

焦化废水生物脱氮处理开工调试

马 雁 林

提要 介绍了焦化废水生物脱氮处理系统开工调试中污泥培养驯化、系统稳定运行改善出水水质,以及影响硝化和反硝化反应的因素等几方面的体会。

关键词 焦化废水 生物脱氮 硝化反应 反硝化反应 生物膜挂膜

0 前言

焦化废水生物脱氮处理是在煤气净化及回收的蒸氨系统脱除固定铵盐之后进行的。由于焦炉装煤配比的变化,炼焦炭化时的温度、炭化时间,以及蒸氨时的温度、压力及投加碱量等影响,使得焦化废水水质波动大、组分复杂。焦化废水含有大量酚、氰、COD 及氨氮等污染物。这些污染物大多以芳香族化合物或杂环化合物的形式存在,其生物可降解性较差。焦化废水中的氨氮含量很高,是一般城市生活污水的近 10 倍,给处理系统开工调试增加了非常大的难度。

1 工艺流程

根据细菌在处理系统中存在的状态,生物脱氮系统分为悬浮污泥系统和生物膜法系统两大类。根据脱氮所用的碳源,还可以将生物脱氮系统分为内碳源(利用原水中的碳和内源性碳)系统和外加碳源(投加甲醇等类化学品或含碳丰富的其他工业废水)系统。目前用得比较多的系统是利用原水中的碳和内源性碳的悬浮污泥系统或利用原水中的碳和内源性碳的生物膜系统。生物脱氮的工艺流程则常按其好氧、厌氧、缺氧反应池(槽或段)的配置顺序不同来划分,其中主要有 A-O 法、A-A/O 法及 A-O-O 法等。

本人参加调试的焦化废水生物脱氮处理,是在缺氧段采用生物膜法反硝化,好氧段采用悬浮污泥法硝化,被称为 A/O 内循环的生物脱氮工艺。它在缺氧池中设置了半软性纤维填料,在二沉池分别回流上清液和活性污泥,生化设计处理水量约 $110\text{m}^3/\text{h}$,水力停留时间约 56h,工艺流程如图 1 所示。

2 污泥培养及驯化

污泥培养及驯化分好氧污泥(主要是硝化菌)和

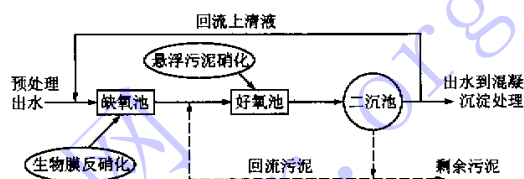


图 1 A/O 内循环工艺

缺氧污泥生物膜(反硝化菌)两种污泥的培养及驯化。目的是使适应焦化废水环境的各类细菌逐渐增长起来并达到一定数量和质量,从而通过各自的生理活动和生化反应对焦化废水中各类有机或无机组分进行降解和去除。

2.1 好氧污泥培养及驯化

好氧污泥的接种最好利用焦化厂生化处理系统的活性污泥进行,也可利用城市污水厂生化处理系统的活性污泥。某焦化厂废水处理系统开工调试时,好氧污泥接种了两次,第一次接种的是焦化厂普通生化处理系统的活性污泥,由于进水氨氮浓度太高、冬季气温较低,污泥培养非常困难,硝化菌培养受到很大抑制。后来对蒸氨系统进行了大修改造。第二次接种的是城市污水厂(氧化沟工艺)的脱水后污泥。采用间歇曝气的方法进行培养。曝气池进水加工业水稀释,控制曝气开始时混合液中酚 $50\text{mg}/\text{L}$ 左右,氰 $5\text{mg}/\text{L}$ 以下,氨氮 $50\text{mg}/\text{L}$ 以下, COD_{Cr} : $300\text{mg}/\text{L}$ 左右,闷曝 12h,静沉 1h,排出上清液,再次配水。每次配水时投加一定量的葡萄糖和磷盐。间歇曝气 3 天后污泥开始增长。随着污泥的增长,逐渐提高配水比(污水量/(污水量 + 稀释水量)),配水比按 10% ~ 20% 比例逐渐提高。当 COD_{Cr} 容积负荷提高到 $0.6\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、氨氮容积负荷提高到 $0.15\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,闷曝时间延长到 24h。污泥体

积增长到 20% 后连通二沉池,开始连续进水的培养驯化阶段。连续进水培养驯化阶段配水比仍按 10%~20% 比例逐渐提高,直到全部废水都进处理系统处理为止。

硝化细菌对外界影响因素非常敏感,易受高浓度有机物或氨氮的冲击。当进水氨氮浓度反复大幅度波动时,常使硝化停留在亚硝化阶段。安钢焦化废水调试中,就因蒸氨塔出水不稳定,氨氮负荷太高,对硝化反应影响很大。开始时,蒸氨塔出水氨氮浓度稳定在 150~250mg/L 之间,约十几天后硝态氮开始增多,先是 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 出现,随后 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 出现。此后,蒸氨出水连续几天氨氮达 600mg/L 以上,先是 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 很快开始减少,随后 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 也开始减少。虽然提高了稀释水用量,但氨氮负荷太高,好氧出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 达到 80mg/L 以上,硝化细菌生长受到抑制,使硝化反应停留在亚硝化阶段。

$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 过高不仅使硝化菌生长受到抑制,也影响 COD 的达标排放。更应重视的是,出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 对环境危害比氨氮更大。 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 可使人体发生高铁血红蛋白症,可与仲胺类反应生成具致癌性的亚硝胺类物质。表 1 为某焦化厂焦化废水处理调试阶段出水的数据。

表 1 某焦化厂焦化废水处理调试阶段出水指标				
名称	氨氮/mg/L	COD _{Cr} /mg/L	$\text{NO}_3^- - \text{N}$ /mg/L	$\text{NO}_2^- - \text{N}$ /mg/L
稳定运行初期	0~10.8	154~210	19.20~30.50	17.10~81.40
稳定运行后期	0~0.48	98~147	~84	0~0.2

从表 1 中可以看出,尽管废水处理调试稳定运行初期氨氮出水也达标,但是由于出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度很高,使得出水 COD_{Cr} 浓度较高。

2.2 缺氧污泥生物膜挂膜的培养及驯化

缺氧污泥生物膜挂膜的培养及驯化应与好氧污泥同时进行。本人参加的某焦化厂废水处理系统是在好氧污泥培养之后 10 天进行的。缺氧系统接种的污泥与好氧系统接种的污泥相同。采用间歇进水的系统自身循环的方式培养驯化。

缺氧污泥生物膜主要为反硝化细菌,属兼性异养菌,相对于好氧专性自养菌的培养驯化要容易些。缺氧污泥生物膜挂膜培养驯化开始时进水水质控制的指标,与好氧污泥培养驯化时相同,配水比按 10%~20% 比例逐渐提高。自身循环培养一周后,

开始加入好氧系统排出的含硝态氮的上清液。缺氧系统出水进好氧系统。反硝化反应在加入好氧系统出水后时间不长就观察到气泡出现,随后不断增多。20 多天后,提拉出预先放置的供观察生物膜挂膜情况的填料串时,填料串周围气泡更是大量逸出,填料上明显挂有污泥生物膜,用手指抓捏填料时有粘滑感,肉眼估测生物膜约有 0.5~1.2mm 厚。

缺氧反硝化细菌在培养驯化中,也表现出相当的敏感性。其反应效果受进水中有机物浓度与氨氮浓度比值(C/N 比)、pH 值影响很大。调试中,当进水氨氮浓度突然升高或 pH 值突然升高时,缺氧系统出水水质很快变差,水面气泡也很快减少,严重时甚至观察不到气泡出现。

3 系统稳定运行改善出水水质的调试

污泥培养驯化完成后,处理系统进入如何稳定各装置的运行效果,逐步调试操作的参数,改善处理系统出水水质,以满足出水达到排放的指标。

3.1 预处理系统的调试

预处理系统的任务是除油、水量调节和水质均和,是生化处理稳定运行的前提。除油设备,进水泵和排油泵,通常按要求操作并定期检查,出现问题及时处理,一般容易控制其稳定运行。出现问题往往是配水滞后,造成高浓度废水进入生化处理,给生化处理带来很大冲击。调试中,感觉流量仪表不准,给操作运行带来很大麻烦。表 2 为某焦化厂焦化废水调试阶段预处理出水的数据。

表 2 焦化废水处理调试阶段预处理出水指标						
名称	氨氮/mg/L	COD _{Cr} /mg/L	酚/mg/L	氰/mg/L	油/mg/L	pH 值
稳定运行初期	62~450	440~2 280	56~285	0.56~1.6	3.6~7.2	7.5~9.5
稳定运行后期	96~210	520~860	88~110	0.6~1.0	3.0~5.0	6.8~8.0

注 预处理出水为稀释水和回流水与浮选除油池出水混合后水质。

3.2 生化处理系统的调试

生化处理系统稳定高效地运行,是整个处理系统调试的核心。污泥培养驯化是其中关键的一步。系统碱、磷药剂投加量,溶解氧浓度、温度,以及泥龄的控制等,不仅影响处理后出水水质是否达标,而且还关系到处理成本的高低。

开始时,系统 Na_2CO_3 药剂投加量为 3t/d,后经调试改为 2t/d,二沉池出水碱度仍达 270mg/L(以

CaCO_3 计)以上。这说明实际投加量比理论计算量少。化验结果可以看出,焦化废水中的碱度约1 400 mg/L (以 CaCO_3 计)左右,弥补了一部分在硝化反应时所消耗的碱度。

磷药剂投加量按 $\text{C}:\text{N}:\text{P}=100:5:1$ 折算,每天需投加 Na_3PO_4 约 30kg,实际运行结果表明该投加量可以使二沉池出水中总磷在 0.5 mg/L 左右。

溶解氧浓度、温度对好氧、缺氧系统的稳定运行起非常大的作用。混合液中溶解氧浓度受供气量和曝气器的充氧效率影响。实际运行表明,采用充氧效率高的三螺旋曝气器可以使混合液中溶解氧浓度维持在 3.0~5.0 mg/L 。采用蒸气给好氧和缺氧系统加温,在冬季运行时,对系统稳定运行帮助很大。

泥龄的控制,有些资料介绍应控制为 100d。调试中,仅在缺氧系统培养生物膜时向缺氧系统排了两次好氧池混合液,以后没有排过泥。

3.3 混凝沉淀处理系统的调试

调试中,对聚合硫酸铁混凝剂做了静态和动态的试验。结果表明投加量在 800~1 000 mg/L 时效果较佳。另外,混凝沉淀池排泥要及时。调试中因池底排泥不及时,时间过长沉泥上浮,引起出水悬浮物和 COD 浓度增高。表 3 为某焦化厂焦化废水处理调试阶段二沉池与混凝沉淀池出水的水质化验数据。

表 3 某焦化厂焦化废水处理调试阶段二沉池与混凝沉淀池出水的水质

名称	悬浮物/ mg/L	COD_{Cr} / mg/L	色度/倍	pH 值
二沉池出水	78	210	95	6.8~7.8
混凝沉淀池出水	64	167	60	6.5~7.2

从表 3 中可以看出,混凝沉淀出水 COD_{Cr} 浓度可降低 20%。

4 影响硝化和反硝化反应的因素及调试中控制的参数

影响硝化和反硝化的环境因素很多。当处理装置建好后,主要的影响因素应是有机物(碳源)与氨氮比值(C/N)、溶解氧(DO)、温度(t)、pH 值或碱度和有毒物质浓度等。

4.1 有机物与氨氮比值(C/N)

废水中各种有机基质,如酚及其衍生物等,是硝化和反硝化反应过程中的电子供体,是微生物生长

的营养之一。它与废水中的氮含量的比值,是反硝化反应的重要条件,通常以 BOD_5/TN 大于 3 为前提。或以 COD/TKN 大于 4 的要求来控制进水水质。当废水中的 BOD_5/TN 大于 3 时,即可顺利进行反硝化反应,达到脱氮的目的,无须外加碳源。当 BOD_5/TN 小于 3 时,需另外投加碳源才能达到理想的脱氮效果。调试中,以 $\text{COD}/\text{NH}_3-\text{N}$ 大于 6 的要求来控制进水水质,反硝化率一般在 50% 左右。

4.2 溶解氧(DO)

硝化细菌氧化大量的 NH_3-N 或 NO_2-N 以获得足够的能量用于生长,须在有溶解氧的环境下。当环境中溶解氧浓度升高时,硝化速率亦增加,当溶解氧低于 0.5 mg/L 时,硝化反应趋于停止。焦化废水生物脱氮调试结果表明,好氧池 DO 应控制在 2.0~4.0 mg/L 。

氧的存在会抑制异化反硝化细菌对硝酸盐的还原,从而影响脱氮能否进行到底。有资料报道,氧能抑制有些反硝化细菌合成硝酸盐还原酶,氧可做为电子受体,从而竞争性地阻碍了硝酸盐的还原。只有在环境中溶解氧为零时,反硝化速率才达到最高;随着溶解氧浓度的上升,反硝化速率逐渐下降;当溶解氧浓度大于 1.0 mg/L 时,反硝化速率接近于零。调试结果也表明,悬浮污泥反硝化系统缺氧区的溶解氧应控制在 0.5 mg/L 以下,生物膜法反硝化系统的溶解氧可稍微高些,控制在 1.0 mg/L 以下即可。

4.3 温度

温度对硝化细菌的生长和硝化速率有较大影响。大多数硝化细菌合适的生长温度在 25~30℃ 之间,低于 25℃ 或高于 30℃ 生长减慢,10℃ 以下硝化细菌生长及硝化作用显著减慢。

温度对反硝化反应的影响比硝化反应要大。对于反硝化细菌来说,最适宜的生长温度是 25~35℃。低于 10℃ 时,反硝化反应速率明显下降。温度对生物膜法反硝化系统的影响较悬浮污泥法系统的小。

4.4 pH 值或碱度

调试时,硝化反应 pH 值在 6.8~8.0 之间,反硝化反应 pH 值则在 7.2~8.5 之间。对于焦化废水生物脱氮系统,pH 值偏高将产生两种不利影响,一是由于焦化废水中含有大量油类及其他芳香族化



合物, pH 值偏高时将有大量泡沫产生,给操作带来麻烦,也不利于系统充氧;二是焦化废水中 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 含量很高,硝化时要消耗大量碱度。因此,培养和驯化硝化和反硝化细菌适应低 pH 值生长有利于降低运行成本。

在硝化段,好氧异氧菌和好氧自养菌共存,好氧异氧菌以有机物为碳源,并从有机物的氧化中获得能量;好氧自养菌以无机碳为碳源,并从无机物的氧化过程中获得能量。硝化菌属(硝酸菌属和亚硝酸菌属)是高度好氧专性化能自养菌,在有溶解氧的情况下,它将废水中的 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 氧化为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,从中获得能量,并以水中的无机碳做碳源。因而,对于硝化反应碱度有双重作用,一是维持反应器 pH 稳定,二是利用 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 碱度为硝化细菌生长提供碳源。硝化段出水的碱度一般控制在 $80 \sim 150 \text{ mg/L}$ (以 CaCO_3 计)。

4.5 有毒物质

硝化细菌生长缓慢(世代约为 31h),产率低,当系统负荷受冲击后恢复缓慢;并且硝化细菌对有毒物质存在十分敏感,当有毒物浓度超过一定数量时,即对硝化菌生长产生抑制作用。焦化废水中的芳香族和杂环化合物可做为大多数细菌和反硝化细菌的碳源,但是这些有机物的降解性差,并对硝化菌和反硝化菌均有抑制或毒害作用。焦化废水生物脱氮运行中,经常存在硝化反应停留在 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 状态和反硝化率低的原因,多数是系统操作时,这些对硝化反应有抑制作用对反硝化反应有毒害作用的有机物浓度控制不当造成的。挥发酚、氰化物、氨、苯、硫氰化物及 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 等浓度控制不当,均对硝化菌和反硝化菌有抑制或毒害作用,影响焦化废水处理的正常运行。

本人参加的某焦化厂废水处理系统开工调试时,保持进水稀释比 50% 左右,对减小毒物的影响很有利。

5 结论

(1) 开工调试的焦化废水处理系统,经 100 多天调试运行,出水达到国家污水排放二级指标。结果证明,焦化废水处理系统采用 A/O 生物脱氮处理工艺,对 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的去除率分别可达 96% 和 99%。

(2) 好氧污泥和缺氧污泥生物膜挂膜的培养及驯化,采用焦化厂生化处理系统的活性污泥或城市污水厂(氧化沟工艺)的脱水后污泥接种培养,是焦化废水生物脱氮处理开工调试时污泥培养驯化的一条有效方法。但需加一倍工业水稀释,控制开始时的水质。

(3) 硝化和反硝化细菌对环境变化十分敏感。虽然系统有一定的耐冲击负荷能力,但对长时间处在氨氮波动状态下的超负荷运行,硝化反应缓慢,常常 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累偏高,使调试停留在亚硝化阶段。

(4) 混凝沉淀处理,可进一步使 COD_{Cr} 浓度降低 20% 左右。

参考文献

- 1 宝钢焦化废水综合治理(A-A/O 法)试验研究. 清华大学,宝山钢铁总厂,1990. 11
- 2 徐亚同. 废水生物处理的运行和管理. 上海:华东师范大学出版社,1989. 9
- 3 徐亚同. 废水中氮磷的处理. 上海:华东师范大学出版社,1996. 3
- 4 [美]拉里·贝尼菲尔德,克里福德·W·兰德尔. 废水生物处理过程设计. 邢建,段宁译. 北京:中国建筑工业出版社,1984. 8
- 5 张希衡,等. 废水厌氧生物处理工程. 北京:中国环境科学出版社,1996. 12

△ 作者通讯处:114002 鞍山焦化耐火材料设计研究总院
电话:(0412)5539030(O)
收稿日期:2000-3-3

华东地区给水排水技术情报网 第 12 届年会在黄山市召开

2000 年 10 月 22~24 日华东地区给水排水技术情报网第 12 届年会在黄山市召开,来自华东六省一市的设计、高校、供水、污水处理等单位及 28 家有关厂家代表计 176 人参加了会议。

本次年会共收集各省网优秀论文 47 篇,编辑出版了论文集并进行了优秀论文评选,共评选出优秀论文 16 篇,其中一等奖 2 篇,二等奖 5 篇,三等奖 9 篇。会上就排水技术的发展趋势和信息作了专题学术报告,有近 20 篇论文在会上进行了交流。年会对近两年华东地区给排水技术发展进行了全面的总结,并对下一阶段的华东地区情报网工作作了安排。

(通讯员 张国城)