓度与泥龄的关系显得十分有意义. 对曝气池的底物浓度 (氨氮) 进行物料衡算:

曝气池内底物净变化率 = 底物进入曝气池的速率 - 底物从曝气池消失的速率, 即

$$V \left(\frac{ds}{dt} \right)_n = Qs_0 + RQs_e - V \left(\frac{ds}{dt} \right)_u - (1 + R)Qs_e$$

在稳态条件下 $\left(\frac{ds}{dt} \right)_n = 0$,

$$Qs_0 + RQs_e - V \left(\frac{ds}{dt} \right)_u - (1 + R)Qs_e = 0$$

$$\frac{Q(s_0 - s_e)}{V} = \frac{(1 + R)Qs_e}{V} + \left(\frac{ds}{dt} \right)_u \quad (1)$$

将 (1) 代入 $\frac{1}{\theta} = Y \cdot \frac{(ds/dt)_u}{xa} - K_d$;

$$\frac{Q(s_0 - s_e)}{V} = \left[\left(\frac{1}{\theta} + K_d \right) \times xa \right] / Y;$$

因此, $xa = \frac{Q\theta}{V} \cdot \frac{Y(s_0 - s_e)}{(1 + K_d \cdot \theta)} = \frac{\theta}{t} \cdot \frac{Y(s_0 - s_e)}{(1 + K_d \cdot \theta)}$.

从表达式看, 曝气池中的生物量浓度是可以发生硝化反应的氨氮量 ($s_0 - s_e$)、生物固体平均

停留时间 θ 和曝气时间 t 的函数. 根据各动力学参数知: 曝气池的生物量浓度 $xa = (\theta/t) \cdot (0.2574(s_0 - s_e) / (1 + 0.0864 \cdot \theta))$. 由表达式可以看出, 在一定的曝气时间下, 在已知氨氮的进水、出水浓度及污泥龄的条件下, 曝气池的生物量浓度可以计算.

3.2 试验数据分析

为了考察本模型的可靠性, 我们选择了一系列污泥龄条件, 分别将不同污泥龄进行实验研究和理论计算, 表 4 中列出了实验和计算结果, 下文将对其进行对比分析.

表 4 不同泥龄条件下的 $x_{a\text{实际值}}$ 与 $x_{a\text{理论值}}$

参数	标号				
	1	2	3	4	5
θ	32	25	15	14	10
$s_0 - s_e$	310	330	353	355	366
t	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$x_{a\text{实际值}}$	2 240	1 724	1 505	1 396	1 102
$x_{a\text{理论值}}$	1 356	1 344	1 187	1 158	1 011

通过五组实验 $x_{a\text{实际值}}$ 和 $x_{a\text{理论值}}$ 比较, 可以清楚地发现在 2 - 15 天 (这与亚硝化菌的世代周期相符) 时, 随着污泥龄的不断减小, 所测得生物量浓度的理论值与实际值越靠近, 这说明了所建立的模型在生物固体平均停留时间比较短的情况下比较适合, 这与亚硝化菌的世代周期相对于硝化菌世代周期较短的情况相吻合, 因此, 在本文研究中, 选用劳伦斯 - 麦卡蒂模式是合适的.

4 结 论

1) 采用部分亚硝化 - 厌氧氨氧化对焦化废水进行处理. 其动力学参数为 $v_{max} = 2.03 \text{ mgNH}_4^+ - \text{N} \cdot \text{mgVSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, $K_s = 22.07 \text{ mgNH}_4^+ - \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$, $Y = 0.2574 \text{ mgVSS} \cdot \text{mgNH}_4^+ - \text{N}^{-1}$, $K_d = 0.0864 \text{ d}^{-1}$.

2) 亚硝酸盐型硝化是将硝化反应控制在亚硝酸盐氮阶段, 利用亚硝化菌与硝化菌世代周期得不同, 利用劳伦斯 - 麦卡蒂模式对其进行分析, 讨论了曝气池中生物量浓度与微生物的平均固体停留时间的关系, 其动力学模式为 $xa = (\theta/t) \cdot (0.2574(s_0 - s_e) / (1 + 0.0864 \cdot \theta))$.

3) 通过试验证明, 污泥龄在 2 - 15 d 时, 污泥龄越短, 该模型所计算出的理论值与试验所测得的实际值越相符, 说明在本工艺中采用劳伦斯 - 麦卡蒂模式是合适的. 另外, 微生物的平均固体停留时间越大, 其生物量浓度也越大. 当其他参数一定时, xa 越大, 其需要的曝气池容积越小, 这对以后的工程实际中构筑物的计算有一定的指导意义.

(下转第 321 页)

(上接第 179 页)

致电流增大,温度升高,从而使磁流体的粘度和屈服强度降低,相应地使阻尼力显著减小.由此得出,在设计磁流体阻尼器时,电流的热效应和阻尼器的散热是必须考虑的因素.

表 1 激振频率为 5Hz 时活塞的响应

电压 /V	加速度有效值 (m/ss)		
	5 Hz	17 Hz	70 Hz
0	25.4	77.7	604.0
20	22.9	52.9	593.7
40	21.5	46.9	518.9
50	19.2	44.3	487.1
60	22.5	96.6	524.2

由表中的实验数据及图 2 中加速度响应可以看出实验结果与理论分析所得的加速度响应值都随控制电压 (电流) 增大而减小,在总体趋势上两者是吻合的.

图 5 为第 2 组实验的响应随电压变化情况.从中也看出,随着电压的增大,加速度响应变化很明显.当电压加到 50 V 左右时,磁场的作用趋于饱和,阻尼器提供的阻尼力达到最大值.

由表 1 数据看到:加速度有效值最大下降了 22.2%.而常规磁流体阻尼器在相同频率下则达不到这样的减振效果,所以这种新型磁流体阻尼器在相对较高频率下具有优越性.

实验中还发现,泡沫金属在多次试验后,有较大的残余变形,这对该种磁流体阻尼器的使用寿命有较大影响.应该继续寻找弹性较好,强度较大的其他种类的多孔材料作为孔隙元件.

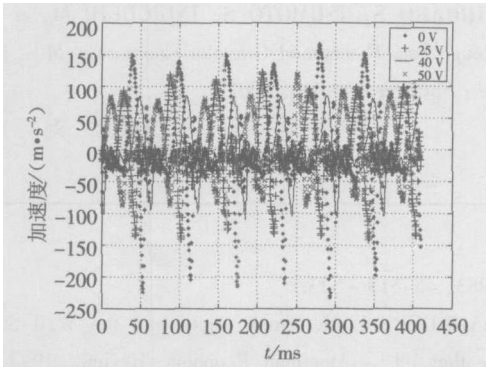


图 5 激振频率为 17 Hz 时不同电压下的加速度响应

4 结 论

1) 本文提出的磁流体 - 泡沫金属阻尼器具有较大的实用价值.建立的数学模型能够较好地描述这种阻尼器的时域特性,阻尼力与速度关系特性,以及阻尼力与位移关系特性.为分析和设计这种阻尼器提供了较为可行的依据.

2) 阻尼力随线圈中电流变化明显.当这种磁流体阻尼器用于振动的半主动控制时表现出较优

越的减振性能.显示了该阻尼器具有较好的实时可控、阻尼实时可调的特点.

3) 这种磁流体 - 泡沫金属阻尼器不但适用于低频振动的控制,而且还适用相对较高频率的振动控制.但其缺点是所能提供的可控阻尼力较常规磁流变阻尼器要小.

4) 该阻尼器能满足振动系统不同阻尼的要求,可用于电机基座、机床底座支承,有利于对电机、机床等振动系统进行振动控制.

参考文献:

[1] 潘公宇. 磁流体阻尼可调减振器 [J]. 机械工程学报, 2002, 38 (7): 148 - 152

[2] 汪建晓, 孟 光. 磁流变阻尼器用于振动控制的理论及试验研究 [J]. 振动与冲击, 2001, 20 (2): 39 - 46

[3] YANG G, SPENCER B F, CARLSONJD, *et al* Large - scale MR fluid dampers modeling and dynamic performance considerations[J]. Eng Struct, 2002, 24: 309 - 323

[4] ZHU Changchun, ZHA I Pengcheng, L I L isheng, *et al* A new theoretical model about shear stress in magnetorheological fluids with small shear deformation[J]. Journal of Wuhan University of Technology - Mater Sci Ed, 2005, 20 (1): 52 - 56

[5] 杨 平. 非线性抗振动冲击防护动力学与动态设计 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2003. 78 - 98

[6] 刘培生. 泡沫金属力学性能的若干问题 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33 (5): 473 - 477.

[7] L I U P S, L I ANG K M. Functional materials of porous metals made by P/M, electroplating and some other techniques[J]. Mater Sci, 2001, 36: 5059 - 5072

(编辑 杨 波)

(上接第 314 页)

参考文献:

[1] 单明军, 吕艳丽, 张海灵. 生物脱氮新技术在焦化废水处理中的应用 [J]. 冶金能源, 2005, 24 (4): 51 - 53

[2] 李亚新, 刘美霞. 厌氧氨氧化 (ANAMMOX) 脱氮新工艺 [J]. 环境科学与技术, 2004, 27 (3): 111 - 113

[3] 张 龙, 肖文德. 亚硝化厌氧氨氧化生物脱氮技术 [J]. 化工环保, 2004, 24 (2): 103 - 107.

[4] 张自杰. 废水处理理论与设计 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003. 342 - 343

[5] KOCH G, EGL I K, VAN DER J R, *et al* Mathematical modeling of autotrophic denitrification in a nitrifying biofilm of a rotating biological contactor[J]. Water Science and Technology, 2000, 41 (4 - 5): 191 - 198

[6] 张自杰, 周 帆. 活性污泥生物学与反应动力学 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989

(编辑 刘 彤)