



单一复合反应器处理难降解焦化废水试验研究

赵月龙¹, 祁佩时¹, 杨云龙², 毋海燕³

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 太原理工大学 环境与市政工程学院, 山西 太原 030024; 3. 济南大学 土木建筑工程学院, 山东 济南 250022)

摘要:在悬浮相污泥中投入纤维球填料形成单一复合生物反应器,用复合生物反应器处理预处理后的焦化废水,研究水力停留时间、pH值、负荷等参数对其处理效果的影响,从而确定最佳运行参数,并在此基础上研究在最佳运行条件下复合生物反应器对焦化废水中COD和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除效果.结果表明,单一复合生物反应器能有效降解焦化废水中的COD及 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 等难降解物质.当进水COD和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 分别小于670 mg/L和260 mg/L时,COD和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率可分别达到94.8%和91.4%.

关键词:单一复合生物反应器;焦化废水;控制参数;氨氮;难降解有机物

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:1672-0946(2006)02-0019-04

Experimental research on coke-plant wastewater treatment by single hybrid bio-reactor

ZHAO Yue-long¹, QI Pei-shi¹, YANG Yun-long², WU Hai-yan³

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
2. School of Environmental and Municipal Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024,
China; 3. School of Civil Engineering and Architecture, Jinan University, Jinan 250022, China)

Abstract: Two phase hybrid bio-reactor was used in treating coke-plant wastewater by means of submerging fiber-ball filler in suspended growth activated sludge. The optimum operation parameters for the highest performance were determined in the research. It is found that hybrid biological reactor works well for the coke-plant wastewater treatment in terms of COD, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and other refractory organic compounds removal efficiency. The removal efficiency of COD and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ was up to 94.8%, 91.4% for 670 mg/L COD, 260 mg/L $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, respectively.

Key words: single hybrid bio-reactor; coke-plant wastewater; controlling parameters; ammonia nitrogen; refractory organic compounds

焦化废水的处理,通常采用普通活性污泥法的二级生物处理^[1,2],但普通活性污泥法对焦化废水中的COD尤其是 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率很低,处理后出水的COD和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 难以达标甚至严重超标.其原因主要是由于活性污泥反应器中只存在悬浮相污泥,生物相单一,污泥易流失,耐水质、水量冲击负荷能力较差,运行不够稳定;活性污泥中的微生物多为异养型微生物,泥龄较短,主要功能是降

解有机物,对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的硝化能力差;同时,硝化菌是自养型微生物,泥龄较长,且喜好依附生长,若按普通活性污泥法的泥龄排泥,则硝化菌的生长繁殖受到抑制.为克服普通活性污泥反应器的上述缺点,在曝气池中投加载体形成的复合生物反应器应运而生并得到了快速发展,在废水处理中的应用日益受到业内人士的关注^[3,4].所谓“复合”是指生物反应器中同时存在附着和悬浮两相生物.研究

表明,复合生物反应器中的污泥质量浓度较高,使得反应器负荷增高;填料的添加,增加了硝化菌的量,保证了 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 的高效硝化;微生物种类与数量的增加,使得反应器内生物相丰富,对底物的冲击负荷、毒性物质的适应能力均大为增强,从而提高了有机物及生物难降解物质的去除率^[4]。目前,对复合生物反应器处理高质量浓度难降解有机废水的研究还较少^[5,6],本试验采用单一复合生物反应器处理典型难降解有机废水——焦化废水,研究运行参数对复合生物反应器处理效果的影响,从而确定最佳运行控制参数,并研究在最佳运行条件下复合生物反应器对焦化废水中 COD 和 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 的去除效果。

1 材料与方法

污染物在复合生物反应器内发生的复杂的物理、化学及生物化学过程及微生物的增长与活性与水质、进水时间、水力停留时间、曝气方式、水温、溶解氧、pH 值、污泥负荷、营养条件、碱度、毒物抑制程度等密切相关。本试验主要研究水力停留时间、pH 值和负荷等环境因素对复合生物反应器处理焦化废水的影响。

1.1 试验装置及条件

静态试验复合生物反应器(如图 1 所示)采用有机玻璃加工制作,棱柱体(长 20 cm、宽 15 cm、高 30 cm),根据反应器中的污泥量选择合适的出水口;试验所用焦化废水取自某煤气公司焦化厂物化处理站经隔油、气浮后的调节池出水;好氧污泥取自处理站曝气池的回流污泥。将所取污泥投入复

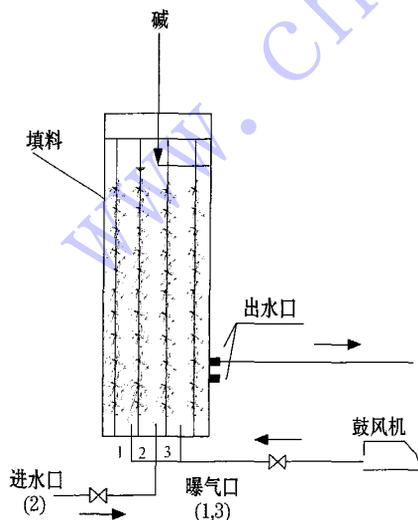


图 1 试验用单一复合生物反应器示意图

合反应器,挂膜后逐渐提高焦化废水比例进行驯化,运行稳定后考察反应器的处理效果。

1.2 试验步骤设计

本试验研究的步骤设计如下。

- 1) 取试验用水自某煤气公司焦化厂物化处理站预处理单元出水。
- 2) 测量废水的水温 (t)、pH 值、溶解氧 (DO)、化学需氧量 (COD)、氨氮 ($\text{NH}_4^+ -\text{N}$) 及硝酸盐氮 ($\text{NO}_3^- -\text{N}$) 等值。
- 3) 设定不同的水力停留时间 (t)、pH 值和负荷 (N) 参数值(如表 1、2、3 所示),研究这些参数对复合生物反应器处理焦化废水中 COD 和 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 的影响,并确定各最佳运行控制参数。
- 4) 研究反应器在最佳运行控制参数条件下的运行效果。

表 1 水力停留时间的影响试验

进水质量浓度	COD = 534 mg/L, $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ = 202 mg/L
影响因素	$t = 28$, DO = 6.7 mg/L, = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20 h

表 2 pH 值的影响试验

进水质量浓度	COD = 350 ~ 481 mg/L, $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ = 95 ~ 120 mg/L
影响因素	$t = 28$, pH = 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0

表 3 负荷的影响试验

进水质量浓度	COD = 390 ~ 1230 mg/L, $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ = 98 ~ 245 mg/L
影响因素	$N_{\text{COD}} = 0.498 \sim 0.603 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ $N_{\text{NH}_4^+ -\text{N}} = 0.0937 \sim 0.1146 \text{ kgNH}_4^+ -\text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$

1.3 有关量的测定方法

试验中各量的测定均按照美国公共健康协会 (APHA, 1992) 标准测定方法^[7]进行。

COD 重铬酸钾标准法 (COD_{Cr})

$\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 硫酸标准溶液滴定法

pH 值 标准 pH 值测定仪

2 结果与讨论

2.1 水力停留时间对 COD 和 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 去除率的影响

水力停留时间对焦化废水中 COD 和 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 去除率的影响如图 2 所示。

由图 2 可看出,随着反应的进行,COD 及 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 去除率呈上升趋势,出水 COD 在 70 ~ 85 mg/L 之间变化,变化幅度不大;而出水 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 在 15 ~ 60 mg/L 之间变化,变化幅度很大,这进一步说明硝化细菌对环境条件要求较高,适应能力较差。图示去除率在反应过程中有时会下降,这是由

于反应过程中一些有机氮化物、氰化物及硫氰化物转化为 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 的缘故; 试验得出停留时间为 8、10 和 20 h 时的去除效果均较好, 停留时间为 20 h 的去除率最大。考虑到能耗及三个停留时间下 COD 及 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 的去除率相差不大, 而停留时间为 8 h 和 10 h 时, $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 去除率基本相当, 且 8 h 时 COD 的去除率也较高, 所以, 试验综合确定 8 h 为单一复合生物反应器的最佳水力停留时间。

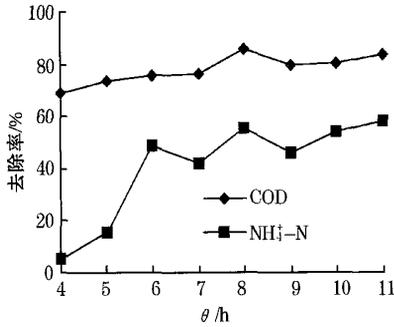


图 2 不同水力停留时间下 COD 和 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 的去除率

2.2 pH 值对 COD 和 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 去除率的影响

pH 值对焦化废水中 COD 和 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 去除率的影响如图 3、4 所示。

由图 3 可看出: pH 值对焦化废水中 COD 和 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 去除率的影响很大。当 pH 值为 7.0 ~ 9.0 时, 复合反应器对焦化废水中的 COD 去除率较高, 约为 75% ~ 95%, 最佳的 pH 值范围为 7.5 ~ 8.7, pH 值为 8.5 时去除率最大。在最佳 pH 值范围内, COD 的去除率均可达 76% 以上; 当 pH 值为 7.7 ~ 8.7 时, 复合反应器对焦化废水中的 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 去除率

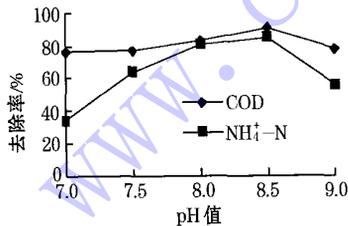


图 3 不同 pH 值下 COD 和 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 的去除率

较高, 约为 70% ~ 85%, pH 值为 8.5 时最佳, pH 值在 7.9 ~ 8.6 时, $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 去除率均高于 80%; 在适宜的 pH 值范围内, 适当提高 pH 值可提高 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 的去除率。与普通活性污泥反应器相比, 复合反应器适宜的 pH 值范围较广, 这是由于

生物膜反应器中的微生物紧密缠绕而又具有良好的微生物生态分布并固定在生物膜中, 微生物适应能力强, 且抗冲击负荷能力大。

当 pH 值为 7 和 9 时, $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 的去除率明显下降, 这可能是由于: pH 值改变, 引起微生物表面电荷改变, 从而影响了微生物对 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 的吸收和降解; 不适宜的 pH 值会使微生物酶的活性降低, 进而影响微生物的生物化学过程; 过高的 pH 值会抑制硝化杆菌的活动, 影响硝化作用过程, 从而降低了复合反应器对 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 的去除率; pH 值改变了微生物生长环境中的营养物质及其可得性, 增强了有害物质的毒性, 进而阻碍了微生物对污染物的有效降解^[8]。

由图 4 可以看出: 硝化作用适宜的 pH 值范围为 7.3 ~ 9.0, 最佳范围为 7.5 ~ 8.6, 此时的硝化率达 80% ~ 90%, 这与 pH 值对 COD 和 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 去除率的影响完全一致。

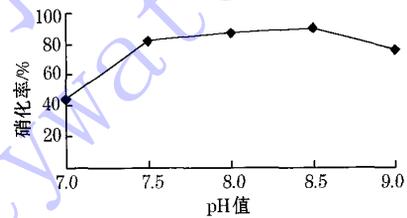


图 4 不同 pH 值下的硝化率

综合考虑 pH 值对 COD、 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 去除率及硝化率的影响, 试验确定复合反应器适宜的进水 pH 值为 7.5 ~ 8.6。

2.3 负荷对 COD 和 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 去除率的影响

负荷对焦化废水中 COD 和 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 去除率的影响如图 5、6 所示。

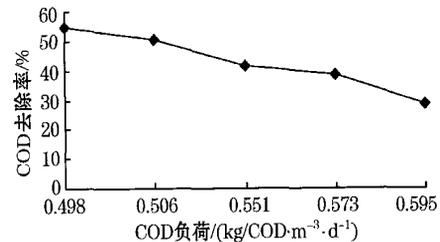


图 5 COD 负荷与去除率的关系曲线

由图 5 可看出: 随着 COD 负荷的增加, COD 去除率逐渐下降。当 COD 负荷在 0.498 kgCOD/(m³·d) 到 0.573 kgCOD/(m³·d) 之间变化时, COD 去除率可达 38.5% ~ 54.4%, COD 负荷为 0.498 kgCOD/

($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)时,COD 去除率达最大值;当 COD 负荷大于 $0.6 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,COD 出现了负去除. 这说明负荷过大时,虽然废水可生化性相对提高,但毒性也相应增强,对微生物产生极大的毒害作用,甚至会造成污泥解体,致使出水 COD 质量浓度急剧升高. 所以,最好控制负荷小于 $0.498 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,但该负荷值比普通活性污泥反应器大,也说明复合反应器更适于高质量浓度废水的处理.

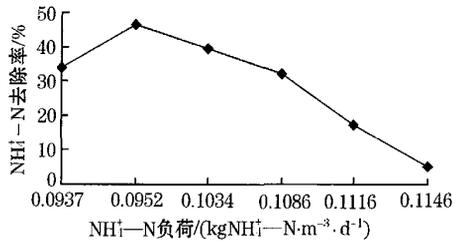


图6 NH_4^+-N 负荷与去除率关系曲线

由图6可以看出:当 NH_4^+-N 负荷逐渐增大时, NH_4^+-N 去除率逐渐下降. 当 NH_4^+-N 负荷小于 $0.1086 \text{ kgNH}_4^+-\text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, NH_4^+-N 去除率大于 30%; 当 NH_4^+-N 负荷大于此值时, NH_4^+-N 去除率则急剧下降. 究其原因,除较高的 NH_4^+-N 负荷会对硝化细菌产生冲击外,进水中过高的 COD 也会影响 NH_4^+-N 的去除.

2.4 复合反应器在最佳参数条件下对 COD 和 NH_4^+-N 的去除效果

复合反应器在上述最佳参数条件下对 COD 和 NH_4^+-N 的去除效果如图7所示.

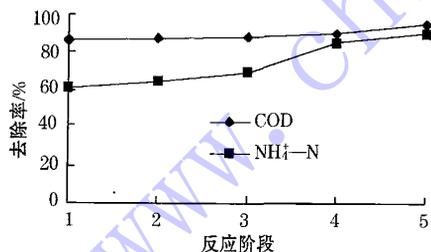


图7 单一复合生物反应器 COD、 NH_4^+-N 的去除率曲线

(注:在连续进行的各反应阶段,进水 COD 质量浓度在 $554 \sim 670 \text{ mg/L}$ 之间变化,进水 NH_4^+-N 质量浓度在 $202 \sim 260 \text{ mg/L}$ 之间变化)

由图7可以看出:COD、 NH_4^+-N 的去除率和硝化率都较高且较为稳定. 当进水 COD 质量浓度为 $554 \sim 670 \text{ mg/L}$ 时,出水质量浓度为 $34 \sim 90 \text{ mg/L}$,去除率为 $86.6\% \sim 94.8\%$; 当进水 NH_4^+-N 质量

浓度为 $202 \sim 260 \text{ mg/L}$ 时,出水质量浓度为 $22 \sim 79 \text{ mg/L}$,去除率为 $61.3\% \sim 91.4\%$. 虽然 COD 和 NH_4^+-N 的去除率均较高,出水 COD 质量浓度可达到国家污水排放标准的二级标准,但出水 NH_4^+-N 的绝对值仍较高,尚不能稳定达到此标准.

3 结论

1) 单一复合生物反应器能有效降解焦化废水中的 COD 及 NH_3-N 等难降解物质,适合于对预处理后焦化废水的处理.

2) 单一复合生物反应器的最佳运行控制参数主要有:水力停留时间(t)为 8 h ,pH 值为 $7.5 \sim 8.6$,COD 负荷不大于 $0.498 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, NH_4^+-N 负荷不大于 $0.1086 \text{ kgNH}_4^+-\text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$; 另外,研究得出反应器适宜的水温(t)范围为 $25.0 \sim 31.0$,溶解氧(DO)范围为 $6.59 \sim 6.83 \text{ mg/L}$.

3) 单一复合生物反应器在最佳参数条件下对 COD、 NH_4^+-N 的去除率均较高且较为稳定. 当进水 COD 和 NH_4^+-N 分别小于 670 mg/L 和 260 mg/L 时,出水 COD 小于 79 mg/L ,COD 和 NH_4^+-N 的去除率分别达到 94.8% 和 91.4% .

对于单一复合生物反应器,虽然 COD 和 NH_4^+-N 的去除率均较高且较稳定,出水 COD 质量浓度可稳定达到国家污水排放标准(GB 18918—2002)的二级标准(COD 100 mg/L),但出水 NH_4^+-N 质量浓度仍较高,尚不能达到此标准(NH_4^+-N 25 mg/L),同时反硝化率也较低. 若能进一步改进处理工艺,加强预处理工段并增加后处理工段,通过组合工艺进一步提高硝化率,并进行反硝化脱氮,有望使出水 NH_4^+-N 达标,并提高反硝化率.

参考文献:

- [1] 文一波,张辉明,钱易. A - A/O 法处理焦化废水中试研究[J]. 中国给水排水,1992,8(2):7-12.
- [2] 赵建夫. 我国焦化废水处理进展[J]. 化工环保,1992,12(3):141-146.
- [3] 王建龙,施汉昌,钱易. 复合生物反应器处理废水的研究及进展[J]. 工业水处理,1997,17(1):6-8.
- [4] 吴立波,王建龙,钱易,等. 复合生物反应器对焦化废水中典型污染物处理特性的研究[J]. 给水排水,1999,25(2):40-43.
- [5] CANTET J, PAUL E, CLAUSS F. Upgrading performance of an activated sludge process through addition of talqueous powder[J]. Wat. Sci. Tech., 1996,34(5-6):75-83.