

A²/O 生物脱氮工艺在焦化废水处理中的应用

刘承东 宋晓玲

(太原煤气化股份有限公司焦化厂, 030024)

摘 要 介绍了生物法处理焦化废水工艺的改进和对比, 总结并讨论了影响去除 COD、NH₃-N 的主要因素: 进水水质、回流比、C/N 比、溶解氧、pH 值和温度等。生产实践证明, A²/O 生物脱氮工艺对于处理焦化废水是有效的, 可使 COD、NH₃-N 等指标达到有关国标的二级标准。

关键词 焦化废水 A²/O 生物脱氮 COD NH₃-N

文章编号: 1005-9598(2006)-02-0051-03 中图分类号: X703 文献标识码: A

引 言

焦化废水是在煤的高温干馏、煤气净化和化工产品精制过程中所产生的废水, 其成分复杂多变, 不仅含有大量难降解的有机污染物, 如酚、苯、萘、吡啶、喹啉、吲哚及多环芳香族等类化合物, 而且 COD、NH₃-N 的浓度也较高, 若直接排放会对环境造成严重污染。过去, 我厂采用二级曝气活性污泥法处理焦化废水, 处理效果较差, 废水中 COD 的去除率低, NH₃-N 的去除效果几乎没有。鉴于此, 2000 年我厂对废水处理工艺进行了改造, 由二级曝气活性污泥法改为水解(酸化)-缺氧-好氧工艺, 使得焦化废水经生物处理后, COD、NH₃-N 等主要指标均达到国家《污水综合排放标准》(GB8979-1996) 的二级标准。

1 废水处理工艺的改进

1.1 活性污泥法处理工艺

我厂早期的废水处理采用二级曝气活性污泥法。曝气方式采用吸附再生、延时曝气两种方法, 以提高曝气池中溶解氧的浓度, 强化污泥活性, 提高 COD 去除率, 改善出水水质。但通过十几年的运行表明, 延长水力停留时间虽可提高 COD 的去除率, 但当提高到一定程度后, 去除率增加缓慢, 出水 COD 仍然很高。而且, 活性污泥法本身对 NH₃-N 的去除效果很低, 究其原因: 一是生物处理场进水 NH₃-N 浓度过高, 直接造成出水 NH₃-N 超标; 二是 NH₃-N 对生物细菌有抑制作用, 降低了对 COD 的去除率。表 1 为改造前全年废水处理前及处理后的水质情况对比。

表 1 改造前生化进口、出口废水水质情况(均值)

	挥发酚 /mg·L ⁻¹	COD /mg·L ⁻¹	pH 值	氰化物 /mg·L ⁻¹	硫化物 /mg·L ⁻¹	NH ₃ -N /mg·L ⁻¹	油 /mg·L ⁻¹	BOD ₅ /mg·L ⁻¹
处理前	85~171	1 186~3 249	8.8~9.0	7.3~53.0	45~113	981~1 406	27~123	201~512
处理后	0.08~0.40	489~1 015	6.3~8.0	0.77~0.99	4.0~10.5	790~1 212	—	—

注: 氰化物是指易释放氰化物而非总氰化物。

从表 1 中可以看出, 我厂废水中的 COD、NH₃-N 浓度较高, 水质复杂, 污染物浓度变化范围大, 处理后外排污水中的 COD、NH₃-N 均不能达标。

1.2 A²/O 生物脱氮处理工艺

我厂现有废水处理工艺是在原有工艺的基础上, 借鉴国内较先进的生物处理技术进行了全面改造, 由二级曝气活性污泥法改造为 A₁ 水解(酸化)-A₂(缺氧)-O(好氧)即 A²/O 生物脱氮工艺, 流程见图 1, 并且对进入生化站的污水新增了蒸氨处理工艺, 使剩余氨水蒸氨后与其他废水混合进入生化工序, 大幅度降低了

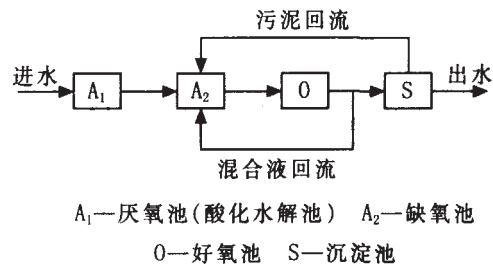


图1 焦化废水 A²/O 处理工艺流程示意图

生化站进口 NH₃-N 的浓度,为后续生化处理奠定了基础,进水水质指标见表 2。

表 2 生化工艺进水水质指标 mg/L

挥发酚	COD	氰化物	硫化物	NH ₃ -N	油
200	2 500	50	70	250	130

注: pH 值为 6~9。

来水经隔油、气浮预处理后,进入升流式水解酸化池(A₁)。水解酸化对于焦化废水的处理十分必要,难降解的多环芳烃和杂环化合物,如吡啶、喹啉、多环芳香物族等经水解和产酸能转化为如乙酸、丙酸等有机酸这类简单的低分子化合物,为后续的处理提供易于氧化分解的有机物,即提高废水的可生化性。消除了吡啶、喹啉对好氧微生物初期的抑制作用,提高了吡啶、喹啉、萘、吡啶、联苯、三联苯、吡啶等的好氧降解性能。同时,经水解酸化产生的易降解有机物,可以作为共代谢物促进微生物在厌氧阶段或后续阶段对难降解有机物的代谢能力,减轻好氧阶段的负荷,为下一步好氧处理创造了条件,有利于脱氮和硝化。

表 3 废水处理运行条件

溶解氧质量浓度 /mg·L ⁻¹			水力停留时间 /h			pH			系统温度 /℃			C/N比	回流比	PFS投加量 /mg·L ⁻¹
水解	缺氧	好氧	缺氧	好氧	总过程	水解	缺氧	好氧	水解	缺氧	好氧	10	5~6	600~800
8	< 0.4	7~8	20	38	66	6~7	7~8	8~9	20~30	20~30	20~30			

通过两年多的生产调试和运用,证明该系统具有明显的去除 NH₃-N 和降解有机物的作用。出水经混凝沉淀后, COD 去除率为 85.75%, NH₃-N 降解率为 95.45% (见表 4), 生产实践证明, 采用 A²/O 生物脱氮工艺对于处理焦化废水是行之有效的。

表 4 系统稳定运行阶段处理效果

项目	进水 /mg·L ⁻¹		出水 /mg·L ⁻¹		去除率 /%
	范围	平均	范围	平均	
COD	800~1 536	1 167	132~196	166	85.75
NH ₃ -N	70.0~212.8	133.9	1.68~12.32	6.09	95.45
挥发酚	21.95~128.55	66.25	0.030~0.430	0.175	99.73
硫化物	37.83~86.88	48.86	0.032~0.155	0.098	99.79

缺氧 (A₂) 段的功能主要是去除 COD 和 NO_x-N, 是脱氮装置的关键部位之一。主要反应是一个以好氧池回流的 NO_x-N 为电子受体, 以有机物为电子供体, 将 NO_x-N 还原为 N₂ 排入大气, 同时将有机物降解, 并产生碱度的过程。与其他脱氮除磷工艺有所不同, 在此阶段还能去除大量难降解有机物, 主要为稠环芳香烃和杂环化合物。NO_x-N 还原为 N₂ 的过程进行得是否彻底, 关键在于可被微生物利用的电子供体的量即 C/N 比 (COD/NH₃-N)。由于焦化废水为难降解污水, 一方面好氧硝化池的出水 COD 偏低, 且主要为难生物降解有机物, 所以池中 COD 有一部分是无法作为电子供体利用的; 另一方面, 共质代谢作用要求去除难降解有机物需大量可降解 COD。因此, 焦化废水在反硝化段需要比一般废水更高的 C/N 比。

好氧处理 (O 段) 的主要作用是去除 COD 和 NH₃-N。由于进水中的有机物浓度高, 生化反应的初始阶段异氧菌占优势, 主要发生含碳有机物的生物降解, 当含碳有机物浓度降到一定程度, 硝化菌的硝化作用在反应中成主生化反应过程。除了硝化菌的作用外, 异氧菌和硝化菌在生长过程中的同化作用和好氧池的曝气吹脱作用也可以去除一部分 NH₃-N。

在硝化过程中要消耗碱度。由于缺氧池所补充的碱度有限, 当废水本身所含碱度不能满足硝化要求时, 会使 pH 值下降而最终抑制硝化菌的活动。因此, 可以在好氧池外加一些 Na₂CO₃ 来提高好氧池后段的碱度, 促进硝化反应的进行。系统运行条件见表 3。

2 影响 A²/O 系统运行的主要因素

2.1 进水水质指标

在生产运行中, 系统的进水水质条件至关重要。

2.1.1 进水 NH₃-N 浓度

NH₃-N 浓度过高的进水, 会对硝化菌产生抑制和毒害作用, 从而造成硝化菌死亡, 导致硝化与反硝化系统失调。所以在操作过程中应严格控制 NH₃-N 进水浓度, 本系统将 NH₃-N 进水质量浓度控制到 < 250mg/L。

2.1.2 进水 pH 值

当 $\text{pH} > 10$ 和 $\text{pH} < 6$ 时, 微生物生长繁殖均会受到抑制或死亡, 严重影响处理效果。同时 pH 也是影响硝化和反硝化速率的重要参数, 并直接关系到补充碱量的多少, 一般认为 pH 在 $7.0 \sim 8.5$ 之间, 最适于硝化菌与反硝化菌的生长。

2.1.3 有毒物质

挥发酚、氰化物、硫化物等有毒物质在浓度较高时, 将破坏细菌的细胞质膜和细胞体内酶, 使微生物生长繁殖受到抑制或扼杀。因此, 系统将进水中的挥发酚控制在 $< 200\text{mg/L}$, 氰化物质量浓度控制在 $< 50\text{mg/L}$, 硫化物质量浓度控制在 $< 70\text{mg/L}$ 。煤油 (我厂前期脱酚工艺采用煤油加 N-503 萃取) 如果预处理不彻底, 可能造成油膜包围微生物有机体, 使之与氧隔绝, 妨碍对营养物资的吸收和吸附。在调试过程中, 系统曾多次受到进水中有毒物质的冲击, 通过调试和恢复工作, 证明不同类型的有毒物质化学性质不同, 对微生物的毒害作用也不同。由于污水中同时存在的有毒物质的不同, 有毒物质毒性的强弱存在较大差异, 并且直接影响系统的恢复周期, 短期为 $2\text{d} \sim 3\text{d}$, 中期为 $5\text{d} \sim 7\text{d}$, 长期为 1 个月以上, 所以控制生化进水水质对系统的正常运行至关重要。

2.2 重要参数的影响

2.2.1 回流比的影响

增大系统的回流比, 对系统提高去除 COD 和脱氮的效果有益, 同时可以防止大量 $\text{NO}_x\text{-N}$ 在二沉池产生反硝化导致污泥上浮。然而回流比大, 意味着动力消耗增大, 而且混合液中较高的溶解氧回流到起反硝化作用的缺氧池中, 势必会造成缺氧池中溶解氧浓度过高, 而缺氧池中反硝化菌利用硝酸盐和亚硝酸盐被还原过程产生的能量作为能量来源, 但这些反硝化菌是碱性菌, 在有分子态溶解氧存在时, 反硝化菌将分解有机物来获得能量而不是还原硝酸盐或亚硝酸盐, 即反硝化菌选择 O_2 为电子受体, 而不是 $\text{NO}_x\text{-N}$, 从而影响反硝化效果。反硝化效果与回流比的关系为:

$$R = r / (1 + r)$$

式中: R ——最大脱氮率; r ——硝化液回流比。

因此, 在运行过程中, 回流比的确定, 应视进水量与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量以及溶解氧含量而定。通过调试证明, 回流比控制在 $5 \sim 6$ 之间, 反硝化效果很好。

2.2.2 C/N 比的影响

为了保证系统硝化与反硝化反应的顺利进行, 保持系统合适的 C/N 比极为重要。本工艺是一种前置反硝化生物脱氮工艺, 以进水中含碳有机物和内源代谢产物为碳源, 省去外加碳源, 并可获得满足系统要求的 C/N 比, 保证了反硝化反应的正常进行。本工艺进水中的 C/N 比约为 10, 通过向好氧池内投加 Na_2CO_3 , 以此增加硝化段的碳源, 同时提高了硝化段的 pH 值, 保证了出水 pH 值处于达标状态。

2.2.3 溶解氧的影响

硝化过程需要消耗大量的氧, 氧的多少直接影响 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的硝化效果。理论上氧化 1mg 氮需 4.57mg 氧, 目前本工艺好氧段溶解氧质量浓度控制在 $2\text{mg/L} \sim 5\text{mg/L}$ 之间。反硝化段则不需要有太多的溶解氧, 因此, 反硝化段以 NO_x^- 为氧化剂, 太多的氧将抑制 NO_x^- 的还原, 故将缺氧池溶解氧质量浓度控制到 $< 0.4\text{mg/L}$ 。

2.2.4 温度的影响

温度过高或过低都会使反应速率降低。温度过高时, 微生物细胞原生质凝固, 使酶作用停止, 造成硝化菌大量死亡; 温度过低时, 微生物作用减弱, 活动受到抑制。故在运行过程中温度指标非常重要, 本系统将温度控制在 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 之间。

3 结 论

3.1 处理工艺的改进是实现焦化废水中 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 达标的根本途径, A^2/O 生物脱氮工艺对于处理焦化废水是行之有效的。

3.2 影响 A^2/O 生物脱氮工艺处理效果的主要因素有进水水质、回流比、C/N 比、溶解氧、 pH 和温度等, 其中进水水质指标是影响 A^2/O 生物脱氮工艺正常运行的关键性因素。

3.3 本工艺中水解酸化过程的可生化性有待进一步提高, 这也是增大 COD 去除率的关键环节。