

国内图书分类号: X703.1

单位代码: 10005

学 号: G20010522

密 级: 公开

北京工业大学工程硕士学位论文

题 目 短程硝化法处理首钢焦化废水的研究

英文并列

题 目 RESEARCH ON SHORT-FLOW NITRIFICATION
FOR TREATING COKING WASTEWATER
IN SHOUGANG研究生姓名: 曹红彬工程领域: 环境工程研究方向: 废水生物处理导师姓名: 纪 树 兰职称: 教 授吕 杰高级工程师论文报告提交日期 2005.11.20

学位授予日期

授予单位名称和地址

摘 要

焦化废水, 成分复杂, 污染物浓度高, 除含有大量 $\text{NH}_3\text{-N}$ 外, 还含有大量大分子有机物, 若不加以处理, 会严重污染受纳水体, 导致生态系统被破坏。本课题来源于实际工程, 针对性强, 执行排水指标在国内最为严格 ($\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 80\text{mg/L}$, $\text{NH}_3\text{-N} \leq 25\text{mg/L}$, $\text{F} \leq 3\text{mg/L}$), 对焦化废水的工程改造和其它含 $\text{NH}_3\text{-N}$ 废水的处理具有较高的参考价值和应用价值。

首钢焦化废水处理的难点在于去除水中高浓度的 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和氟化物等物质。现有资料表明, 采用传统的好氧生物处理或 A-O 生物脱氮处理技术, 都存在一定问题。为此, 本文通过调研总结各种技术, 提出以 A/O-O 短程硝化反硝化生物脱氮为核心的处理工艺。为减轻生化处理入水负荷, 采用前置蒸氨废水化学沉淀脱氟、终冷废水气浮除油的预处理工艺。为进一步去除生化处理后难以降解的 COD_{Cr} 、悬浮物和色度, 采用混凝沉淀、过滤与活性炭吸附(作为备用)的深度处理工艺。调试运行表明, 短程硝化反硝化缺氧池、好氧池和后曝气池水力停留时间分别为 16h、18h、10h, 对 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率分别可达 86%和 95%以上。在进水 $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{TKN}$ 介于 3~5 时, 脱氮率为 40~60%。采用微孔曝气充氧, 动力消耗低, 气水比为 30。化学沉淀法脱氟效果明显, 氟化物去除率 90%以上。混凝沉淀采用 DM301 高效絮凝剂, 投加量为 500~600 mg/L, COD_{Cr} 去除率达 40%以上, 脱色效果好。陶粒滤料对 COD_{Cr} 去除率约 10%。活性炭对 COD_{Cr} 去除率大于 50%。因此, 该工艺技术先进可行, 具有应用价值。

本文研究了亚硝酸型硝化处理焦化废水的反应机理、控制因素及应用条件等, 确定了温度、pH、C/N、溶解氧(DO)和游离氨(FA)对亚硝酸型硝化过程的影响程度并确定各因素的最佳控制范围, 通过试验得出亚硝酸型硝化反应在 pH 为 8.0~8.5、温度在 25~30℃、C/N 为 2、溶解氧浓度小于 0.4mg/L 时达到最佳反应状态。

在调试过程中氟离子浓度不达标, 通过试验采用前置两级化学沉淀法处理氟化物, 再经终冷水稀释、活性污泥吸附, 可达到排放标准。

活性炭用于污水的深度处理, 其作用是非常显著的, 但成本较高、操作复杂。

该系统在稳定运行时，即使不采用活性炭，各项指标也能达到北京市排放标准，但受入水水质及池容影响，操作弹性非常小，所以要强化污染物源头的治理，完善化工生产工艺，控制生产工艺的全过程，稳定废水水质、水量。活性炭处理作为系统不正常时的保障手段。

关键词：废水 生物 处理 研究

Abstract

The component of wastewater from coking plant of Shougang Group is complex, and concentration of the polluter is so high, which contains a lot of $\text{NH}_3\text{-N}$ and big molecular weight organic compound. If it can't be removed, it would make the acceptant water bodies polluted badly, and the ecosystem damaged finally. This subject comes from practical project, has strong pertinency. The sewerage standard of Shougang Group is the strictest in around of our country ($\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 80\text{mg/L}$, $\text{NH}_3\text{-N} \leq 25\text{mg/L}$, $\text{F}^- \leq 3\text{mg/L}$), this research will have high value of reference and application toward the reformation of coking wastewater and treatment of other wastewater, which contains $\text{NH}_3\text{-N}$.

The difficulty of coking wastewater treatment is how to get rid of the high concentration matter, such as COD_{Cr} , $\text{NH}_3\text{-N}$ and Fluoride etc. The existing data shows that it will meet some problems to adopt traditional aerobic biology treatment or A-O biology denitrogenation treatment. So, the treatment process with the core of A/O-O short-flow nitrification and denitrification biology denitrogenation is adopted by research and summary kinds of the treatment technics in the first time in around of our country. For reducing bio-chemical treatment influent loading, Fluoride of vaporized ammonia wastewater is removed by chemical sedimentation, Oil and Cyanide of final-cooling wastewater is got rid of by air-floated in the pre-treatment process. In order to ulteriorly gets rid of COD_{Cr} , SS and Chroma with biodegradability in the bio-chemical treatment, it is adopted that deepness treatment process such as coagulation sedimentation, filtration and active-carbon adsorption after bio-chemical treatment. The running results indicate that the hydraulic settling time of oxygen-lacking tank, aeration tank and behind-aeration tank are 16h, 18h and 10h, the removal ratios of COD_{Cr} and $\text{NH}_3\text{-N}$ are more than 86% and 95%. When the $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{TKN}$ of the influent between three and five,

the removal ratio of nitrogen is 40-60%. Feeding oxygen by means of tiny holes, power consumed is lower, the gas/water ratio is 30. Effect of chemical defluoride was evidence, the removal ratio of Fluoride is more than 80%. In the coagulation sedimentation stage high effect coagulant DM301 is adopted, feeding dosage is 500-600mg/L, the removal ratio of COD_{Cr} is more than 40%, dechroma effect was excellent. The removal ratio of COD_{Cr} is 10-15% by ceramic filtration material. The removal ratio of COD_{Cr} is more than 50% by active carbon. So this process is advanced and has application value.

This project researches the reaction theory, control factor, and application condition of dealing with coking wastewater by nitrous acid nitrification reaction, and ascertains the influence degree of nitrous acid nitrification reaction by temperature, PH, C/N, DO, FA, and the best control confine of them. It is found by experiments that the nitrous acid nitrification reaction is up to the best effect in the condition of PH 8.0-8.5, temperature 25-30°C, C/N 1.96, DO<0.4mg/L.

The F⁻ concentration is not up to the standard in the running process, after the adopt the prepositive twice stage chemical sedimentation to treat the fluoride, final-cooling water dilution; and active sludge adsorption, it can be up to the sewerage standard.

The action effect that active-carbon adsorption is used for wastewater deep treatment is very marked, but the cost is high, manipulation is complex. In the time of the system running stably, all kinds of index can up to the sewerage standard of Beijing city, even though the active-carbon isn't used, but the operation's elasticity is very small, because it is easily to be influenced by accepted water quality and pool capacity. So, we must intensify the management of wastewater's source, complete chemical plant industrial process, control the whole industrial process, steady the water quality and flux of non-polluted industrial wastewater.

The action effect is the safeguard when the system doesn' t running stably.

Key Word: Wastewater, Biology, Treat, Research

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的
研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他
人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得北京工业大学或其它教育机构
的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均
已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 曹红彬 日期： 2005.12

关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权
保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部
分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名： 曹红彬 导师签名： 赵树理 日期： 2005.12

第1章 绪论

我国是煤炭大国,随着经济的快速发展,焦化行业取得了长足的进步。众所周知,焦化行业的主要产品——焦炉煤气作为清洁能源替代了大量的燃煤和重油,间接减少了对环境的污染,但焦化行业本身又是一个污染大户,其特定的生产工艺使其向环境中排放大量的废水、废气、废渣。

从1990年代开始,我国炼焦制气工业步入高速发展的阶段,据中国炼焦行业协会调研初步统计,截至2004年2月底,全国约有700多家炼焦企业,有大中小各类焦炉1900多座。目前还有在建大中型机焦炉78座、产能3147万吨;拟建(2004~2006年)焦炉55座,产能约2730万吨^[1]。国家发展和改革委员会产业政策司有关负责人2005年5月15日在第一届煤焦化国际论坛上说,目前我国已建机焦产能2.5亿吨,在建产能8000万吨,焦炭生产排放出废水、废气、苯并芘等大量有害污染物,环境污染严重。2004年,我国焦炭产量达到2.24亿吨,同比增长25.8%,占世界产量的56%。这些焦化厂的建设对当地的经济的发展起到了一定的促进作用。但这些厂的建设也带来了一些环境问题,他们每年约排放出数千万 m^3 的高浓度废水,使许多江河湖泊受到污染^[2]。

焦化废水污染严重,是工业废水排放中一个突出的环境问题。下面对焦化废水主要来源的几个途径、特征及目前状况等进行概述。

1.1 焦化废水主要来源及组成

1.1.1 来源及其特点

焦化工业是国民经济的重要部门,焦化工业的主要产品是焦炭、焦炉煤气及其它化工产品。炼焦煤在炭化室中经1000余℃左右的高温,隔绝空气干馏,从焦炉产生的焦炉煤气含有多种芳香烃和杂环化合物,以及氮、硫和氰化物等,需要经过冷凝、脱氨、脱苯、脱硫等工序的净化才能得到净化的煤气,以供化工合成、工业燃料和城市燃气使用,同时在煤气净化过程中可回收多种化工产品。

焦化厂炼焦、煤气净化、化工精制等各主要车间均有废水排出,主要有剩
焦化厂炼焦、煤气净化、化工精制等各主要车间均有废水排出,主要有剩

余氨水、煤气终冷水、轻苯分离水、焦油精制分离水、精苯分离水等。

剩余氨水：常规炼焦时装炉煤水分约为 10%，它在炼焦过程中挥发逸出，同时煤料裂解析出化合水，水蒸气随荒煤气经初冷器和其它沸点较低的有机废气冷却形成剩余氨水，它的特点是酚、硫化物、油类、氨氮及氟离子浓度高，是焦化废水治理的重点。

终冷水：该废水是焦炉煤气在出厂前为脱除煤气中的苯、萘，并使煤气温度达到要求所用循环水冷却的排污水，该水含有较高浓度的酚、氰、焦油和苯类。

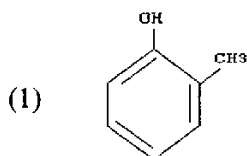
化工生产工艺排水：包括化工产品回收、精制工艺的分离水，以及各贮槽定期检修和事故排污水等，包括轻苯分离水、精苯分离水、焦油污水及煤气水封水等，该水特点是水量少，但含有较高的 COD_{Cr} 、油和酚类。

焦化废水的特点：焦化废水成分复杂，有毒有害难降解有机物含量高，氨氮浓度高，焦化厂产生废水的数量与性质，根据所用工艺和化工产品精加工深度的不同而有差别^[3]，水质水量变化较大，且可生化性差，这使得焦化废水成为一种较难生物处理的废水。

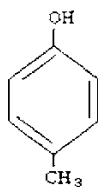
1.1.2 主要组成

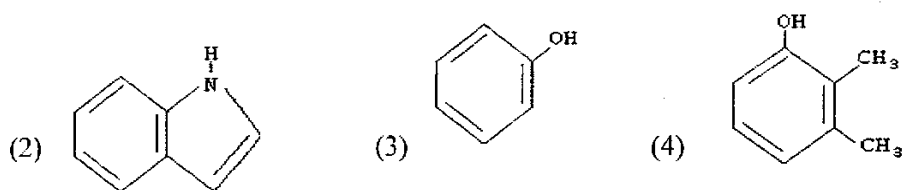
焦化废水所含污染物主要包括酚、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、氰化物、硫氰化物、硫化物、苯、焦油等有毒物质，以及吡啶、萘、菲、蒽等杂环化合物和多环芳烃^[4]。经 GC-MS 测定，焦化废水中共有 51 种有机物，它们全部属于含苯环的芳香类化合物和杂环化合物^[5]。对这些有机物进一步归纳，可分成 14 大类，如表 1-1 所示。其中苯酚类及其衍生物所占比例最大，占质量百分比的 60.08%。其次为喹啉类化合物和苯类及其衍生物，所占比例分别为 13.47%和 9.84%，这 3 大类物质构成了焦化废水中的主要有机物。以吡啶类、萘类、吲哚类、联苯类为代表的杂环化合物和多环芳烃（表 1-1 中序号 4 至 14）各所占比例在 0.13%~1.62%之间，总质量百分比约为 16.61%，这 11 类物质构成了焦化废水中除主要污染物以外的剩余污染物。

焦化废水中主要污染有机物的分子结构为^[6]：



及





打破苯环是焦化废水处理的关键反应，其中好氧、厌氧反应的反应式如下：

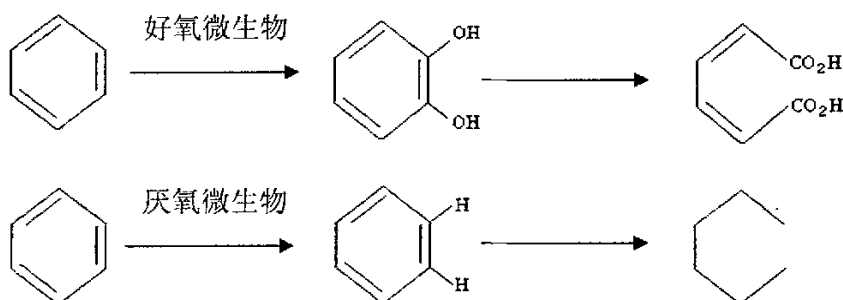


表 1-1 焦化废水中有机物类别及含量^[5]

序号	质类别	质量百分比 (%)	所占 TDC 浓度 (mg/l)
1	酚类及其衍生物	60.08	189.85
2	喹啉类化合物	13.47	42.57
3	苯类及其衍生物	9.843	31.09
4	吡啶类化合物	2.42	7.647
5	萘类化合物	1.45	4.582
6	吡啶类	1.1	3.602
7	吡啶类	0.95	3.002
8	吡啶类	1.61	5.277
9	咪唑类	1.60	5.056
10	吡咯类	1.29	4.076
11	联苯、三联苯类	2.09	6.604
12	三环以上化合物	1.80	5.688
13	吩噻嗪类	0.84	2.654
14	噻吩类	1.36	4.290

1.2 国内外焦化废水处理的技术进展

焦化废水是最难处理的废水之一，它具有污染物浓度高、组分复杂和危害性大等特点。各国对其污染控制都十分重视，进行了大量的研究工作。我国对焦化废水的治理也十分重视，经过数十年的努力，废水处理技术取得了长足的进步，焦化废水的治理也取得较大进展。对于水污染的控制及其处理技术的开发过程，大体经过如下几个阶段。

在 1950 至 1960 年代，由于人们的环保观念不强，环境意识淡薄，对焦化废水的污染控制还没有提上议事日程，主要沿用前苏联的焦化废水处理技术，即将废水汇集和经重力除油后，大部分作为熄焦补充水，剩余部分直接排入地面水系，致使熄焦系统设备管道腐蚀严重，地面水系受到严重污染。直到 1960 年代末期才开始意识到废水中酚的危害，并着手对废水中的酚排放量实施控制，从而带动了我国焦化废水处理技术的研究。北京环保所率先开发出微氧曝气的生化脱酚方法，曝气时间 4h，预处理只是简单的重力除油，该处理方法在国内焦化厂中得到广泛应用。由于曝气时间短，脱酚效率不高。随后，虽将曝气时间逐渐延长至 5~6h，使脱酚效果得到了明显改善，生化装置出口污水中的酚含量已接近 1mg/L 左右，但这期间并未对 COD_{Cr} 、氰等污染物提出控制要求，故处理后的外排水对地面水的污染仍很严重。为降低废水中的酚含量，一般采用处理前加水稀释的办法，从而出现了生化处理装置过大和处理费用较高的问题。为此，废水在生化处理前，先进行蒸汽脱酚预处理，但由于此法不能脱除水中的不挥发酚，不仅脱酚效率不高，而且残留在水中的酚仍给生化处理带来不小的困难。天津市政工程设计院开发的溶剂脱酚技术可以使废水含酚量从 800~1000mg/L 降至 150~300mg/L，并成功地应用在上海杨浦煤气厂的废水处理中。使用的脱酚溶剂有二甲残油、粗苯和重苯溶剂等。溶剂萃取脱酚后的废水，再经生化处理后，水中的酚含量基本上得到了控制。

至 1970 年代，我国开始对焦化废水中的氰实施控制。为此，相继开发成功了投加生长素和强化生化操作的新技术，较好地解决了脱氰问题。进入 1980 年代后，我国先后颁布了地面水环境质量和水排放综合标准等法规，标准中除对酚和氰污染物外，对 COD_{Cr} 、 S^{2-} 、和 SS 等水污染物也作了相应的规定。为此，

在设计焦化厂废水处理流程时,必须加强两极除油和废水均匀化等处理技术并将曝气时间延长至 16~24h,同时,还需增设混凝处理和污泥脱水等后处理工序。该设计方案首先在鞍钢化工总厂生化脱酚水处理工程中使用,随后又在武钢等焦化厂应用,处理后废水中的酚、氰浓度均可达标,但是由于焦化废水中不可生化的 COD_{Cr} 值在 240 mg/L 左右,普通生化装置即使再延长曝气时间也难以使 COD_{Cr} 进一步降解。单经混凝等后处理工序处理,可使 COD_{Cr} 值达到 <200 mg/l 的水平,但这会加大工艺操作的难度。

由日本引进的宝钢焦化污水处理装置具有较完善的设施,主要由污水两级除油、均匀化调节等预处理、推流式延时曝气生化处理、混凝处理和活性炭吸附处理等工序组成,并设有生化及混凝污泥的脱水装置和将污泥回配至炼焦煤中的污泥添加装置。由于该工艺仍属普通的生化处理,对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 处理基本无效,出水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 难以达到国家或地方标准中的要求,且处理费用高。故该装置已停止运行。

随着人们对环境认识的深入和环保要求的日益严格,为减少 $\text{NH}_3\text{-N}$ 对环境的污染,1989 年国家环保局颁布《污水综合排放标准 GB-8978-88》,规定了 $\text{NH}_3\text{-N}$ 最高允许排放标准(新建厂 15 mg/L,改扩建厂 25 mg/L,现有厂 40mg/L)。针对焦化污水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 污染问题,国内外进行了大量的研究,相继完成了焦化污水生物脱氮、难降解物质污水的催化湿式氧化、焦化污水的序批式(*Sequencing Batch Reactor*, 简称 SBR 法)处理及新物化法等技术的开发和应用工作。

早在 1970 年代,加拿大已经开始了焦化废水生物脱氮技术的实验室试验,1980 年代英国 BSC 公司首先投入生产应用。我国在这方面的研究工作始于同济大学。鞍山焦耐院与哈尔滨建筑工业大学、山东薛城焦化厂、宝钢等单位合作分别于 1989 年和 1991 年完成了改进型 A-O 生物脱氮工艺的小试和工业试验,取得了很好的效果。1990 年代末期,鞍山焦耐院为焦化厂设计的 A-O 生物脱氮装置先后顺利投产。进入 21 世纪,生物脱氮技术已逐步在焦化企业推广。

湿式催化氧化法是污水在高温、高压下,通入空气,在催化剂的作用下,对污染物进行较彻底的氧化分解,使之转化为无害物质,而将污水深度净化的方法。湿式催化氧化法是 1970 年代发展起来的新工艺,它是在普通湿式氧化法,即默尔曼法(*Zimmerman Process*)的基础上发展而成的。日本大坂煤气公司于 1980

年代完成了半工业试验,鞍山焦耐院与大连化物所于 1992 年完成了包括焦化污水在内的高浓度有机物及氨氮污水的湿式催化氧化法的小型连续性试验。试验采用了自行研制的新型、高效、双组分催化剂,在焦化废水的处理上取得了较理想的效果。处理过程中污水中的氨、氰、硫氰化合物等含氮化合物氧化分解成 N_2 、 CO_2 和 SO_4^{2-} 等,而酚类、烃类以及其它 BOD_5 和 COD_{Cr} 组分,经氧化后生成 CO_2 和 H_2O 等。经湿式催化氧化处理后,水中溶解性及悬浮状污染物得到较彻底的氧化,达到了深度净化的要求,不仅可以去除酚和氰,对水中的 NH_3-N 也有较理想的分解效果,处理后的污水还可以起到脱色、除臭、杀菌的目的,各项指标均可达到排放标准,表 1-2 列出了经湿式催化氧化处理前后剩余氨水的水质情况^[7]。

表 1-2 湿式催化氧化处理前后剩余氨水的水质

项目	COD_{Cr} (mg/L)	NH_4^+-N (mg/L)	pH
剩余氨水	6305	3775	9.8
处理后水质	32	5	7

由于湿式催化氧化反应是在较高温度和压力下进行的,要求设备既耐高温又耐腐蚀,催化剂耗量、基建投资和操作费用均相对较高,每 m^3 废水的处理费用高达 30 多元^[7],高昂的处理成本,影响了此方法在焦化行业的推广^[7]。

焦化污水的序批式处理(SBR 法)技术是指将污水的均匀化、初沉、生物降解、沉淀等操作集中在一台 SBR 反应器中进行,而污水可分期、分批地进入反应。此技术早在 20 世纪初已应用于污水处理,后因当时的自动化水平低,无法解决程序控制问题,而人工操作又较复杂,致使推广应用受到了一定限制。1970 年代后期,随着先进的程序控制技术已能解决 SBR 的自动控制问题,再加上投资少,占地面积小,反应时间可缩短 25~30%,从 1980 年代以来,此法又逐渐在污水处理中兴起。近年来,鞍山焦耐院在 SBR 技术的应用中取得了很好的效果,表 1-3 中列出了反应时间为 10h 和总周期为 12h 的试验结果^[7]。

表 1-3 用 SBR 技术处理焦化污水的试验结果。

工序	酚 (mg/L)	氰化物 (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)
生化进水	231~379	1.90~3.76	1430~2018
生化出水	<0.5	0.14	241
混凝后出水	——	——	148~176

从上表可以看出,该技术可以有效的处理焦化污水,不仅使工艺过程和设备大为简化,而且可灵活的改变工艺,如可将普通生化装置改为 A-O 工艺,操作制度也可灵活改变。故此工艺尤其适用于中小水量污水。

新物化法是由宜兴当代环保工程有限公司开发,利用其研制的“污水灵”化学药剂与污水发生化学反应,以达到处理污水的目的,曾在马钢焦化厂进行中试。但专用试剂及配方尚属保密,生产容易受制于人,而且此工艺产渣量大,废渣如何处理也是一个难题,影响其在焦化行业的推广。

经综合比较各项技术经济指标得出,生物法是焦化废水处理最经济、操作管理最简单、且效果较好的处理方法。

我国焦化污水处理技术经过 30 年的开发,已由只能脱除挥发酚的处理技术,发展到可处理挥发酚、氰、油、COD_{Cr} 及 NH₃-N 的综合技术,有效地减轻了焦化污水对水体的污染。

国外虽然对焦化废水的处理研究较早,但应用较少。日本外排水指标对 NH₃-N 没有限制, COD 指标控制也不严格,其焦化废水处理工艺均采用延时曝气法。德国具有国际一流的煤化工技术,但在焦化废水治理技术方面进展不大,其焦化污水均排入城市污水处理厂集中处理。

1.3 废水的生物脱氮处理

1.3.1 生物脱氮原理

对于氮污染的工程控制,目前主要采用生物脱氮技术,其理论基础是微生物的硝化和反硝化作用。硝化作用是指将 NH₄⁺-N 氧化为 NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 的生物

反应，主要由自养型硝化细菌进行；反硝化作用是指以 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 及其它氮氧化物被用作电子受体而还原为 N_2 的生物反应，可由多种反硝化细菌进行。

1.3.1.1 硝化作用

(1) 硝化细菌的种类和鉴别特性

在《Bergey 鉴定细菌学手册》第九版中，硝化细菌（*nitrifying bacteria*）作为一个亚群而被归入好氧化能自养细菌群，即第十二群的第三亚群。根据所利用的无机氮化物，硝化细菌亚群又被划分两个部分，即：氨氧化细菌（*ammonia-oxidizing bacteria*）和亚硝酸氧化细菌（*nitrite-oxidizing bacteria*），它们分别又由五个和四个属组成。

各属氨氧化细菌的主要鉴别特性是细胞形态、大小、鞭毛的着生部位以及细胞内膜的排列方式，详见表 1-4。

表 1-4 各属氨氧化细菌的鉴别特性

特性	<i>Nitrosococcus</i>	<i>Nitrosolobus</i>	<i>Nitrosomonas</i>	<i>Nitrosospira</i>	<i>nitrosovibrio</i>
细胞形态	球状至椭球状	多形态叶片状	直杆状	紧密螺旋状	细长弯曲杆状
细胞大小	1.5~1.8×	1.0~1.5×	0.7~1.5×	3~0.8×	3~0.4×
(μm)	1.7~2.5	1.0~2.5	1.0~2.4	1.0~8.0	1.0~3.0
鞭毛	丛生	周生	极生至偏极生	周生	极生至偏极生
细胞质内膜	呈泡囊分布	使细胞	呈扁平泡囊	细胞膜内陷	细胞膜内陷
的排列方式	于四周或	分隔	分布于四周		
	积于中央				

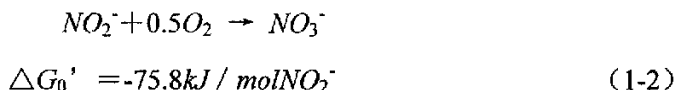
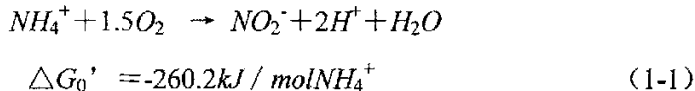
各属亚硝酸氧化细菌的主要鉴别特性类同于氨氧化细菌，仅增加了利用有机物的性能，详见表 1-5。

表 1-5 各亚硝酸氧化细菌的鉴别特性

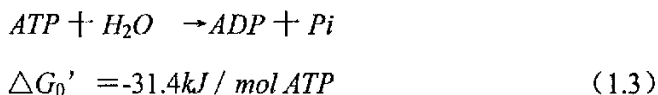
特性	<i>Nitrobacter</i>	<i>Nitrococcus</i>	<i>Nitrospina</i>	<i>Nitrospira</i>
细胞形态	梨状或多形态杆状	球 状	细长杆状	疏松螺旋状
细胞大小(μm)	0.5~0.8×1.0~2.0	1.5	3~0.4×1.7~6.6	0.3~0.4×0.8~1.0
鞭毛	极生至侧生	极生	未观察到	未观察到
细胞质内膜的排列方式	呈扁平泡囊	呈微管随即分布	无	细胞膜内陷
利用有机质的能力	可异养生长	无	无	可混合营养生长

(2) 硝化细菌的能量利用特性

硝化作用分两步进行：氨氧化细菌将氨氧化成亚硝酸，亚硝酸氧化细菌将亚硝酸氧化成硝酸。至今还没有发现能够把氨直接氧化成硝酸的微生物。氨和亚硝酸（盐）依次是氨氧化细菌和亚硝酸氧化细菌进行自养生长的唯一能源，其生化反应为：



ATP 的水解反应为：

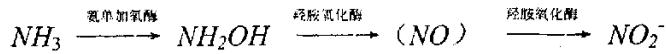


比较反应式 1-1、1-2、和 1-3 可知，氨和亚硝酸（盐）生物氧化所释放的自由能即使全部转化为 ATP，亦分别只能产生 8.3molATP/molNH₄⁺和 2.4molATP/mol NO₂⁻，从热力学上看，这两种硝化基质均为低级能源。

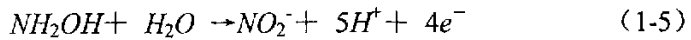
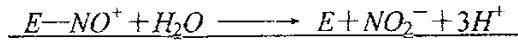
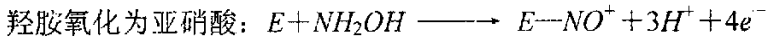
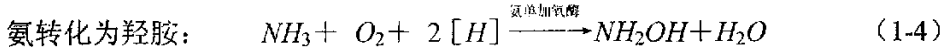
(3) 硝化过程的生化反应

从生物化学的角度看，硝化过程并非仅仅是氨氧化细菌将氨氧化成亚硝酸、亚硝酸氧化细菌将亚硝酸进一步氧化成硝酸。它涉及多种酶和多种中间产物，并伴随着复杂的电子（能量）传递。

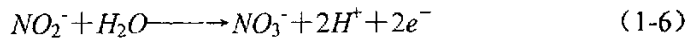
根据现有的知识, 氨氧化细菌对氨的转化过程为:



在整个氨的转化过程中, 氨的羟化相对比较困难, 但它一旦被转化为羟胺就很容易被进一步氧化, 参与羟胺氧化为亚硝酸反应的酶是羟胺氧化酶, 其过程的各项反应式为:



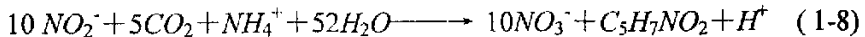
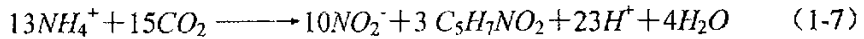
在亚硝酸氧化为硝酸的过程中, 诸多实验表明未检出任何中间产物, 因此一般认为它是一步完成的, 结合进硝酸的氧来自水, 即:



催化此反应的酶称为亚硝酸氧化酶。

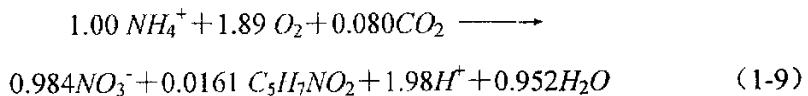
(4) 硝化作用的化学计量关系

氨氧化细菌 (*Nitrosomonas* 作为代表属) 和亚硝酸氧化细菌 (*Nitrobacter* 作为代表属) 的细胞采用经验式 $C_5H_7NO_2$ 表示, 则生物合成反应为:



细胞生长是产能反应 (1-1 和 1-2) 和合成反应 (1-7 和 1-8) 的耦合, 其效率可用 $gVSS/gNH_4^+-N$ 或 NO_2^- 表示。根据理论计算, *Nitrosomonas* 和 *Nitrobacter* 的细胞产率分别为 $0.29gVSS/gNH_4^+-N$ 和 $0.084gVSS/gNO_2^--N$, 若把硝化当作一步反应, 细胞产率为 $0.06 \sim 0.20gVSS/gNH_4^+-N$ 。

如果 *Nitrosomonas* 和 *Nitrobacter* 的细胞产率分别为 $0.08gVSS/gNH_4^+-N$ 和 $0.05gVSS/gNO_2^--N$ 则整个硝化反应为:



由计量式 1-9 可知, 硝化作用的耗氧量、耗碱量和细胞产率分别为: $4.32gO_2/gNH_4^+-N$ 、 $7.07gCaCO_3/gNH_4^+-N$ 和 $0.13gVSS/gNH_4^+-N$ 。

1.3.1.2 反硝化作用

(1) 反硝化细菌的种类

不象硝化细菌，反硝化细菌在种类学上没有专门的类群，它们分散于十个不同的细菌科中。就生物多样性而言，没有一种无机物的转化可与反硝化作用相提并论。

为了反映反硝化细菌的多样性，同时也便于识别特定环境中的各属反硝化细菌，Tiedje 对文献报道的反硝化细菌进行了整理，并建立了多个生理群，具体见表 1-6。

表 1-6 按生理特性归群的各属脱氮细菌

1. 有机营养型	<i>Azospirillum</i>	1.8 固氮细菌	3. 无机营养型
1.1 一般好氧细菌	(<i>Chromobacterium</i>)	<i>Rhizobium</i>	3.1 利用氢的细菌
<i>Pseudomonas</i>	<i>Bacillus</i>	<i>Bradyrhizobium</i>	<i>Alcaligenes</i>
<i>Alcaligenes</i>	<i>Wolinella</i>	<i>Azospirillum</i>	<i>Paracoccus</i>
<i>Flavobacter</i>	1.4 嗜盐细菌	<i>Pseudomonas</i>	<i>Bradyrhizobium</i>
(<i>Achromobacter</i>)	<i>Halobacterium</i>	<i>Rhodopseudomonas</i>	<i>Pseudomonas</i>
<i>Paracoccus</i>	<i>Paracoccus</i>	<i>Agrobacterium</i>	3.2 利用硫的细菌
[<i>Acinetobacter</i>]	1.5 嗜热细菌	1.9 动物寄生细菌	<i>Thiobacillus</i>
[<i>Gluconobacter</i>]	<i>Bacillus</i>	<i>Neisseria</i>	<i>Thiomicrospira</i>
[<i>Xanthomonas</i>]	[<i>Thermothrix</i>]	<i>Kingella</i>	<i>Thiosphaera</i>
1.2 寡有机营养细菌	1.6 芽孢细菌	(<i>Moraxella</i>)	[<i>Thermopithrix</i>]
<i>Hyphomicrobium</i>	<i>Bacillus</i>	<i>Wolinella</i>	3.3 利用氮的细菌
<i>Aquaspirillum</i>	1.7 趋磁细菌	2. 光能营养型	<i>Nitrosomonas</i>
1.3 发酵性细菌	<i>Aquaspirillum</i>	<i>Rhodopseudomonas</i>	—

注：1. 圆括号内的属或不确定，或不再为分类单位，或其中的反硝化细菌种已归入其它属；

2. 方括号内的属反硝化过程不完全。

(2) 反硝化细菌的能量利用特性

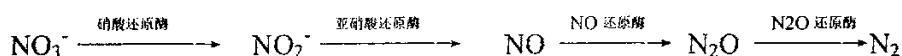
反硝化细菌的能源谱较宽，有机物、无机物和光均可作为其能量来源。其中，有机物是许多反硝化菌属以及自然界一些优势反硝化菌群的主要能源。自然界最

普遍的反硝化细菌是 *Pseudomonas*，其次为 *Alcaligenes*，相对于这两个属而言，其它反硝化菌属的出现频率较低，只有在某些特殊的环境中才居优势。

反硝化细菌多为兼性厌氧菌，能够利用氧或硝酸（盐）作为最终电子受体。在氧受限制时，硝酸（盐）取代氧进行代谢活动。虽然硝酸（盐）与氧一样，都从呼吸链接收电子，但以硝酸（盐）作电子受体时，基质释放的能量会下降。

（3）反硝化过程的生化反应

根据已有的研究结果，细菌的反硝化过程可表示为：



（4）反硝化中间产物的产生与转化

Betlach 等人（1981）认为，反硝化过程可看成一个序列反应，并用 *Michaelis-Menten* 模型（1-10）作理论解释。

$$V_i = P \frac{V_{\max i} S_i}{K_{m i} + S_i} \quad (1-10)$$

式中 I ——脱氮过程中的某步反应（ $i=1\sim 4$ ）；

V ——反应速率；

P ——抑制系数（取值范围 0~100%）；

$V_{\max}$ ——最大反应速率；

K_m ——饱和常数；

S ——基质浓度。

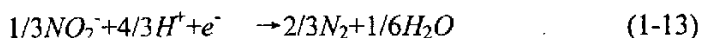
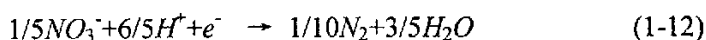
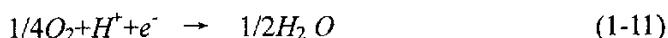
在正常情况下，四种氮氧化物同时以其稳态浓度接受电子。亚硝酸还原酶、NO 还原酶和 N_2O 还原酶的 K_m 值较小，各基质的稳态浓度也相应较低。但同时也不容忽视的是，四种氮氧化物的还原顺序还与环境条件、反硝化细菌的种类特性等有关。

Betlach 等人认为，在正常情况下，由于各脱氮酶的亲和力（ K_m ）不同，反应达到稳定时，会残留不同浓度的基质（包括中间产物）。作为序列反应，反硝化过程中各中间产物的转化状况还取决于各自的反应潜能（ $V_{\max}$ ）。只有在 $V_{\max 1} \leq V_{\max 2} \leq V_{\max 3} \leq V_{\max 4}$ 的条件下，中间产物才不会超过其稳定浓度。此外，中间产物的积累还与环境条件有关。例如，当电子供体相对不足或培养时间

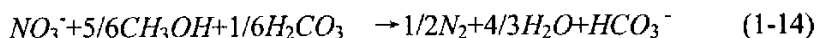
过短时,氮氧化物就不能完全还原而以中间产物的形式积累于环境中。又如,培养中触发个别中间产物(NO_2^-)超过抑制浓度,使反硝化过程不能平衡地进行,也会造成中间产物的积累。

(5)反硝化作用的化学计量关系

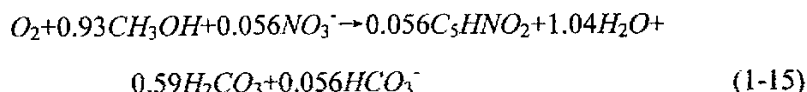
反硝化作用实质上是以硝酸盐为电子受体的氧化还原反应。在反硝化系统中,除了硝酸(盐),还常存在氧和亚硝酸(盐)。以氧、硝酸(盐)和亚硝酸(盐)作电子受体的半反应分别为:



比较反应式 1-11 和 1-12 可知,作为电子受体, $\text{lgNO}_3^- - \text{N}$ 相当于 2.86gO_2 。在生物脱氮中常用甲醇作电子供体,结合式 1-12 可得:



根据反应式 1-14,理论上还原 $\text{lgNO}_3^- - \text{N}$ 所需的甲醇数量为 1.9g,但以有机物为基质时,反硝化细菌不仅将它用作电子供体进行产能(反硝化)反应,而且还将它用作碳源合成细胞物质。因此,还原 $\text{lgNO}_3^- - \text{N}$ 所需的甲醇数量要比理论值多。Mccarty 等人实验测得的计量关系为:



根据反应式 1-15 如果考虑细胞合成,还原 $\text{lgNO}_3^- - \text{N}$ 需要 2.47g 甲醇(实测值为 $2.5 \sim 3.0\text{g}$ 甲醇/ $\text{g NO}_3^- \text{N}$)。

1.3.2 生物脱氮技术

生物脱氮技术是目前应用最广的氮素污染控制方法,通常由硝化工艺和反硝化工艺组成。

1.3.2.1 硝化工艺

硝化工艺是通过工程措施,利用微生物,特别是自养型硝化细菌的作用,将废水的氨氧化为硝酸(盐)的氮素污染控制方法。根据硝化细菌在反应器的存在

状态,硝化工艺可分为悬浮生长系统(活性污泥法)和附着膜系统(生物膜法)两类。每类又可以根据除碳与硝化的关系,划分为单级处理系统和多级处理系统。在单级处理系统中,除碳和硝化放置于同一个反应器中进行;而在多级处理系统中,除碳和硝化放置于不同的反应器中进行。此外,还可根据反应器的构型进一步细分,如固定床反应器、生物滤池反应器、流化床反应器等。

1.3.2.2 反硝化工艺

反硝化工艺是通过工程措施,利用反硝化细菌的作用,将废水中的硝酸(盐)、亚硝酸(盐)以及其它氮氧化物还原为 N_2 的氮素污染控制方法。反硝化工艺的分类与硝化工艺类似,也可区分为悬浮生长系统(活性污泥法)和附着膜系统(生物膜法);单级处理和多级处理系统;然后根据反应器的构型细分。

1.3.2.3 小结

经过硝化工艺的处理,氨被转化为硝酸(盐),氨的不良影响得到控制;但不能实现对氮素的真正去除,与氨态氮等量的硝态氮依然溶解于水中。要彻底根除氮素对环境的污染,还需借助反硝化工艺。因此在环境工程上,硝化工艺常与反硝化工艺联合应用。

从微生物学的角度看,硝化和反硝化作用是两个相对独立的生物反应。首先,硝化细菌为好氧性细菌,只有在有氧情况下才能进行基质(氨和亚硝酸盐)的氧化,这一反应在持续进行有赖于外源氧的有效供给;反硝化细菌则多为兼性厌氧菌,只有在氧受到限制时才能进行脱氮作用,要使反硝化过程顺利进行,需防止氧的干扰。其次,硝化作用的主力是自养型硝化细菌,它们利用有机物的能力很弱;而反硝化细菌则主要是异养型细菌,有机物是它们不可缺少的能源和碳源。

鉴于上述两类微生物的巨大差异,在生物脱氮工艺中,一般将硝化和反硝化反应放置于两个反应器中进行,或放置于一个反应器中采用好氧和厌氧交替的方式操作。

1.4 亚硝酸型硝化脱氮技术研究概况

1.4.1 作用机理

所谓亚硝酸型生物脱氮就是将硝化过程控制在 HNO_2 阶段而终止, 随后进行反硝化。长期以来, 一直认为要实现废水生物脱氮就必须使 $\text{NH}_3\text{-N}$ 经历反硝化反应以 NO_3^- 为电子受体的硝化和反硝化过程才能完全被去除。但实际上从氮的微生物转化过程来看, 氨被氧化成硝酸是由两类独立的细菌催化完成的两个不同反应, 应该可以分开, 也就是说生物脱氮可经历反硝化反应以 NO_2^- 为电子受体的过程, 该过程称短程 (或简捷) 硝化反硝化, 脱氮途径见图 1-1。

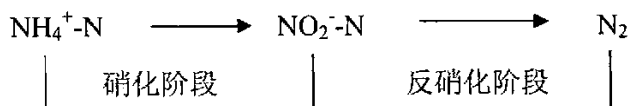


图 1-1 短程硝化反硝化生物脱氮途径

早在 1975 年, Voets 等^[8]进行了经 NO_2^- 途径处理高浓度氨氮废水的研究, 发现了硝化过程中 NO_2^- 积累的现象, 并首次提出了短程硝化反硝化生物脱氮的概念。1986 年 Sutherson^[9]等经小试研究证实了经 NO_2^- 途径进行生物脱氮的可行性, 同时, Turk 和 Mainic^[10]对推流式前置反硝化活性污泥脱氮系统也进行了经 NO_2^- 途径生物脱氮的研究并取得了成功。耿艳楼、钱易等^[11] (1992 年) 研究了焦化废水的短程硝化反硝化, 并获得了较高的氮去除率。周少奇等^[23, 24] (1998 年) 从生化反应电子流平衡原理出发, 从计量学角度研究了以 NO_2^- 作为电子受体的反硝化过程, 并在研究高氨氮垃圾填埋场渗滤水的同时硝化反硝化过程中发现, 确实有部分 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除是通过了短程硝化反硝化途径。

存在问题: (1) 如果硝化不完全, 形成的亚硝化产物 HNO_2 是“三致”物质, 对受纳水体和人是 不安全的; (2) HNO_2 具有一定耗氧性, 影响出水 COD_{Cr} 和受纳水体 DO ; (3) 硝化菌氧化 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的速度通常为亚硝酸菌氧化 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 速度的 4~5 倍, 在稳态下氨会被氧化成硝酸, 很难有 HNO_2 积累; (4) 亚硝酸菌和硝酸菌是两类独立细菌, 但在开放体系中这两类菌难以单独存在; (5) 氨氧化为亚硝酸的速率较亚硝酸氧化为硝酸速率慢, 在 $\text{NH}_4^+\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3^-\text{-N}$ 中, 亚硝酸的形

成是限速步骤，所以通常硝化产物为硝酸，亚硝酸浓度很低。

1.4.2 技术特点

亚硝酸菌世代周期比硝化菌世代周期短，泥龄也短，控制在亚硝酸型阶段易提高微生物浓度和硝化反应速度，缩短硝化反应时间，从而可以减少反应器容积，节省基建投资。另一方面，从亚硝化菌的生物氧化反应可以看到，控制在亚硝酸型阶段可节省氧化 $\text{NO}_2\text{-N}$ 为 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的氧量^[14]。此外，从反硝化的角度来看，从 $\text{NO}_3\text{-N}$ 还原到 N_2 比从 $\text{NO}_2\text{-N}$ 还原到 N_2 需要的氢供体多。因此，亚硝酸型生物脱氮的技术具有以下特点：

(1) 在 $\text{NH}_4^+\text{-N} \rightarrow \text{NO}_2^-\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3^-\text{-N}$ 一连串硝化反应中，限制因子是亚硝化单胞菌属增长速度，而且为了维持亚硝酸型的硝化方式所需要的 pH 值范围大致是 7.8~8.8。在这一范围内，亚硝化单胞菌属的增长速度较维持硝化方式所必须的 pH 值 6.8~7.8 范围内的增长速度大。为完成硝化作用所需要的极限污泥负荷范围也大；

(2) 对流入硝化反应器的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进行生物氧化时，把 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化到 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 为止，较氧化成 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为止更能节省能源；

(3) 亚硝酸型脱氮方式中，在脱氮反应初期便存在着来自 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 阻碍作用的一段停滞期，但尽管包括这个停滞期在内， $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的还原速度仍然较 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的还原速度大；

(4) 亚硝酸型脱氮方式中，作为脱氮菌所必须的氢供体，即有机碳源的需要量较硝酸型脱氮减少 50% 左右。

1.4.3 控制途径

实现亚硝酸型硝化的关键在于将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化控制在 NO_2^- 阶段，阻止 NO_2^- 进一步氧化。因此，如何持久地维持较高浓度 NO_2^- 的积累及影响 NO_2^- 积累的因素也便成为研究的重点和热点所在。

亚硝酸型硝化反应的控制一定程度上取决于对两种硝化细菌的控制。亚硝酸细菌和硝酸细菌在生理机制及动力学特征上存在固有的差异，导致某些影响因素对其存在不同程度的抑制作用，从而影响硝化形式。由此可以看到，实现亚硝酸

型生物脱氮的途径就是控制那些能对硝酸菌和亚硝酸菌两种不同的硝化细菌产生不同影响作用的微生物生命活动影响因素，主要因素有温度、pH、溶解氧（DO）、游离氨（FA）和污泥泥龄等，国内外一些学者在这方面做过很好的研究[15-21]。

（1）温度

生物硝化反应在 4~45℃ 内均可进行，适宜温度为 20~30℃，一般低于 15℃ 硝化速率降低。12~14℃ 下活性污泥中硝酸菌活性受到严重的抑制，出现 HNO_2 积累。15~30℃ 范围内，硝化过程形成的亚硝酸可完全被氧化成硝酸。温度超过 30℃ 后又出现 HNO_2 积累。因此，控制硝化阶段温度在低温或较高温度时，硝化产物主要是 HNO_2 。

（2）溶解氧浓度

亚硝酸菌和硝化菌均是绝对好氧菌，在生物膜和活性污泥反应器中，当膜的厚度和污泥颗粒的尺度较大时，形成对氧扩散梯度。一般认为至少应使溶解氧浓度在 0.5mg/L 以上时才能很好地进行硝化作用，否则硝化作用会受到抑制。降低硝化阶段溶解氧浓度对氨氧化影响不大，但对亚硝酸进一步氧化成硝酸有明显的阻碍，并产生 HNO_2 积累。

（3）pH 值

pH 是亚硝酸硝化的一个决定因素，最近研究表明，pH 值为 7.4~8.3 时，亚硝酸盐积累速率达到很高； NO_2^- -N 生成速度在 pH 值 8.0 附近达到最大；而 NO_3^- -N 生成速度在 pH 值 7.0 附近达到最大。所以混合体系中亚硝酸菌和硝酸菌的最适宜 pH 值分别为 8.0 和 7.0 附近。利用亚硝酸菌和硝酸菌的最适宜 pH 值的不同，控制混合液中 pH 值就能控制硝化类型及硝化产物。有试验表明，pH 值 >7.4 时 NO_2^- -N 所占比率高于 90%，亚硝酸型硝化要求控制 pH 值必须在 7.4~8.3 之间^[22]。

（4）分子态游离氨（FA）

分子态游离氨（FA）对硝化作用有明显的抑制作用，硝化杆菌属亚硝化单胞菌属更易受到 FA 的抑制，0.6mg/L 的 FA 几乎就可以全部抑制硝酸菌的活性，而当 FA 达到 10mg/L 以上才会对亚硝酸菌活性产生影响，当达到 40mg/L 才会严重抑制亚硝酸的形成。所以，当废水中 NH_3 -N 浓度较高且 pH 值偏于碱性时，废水

中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 主要以 FA 形式存在, 使 FA 浓度升高, 抑制硝酸菌生长, 易形成亚硝酸型硝化。

(5) 控制泥龄

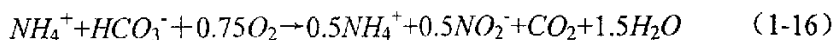
由于亚硝酸菌的世代周期比硝酸菌世代周期短, 在悬浮处理系统中, 若泥龄介于亚硝酸菌和硝酸菌的最小倍增时间之间时, 系统中硝酸菌会逐渐被冲洗掉, 使亚硝酸菌成为系统优势硝化菌, 从而维持稳定的 $\text{NO}_2\text{-N}$ 积累。

存在问题: 虽然有很多因素会导致硝化过程中 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的积累, 但目前对此现象的理论解释还不充分, 试验结果也不尽相同(如 FA 、 DO 的抑制浓度水平等)。同时各种控制因素之间都是相互关联的, 因此, 根据各种废水的水质特点寻找其主要控制因素, 或者如何综合考虑各种控制因素, 进而控制硝化过程, 持久稳定地维持 $\text{NO}_2\text{-N}$ 积累的途径还有待进一步的研究与探索。

1.4.4 典型工艺

(1) SHARON 工艺

SHARON 工艺 (*Single reactor for High activity Ammonia Removal Over Nitrite*) 是由荷兰 Delft 理工大学开发的脱氮新工艺^[23]。基本原理是在同一个反应器内, 先在有氧条件下, 利用亚硝化细菌将氨氧化生成 NO_2^- ; 然后在缺氧条件下, 以有机物为电子供体, 将亚硝酸盐反硝化, 生成氮气。其生化反应式为:



该工艺的核心是应用了硝酸菌和亚硝酸菌的不同生长速率, 即在高温 ($30\sim 35^\circ\text{C}$) 下, 亚硝酸菌的生长速率明显高于硝酸菌的生长速率, 亚硝酸菌的最小停留时间, 使其介于硝酸菌和亚硝酸菌最小停留时间之间, 从而使亚硝酸菌具有较高的浓度而硝酸菌被自然淘汰, 从而维持稳定的亚硝酸积累。

与传统的生物脱氮工艺相比, SHARON 工艺至少具有下述优点: ①可节省反硝化过程所需要的碳源, 即 NO_2^- 反硝化比 NO_3^- 反硝化可节省 40% 的碳源; ②因为只需要将氨氮氧化到亚硝酸盐, 可减少 25% 左右的供气量, 降低能耗。

目前第一个生产规模的 SHARON 工艺已经于 1998 年初在荷兰鹿特丹的 Dokhaven 废水处理厂建成投入运行^[23], 该 SHARON 反应器进水氨氮浓度为 1000mg/L , 进水氨氮的总量为 1200kg/d , 氨氮的去除率为 85%。据 Logemann 等

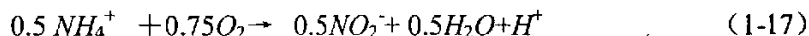
人^[35]报道, 在荷兰还有两家应用 SHARON 工艺的污水处理厂正在建设之中。

存在问题: 对于焦化污水来说, 水温受季节影响较大, 夏季水度高, 冬季水温低, 要使大量污水保持在 30~35℃ 较难实现。

(2) OLAND 工艺

OLAND 工艺 (*Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification*, 氧限制自养硝化反硝化) 是由比利时 *Gent* 微生物生态试验室开发。该工艺的关键是控制溶解氧, 使硝化过程仅进行到 NH_4^+ 氧化为 NO_2^- 阶段, 该反应机理为由硝化菌催化的 NO_2^- 歧化反应。

该工艺硝化阶段的反应式为:



硝化菌群主要由氨氧化菌和亚硝酸氧化菌这两类不同的好氧自养菌组成, 氨氧化菌主要包括 *Nitrosomonas* 和 *Nitrosospire* 这两类菌, 亚硝酸氧化菌主要包括 *Nitrobacter* 和 *Nitrospira* 这两类菌。张丹等^[17]研究表明, OLAND 生物脱氮系统中氨氧化菌和亚硝酸氧化菌表现出了完全不同的种群变化规律, 其中氨氧化菌群多样性受溶解氧的影响非常大, 而亚硝酸氧化菌的种群多样性比较单一, 而且不受溶解氧的影响。同时结合 *FISH* (*Fluorescence In Situ Hybridization*) 分析结果表明, 在 OLAND 限氧稳定运行后期, 氨氧化菌主要属于亚硝化单胞菌属 (*Nitrosomonas Genus*), 占 OLAND 限氧亚硝化阶段反应器中总细菌数的 72.5% 左右。

存在问题: 该工艺在悬浮系统低氧下活性污泥易解体 and 发生丝状膨胀。因此低氧对活性污泥的沉降性、污泥膨胀以及对除氮以外的其它污染物质去除效果的影响等仍值得进一步的研究。

1.5 生物脱氮在焦化废水处理中的应用

最新改造的焦化厂目前普遍采用以硝化、反硝化为主体的生物脱氮工艺处理焦化废水。因生产工艺不同进入生化装置焦化废水中的 COD_{Cr} 一般在 1500~4000mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 为 200~700 mg/L, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 比值为 0.3~0.4^[26], 焦化废水中不可生化的有机物约占 COD_{Cr} 总量的 13~17%, 其中大多为多环芳烃, 普通生化或延时曝气生物处理对多环芳烃基本无降解作用, 所以处理后污水中的

COD_{Cr} 一直保持在 $250 \sim 400 \text{ mg/L}^{[26]}$ ；而通过好氧与缺氧结合，污水中部分难以生物降解的有机物降至 $8 \sim 10\%$ 。实践表明，采用生物脱氮工艺处理焦化废水，是焦化废水达标排放最经济有效的方法。

按硝化反硝化顺序和回流形式生物脱氮技术处理焦化废水可分为下列几种流程。

1.5.1 缺氧-好氧 (A/O) 的内外循环流程

该流程的特点是缺氧段在前，好氧段在后。其优点是原污水中的 COD_{Cr} 可为反硝化提供大量有机碳源，而不必再向缺氧段投加碳源。这种流程尤其适用于现有两段生化装置企业的改造。按回流形式的不同又可分为污水和污泥混合回流的外循环工艺（图 1-2）及污泥和污水单独回流的内循环工艺（图 1-3）

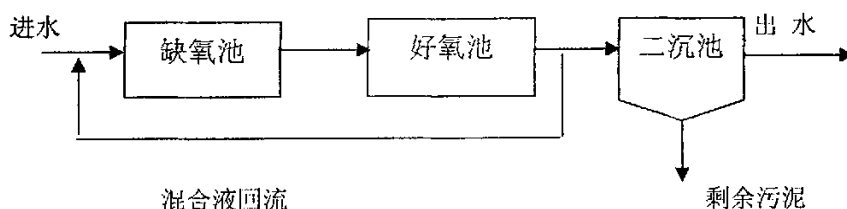


图 1-2 缺氧-好氧外循环工艺流程

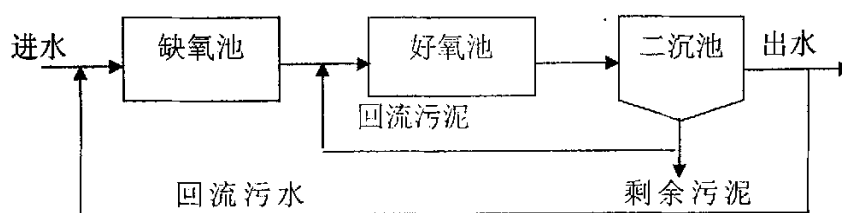


图 1-3 缺氧-好氧内循环工艺流程

1.5.2 好氧-缺氧 (O-A) 生物脱氮流程

该工艺的特点是缺氧段在前，缺氧段在后，二次沉淀池相对较小，但经好氧段硝化后的污水中碳源已近枯竭，反硝化所需的碳源必须另加补充，该流程与美国环保部门推荐的炼焦废水处理工艺相似，运行效果比较稳定，但该工艺好氧段

的负荷较大，运行费用较高（图 1-4）。

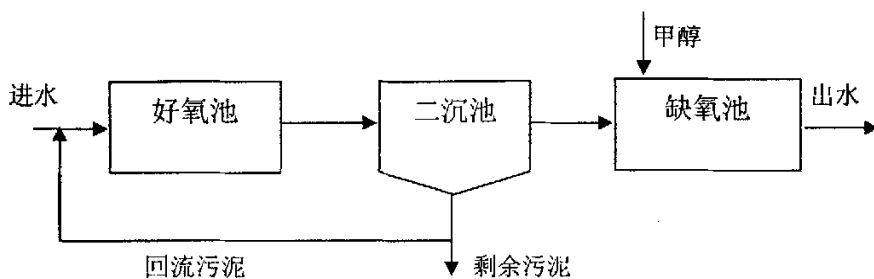


图 1-4 好氧-缺氧加甲醇的工艺流程

1.5.3 美国 CHESTER 公司生物脱氮工艺

该工艺可弥补上述各工艺的不足，是一种比较完善的生物脱氮工艺，但投资高、运行费用高、操作复杂，国内目前难以接受（图 1-5）。

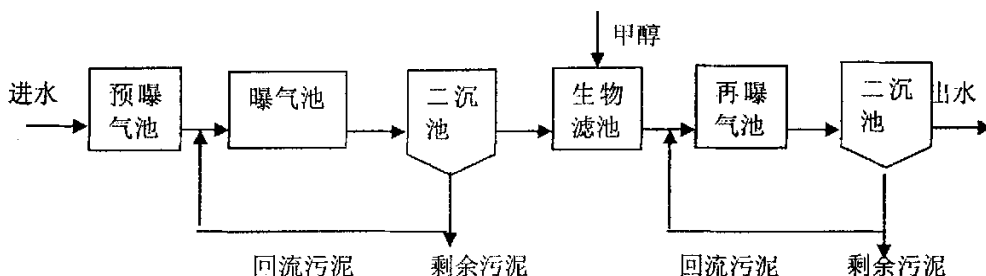


图 1-5 美国 CHESTER 公司推荐流程

1.5.4 工艺对比

从上述各工艺对比可知，以缺氧-好氧为主的生物脱氮法具有投资省、运行费用低、操作简单的特点，在满足出水水质要求的前提下，应是工艺选择的首选方案。

1.6 焦化废水生物脱氮工艺特点

缺氧-好氧工艺对焦化废水处理是行之有效的，在焦化污水处理系统改造中普遍使用，它具有如下特点：

1.6.1 效率高

该工艺对污水中的有机物、氨氮等均有较高的去除效果，表 1-7 列出了宝钢焦化污水生物脱氮的生产数据^[26]。

表 1-7 宝钢焦化污水生物脱氮的生产数据

污染物	进水浓度 mg/L	出水浓度 mg/L	去除率 %
COD _{Cr}	900~2200	90~150	90~97.8
BOD ₅	400~1000	4~15	96~99
酚	200~400	0~0.2	99~100
NH ₃ -N	200~600	1~15	94~99.5
有机氮	100~150	2~12	90~98
CN ⁻	2~7	0.02~0.03	96~99
SCN ⁻	200~500	0~7	>99

宝钢的生产数据表明，当总停留时间大于 30h，经生物脱氮的污水再经混凝沉淀，可将 COD_{Cr} 值降到 100mg/L 以下，其它指标也达到了排放标准，总氮去除率虽受碳氮比影响，但一般可达 70%左右^[26]。

1.6.2 流程短 投资省 操作费用低

该工艺是以废水中的有机物作为碳源，不需要再外加甲醇等昂贵的碳源，尤其在蒸氨设置有脱固定铵的装置后，碳氮比有所提高，反硝化率及总氮的去除率也得到进一步的提高，在反硝化过程中产生的碱度相应地也降低了硝化过程需要的碱耗。

1.6.3 缺氧反硝化过程对污染物具有较高的降解效率

如 COD_{Cr}、BOD₅ 和 SCN⁻ 在缺氧段中去除率在 67%、38%和 59%，酚和有机物的去除率为 62%和 36%^[26]，故反硝化反应是最为经济的节能型的降解过程。

1.6.4 容积负荷高

缺氧-好氧工艺有较高的处理效率，且可有效地提高污泥浓度，故此工艺在处理焦化废水方面具有较高的容积负荷。

1.6.5 缺氧-好氧工艺的耐负荷冲击能力强

当进水水质波动或污染物浓度较高时，本工艺均能维持正常运行，操作管理也很简单。

经过焦化污水生物脱氮的小试、中试和工业生产经验，已经积累了较为完整的设计参数和操作管理经验。试验表明，用生物脱氮法处理焦化废水的操作费用比普通生化法高 4~5 倍^[26]，其中药剂消耗尤其是碱耗就占 50%以上。所以，为降低生物脱氮的运行费用就必须降低碱耗，或采用化工生产过程中产生的废碱；另外，应从生产工艺全过程进行控制，强化污染源头的治理。

1.7 焦化废水的处理现状

目前，焦化厂广泛使用的普通生化处理工艺，基本上由除油池、调节池、气浮池、曝气池、污泥沉淀池、混凝沉淀池和鼓风机等设施、设备组成，由于 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度太高，故在进入生化处理装置前，废水先送蒸氨装置脱去大部分 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。其废水处理工艺如图 1-6 所示^[2]。

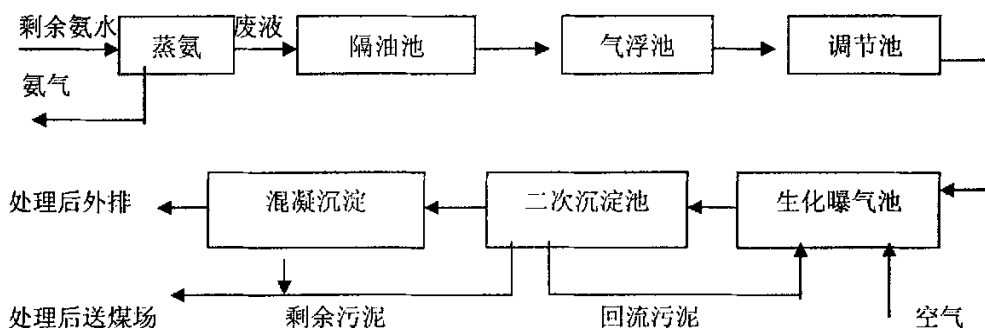


图 1-6 现有焦化厂普遍采用的废水处理工艺

普通生化处理设施能将焦化废水中的酚、氰等有效地除去，两项指标能达到排放标准。但由于该技术的局限性，其处理出口排水中的 COD_{Cr} 、 BOD_5 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等污染物指标均难于达标，特别是对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 污染物几乎没有降解作用。生化处

理设施出口排水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 在 200mg/L 左右、 COD_{Cr} 在 300mg/L 左右, 这与《污水综合排放标准》(GB8978—1996) 中所要求的 $\text{COD}_{\text{Cr}} < 150\text{mg/L}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N} < 15\text{mg/L}$ 相去甚远。表 1-8 列出了国内 30 余家焦化企业的统计数据^[6]

表 1-8 我国焦化企业生化装置出水达标率

时期	酚达标率 (%)	氰达标率 (%)	COD_{Cr} 达标率 (%)
六五时期	68	43	个别厂
七五时期	70	61	18
1994 年	95.6	70	23.3
1996 年	95	77	26.7
1999 年	98.0	80	28.0

表 1-9 列举了国内部分焦化厂的排污及处理情况^[27]。

表 1-9 国内部分焦化厂的排污及处理情况 (mg/L)

厂名	酚	氰	SS	油	$\text{NH}_3\text{-N}$	COD_{Cr}	达标情况
鞍钢焦化厂	0.8	0.59	62.59	6.58	46.73	225.82	未
包钢焦化厂	6.82	0.31	174	4.73	94.84	202	未
朝阳焦化厂	0.2	20	100	30	300	500	未
攀钢焦化厂	0.21	0.05	80.77	5.94	182.91	118.9	未
涟钢焦化厂	0.26	0.07	102	3.38	9	182	未
韶钢焦化厂	0.14	0.54	—	1.32	102	261.8	未
天津二煤气	10.54	0.57	257.35	—	613.48	768.3	未
无锡焦化厂	0.33	0.02	33	—	68.94	212.5	未
迁安焦化厂	0.21	1.1	32	1.5	5.6	123	未
石家庄焦化厂	0.24	0.23	64.64	3.48	12.14	132.1	达
天津铁厂	0.28	0.19	105.7	9.67	18.2	137.1	达
宝钢焦化厂	0.03	0.27	18.1	0.81	3.68	85	达

以宝钢为代表的一些焦化厂于 1990 年代末陆续对现有的焦化废水系统进行了改进, 均采用 A-O 为主的生物脱氮法, 使排水的 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 有了明显的

降低,但除了宝钢外其他厂运行效果均不稳定,且都存在加清水稀释现象,浪费了水资源,而排放总量没有减少。

1.8 本章小结

焦化废水是最难处理的废水之一,它具有污染物浓度高、组分复杂和危害性大等特点。

我国焦化污水处理技术经过 30 年的开发,已由只能脱除挥发酚的处理技术,发展到可处理挥发酚、氰、油、 COD_{Cr} 及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的综合技术,有效地减轻了焦化污水对水体的污染。经多年实践,生物脱氮技术被认为是处理焦化废水最经济、有效的方法。其理论基础是微生物的硝化和反硝化作用。硝化作用是指将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的生物反应,主要由自养型硝化细菌进行;反硝化作用是指以 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 及其它氮氧化物被用作电子受体而还原为 N_2 的生物反应,可由多种反硝化细菌进行。

亚硝酸型生物脱氮就是将硝化过程控制在 HNO_2 阶段而终止,随后进行反硝化,该过程称短程(或简捷)硝化反硝化。

短程硝化反应时间短,从而可以减少反应器容积,节省基建投资;另一方面,短程硝化耗氧量低,可以减少运行费用;同时亚硝化细菌对环境适应能力强,增强了系统抗冲击能力。但硝化菌氧化 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的速度通常为亚硝酸菌氧化 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 速度的 4~5 倍,在稳态下氨会被氧化成硝酸,很难有 HNO_2 积累,排水硝化不完全,形成的亚硝化产物 HNO_2 是“三致”物质,对受纳水体和人是不安全的。

1990 年代末,焦化企业陆续对废水处理系统进行了改进,均采用 A-O 为主的生物脱氮法,使排水的 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 有了明显的降低,但运行状况均不稳定,污染仍较严重。

第2章 短程硝化技术的可行性研究及方案确定

对于焦化废水这样污染物浓度高、成分复杂、处理难度较大的高 $\text{NH}_3\text{-N}$ 有机废水,采取合理、经济的技术路线是成功治理的关键。厌养生物处理法动力消耗小,并具有产生剩余污泥量少的特点;好氧生物处理法的处理效率较高,可使废水达到较高的水质标准;化学处理法占地面积小,基建造价较低,物理法具有净化效率稳定,适用范围广的特点。生物脱氮法又具有多种的缺氧-好氧组合,且在厌氧生物处理法、好氧生物处理法及化学处理法、物理处理法工艺中,有多种单元工艺设施及设备可供选择,而这些单元工艺设施及设备又在不断地更新换代、推陈出新,因此,对焦化废水的实际工程,需要根据具体的废水水质、水量、建设条件及排放标准等综合情况来加以确定。

2.1 首钢焦化厂废水处理装置改造前状况及存在的主要问题

首钢焦化厂现年产冶金焦炭 190.5 万吨及中温沥青、硫铵、焦化苯等 20 余种化工产品。与近代煤化工工艺水平比较,其化工工艺落后,流程也不完整,且设备陈旧,脱固定铵和脱硫脱氰能力差,这些都造成焦化废水排水水质污染程度高于其它焦化厂。建厂时焦化污水处理技术还处于研制开发之中,焦化废水处理采用传统好氧活性污泥生化处理工艺,由隔油池、气浮池、曝气池、二次沉淀池和鼓风机等设施设备组成,曝气池停留时间 4h,其工艺流程见图 2-1,污水处理量约为 $180\text{m}^3/\text{h}$,处理后的焦化排水 COD_{Cr} 约为 $300\sim 500\text{mg/L}$, $\text{NH}_3\text{-N}$ 约为 $300\sim 400\text{mg/L}$,远超过北京市排入地表水体及其汇水范围内的水污染物二级排放标准 ($\text{COD}_{\text{Cr}}\leq 80\text{mg/L}$, $\text{NH}_3\text{-N}\leq 25\text{mg/L}$),严重影响了周边地区水体的功能,制约了首钢的发展,为此,2001 年首钢总公司确定对首钢焦化废水处理设施移地改造。

2.2 处理工艺的确定

焦化废水有多种不同的处理工艺,相同的工艺又有许多不同的表现形式,本节在比较几种可能的工艺和技术的基础上,选定本次设计的处理方法。

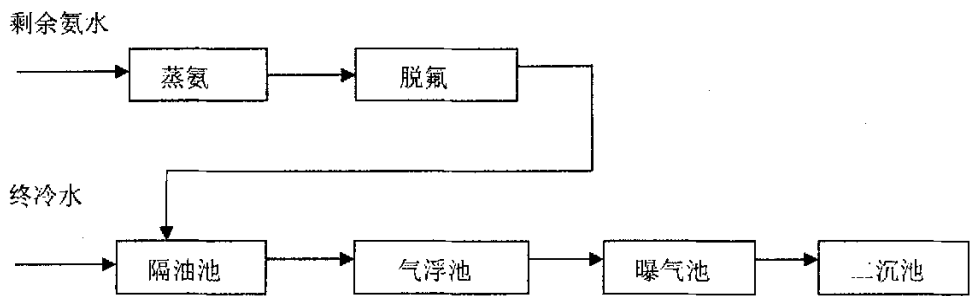


图 2-1 首钢焦化厂原污水处理工艺流程

2.2.1 排放标准要求

首钢焦化厂地处北京，有着非常严格的排放标准（见表 2-1）。

表 2-1 外排水标准对照表 (mg/L)

指标	北京市水污染 物排放准 (二级)	GB13456-92 (二级)	GB13456-92 (一级)	日本	德国
COD _{Cr}	≤80	≤150	≤100	≤160*	100
氨氮	≤25	≤40	≤15	——	14
悬浮物	≤70	≤200	≤70	≤200	——
氰化物	≤0.4	≤0.5	≤0.5	≤1.0	1
酚(挥发)	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤5	——
硫化物	≤0.3	≤1.0	≤1.0	——	——
氟化物	≤3	≤20	≤10	≤15	——
矿物油	≤5	≤10	≤8	≤5	——
pH 值	6~8.5	6~9	6~9	5.8~8.6	6.5~9.5
色度	≤50 倍	≤80 倍	≤50 倍	无异常颜色	——

*检测方法为高锰酸钾法

从排放标准来看，北京地区氟化物、COD_{Cr} 两项排放指标最为严格，目前国际上没有成熟的工程实例可以借鉴，若要达标排放必须采用高效的处理方法。

2.2.2 短程硝化工艺的提出

本项目设计确定的工艺路线为 A-O 工艺或其它相似工艺，如 SBR 工艺等，其共同点是反硝化反应在前、硝化反应在后。下面将 A-O 工艺、SBR 工艺、A/O-O 工艺。进行了详细的比较，以选择一个最佳的工艺路线。

2.2.2.1 工艺对比

对比原则

我们将综合考虑以下几方面来评估各工艺的适用性。

- 碱度的需求
 - 碳源的补充
 - 动力消耗
- } 直接影响运行成本，节省能源及药剂的工艺才是可取的。
- 工程成熟度：工业性规模的工程应避免采用成熟度不高的工艺。

工艺对比

按照以上列明的原则，将各工艺的对比总结于表 2-2 中

表 2-2 工艺对比

对比项目	A-O 工艺	SBR 工艺	A/O-O 工艺
碱度要求	少	少	最少
碳源补充	不需要	不需要	不需要
动力消耗	小	最小	小
工程成熟度	高	欠佳	一般

(1) 硝化反应是一种消耗碱度的反应，每硝化 $1\text{kgNH}_3\text{-N}$ 需 Na_2CO_3 碱度 7.07kg ；而反硝化反应是一种产生碱度的反应，每反硝化 $1\text{kgNH}_3\text{-N}$ ，产生 Na_2CO_3 碱度 3.57kg ^[28]。

前置反硝化 A-O 工艺及 SBR 工艺中，由于反硝化反应在流程前列，因而反硝化反应产生的碱度可部分满足硝化过程对碱度的需求，系统需要的补碱药剂费

用减少；A/O-O 工艺在好氧段只将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化成 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ，该工艺碱耗最小。

(2) 进行反硝化反应的适宜条件之一是有丰富而又易于降解的有机物作为碳源和能源，为氧化还原反应提供电子供体。三种工艺反硝化反应在前，反硝化细菌可直接利用原水中的有机物，不必外加碳源^[29]。

(3) A-O 工艺和 SBR 工艺反硝化反应在前，反硝化细菌直接利用原水中的有机物作为碳源，既满足了反硝化反应的要求，又同时去除了含碳有机物，减轻了后续好氧段有机物的去除量，这意味着供氧动力消耗大大减少。SBR 工艺反应、沉淀均在同一池中进行，不需要混合液回流和污泥回流，动力消耗相比于 A-O 工艺还要节省^[30]。A/O-O 工艺在好氧段只将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化成 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ，A/O-O 工艺可以降低氧的消耗，但需增加后曝气段，增加一部分动力消耗。

(4) A-O 工艺在焦化废水处理工程中有工程实例，工程技术成熟度较高；而 SBR 工艺尽管在其它废水处理领域应用较多，但应用于大规模焦化废水处理的工程实例尚不多。对于本次工程处理量达 $3600\text{m}^3/\text{d}$ 的规模，若采用 SBR 工艺，尚存在工程技术风险。

(5) A/O-O 工艺是 A-O 流程的改进技术， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在好氧段只被氧化到 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 后就回流到缺氧段进行反硝化。 $1\text{kgNH}_4^+\text{-N}$ 氧化成 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 需 4.57kg 氧，其中亚硝化反应需氧 3.43kg ，硝化反应需氧 1.14kg ^[28]，这将大大降低好氧段的负荷与运行费用。A/O-O 工艺可以降低氧的消耗，但因增加了后曝气段，此段需消耗一定动力，但对有机物的去除更彻底。普通 A-O 工艺，实现完全硝化难度很大，经常发生亚硝酸盐的累积现象，控制不好或碳源不足，易形成从亚硝酸盐变成硝酸盐又从硝酸盐转变成亚硝酸盐的反复循环过程。采用 A/O-O 短流程的运行方式，可以避免无去除效率的氮循环。

2.2.2.2 工艺选择

上述 (1)、(2)、(3) 项要素使得 A-O 工艺运行成本大大降低，第 (4) 项要素保证了 A-O 工艺的工程技术成熟可靠。首钢地处北京， COD_{Cr} 排放标准非常严格，为强化好氧处理，最大限度地降低生化段出水 COD_{Cr} ，为此，A/O-O 工艺是本次工程的最佳处理方案。本设计采用 A/O-O 内循环短流程生物脱氮法的处理方案。A/O-O 内循环生物脱氮工艺流程见图 2-2。

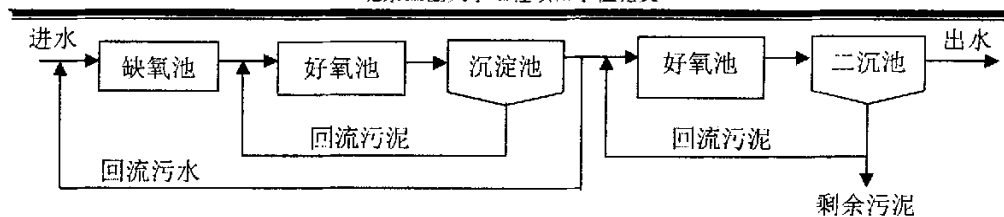


图 2-2 A/O-O 内循环生物脱氮工艺流程

2.2.3 预处理工艺

由于焦化废水成份十分复杂，为使生化处理运行可靠安全，必须加强废水的预处理，针对不同种类的焦化废水分别采用效率高、性能稳定的专用水处理设施及设备，分别降低 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、氰化物、油、氟化物等有害物质。

2.2.4 后处理工艺

众多的工程实例及中小试实验结果都表明，焦化废水经 A-O 工艺处理后的出水水质不能达到 $\text{COD}_{\text{Cr}} < 80 \text{mg/L}$ 的水平，残余的 COD_{Cr} 几乎均是不可生化的有机物，只有通过物化法进一步去除。混凝沉淀、混凝气浮、微絮凝过滤等都可达到要求，但其中以混凝沉淀更易操作、处理效果保证率更高。按宝钢经验，混凝处理后的排水水质 COD_{Cr} 值不能稳定满足北京市地方排放标准，根据试验（试验报告见附件一），混凝出水采用过滤和活性炭吸附的方法进一步降低 COD_{Cr} 。混凝剂计划选用宝钢与浙江大学联合开发的无机复合高效混凝剂 M180，其主要原料是铁铝化合物，再配以硅和钙等元素，采用特定的加工工艺将铁、铝、硅、钙等元素制成特定的形态，以有效的除去焦化废水中的 COD_{Cr} 、色度和总氰等，其经验分子式可表示为 $[(\text{AL}, \text{Fe})_A(\text{OH})_B(\text{SO}_4, \text{SiO}_4, \text{CL})_C(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na})_D]_n$ ，式中的 n 聚合度，A、B、C、D 为系数^[31]。

因而后处理工艺选用混凝沉淀、过滤和活性炭吸附。

2.2.5 有关氟化物去除工艺选择

2.2.5.1 两种工艺

焦化废水中 F⁻ 的浓度随煤的产地不同而不同，主要产生于蒸氨废液中。F⁻

的去除方法有两类：一类是化学沉淀法，主要采用石灰—氯化钙法或石灰法，使 F⁻ 反应生成难溶的氟化钙絮凝沉淀；另一类是吸附法，活性氧化铝对 F⁻ 有吸附作用，但吸附法受吸附剂吸附容量的限制，去除 F⁻ 的绝对量有限，一旦活性氧化铝饱和后，需要再生、反洗、中和，因而操作极其繁琐复杂，运行成本也相对较高^[32]。

故本工艺选择化学沉淀法。

2.2.5.2 石灰—氯化钙法与石灰法的比较

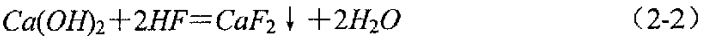
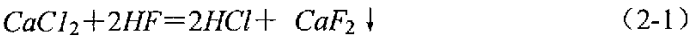
有关石灰—氯化钙法和石灰法的比较见表 2-3：

表 2-3 石灰—氯化钙法和石灰法的比较

比较内容	石灰—氯化钙法	石灰法
处理效果	好	较好
化学泥量	少	多
溶药环境	较好	差

(1) 石灰—氯化钙法利用的是同离子效应的原理，向投加在石灰的水中投加一种易溶的钙盐，由于钙离子的浓度突然增大，使钙离子浓度与氟离子浓度的乘积大于溶液的溶度积。氟化钙的溶解平衡和溶解度受到影响，结果将有更多的氟化钙析出。

(2) 石灰--氯化钙法的基本原理为：



在处理过程中加入石灰既可以调节废水的 pH 值，又可以使 Ca²⁺ 得到相应的补充，通过同离子效应，降低废水中的含氟量。

因而，石灰-氯化钙法是优于石灰法的选择，本工程设计以石灰--氯化钙为反应药剂的化学沉淀法。

2.3 结论

通过本章的分析，我们不难发现：

- (1) 目前 A/O-O 工艺是处理首钢焦化废水的最佳方案；
- (2) 针对入水水质差的特点选用适宜的预处理工艺；
- (3) 后处理工序宜选用混凝沉淀、过滤及活性炭吸附；
- (4) 采用“蒸氨废液一级石灰--氯化钙沉淀处理后与终冷水混合进入生化系统处理”的方法是本次项目去除 F 离子污染的方案。

因此，本设计确定的工艺流程为：

蒸氨废液首先入除氟反应槽与 $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 PAM 反应絮凝，然后入除氟沉淀池进行固液分离；分离后的化学污泥排入污泥井，分离出的水进入调节池；终冷水和其它废水首先进入隔油沉淀池，隔出的油汇同气浮浮出的油一起进油泥井，通过油泵定期外运焚烧；隔油沉淀池出水进入气浮工序，出水入调节池；调节池水由泵提升和回流沉淀池的回流液一起入 A/O-O 反应池；水在 A/O-O 反应池中发生硝化、反硝化反应后，出水经二沉池固液分离，上部出水入混凝反应池、混凝沉淀池、陶粒过滤器、吸附塔进一步进行后处理，总出水进入缓冲水池，由外排泵提升外运；预处理、回流沉淀池、二沉池及混凝沉淀池的污泥入污泥浓缩池，经浓缩、脱水处理后入焦炉焚烧。

2.4 本课题研究的内容和目的

2.4.1 本文所解决的主要问题和研究目标

(1) 由于焦化废水中含有大量的难降解有机物和 $\text{NH}_3\text{-N}$ ，使用常规的生化技术处理，出水 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 不能达到国家规定的排放标准。而采用延长水力停留时间的方法， COD_{Cr} 去除率提高有限；采用常规生物脱氮法处理效率较低，操作复杂，大部分企业依然不能使出水达标排放；如果采用膜处理或湿式催化氧化等方法，则运行成本将提高很多，这是污水处理厂很难接受的；若改造为其它工艺，又存在运行管理要求高、操作复杂和无法充分利用现有设施等缺点。针对这一实际情况，本文提出了使用以 A/O-O 短程硝化反硝化生物脱氮为核心的处理工艺处理首钢焦化废水，提高生化法对焦化废水难降解有机物的去除效果，降低

处理费用,促进焦化废水达标排放。

(2) 针对目前对亚硝酸型硝化的研究不是很充分,因此如何控制亚硝酸型硝化反应的各种参数,本文将对其从工程、生物等方面进行分析和研究。

(3) 国内对焦化废水脱氟研究不充分,只在宝钢有工程实例,但宝钢与首钢排放标准相差甚远,如何做到既达标排放,又不对后续生化处理造成影响,本文将对其进行研究。

(4) 首钢焦化厂排放标准要求极高,其中 COD_{Cr} 为 80mg/L ,目前所有焦化企业均不能达到此标准,本文将对本 COD_{Cr} 如何达标排放进行研究。

2.4.2 主要研究内容

本文着重研究以亚硝酸型硝化脱氮技术为主的水处理方法处理焦化废水的理论规律及影响各反应过程的控制因素,并对各种操作参数进行了研究。其主要研究内容如下:

(1) 总结和分析了前人有关焦化废水处理技术的研究成果,确定首钢焦化厂污水处理站各处理单元参数,完成工艺设计。

(2) 研究了亚硝酸型硝化处理焦化废水的反应机理、控制因素及应用条件等,确定了温度、 pH 、 C/N 、溶解氧(DO)和游离氨(FA)对亚硝酸型硝化过程的影响程度并确定各因素的最佳控制范围。

(3) 研究了脱氟工序的各影响因素,确定最终工艺路线。

(4) 解决生产中存在的问题,促进达标排放。

第3章 处理工艺的设计

3.1 废水排放情况

首钢焦化厂主要生产工艺为煤高温裂解产生焦炭和煤气，并从煤气中回收焦油、苯、萘等化工产品，其生产废水主要由煤高温裂解产生，同时在煤气净化和化工产品回收过程中也有废水产生。主要废水排放源有：

(1) 煤高温裂解和荒煤气冷却产生的剩余氨水经脱酚装置、蒸氨装置处理后产生的蒸氨废水。废水排放量为 $43\sim 59\text{m}^3/\text{h}$ ，其水质复杂，组分种类繁多且污染物浓度较高，除含有 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、氟等无机污染物外，还含有酚、油类、萘、吡啶和其它稠环芳烃及杂环化合物等。

(2) 煤气净化和化工产品回收过程中产生的终冷废水，废水排放量约为 $74\sim 159\text{m}^3/\text{h}$ ，其主要污染物为油类、氰化物和其它 COD_{Cr} 组分等，其 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 COD_{Cr} 浓度较低。

(3) 粗苯分离排水、精苯及其它工艺过程的排水。所含污染物为酚、氰化物和其它 COD_{Cr} 组分等，废水排放量较少，且为间断排水， COD_{Cr} 组分高达 $20000\sim 30000\text{ mg/L}$ ，可生化性差。

3.2 废水水质及排放标准

根据《北京市实施〈中华人民共和国水污染防治法〉条例》对地表水体的分类，首钢地处第二类水体及其汇水范围内，废水水质及排放标准见表 3-1。

表 3-1 首钢焦化厂废水水质及排放标准 mg/L

表 3-1 首钢焦化厂废水水质及排放标准 mg/L

名 称	原水水质	二级标准	名 称	原水水质	二级标准
COD_{Cr}	2000~3000	≤ 80	氰化物	20~40	≤ 0.4
$\text{NH}_3\text{-N}$	300~500	≤ 25	氟化物	30~50	≤ 3
挥发酚	200~500	≤ 0.5	矿物油	50~100	≤ 5
pH	7.5~9.5	6~8.5	色度	黑褐色	≤ 50 倍
硫化物	20~ ≤ 30	≤ 0.3	悬浮物	150~200	≤ 70

注：原水水质为蒸氨废水、终冷废水及其它排水的混合水质

3.3 工艺流程

为确保处理后焦化废水达到上述排放标准，按照每个处理阶段对各污染物的去除效率，在焦化废水处理工艺设计中设置了预处理、生化处理、深度处理和泥处理四部分。

3.3.1 预处理工艺

由于焦化废水成份十分复杂，为使生化处理运行可靠安全，必须加强废水的预处理，针对不同种类的焦化废水分别采用效率高、性能稳定的专用水处理设施、设备，分别降低 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、氰化物、油、氟化物等有害物质。

3.3.1.1 终冷废水的预处理

针对终冷废水主要污染物为油类、氰化物和 COD_{Cr} 组分，设计采用工艺流程如图 3-1 所示。

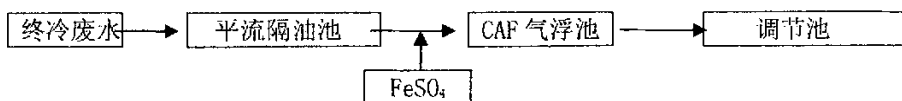


图 3-1 终冷废水预处理工艺流程

根据有关资料^[33]，当废水中含油量大于 50 mg/L 时会严重影响生化处理效果，一方面由于活性污泥菌胶团表面粘附一定量的油，阻碍了微生物对氧的摄取，从而使污泥的生物活性和生化处理效果下降，另一方面，污泥表面粘附油，整体密度减小，影响了活性污泥的沉降性能，易造成污泥流失。设置平流隔油池的目的在于去除水中的轻油和重油，隔油池分两格，池长 17m，池宽 4m，有效水深 2.2m，隔油池停留时间 2~4h，除油效果约 50~70%。设置 CAF 气浮池的目的在于去除水中的乳化油，气浮池停留时间 0.3h。CAF 气浮池具有结构简单、能耗低、操作维修方便等优点，其工作原理是利用独特曝气机，通过底部的中空叶轮快速旋转在水中形成一个真空区，通过中空管道抽送空气至水下，底部叶轮快速旋转将空气粉碎成微气泡，微气泡与污水中的乳化油有机地结合达到除油的目的。隔

油池出水进入气浮池前投加硫酸亚铁，目的是去除一部分 COD_{Cr} 组分，同时将有机的氰化物转化为无毒的络合氰化物，为进一步生化处理创造条件。根据有关试验资料显示，生化处理要求进水氰化物不高于 $40 \text{ mg/L}^{[33]}$ 。

3.3.1.2 蒸氨废水的预处理

针对蒸氨废水主要污染物为氰化物和 COD_{Cr} 组分，设计采用工艺流程如图 3-2 所示。

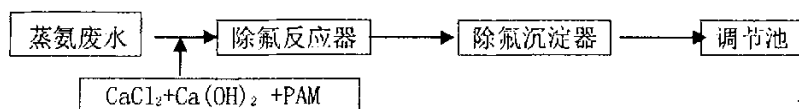
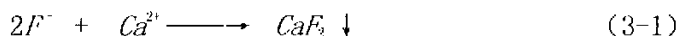


图 3-2 蒸氨废水预处理工艺流程

根据宝钢焦化废水处理的经验，采用生化处理后置化学沉淀脱氟，外排水氟化物含量勉强小于 10 mg/L ，且混凝剂 M180 投加量较大（ $1000 \sim 1200 \text{ mg/L}$ ）^[32]，无法达到北京市排入地表水体及其汇水范围内的水污染物二级排放标准，为此采用生化处理前置化学沉淀脱氟，去除机理基于化学反应浓度积原理。氟化物去除反应式表示如下：



从上述反应式可以看出，理论上在反应时间、温度确定的条件下， $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$ （摩尔比）为 0.5 时， F^- 完全能被去除，但是根据有关试验资料显示， CaCl_2/F 为 0.66， $\text{Ca(OH)}_2/\text{F}$ 为 0.60 时效果最佳^[34]。

在反应器中投加 CaCl_2 和 Ca(OH)_2 的混合液，进行混凝，形成不溶于水的氟化钙，再进入辐流沉淀器进行固液分离。前部反应时间 $0.5 \sim 0.7 \text{ h}$ ，后部沉淀时间 $3.5 \sim 4.8 \text{ h}$ ，表面负荷 $1.0 \sim 0.72 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。

3.3.2 生化处理工艺

根据上述生物脱氮原理，采用 A/O-O 短程硝化反硝化生物脱氮处理工艺，工艺流程如图 3-3 所示。

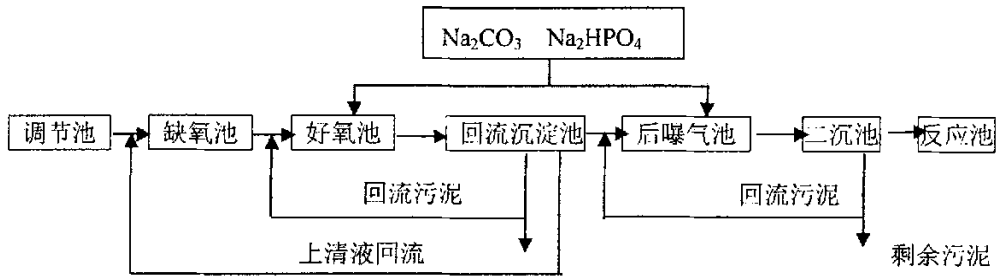


图 3-3 生化处理工艺流程

对焦化废水生物处理而言，水力停留时间不同，活性污泥的生物相组成和废水能去除的污染物也各不相同，通常好氧池去除酚类的水力停留时间在 8h 之内，去除氰化物和硫氰化物的水力停留时间在 16h 之上，水力停留时间超过 16h 则有可能开始氨的硝化，因此，要实现短程硝化反硝化生物脱氮，确定水力停留时间非常重要。

为使生化入水水质均和，水量稳定，调节池主要起水质调节作用，辅助水量调节，停留时间 24h。缺氧池为竖流式，池内满布固定生物填料，池容 2880m³，水力停留时间 16h。好氧池为推流运行，采用微孔曝气器和表曝机相结合的充氧方式。微孔曝气器总充气量 150Nm³/min，充氧效率 15~20%。表曝机充氧能力 222kg/h。好氧池池容 3240m³，水力停留时间确定为 18h。后曝气池为推流运行，采用微孔曝气器充氧方式，微孔曝气器气源与好氧池共用，池容 2700m³，水力停留时间 15h。为便于生产灵活调节，缺氧池、好氧池及后曝气池按三系列设计。由于建设用地的限制， ϕ 16m 回流沉淀池和 ϕ 16m 二次沉淀池各设一座，回流沉淀池增设玻璃钢斜管，斜管直径 ϕ 65mm，垂直高度 1m。回流沉淀池水力负荷为 0.66 m³/m²·h，停留时间 0.66h，上清液回流比为 3，污泥回流比 2。二次沉淀池污泥回流比为 1，水力负荷为 0.9 m³/m²·h，停留时间 2.2h。

3.3.3 深度处理工艺

深度处理以物化法为主，采用混凝沉淀、过滤与活性炭吸附相结合的工艺，进一步脱除生化处理难以降解的 COD_{Cr}、悬浮物和色度等有害物质。工艺流程

如图 3-4 所示。

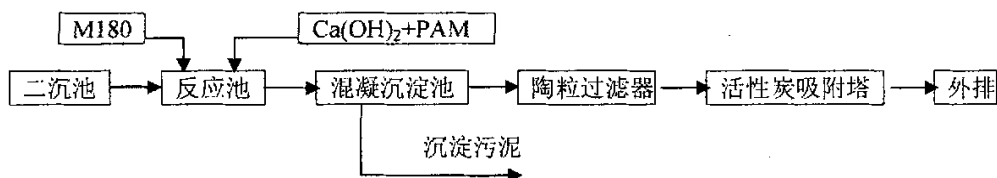


图 3-4 深度处理工艺流程

生化出水进孔室隔板反应池，混凝剂 M180 与水中的非水溶物质作用形成絮体，混凝反应池污水停留时间 20 分钟，混凝剂 M180 投加量 1000~1200 mg/L。絮体低流速进入二座 $\phi 12\text{m}$ 辐流式混凝沉淀池进行固液分离，混凝沉淀池表面负荷 $0.80 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ，停留时间 4.5h。混凝沉淀池出水经过四台陶粒过滤器和四台活性炭吸附塔进一步脱除难以降解的 COD_{Cr} 、悬浮物和色度等有害物质。陶粒过滤器为压力过滤方式，滤速 10m/h 。活性炭吸附塔炭层高度 4.5 m，滤速 4.5m/h ，停留时间 1 h。

3.3.4 泥处理工艺

脱氟渣、混凝沉淀污泥和剩余污泥等混合泥渣进入一座 $\phi 9\text{m}$ 浓缩池浓缩，污泥含水率 99%，停留时间 12 h，底排泥浆浓度 98%。浓缩后的泥浆再经二台箱式压滤机脱水，污泥含水率 75%，污泥量为 19t/d 。压滤机单台过滤面积 80m^2 ，单机运行周期小于 4h。

3.4 经济技术分析

3.4.1 工程投资分析

本项目为改造工程，充分利用原有设施。本项目改造总投资为 2000 万元。

3.4.2 运行费用分析

主要技术经济指标见表 3-2

表 3-2 主要技术经济指标

序号	指标	消耗量	备注
一	动力消耗		
1	装机容量	1286kW	——
2	操作容量	918 kW	——
3	电耗	$6.43 \times 10^6 \text{ kWh/a}$	——
二	化学品消耗		
1	CaCl_2	167.362t/a	水溶液折纯
2	Fe_2SO_4	105.12 t/a	——
3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	102.354t/a	——
4	M180	1576.8 t/a	——
5	Na_2HPO_4	26.28t/a	GB6008-85, 二级品
6	Na_2CO_3	1898t/a	GB210-89, 二级品
7	PAM	3.15 t/a	——
8	活性炭	263 t/a	——

注：终冷水 $120\text{m}^3/\text{h}$, Fe_2SO_4 投加量 100mg/L ;

蒸氨废水 $50\text{ m}^3/\text{h}$, CaCl_2 与 F 摩尔比为 0.66, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 F 摩尔比为 0.60;

总处理水量 $180\text{ m}^3/\text{h}$, M180 投加量 1000mg/L ;

Na_2HPO_4 每天投加量 72kg ;

Na_2CO_3 每天投加量 5.2t

运行成本分析见表 3-3

表 3-3 运行成本分析

序号	项目	单位	年消耗量	单价 (元)	年运行成本 (元/a)	运行成本 (元/m ³)
1	运行电耗	Kwh/a	6.43×10^6	0.5	3215000	2.04
2	化学品消耗					
(1)	CaCl ₂	t/a	167.362	900	150625.8	0.0955
(2)	FeSO ₄	t/a	105.12	800	84096	0.0533
(3)	Ca(OH) ₂	t/a	102.354	400	40941.6	0.0260
(4)	M180	t/a	1576.8	2000	3153600	2
(5)	Na ₂ HPO ₄	t/a	26.28	2300	60444	0.0383
(6)	Na ₂ CO ₃	t/a	1898	2500	4745000	3.009
(7)	PAM	t/a	3.15	40000	126000	0.080
(8)	活性炭	t/a	263	7500	1972500	1.251
3	人员工资	人	13	2000 元/月	312000	0.198

吨水处理成本：8.79 元/m³水

从表 3-3 可以看出，硝化用碱、混凝剂和活性炭三种药剂消耗占运行费用的 71.2%，在调试中为了降低处理成本，应主要从以上三种药剂的选择及加药量上进行研究。

3.4.3 技术和社会效益分析

短程硝化生物脱氮法处理焦化废水是一项高效、经济的废水处理技术在保护环境的基础上，确保了焦化行业持续稳定发展。随着这项工艺的应用推广，其经济效益、环境效益、社会效益将得以充分体现，也将为我国处理焦化废水的研究和应用产生积极的作用。

第4章 短程硝化脱氮技术的研究

本章采用试验及相关理论分析的方法,确定短程硝化各运行参数控制,因焦化废水成分复杂,随时间变化大,为消除干扰,同时为尽量减少化验误差,本试验采用人工配制低浓度废水的试验方法。

4.1 试验目的

通过“亚硝酸型硝化”处理正常碳源条件下污水的试验,以确定温度、pH、有机质、游离氨(FA)和溶解氧(DO)等对亚硝酸型硝化反应过程的影响程度并确定各因素的最佳控制范围,同时初步评估生物亚硝化反应器系统的可行性,从而有效的解决了如何控制“亚硝酸型硝化”工艺的运行条件。

4.2 试验研究技术路线

4.2.1 技术思路

4.2.1.1 污泥培养驯化

在亚硝化反应器中接种好氧活性污泥,并以一定空气流量(在实验过程中根据反应需要不断调整进气量)连续曝气,当 NH_4^+-N 与 $NO_2^- -N$ 浓度比接近理论值1且稳定后,污泥驯化结束。

4.2.1.2 反应过程影响及控制因素研究

亚硝酸型硝化反应别在不同条件下对各控制因素进行试验,以判定各控制因素分别对反应的影响程度及确定反应的最佳控制条件。

(1) pH 对反应过程的影响

在进水 pH 不同、其它浓度相同的条件下,当其反应处于稳定状态时,测定计算处理效果,并对反应作一个周期内的连续跟踪测试以进行亚硝化反应速率、游离氨浓度等方面的分析,从而确定反应的最佳 pH 值。

(2) 温度对反应过程的影响

在进水浓度相同的条件下，调节控制反应的温度（即调节水浴锅的温度），当反应处于稳定状态时，测定计算处理效果，并对反应作一个周期内的连续跟踪测试，对亚硝酸型硝化反应进行亚硝化反应速率、游离氨浓度等方面的分析，从而得出反应最佳的温度控制范围。

(3) 有机质对反应过程的影响

在进水氨氮浓度不同（进水 COD_{Cr} 不变，改变氨氮浓度值从而达到改变碳氮比的需求）、其它浓度及反应条件相同，当反应处于稳定状态时，测定计算处理效果，并对反应作一个周期内的连续跟踪测试，对亚硝酸型硝化反应进行亚硝化反应速率、游离氨浓度等方面的分析，从而得出反应最佳的碳氮比。

(4) 溶解氧对反应过程的影响

在亚硝酸型硝化反应器中连续几周同步测定溶解氧与亚硝酸盐氮的浓度值，从而对溶解氧和亚硝酸盐氮浓度的关系作出分析，以确定在反应过程中的相互关系。

4.2.2 技术途径

本试验整个研究过程中主要采用试验技术及相关的理论分析技术。

4.2.3 技术路线

试验研究技术路线图见图 4-1。

4.2.4 试验实施方案

根据该试验的特点，试验分为三个阶段进行。

第一阶段：也称试验基础阶段，该阶段主要以污泥培养驯化为主以达到试验的要求，为后续阶段的试验运行作准备；

第二阶段：主要进行反应过程影响及控制因素的试验研究，依次试验 pH、温度、有机质和溶解氧（DO）等因素对亚硝酸型硝化反应过程的影响程度并分析确定各因素的最佳控制范围。

具体实施方案见表 4-1。

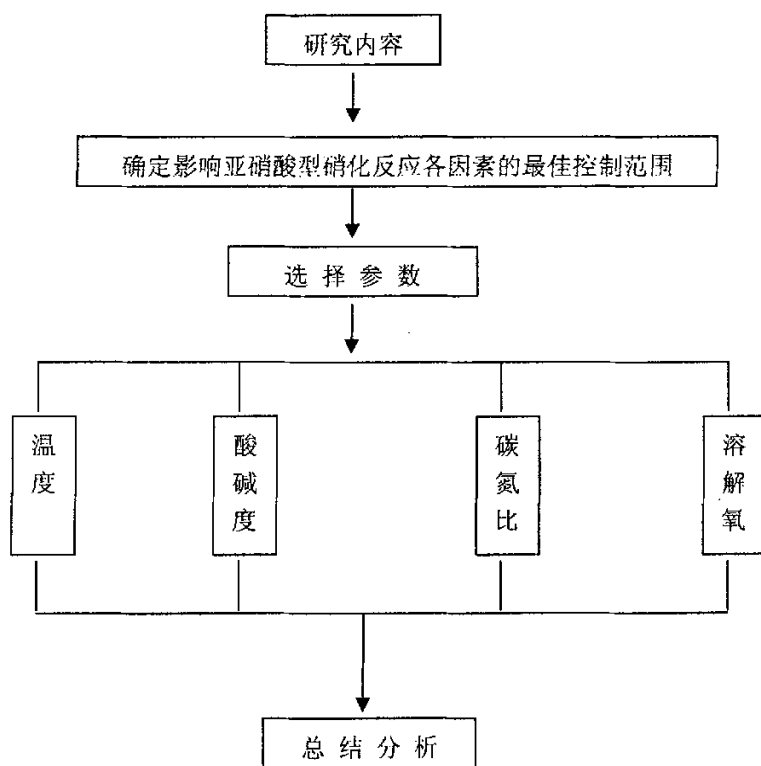


图 4-1 试验研究技术路线图

4.3 反应器的选择

序批式活性污泥法在时间上具有可以灵活控制好氧、缺氧和厌氧的环境条件，达到脱氮的目的。因此对于要求进行脱氮的焦化污水来说，SBR 法成为理想的试验工艺^[35]。

因此，本次小试采用了 SBR 反应器进行试验。

表 4-1 试验实施方案

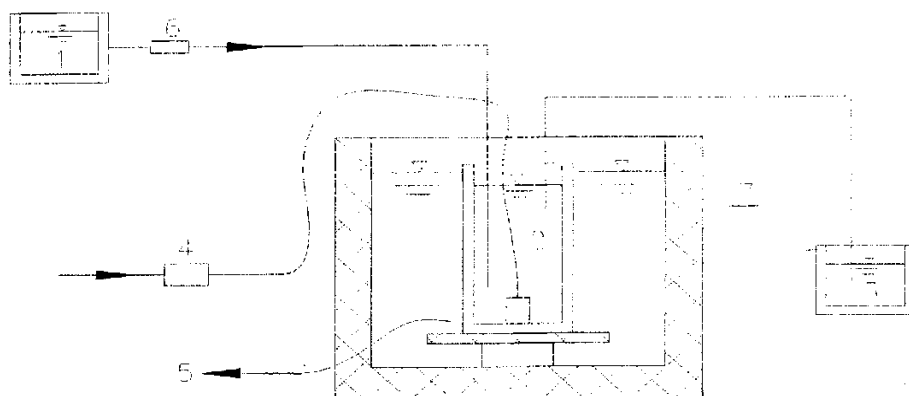
阶段	试验内容		试验目的和预测结果
第一阶段	污泥培养阶段	亚硝酸型硝化反应器的污泥培养采用自配营养液，进水采用间歇进水	检测反应器出水的 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 值，在有机物、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率稳定时，以得到良好的颗粒污泥
第二阶段	反应过程影响及控制因素的研究	不同 pH 的影响*	反应器温度在 25℃ 条件下，分别控制进水的 pH 为 6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0 检测反应器出水的 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的值，得出 pH 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 之间的相互影响关系，进而得出正常碳源条件下去除污染物的最适 pH 值
		不同温度的影响*	反应器进水 pH 为 8.0，控制进水温度为 10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃ 检测反应器出水的 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的值，得出温度与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 之间的相互影响关系，进而得出正常碳源条件下去除污染物的最适温度
		不同 C/N 的影响	反应器进水 pH 为 8.0， COD_{Cr} 为 350mg/L，温度为 30℃，改变原水（自配营养液）中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的配制投加量，使 C/N 的值分别为：1、2、5、10、17.5、35 检测反应器出水的 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的值，得出 C/N 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 之间的相互影响关系，进而得出正常碳源条件下去除污染物的最适 C/N 值
		DO 的影响*	在反应器中对 DO 作两个周期的跟踪试验 DO 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 两周期的同步数据，分析两者间的关系

*在该类控制因素研究过程中，反应器的进水 COD_{Cr} 为 350mg/L，C:N:P=100:5:1。

4.4 试验材料和方法

4.4.1 试验装置及设备

本次试验研究为小试，所采用的工艺为 SBR 法，试验装置设计如图 4-2 所示。



- | | | |
|----------|-------------------|----------|
| 1. 自配原水 | 2. 反应器（亚硝酸型硝化反应器） | 3. 出水 |
| 4. 空气流量计 | 5. 排泥 | 6. 液体流量计 |
| | | 7. 水浴锅 |

图 4-2 亚硝酸型硝化反应器装置

试验整套装置包括：

(1) 特制的 WHY-2T 往返水浴恒温振荡器一只，主要用于反应器内泥水混合，同时控制反应过程的温度调节；

(2) 反应器（亚硝酸型硝化反应器）：反应器为 2.50L 的放水瓶，其材料为透明玻璃，放水瓶内径 $\phi 140$ mm，总高度 260 mm；底部为污泥区高度为 50 mm。反应器进、出水管及曝气管均穿过放水瓶上部的橡皮塞，进水管是一根玻璃管通到反应器底部（底部进水），出水管位于反应器上部，采用玻璃管接乳胶管将反应器中的污水引出，反应器底部有一个曝气头；排泥管位于放水瓶底部，采用玻璃管排泥。反应器各进出水及排泥管管径均为 $\phi 9$ mm，出水管上有流量调节阀，用以调节出水量的大小。检测用的取样水取自反应器内的上清液。

(3) 其进水来自高位水箱，为重力流；连接短管及乳胶管；若干。

4.4.2 反应器的参数

反应器总容积 2.5L，其中有效容积 2.0L。

处理水量：当整个工艺水力停留时间为 20h 时，处理水量 3.6L/d。

气水比：15：1

污泥泥龄：10d

曝气方式：间歇曝气

4.4.3 检验分析项目

试验检测分析项目及测定方法如表 4-2

表 4-2 检测分析项目及测定方法

检测项目	测定方法	仪器设备
温度/℃	仪器法	WHY-2T 往返水域恒温振荡器
pH	仪器法	上海精密仪器有限公司便携式 pHB-4 型
pH 计		
DO	精密 pH 试纸与仪器法	美国哈希公司便携式 DO 仪
COD _{Cr}	标准重铬酸钾法	加热回流装置
NH ₄ ⁺ -N	纳氏试剂光度法	——
NO ₂ ⁻ -N	仪器法	北京哈纳公司水质多参数测定仪 HI9804-200
NO ₃ ⁻ -N	仪器法	北京哈纳公司水质多参数测定仪 HI9804-200
正磷酸盐	氧化亚锡还原光度法	——
微生物及污泥形态	显微镜观察	2XC 型光电显微镜

4.4.4 试验用水

本试验根据各实验阶段对试验用水各物质浓度要求的不同,以葡萄糖加适量自来水稀释配制原水。投加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 Na_2HPO_4 作为氮源、磷源,投加 NaHCO_3 缓冲溶液调整 pH 和碱度。

4.5 反应器的启动

4.5.1 启动

本试验所用的活性污泥采自唐山城市污水处理站二沉池污泥。

驯化过程中, SBR 反应器进水采用自配污水,反应器进水按 C: N: P=100: 5: 1 的比例混合配制,驯化阶段的工艺参数见表 4-3

表 4-3 驯化阶段工艺参数一览表

SBR 反应器	O (好氧)	D (排水)	S (沉降)
时间 (h)	9	0.25	0.75

在反应器中接种 500mL 好氧活性污泥,用 C: N: P=100: 5: 1 比例配制模拟废水进行好氧培养,期间于第四天和第六天两次调整曝气量,连续运行 2 周后,正式启动亚硝酸型硝化反应器。

在启动过程中,曝气时间保持 9h 不变,每隔一天(即每隔约 3 个运行周期)测定一次,测定 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 COD_{Cr} 值。

4.5.2 反应器启动试验结果

反应器的启动是通过合理操作,使其中的生物量得到富集,生物活性逐步提高,工艺性能不断改善并最终达到试验要求的运行过程。

反应器成功启动的标志是在反应器中培养出活性高且适于待处理废水水质的颗粒活性污泥。影响亚硝酸型硝化反应器能否成功启动的条件包括进水水质、接种污泥量、进水基质浓度、温度、pH、水力停留时间等。

4.5.2.1 亚硝化反应器启动结果分析

亚硝酸型硝化反应器在好氧、25℃、pH 为 7.0 左右的条件下启动，启动前反应器中污泥已由散粒状逐渐转变成絮凝状，污泥颜色呈淡棕色。在污泥培养驯化的过程中，对反应器中的有机物去除率、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 四个指标作了测定分析，部分驯化数据见表 4-4 及表 4-5。

表 4-4 驯化阶段反应器中工艺参数一览表（有机物）

培养时间(d)	进水 COD_{Cr} (mg/L)	反应器出水 COD_{Cr} (mg/L)	去除率 η (%)
1	350	241	31.14
3	350	212	39.43
5	350	190	45.71
7	350	171	51.14
9	350	170	51.43
11	350	137	60.86
13	350	168	52.00
15	350	149	57.43
17	350	144	58.86
19	350	134	61.71
21	350	148	51.71
23	350	132	62.29
25	350	127	63.71
27	350	126	64.00
29	350	119	66.00
31	350	114	67.43
33	350	105	70.00
35	350	107	69.43

表 4-5 驯化阶段反应器中测试数据一览表 (还原、氧化态氮)

时间 (d)	进水(mg/L)	出水 (mg/L)		
	NH_4^+-N	NH_4^+-N	NO_2^--N	NO_3^--N
2	17.5	6.71	2.09	5.82
4	17.5	0.68	4.27	9.54
6	17.5	0.19	0.29	13.39
8	17.5	4.16	0.27	9.56
10	17.5	6.97	1.10	6.3
12	17.5	7.23	2.43	4.87
14	17.5	5.35	2.75	6.42
16	17.5	6.54	2.56	5.76
18	17.5	6.43	2.84	3.93
20	17.5	7.03	3.02	1.54
22	17.5	7.34	3.35	0.84
24	17.5	7.28	4.20	0.05
26	17.5	7.32	4.44	1.32
28	17.5	7.13	5.8	1.45
30	17.5	7.10	6.2	—
32	17.5	7.04	39	1.60
34	17.5	7.16	6.30	1.46

从表 4-4 及表 4-5 中可以看出, 经过近一个多月的污泥培养驯化, 反应器中 COD_{Cr} 的总去除率稳定在 70% 左右, 进水 NH_4^+-N 总的去除率稳定在 60% 左右。驯化初期 (第 1 天~第 7 天), 反应器中的有机物去除率有较大幅度的提升, 总去除率由 31.34% 迅速上升到 51.14%, 但其 NH_3-N 处理效果不佳, 去除率波动幅度较大, 在反应进行到第 6 天, 进水 NH_4^+-N 浓度为 17.5mg/L 的条件下, 反应器出水 NH_4^+-N 去除率最高达 98.9%, 相应调整曝气量后, 到第八天 NH_4^+-N 的去除率又有所下降, 同时 NO_2^--N 和 NO_3^--N 浓度连续变化幅度也较大, 可见

运行初期反应器在硝化菌作用下进行了硝化,但各种类菌种都未处于优势。随后(第8天~第45天),在根据反应器中出水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度相应调整反应器的供氧量之后,在低溶解氧条件下,逐渐使反应器中氨氧化反应主要以亚硝化为主, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均去除率达到 60% 左右,同时试验测得反应器出水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{NO}_2^-\text{-N}$ (mg/mg) = 1.127, 接近理论所需值; COD_{Cr} 的去除率也稳定在 70% 左右。

4.5.2.2 讨论分析

从以上各表 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的测定数据看出,驯化后期反应器中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度出现逐渐升高的趋势,由此说明,经过一个多月的驯化,反应器的活性污泥各有不同的优势微生物,主要是自养微生物特别是硝化细菌占有很大比例。也就是说,在反应器中主要进行的是亚硝化和硝化过程。

4.6 pH 对亚硝酸型硝化反应过程的影响分析

4.6.1 概述

pH 对(亚)硝化反应的影响主要体现在两个方面:一方面是硝化细菌(包括亚硝酸菌和硝酸菌)本身要求有一个最合适的 pH 环境,另一方面是 pH 对(亚)硝化反应条件的影响。目前,不同研究者对亚硝酸菌和硝酸菌生长的最适 pH 没有统一的认识。

4.6.2 pH 对亚硝酸型硝化过程影响的试验研究

4.6.2.1 pH 对亚硝酸型硝化过程的影响

本试验在 WHY-2T 往返水浴恒温振荡器里的反应器中进行,反应器中的污泥平均浓度 (MLSS) 在 3347~3690 mg/L 之间,平均浓度为 3500mg/L。温度控制在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$., pH 分别设定在 6.5 ± 0.1 、 7.0 ± 0.1 、 7.5 ± 0.1 、 8.0 ± 0.1 、 8.5 ± 0.1 和 9.0 ± 0.1 ,待不同 pH 条件下反应稳定后,进水的方式采用瞬时向反应器中加入 1500mL 的试验水样(为使该比较试验的起始条件相同,将模拟三组平行

试验装置中反应器内已反应 4h 出水混合后的各物质浓度的人工配水作为该比较试验的进水), 混合后立即开始计时, 连续好氧曝气 5 小时, 曝气量控制在 0.0375L/min。在各反应器中进水的初始 NO_2^--N 、 NO_3^--N 和 NH_4^+-N 的浓度分别为 2.16 mg/L、0.23 mg/L、和 13.08 mg/L 条件下, 每隔 1 小时取样测定各形态氮的浓度, 测定结果见图 4-3~4-8。

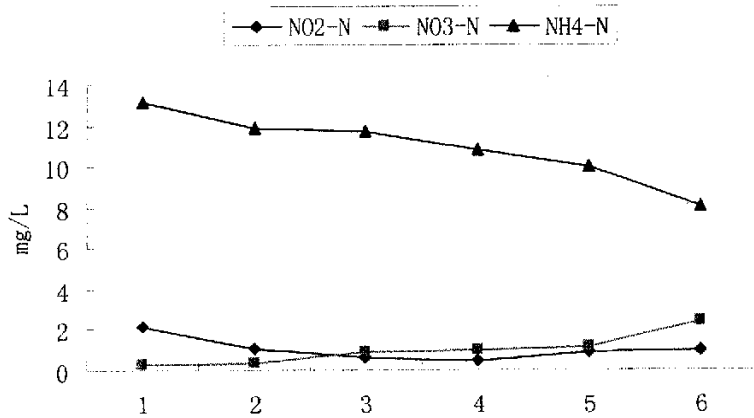


图 4-3 pH=6.5 时各形态氮浓度变化曲线

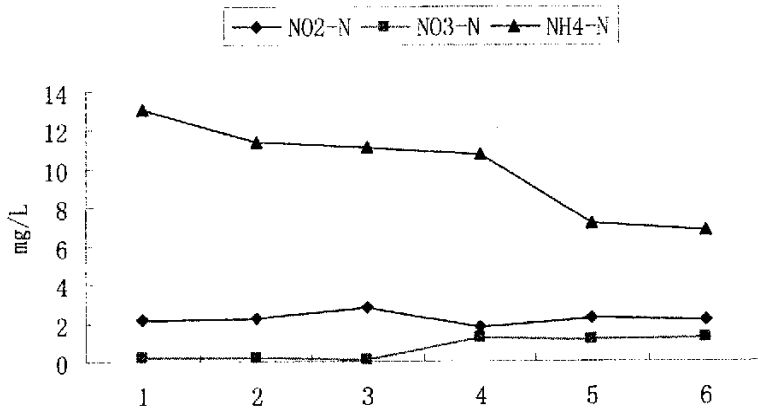


图 4-4 pH=7.0 时各形态氮浓度变化曲线

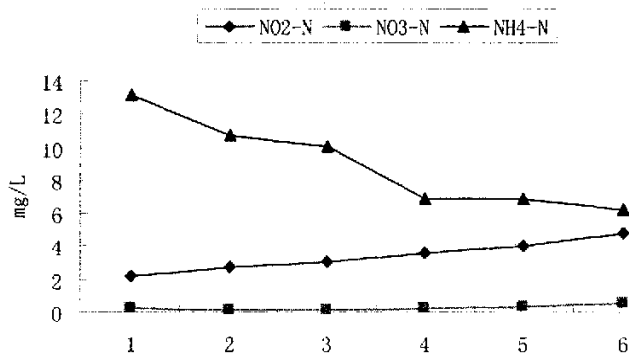


图 4-5 pH=7.5 时各形态氮浓度变化曲线

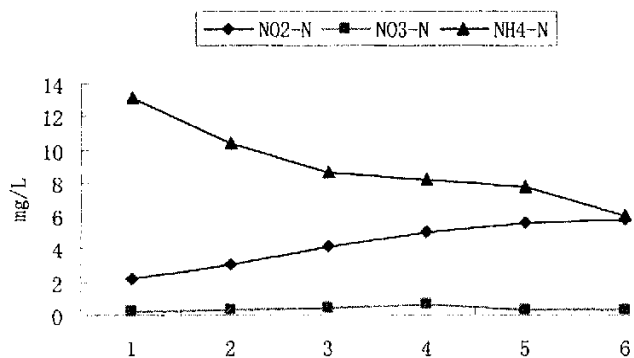


图 4-6 pH=8.0 时各形态氮浓度变化曲线

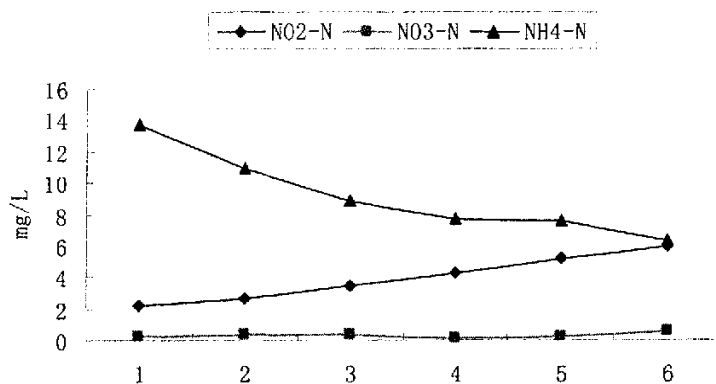


图 4-7 pH=8.5 时各形态氮浓度变化曲线

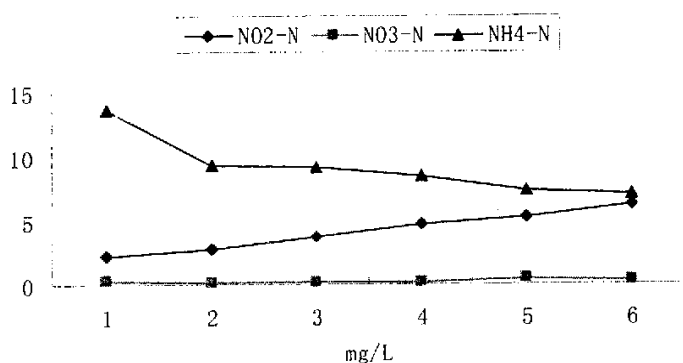
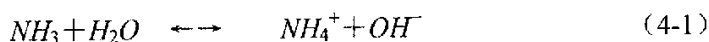


图 4-8 pH=9.0 时各形态氮浓度变化曲线

大多数学者都认为 pH 会影响溶液中游离氨 (Free Ammonia, 简称为 FA) 和游离亚硝酸 (Free Nitrite Acid, 简称为 FNA) 的浓度, 进而影响亚硝酸型硝化的反应过程。对于 FA 和 FNA 与溶液的 pH 关系分析通常采用 Anthonisen^[36]和 Joanna^[37]等学者给出的平衡方程:



$$\text{FA(以 NH}_3\text{-N 计, mg/L)} = \frac{[\text{总的 NH}_3\text{(以 N 计, mg/L)}] \times [10^{\text{pH}}]}{(K_b/K_w) + 10^{\text{pH}}} \quad (4-2)$$

式中 K_b —— FA 在水溶液中的平衡常数 (25℃时, $K_b = 10^{-4.8}$)

K_w —— 水的平衡常数 (25℃时, $K_w = 10^{-14}$)

$$K_b/K_w = \exp[6334/(273 + T)]$$



$$\text{FNA(以 HNO}_2\text{-N 计, mg/L)} = \frac{[\text{NO}_2^-\text{-N(以 N 计, mg/L)}]}{(K_a) (10^{\text{pH}})} \quad (4-4)$$

式中 K_a —— HNO_2 在水溶液中的平衡常数 (25℃时, $K_a = 10^{-3.1}$)

$$K_a = \exp[-2300/(273 + T)]$$

根据式 4-2 和式 4-4 的 FA 和 FNA 平衡方程, 算出 pH6.0~9.0 时, 混合液中 FA 的初始浓度分别为 0.024 mg/L、0.076 mg/L、0.238 mg/L、0.726 mg/L、2.050 mg/L 和 4.841 mg/L, FNA 的初始浓度分别为 0.00154 mg/L、0.00049 mg/L、

0.00015 mg/L、0.000485 mg/L、0.000015 mg/L 和 0.00000487 mg/L。根据 *Anthonisen*^[36]和 *Ford*^[38]得出 *FNA* 的浓度在 0.22~2.8 mg/L 之间时对硝酸菌有一定的抑制作用的研究发现, 在此认为在本试验中各 *FNA* 的初始浓度对硝酸菌和亚硝酸菌的活性不会有影响。若以 η 表示反应器中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的浓度增加量占总 $\text{NO}_x^- \text{-N}$ 的浓度增加量的比率, 则 η 值的大小在一定意义上可以反映出 *FA* 对硝酸菌的抑制的程度, 当 $\eta < 1$ 时, η 值越大则表示硝酸菌受抑制的程度越小, 当 $\eta > 1$ 时表示硝酸菌不受影响。

从图 4-3 中可以看出, 当反应器中混合液的 pH 在 6.5 时, 亚硝态氮的浓度从初始的 2.16 mg/L 一直下降到反应末期的 0.94 mg/L, 减少量为 1.22 mg/L, 相应的硝态氮的浓度从初始的 0.23 mg/L 上升到 2.38 mg/L, 增加了 2.15 mg/L。这就说明在 pH 为 6.5 条件下, 反应器中的亚硝态氮向硝态氮转化, 没有出现亚硝态氮累积的现象。从 *Anthonise* 的计算公式得出此时的 *FA* 浓度为 0.024 mg/L、*FNA* 的浓度为 0.00154 mg/L, 此时的 *FA* 和 *FNA* 对亚硝酸菌和硝酸菌都没有抑制作用。此时 $\text{NO}_x^- \text{-N}$ 的增量为 0.93 mg/L, η 约为 2.31。但是从图中也反映出, 在这一酸性条件下, 亚硝酸菌和硝酸菌的生理活性都受到了影响, 因此硝化反应速率较慢。

在 pH 为 7.0 条件下, 反应器中亚硝态氮的浓度变化曲线呈波浪形, 先升高再降低, 亚硝态氮的浓度则在开始的 2 小时内上升 (见图 4-4)。由 *FA* 和 *FNA* 的平衡方程算出初始的 *FA* 为 0.076 mg/L、*FNA* 为 0.00049 mg/L。根据 *Balmelle*^[39]的研究结果, 此时的 *FA* 浓度对硝酸菌已经有一定抑制作用了, 所以反应器中硝态氮的浓度在开始 2 小时内没有变化。继续增加曝气时间, $\text{NH}_3\text{-N}$ 在亚硝酸菌的亚硝化作用下浓度逐渐降低, *FA* 的浓度随之降低, 硝酸菌开始恢复活性, 这与实际测得反应器中硝态氮的浓度开始上升而亚硝态氮的浓度下降情况相吻合 (见图 4-4 中硝态氮浓度变化曲线)。同时, 这种变化还符合 $\text{NH}_3\text{-N}$ 硝化的生物学过程。在这一 pH 条件下 η 为 1.03。

混合液的 pH 提高到 7.5, 则反应器中 *FA* 的初始浓度为 0.238 mg/L。从反应器中各形态氮的变化曲线来看 (见图 4-5)。由于 *FA* 浓度对硝酸菌的抑制作用, 在 5 个小时的好氧曝气期间内, 硝态氮的浓度只上升了 0.28 mg/L, 而亚硝态氮的浓度则从起初的 2.16 mg/L 上升到反应末期的 4.85 mg/L, 增加了 2.69 mg/L,

相应地 $\text{NH}_3\text{-N}$ 从 13.08 mg/L 下降到 6.24 mg/L, 下降了 6.84 mg/L。说明反应器中大部分的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 都被氧化成了 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, 硝化反应停留在亚硝化阶段。此时 η 为 0.094, 从另一方面说明硝酸菌活性受到 pH 的抑制。

混合液的 pH 提高到 8.0、8.5、9.0, 反应器中的初始 FA 浓度相应地分别增加到 0.726 mg/L、2.050 mg/L 和 4.841 mg/L。从图 4-6~4-8 中可以看出, 在这三种情况下, 硝酸菌的活性受抑制的程度继续增大。各 pH 条件下, η 值分别为 0.026、0.079 和 0.0098。从各 η 值可以看出, 在这三种 pH 条件下, 硝酸菌受到较强烈的抑制, 但各 pH 之间, 受抑制的程度差别并不大。同时, 从图 4-6~4-8 看出, pH 在 8.0~9.0 范围内, 亚硝酸菌的活性没有因 pH 的变化受到明显的影响, 反应器中 90% 以上的氮氧化物以 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的形式存在。

从图中可以看出, 当 pH 从 6.5 升至 7.5 时, 亚硝化速率逐渐提高, 但当 pH 继续升至 8.5 时, 亚硝化速率不断下降, 由此可以认为在本研究条件下, 亚硝酸菌作用的最适宜 pH 在 8.0~8.5 之间, 这一结果与多数研究者的研究结果相吻合 [39~43]。从图 4-3~4-8 中看出, 硝酸菌在 pH 升到 7.5 以上时受到较大的抑制, 反应器中硝态氮的浓度仅占硝态氮和亚硝态氮总量的 10% 以下。

4.7 温度对亚硝酸型硝化反应过程的影响分析

4.7.1 概述

温度不但影响亚硝酸菌和硝酸菌的增长速率, 而且影响亚硝酸菌和硝酸菌的活性。一般都认为亚硝酸菌和硝酸菌在 5~30℃ 的范围内, 随着温度升高, 硝化反应的速率也会随之增大。但从 FA 和 FNA 在水溶液中的平衡方程来看, 温度变化同样对 FA 和 FNA 的浓度产生影响。温度升高时, FA 和 FNA 的浓度也升高; 温度下降, FA 和 FNA 的浓度相应地下降。

因此, 温度对生物脱氮系统中亚硝酸菌和硝酸菌的影响是双重的, 既影响微生物的生理活性, 又影响微生物的底物 (FA 和 FNA) 在水溶液中的形态。

4.7.2 温度对反应过程影响的试验研究

为了获取本工艺最佳的操作参数, 同时也为了确定在本研究条件下温度与亚

硝化反应过程的关系，进行了不同温度对亚硝酸型硝化速率影响的试验。

本试验在 WHY-2T 往返水浴恒温振荡器中进行，反应器中的污泥浓度 (MLSS) 在 3347~3690 mg/L 之间，平均浓度约为 3500 mg/L，pH 控制在 8.0 ± 0.1 。曝气量为 0.0375L/min，温度在不同运行周期分别设定在 $10 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 $15 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 $35 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ，混合液在不同运行周期运行 4h 后各形态氮的初始浓度分别在 12.76~13.53 mg/L($\text{NH}_4^+\text{-N}$)、1.08~2.80mg/L($\text{NO}_2^-\text{-N}$)和 0.25~0.76mg/L($\text{NO}_3^-\text{-N}$) 范围内，待不同温度条件下反应稳定后，每隔 1 小时从反应器中采样测定各形态氮的浓度，测定结果见图 4-9~4-14，从而进行温度对其各反应的影响分析。

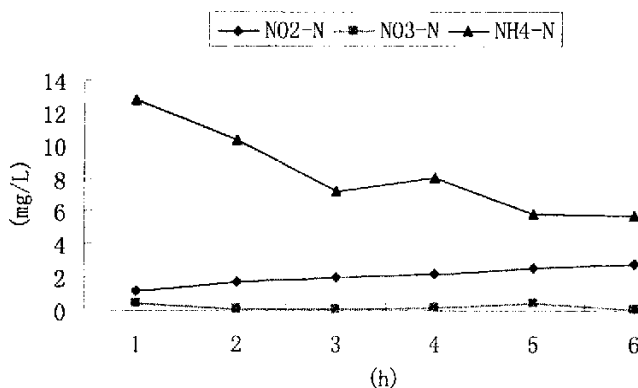


图 4-9 T=10°C 时各形态氮浓度变化曲线

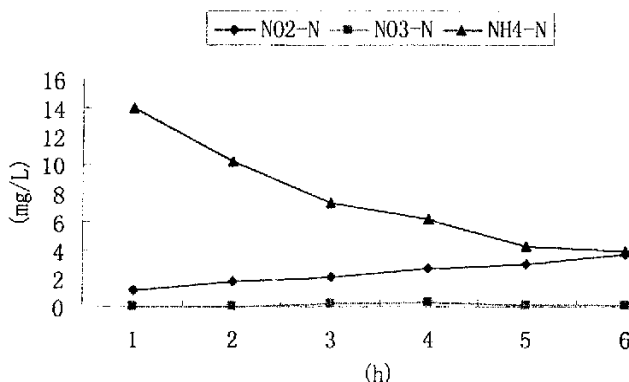


图 4-10 T=15°C 时各形态氮浓度变化曲线

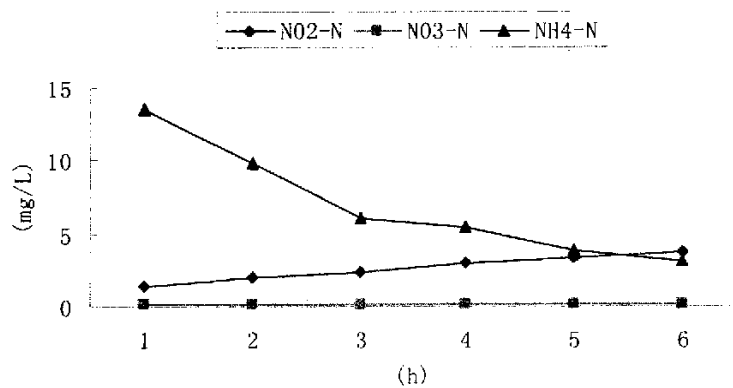


图 4-11 T=20℃时各形态氮浓度变化曲线

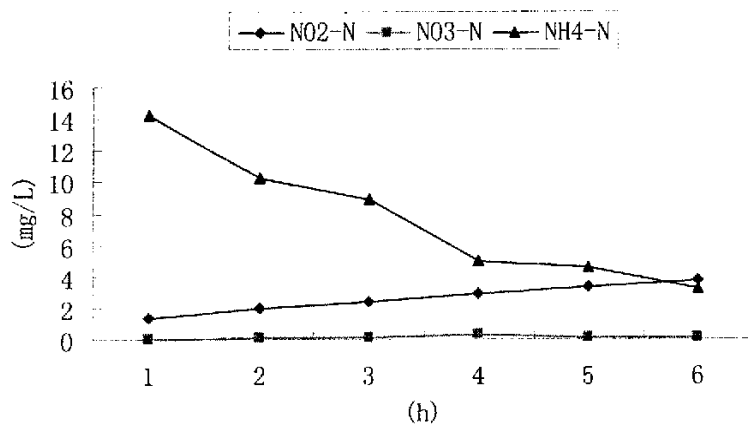


图 4-12 T=25℃时各形态氮浓度变化曲线

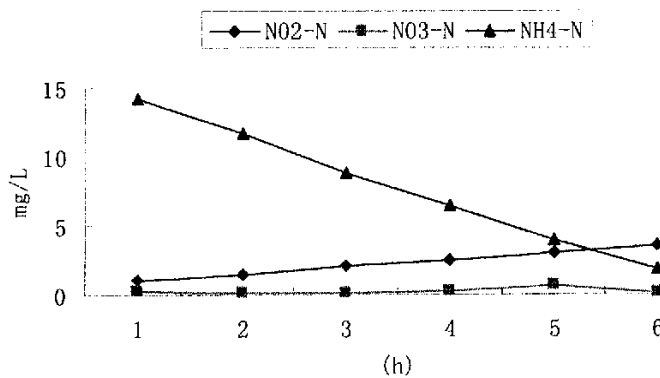


图 4-13 T=30℃时各形态氮浓度变化曲线

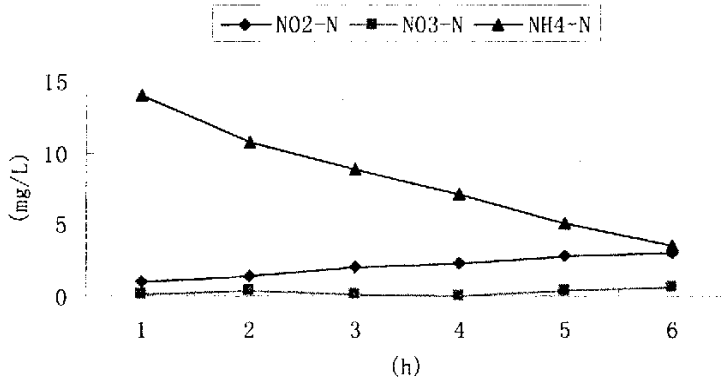


图 4-14 $T=35^{\circ}\text{C}$ 时各形态氮浓度变化曲线

从图 4-9~4-14 中可以看出, 随着温度的升高, 亚硝化速率曲线的斜率也随着升高, 在温度升到 25°C 时, 曲线斜率达到最大值, 即此时的亚硝化速率为最大, 温度继续升高, 亚硝化速率开始下降。由此说明, 在 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 范围内, 随着温度的上升, 反应器中亚硝酸菌的活性也相应的越来越强, 温度大于 30°C , 亚硝化速率开始下降。这与许多研究者的研究结果相吻合^[39, 44, 45], 但 Hellinga^[46] 在 SHARON 工艺中却得出亚硝化速率在 35°C 时达到最大。

在本实验中, 温度升高亚硝化速率下降, 可能是与 FA 的浓度上升有关, 也有可能是高温引起亚硝酸菌的细胞内蛋白质变性, 从而使得亚硝酸菌的活性下降所致, 但 Anthonisen^[47]Mauret^[48]和 Abelling^[49]的研究都认为 $FA>10\text{ mg/L}$ 时开始对亚硝酸菌的活性有影响。从 FA 和 FNA 的水解平衡方程可以算出在本实验中各温度下的 FA 和 FNA 的初始混合浓度 ($FNA<0.0001\text{ mg/L}$)。 FA 的初始混合浓度分别为 0.238 mg/L 、 0.388 mg/L 、 0.554 mg/L 、 0.788 mg/L 、 1.01 mg/L 和 1.37 mg/L 。该试验中 FA 的浓度都小于 10 mg/L , 按照 Anthonisen 等的理论, FA 对亚硝酸菌基本没有影响, 因此可以认为在本研究条件下, 温度超过了 30°C 而引起亚硝酸菌细胞内蛋白质的变性才是亚硝化速率下降的主要原因^[44, 45]。

4.8 有机质对亚硝酸型硝化反应过程的影响分析

4.8.1 概述

活性污泥系统中可生物降解的含碳有机物与含氮物质浓度之比,是影响生物硝化速率和过程的重要因素^[44]。一般认为有机物的影响机理可能三个:

(1) 有机负荷的提高,异养菌因生物合成作用增加了 $\text{NH}_3\text{-N}$ 摄取量,导致亚硝酸细菌可利用底物减少,活性降低;

(2) 有机负荷的提高,异养菌的活性提高,导致亚硝酸细菌的 K 值(亚硝化菌相对于 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的饱和常数)升高,亚硝酸细菌与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的亲合力下降,从而使得亚硝化速率下降;

(3) 有机负荷的提高,异养菌增殖迅速,硝化细菌被大量的异养菌“包裹”在污泥颗粒内部,使得 $\text{NH}_3\text{-N}$ 向亚硝化菌之间的传递阻力增大,导致亚硝化速率下降。

4.8.2 有机物对亚硝酸型硝化过程影响试验研究

本试验在 WHY-2T 往返水浴恒温振荡器中进行,反应器中的污泥浓度 (MLSS) 在 3347~3690 mg/L 之间,平均浓度约为 3500 mg/L, pH 和温度分别控制在 8.0 ± 0.1 和 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$,曝气量为 0.0375L/min,在保持进水 COD_{Cr} 为 350mg/L 的条件下,改变其碳氮比 (C/N),不同运行周期分别使 C/N 设定在 1、2、5、10、17.5 和 35 (废水中氮值主要以 $\text{NH}_3\text{-N}$ 形式存在,投加的碳源和氮源分别为葡萄糖和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,不同 C/N 条件下模拟废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的浓度参见表 4-6。待不同碳氮比条件下反应稳定后,每隔 1 小时从反应器中采样测定各形态氮的浓度,测定结果见图 4-15~4-20,从而进行 C/N 对其各反应的影响分析。

表 4-6 不同 C/N 条件下模拟废水中各浓度值 (mg/L)

C/N	1	2	5	10	17.5	35
COD_{Cr}	350	350	350	350	350	350
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	350	175	70	35	20	10

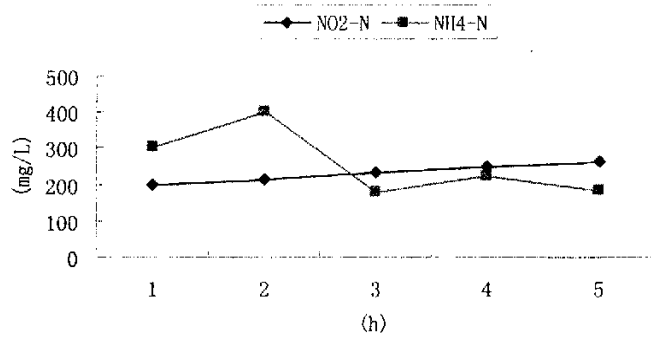


图 4-15 C/N=1 时各形态氮浓度变化曲线

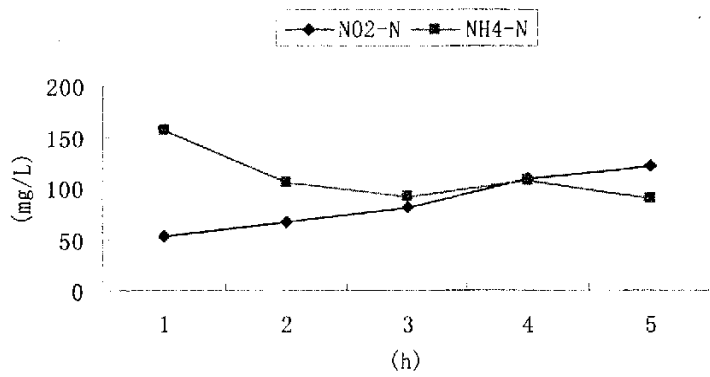


图 4-16 C/N=2 时各形态氮浓度变化曲线

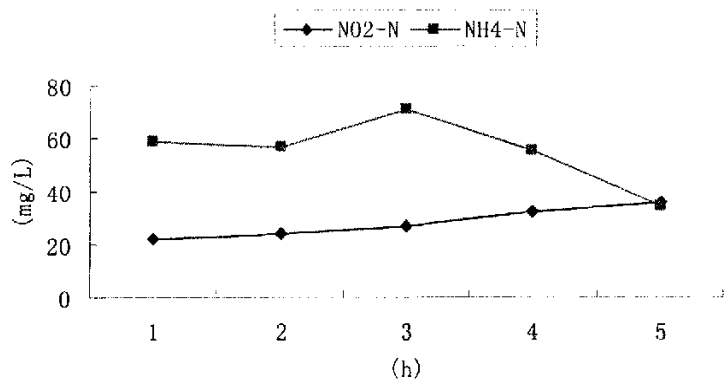


图 4-17 C/N=5 时各形态氮浓度变化曲线

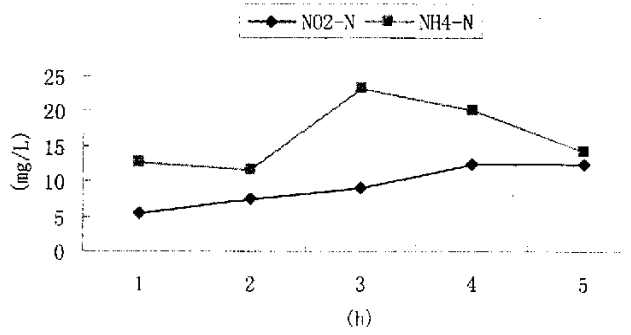


图 4-18 C/N=10 时各形态氮浓度变化曲线

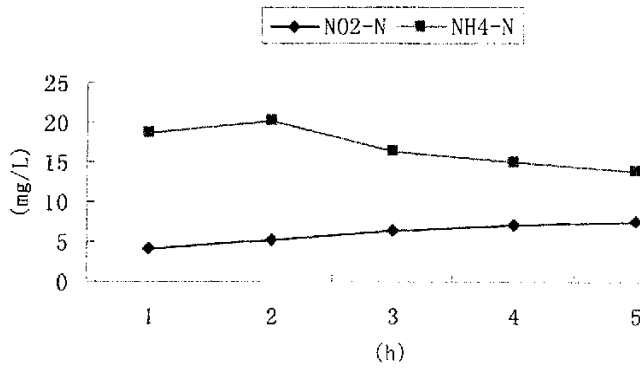


图 4-19 C/N=17.5 时各形态氮浓度变化曲线

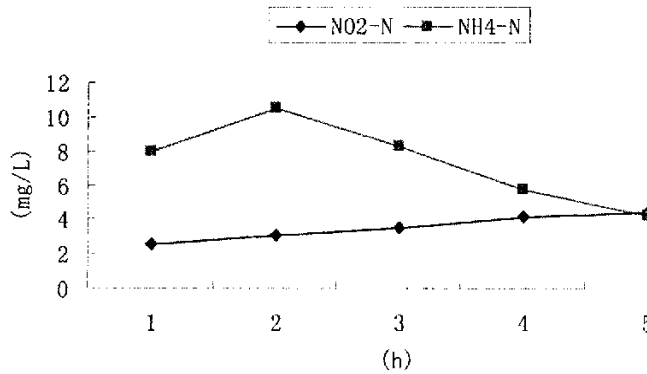


图 4-20 C/N=35 时各形态氮浓度变化曲线

从图 4-15~4-20 中可以看出, 在本实验条件下, 当 C/N 由 1 升高至 2 时, 亚硝化浓度曲线的斜率略有升高; 当 C / N 由 2 升高至 35 时, 亚硝化浓度曲线的斜率呈下降趋势。根据 FA 的平衡方程, 得出 C/N 由 1 到 35 时混合液中 FA 的初始浓度分别为 19.424 mg/L 、 9.712 mg/L 、 3.885 mg/L 、 1.942 mg/L 、 1.110 mg/L 和 0.555 mg/L。.

从图 4-15~4-20 中可以看出, 本实验中在进水 COD_{Cr} 浓度保持 350 mg/L 条件下, 当 NH₃-N 浓度由 350 mg/L 下降到 175 mg/L 时, 亚硝化速率有上升趋势, 究其原因可能有两个方面: 一方面可能是反应器中可被利用为亚硝化反应的有机碳源相对比例增加所致; 另一方面根据 *Mauret*^[48]和 *Abeling*^[49]等人得出 FA 在 10 mg/L 以上才会抑制亚硝酸菌的活性的结论, 也有可能是 C/N 为 2 时的 FA 浓度为 9.712 mg/L, 小于 10 mg/L, FA 已经不会抑制亚硝酸菌的生长所致。当 C/N 为 2 时, 曲线斜率达到最大值, 即此时的亚硝化速率最高, C/N 继续增大, 亚硝化菌的活性下降, 其亚硝化速率亦开始下降, 这一实验现象与郑兴灿的研究结果基本相似, 同时这一结论也较好的验证了 *Keisuke* 等人的理论并可以很好的加以解释。

4.9 溶解氧对亚硝酸型硝化过程的影响

亚硝酸型硝化过程必须在有氧的条件下才能进行, 大多数研究者^[50, 51]都认为, 溶解氧浓度低是生物硝化系统中亚硝态氮积累的主要原因。*Keisuke*^[51]等人的测定结果表明, 当溶解氧的浓度低于 0.5 mg/L 时, 反应器中的亚硝酸菌的亚硝化速率并未受到影响。*Keisuke* 根据测出的亚硝酸菌的底物利用速率指出在低溶解氧的情况下, 亚硝酸菌的产率成倍提高抵消了低溶解氧对氨氧化速率降低的影响; 而在此环境下, 硝酸菌的产率和氧化亚硝态氮的速率并未因溶解氧的降低而提高, 综合作用的结果导致了反应器中亚硝态氮的累积; 而提高溶解氧的浓度, 硝酸菌氧化亚硝态氮的速率提高, 反应器中不再出现亚硝态氮的积累。与此相反, *Balmelle*^[39]和 *Yang*^[40]的研究中都证实, 溶解氧浓度的高低对硝化系统中亚硝态氮的积累没有决定性的作用。

本研究中, 由于实验条件所限, 没有对反应器中溶解氧的浓度进行控制, 也没有就溶解氧浓度与亚硝化过程的关系作专门的实验分析, 但利用溶解氧仪跟踪

测试了二个循环周期反应器内溶解氧与 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的浓度变化情况, 溶解氧的浓度在小于 0.4 mg/L 的条件下对亚硝化过程没有必然影响, 在相对高溶解氧的情况下, 反应器中亚硝态氮的浓度照样升高。本试验的研究结果一方面与 Yang 和 Balmelle 的研究结果相一致, 另一方面也符合 Keisuke 等人的研究结果。如果用低溶解氧浓度是生物硝化系统中亚硝态氮积累的主要原因这个普遍接受的结论与 Keisuke 结论结合来解释本试验现象时, 本人认为也可能是溶解氧浓度小于 0.40 mg/L 为本试验亚硝酸型硝化反应中亚硝酸氮积累的最佳控制范围, 但有待进一步研究。

4.10 首钢焦化污水指标控制

上述试验结论是在理想状态(人工配水)情况下得出的, 与首钢实际产生的焦化污水水质、水量及物理性能有较大区别。受化工工艺影响, 首钢焦化废水 COD_{Cr} 、酚、氰等指标波动不大; $\text{NH}_3\text{-N}$ 指标波动较大(蒸氨系统设施陈旧), 在 200~400mg/L 之间; 水温受季节影响大, 夏季最高达 40℃, 冬季最低为 20℃。因焦化废水有较高的 COD_{Cr} 负荷, 在好氧池氧化 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的同时要氧化有机物, 而碳源细菌是好氧细菌, 为使 COD_{Cr} 能达标排放, 好氧池溶解氧不能低于 2mg/L。也就是说污水处理整个系统温度、C/N、溶解氧可调节余地不大, 最有效调节手段是 pH。根据 Mauret^[48]和 Abeling^[49]等人得出 FA 在 10 mg/L 以上才会抑制亚硝酸菌的活性, Balmelle^[39]认为 FA 浓度大于 0.07mg/L 对硝酸菌可以有一定抑制作用, 徐冬梅^[22]等人认为 FA 为 0.6mg/L 时, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的平均积累速率为零, FA 为 0.4mg/L 时会对硝化细菌产生抑制的结论, 通过控制好氧池 FA 可以控制亚硝酸型硝化, 为便于生产操作亚硝酸型硝化要求 FA 浓度在 0.4~10mg/L 之间, 而后曝气池 FA 浓度应小于 0.4mg/L。

4.10.1 好氧池指标控制

FA 与废水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度、pH 及水温有关。考虑到有 3 倍上清液回流, 如果好氧池出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度 15mg/L, 则入好氧池实际 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度为 61.25~111.25mg/L。图 4-21~4-25 为水温分别为 20℃、25℃、30℃、35℃、40℃情况下, FA 为 10mg/L 时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与 pH 的关系。

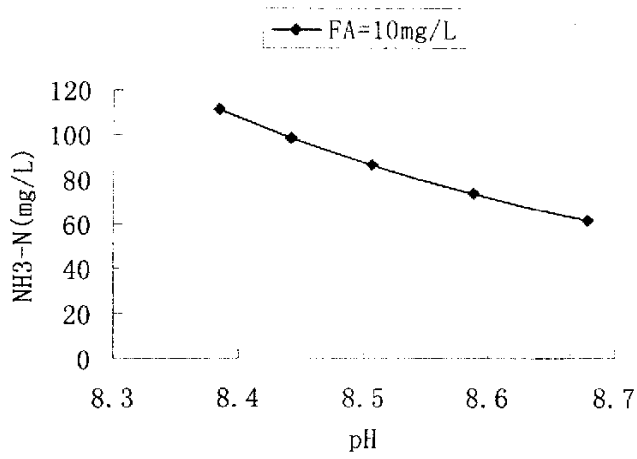
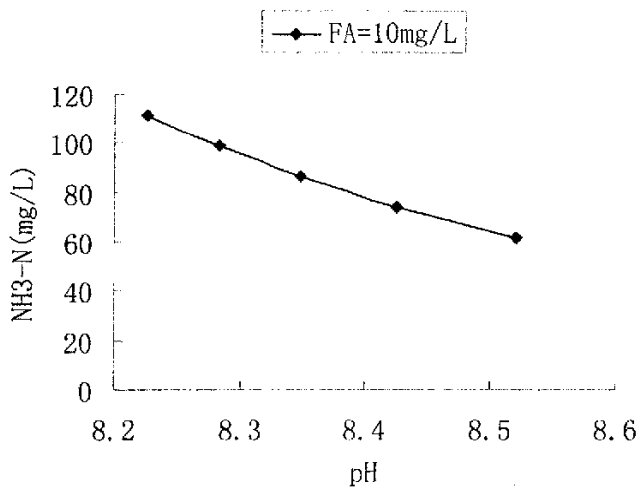
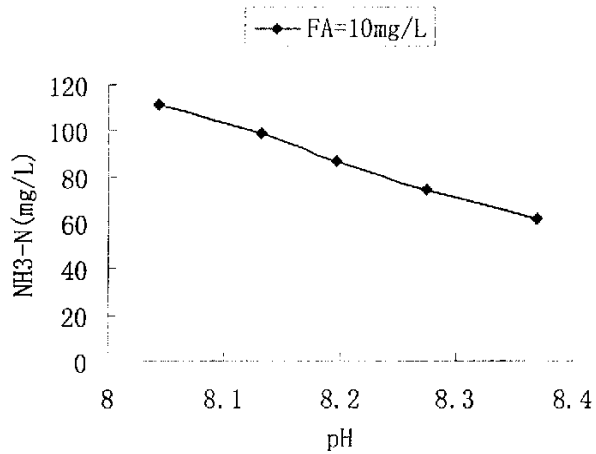
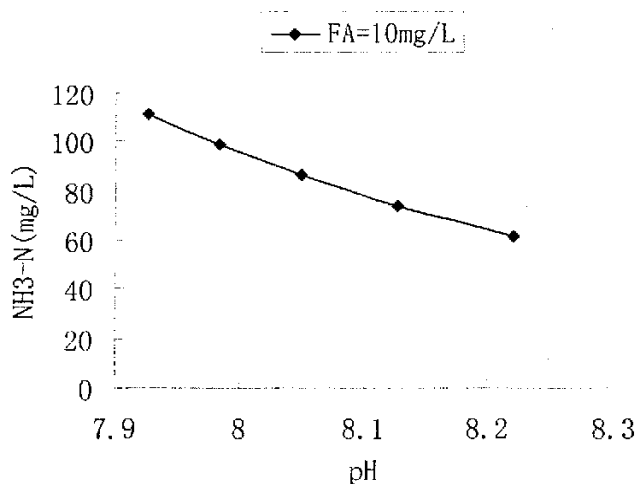
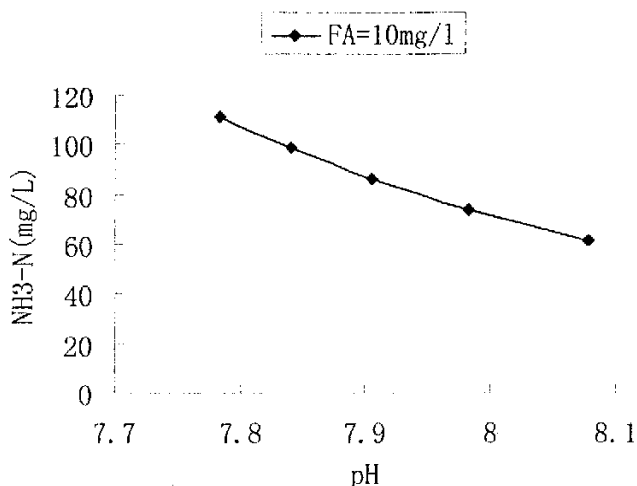
图 4-21 20°C FA 为 10mg/L 时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与 pH 的关系图 4-22 25°C FA 为 10mg/L 时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与 pH 的关系

图 4-23 30℃ FA 为 10mg/L 时 NH_3-N 与 pH 的关系图 4-24 35℃ FA 为 10mg/L 时 NH_3-N 与 pH 的关系图 4-25 40℃ FA 为 10mg/L 时 NH_3-N 与 pH 的关系

从图 4-21~4-25 可以看出,在水温较低情况下, pH 可以控制在适宜短程亚硝化的 8.0~8.5 范围,此时 FA 小于 10mg/L, FA 不会对亚硝化细菌产生抑制作用;而在高温情况下, pH 等于 8 时,高 NH_3-N 负荷会使 FA 大于 10mg/L,抑制亚硝化菌生长,所以在夏季,要尽量降低水温及 NH_3-N 负荷,此时不能盲目追求适宜短程亚硝化的 pH,应严格控制 pH,降低 FA 浓度,为亚硝酸菌生长创造适宜环境,提高亚硝化反应速率。

在实际运行中针对不同水温和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 负荷, 使 pH 控制在 $FA=10\text{mg/L}$ 曲线以下, 且最接近最适宜短程硝化的 8.0~8.5 范围。

4.10.2 后曝气池的控制

后曝气池的作用是进一步降解有机物, 同时将 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 此时要求 FA 小于 0.4mg/L 。图 4-26~4-30 为水温分别为 20°C 、 25°C 、 30°C 、 35°C 、 40°C 情况下, FA 为 0.4mg/L 时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与 pH 的关系。

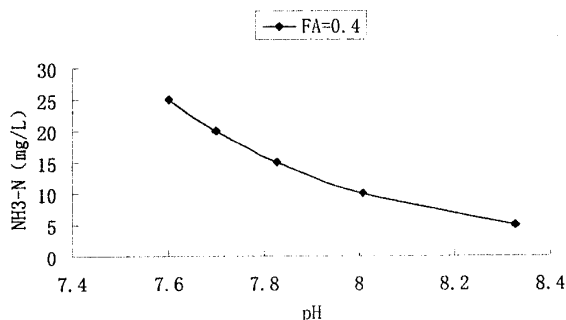


图 4-26 20°C FA 为 0.4mg/L 时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与 pH 的关系

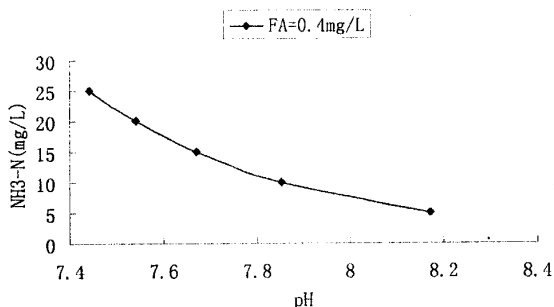


图 4-27 25°C FA 为 0.4mg/L 时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与 pH 的关系

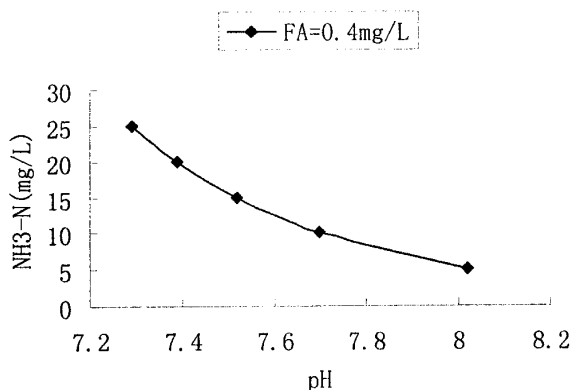
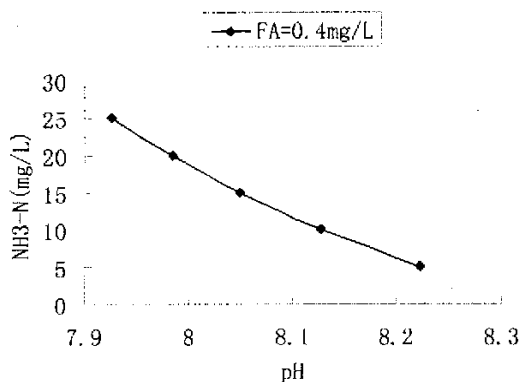
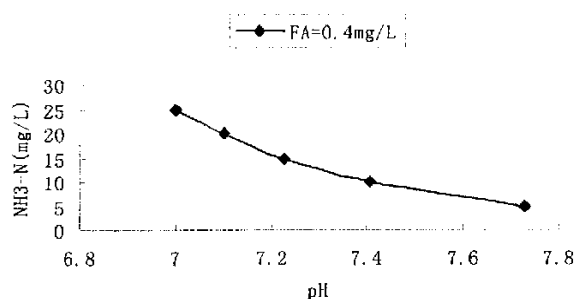


图 4-28 30°C FA 为 0.4mg/L 时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与 pH 的关系

图 4-29 35℃ FA 为 0.4mg/L 时 NH_3 -N 与 pH 的关系图 4-30 40℃ FA 为 0.4mg/L 时 NH_3 -N 与 pH 的关系

从图 4-26~4-30 可以看出,在低温情况下,将后曝气池 pH 控制在适宜硝酸菌生长的 6.8~7.5 范围内,促进 NO_2^- -N 向 NO_3^- -N 转化;在较高温度时,要尽量降低后曝气池入水 NH_3 -N 浓度,避免 FA 对硝酸菌产生影响,促使 NO_2^- -N 向 NO_3^- -N 转化,降低排水 COD_{Cr} 。

4.11 小结

4.11.1 酸碱度的影响

一般认为亚硝酸菌的最适 pH 为 7.0~7.8,而硝酸菌在 pH 为 7.7~8.1 时活性最强^[44]。但是也有人^[41]认为亚硝酸菌的最佳 pH 为 7.0~8.5,硝酸菌为 6.0~7.5;还有人则认为亚硝酸菌的最佳 pH 为 7.0~8.6,硝酸菌的最佳 pH 为 7.0~8.3, *Balmelle*^[39]、*Groeneweg*^[52]和 *Shammas*^[53]等人认为,硝化反应的适宜 pH 在 7.5~9.0 之间,硝化活性最高的 pH 在 8.0~8.5, $pH < 6.5$ 或 $pH > 9.8$ 硝化速率将下降

50%，当 pH 低于 5.5 时，硝化反应完全停止^[54]。

本实验研究得出，当 pH 从 6.5 升至 7.5 时，亚硝化速率逐渐提高，但当 pH 继续升至 8.5 时，亚硝化速率不断下降。由此可以认为在本研究条件下，亚硝酸菌作用的最适宜 pH 在 8.0~8.5 之间，这一结果与多数研究者的研究结果相吻合。硝酸菌在 pH 升到 7.5 以上时受到较大的抑制，反应器中硝态氮的浓度仅占硝态氮和亚硝态氮总量的 10% 以下。

4.11.2 温度对亚硝化反应的影响

一般认为，生物硝化反应可以在 4~45℃ 的温度范围内进行，亚硝酸菌最佳生长温度为 35℃，硝酸菌的最佳生长温度为 35~42℃。*Fdz-polanco*^[45]等人的实验结果表明，亚硝酸菌的活性在 28~29℃ 达到最大值。在常规的活性污泥处理系统中，当温度低于 15℃ 即发现硝化速率迅速下降，低温对硝酸菌的抑制作用更为强烈^[44, 45, 54]，因此在低温（12~14℃）系统中常常会出现亚硝态氮的积累。温度超过 30℃，硝化反应的速率开始降低，这是因为温度超过 30℃ 时，蛋白质变性降低了微生物的活性。*Ford*^[38]认为，温度低于 18℃ 和高于 35℃ 时，硝化速率会快速下降，温度在 17℃ 时的硝化速率下降到只有 30℃ 时的一半^[55]。当系统温度低于 4℃ 时，硝化细菌的生命活动几乎完全停止^[44]。

从 *FA* 和 *FNA* 角度分析，*Balmelle*^[39]等人在其研究结果表明，当氨氮的初始浓度为 100mg/L，pH 为 8.1，*FA* 的浓度为 2~5mg/L，温度在 10~20℃ 之间时，反应器中亚硝态氮的浓度很低，当温度提高到 20~25℃ 之间时，反应器中出现了亚硝态氮的累积。*Balmelle* 由此认为，温度对硝酸菌的影响比 *FA* 对硝酸菌的影响更大。与 *Balmelle* 的研究结果相反，*Randall* 和 *Buth*^[55] 认为，*FA* 对硝酸菌的影响不会因温度的影响而抵消。

在本实验条件下，亚硝化反应的最佳温度范围是 25~30℃，温度升高或降低都会使亚硝化速率降低。虽然以上分析可得温度对亚硝化过程的影响是双重的，既影响 *FA* 的浓度又影响微生物的生理活性，但由于该实验中 *FA* 的浓度都小于 10mg/L，*FA* 对亚硝酸菌基本没有影响，因此可以认为在本研究条件下，温度超过了 25℃ 才是亚硝化速率下降的主要原因。

4.11.3 有机质对亚硝化反应的影响

郑兴灿认为,亚硝化反应系统中可生物降解有机质越高,污泥中硝化细菌的比率就越低,具体数值详见表 4-8; *Keisuke* 等人认为有机物对硝化细菌活性的作用是通过影响活性污泥系统中异养菌的活性来间接地影响硝化细菌。

表 4-8 BOD₅/TKN 与活性污泥中硝化细菌的比率

BOD ₅ /TKN	硝化细菌比率	BOD ₅ /TKN	硝化细菌比率
0.5	0.35	5	0.054
1	0.21	6	0.043
2	0.12	7	0.037
3	0.086	8	0.033
4	0.064	9	0.029

本实验研究得出,当 C/N 由 1 增至 2 时,亚硝化速率有上升趋势,这可能是反应器中可被利用为亚硝化反应的有机碳源相对比例增加所致。当 C/N 为 2 时,亚硝化速率达到最大,C/N 继续增大,亚硝化菌的活性下降,其亚硝化速率亦开始下降,实验结果可用 *Keisuke* 等人的理论加以很好的解释。

4.11.4 溶解氧的影响

在满足亚硝化过程需氧量的前提下,溶解氧的浓度对反应器的亚硝化过程没有影响,在相对高溶解氧的情况下,反应器中亚硝态氮的浓度照样升高,这与 *Yang* 和 *Balmelle* 的研究结果相一致。同时利用 *Keisuke* 结论和低溶解氧浓度是亚硝态氮积累的主要原因来解释本试验现象时,本人也有理由认为可能是溶解氧浓度小于 0.4mg/L 为本试验亚硝酸型硝化反应中亚硝酸氮积累的最佳控制范,但有待进一步研究。

4.11.5 首钢焦化污水运行指标控制

首钢焦化污水受化工工艺影响,水质、水量及其物理性能与短程亚硝化所

要求的理想状态有较大差别，其亚硝化率也将与理想状态有较大差别。污水处理各项运行指标控制是一个系统工程，要以满足达标排放为前提，而不能盲目追求亚硝化率。

首先要尽量降低废水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度，控制水温不宜过高，为生化处理创造良好环境。其次调整好氧池 pH，使 FA 控制在 0.4~10mg/L 之间，使 FA 抑制硝酸菌生长，而不抑制亚硝酸菌生长，提高亚硝化反应速率，以达到好氧池短程亚硝化目的；后曝气池 FA 要小于 0.4mg/L，促进 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 向 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 转化，做到各项指标达标排放。

第5章 短程硝化处理工艺运行研究

5.1 污泥培养及驯化

因硝化菌的增值速度要小于反硝化菌,故先启动好氧池,接种污泥利用首钢焦化厂的活性污泥和燕化公司牛口峪污水处理厂脱水后的活性污泥。由于焦化厂生化处理系统每天排放的活性污泥太少,污泥培养驯化初期以牛口峪污水处理厂的活性污泥为主。牛口峪污水处理厂污泥运行的水质条件为: COD_{Cr} 为600mg/L左右, $\text{NH}_3\text{-N}$ 为30mg/L左右,氰化物微量。污泥培养驯化采用连续进水连续曝气的方法,按A/O-O生物脱氮处理工艺流程运行,初期进水量 $30\text{m}^3/\text{h}$,进水由终冷废水和蒸氨废水按一定比例混合而成,水质条件为: COD_{Cr} 为1000mg/L左右, $\text{NH}_3\text{-N}$ 为100mg/L左右,氰化物为20mg/L。在驯化初期,由于 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和氰化物浓度较高,出现了一定程度的污泥死亡,同时好氧池悬浮污泥颜色也由最初的黑色变为灰绿色,最终变为土褐色。随着微生物对环境的适应,并控制良好的条件,优先培养硝化菌,一个月左右,后曝气池出水 COD_{Cr} 大幅降低至250-300mg/L,硝化反应非常明显, $\text{NH}_3\text{-N}$ 小于15mg/L。根据实际情况,逐步增加进水量,监测污泥沉降比,调整污泥回流比,以提高系统的污泥浓度。

缺氧污泥生物膜主要为反硝化细菌,属兼性厌氧菌。当好氧池好氧污泥达到一定数量时,每天向缺氧池排入一定数量的污泥,20天后,缺氧池填料周围出现大量气泡逸出,填料上挂有污泥生物膜。

污泥培养驯化完成后,逐步调试各处理单元构筑物的运行参数,改善处理系统出水水质,以满足外排水达标排放的要求。

5.2 预处理系统的调试运行

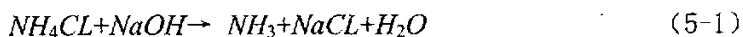
(1) 终冷废水的预处理以去除油类、氰化物和 COD_{Cr} 组分等主要污染物为目的。在正常的情况下,终冷水中乳化油和 COD_{Cr} 较低,投加一定量的 FeSO_4 (100mg/L)去除乳化油和 COD_{Cr} 效果不明显,同时经过对生物池微生物培养驯化,微生物也能够适应高含量的氰化物,故为降低生产成本,停止投加 FeSO_4 。进出水水质指标见下表5-1。

表 5-1 终冷水在预处理阶段水质变化

(mg/L)

名 称	COD _{Cr}	NH ₃ -N	氟化物	硫氰化物	油	pH
隔油池进水	800~1500	10~50	100~150	200~500	<150	7~8.5
气浮池出水	600~900	10~50	50~80	200~500	<25	7~8.5

(2) 蒸氨废水的预处理以去除氟化物和 COD_{Cr} 组分等主要污染物为目的, 废水中的 NH₃-N 不能被去除。高浓度的 NH₃-N 负荷不利于生化系统的正常运行, 因此, NH₃-N 的治理只能从源头开始, 改变现有蒸氨塔的技术操作参数。蒸氨塔脱除固定铵盐可用下列反应式表示:



理论计算每脱除 1kg 固定铵盐形式的 NH₃-N 需要 2.35kgNaOH。脱固定铵效率除与加碱量有关外, 还与 pH 值、进塔蒸汽压力及塔内温度有关, 运行中投加 30% NaOH200~300L/h, 初期塔顶温度控制在 99~102℃, 脱固定铵效果不理想, 后加大了塔顶回流, 同时将塔顶温度提高到 105~107℃, 蒸氨废水 NH₃-N 含量稳定小于 600mg/L。

在运行中发现, 去除氟化物采用 CaCl₂ 和 Ca(OH)₂ 的混合药液达到的效果与上述试验资料一致, 但是这种混合药液容易结晶, 使加药管道堵塞, 同时由于脱固定铵加碱使蒸氨废水的 pH 值达到 10 左右, 严重影响了后续生化处理反硝化的进行。为此将脱氟药剂改为氯化钙(用氢氧化钙将溶液调为中性), 投加量为 300-350L/h (浓度 30%)。进出水水质指标见表 5-2。

表 5-2 蒸氨废液在预处理阶段水质变化

(mg/L)

名 称	COD _{Cr}	NH ₃ -N	氟化物	硫氰化物	油	pH
反应器进水	2500~4500	600~900	100~130	150~500	<15	8~9.5
沉淀器出水	2000~3500	600~900	13~25	150~500	<12	9.5~10

5.3 生化处理系统的调试运行

生化处理是焦化废水处理系统的核心, 根据生物脱氮原理和试验结论, 不断调整各单元处理构筑物的运行参数 (溶解氧、温度、回流比、pH 值、碱度等),

摸索出一套适合首钢焦化废水处理的运行参数,但受来水影响,除 pH 控制在 8~8.5,符合试验结论, C/N (3~5)、温度 (35~39℃) 不易控制,因污水中有大量有机物,为使有机物得到较好处理,溶解氧控制在 2~4mg/L。

系统稳定运行后,好氧池 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 的比例基本各占一半,后曝气池 NO_2^- -N 稳定小于 3mg/L, NH_3 -N 小于 15 mg/L,实际脱氮率为 40~60%左右。微孔曝气器夏季最大充气量 90Nm³/min,表曝机停止运行,实际用氧量较设计用量减少,一方面说明微孔曝气器氧利用率高,另一方面也说明短程硝化反硝化生物脱氮工艺节省动力消耗。

采用 A/O-O 短程硝化反硝化生物脱氮工艺,后曝气池有机负荷较低,造成后曝气池污泥浓度较低,污泥沉降比约 15%,故停用后曝气池中的一格,以增加污泥浓度,水力停留时间 10h,完全可以满足出水 NH_3 -N 小于 15 mg/L。

设计采用生化处理前置化学沉淀脱氟工艺,不可避免的有过量 Ca^{2+} 随原水进入缺氧池,好氧池为了补充碱源加入 Na_2CO_3 ,大量 CO_3^{2-} 随上清液回流进入缺氧池,与原水中的 Ca^{2+} 反应生成了 CaCO_3 沉淀,附着在生物膜上,阻碍了反硝化反应进行,缺氧池气泡明显减少。针对以上情况,将 Na_2CO_3 改为 NaOH,不长时间缺氧池气泡明显增多,填料挂膜明显。系统稳定运行后,每日投加 NaOH1.3 t (折纯),后曝气池出水 pH 值控制在 6.5~7.5,出水碱度控制在 250 mg/L 左右,缺氧池进水 pH 值控制在 8~8.5,系统硝化反硝化效果很好。二沉池出水总磷控制在 0.5 mg/L 时,每天需投加磷酸氢二钠 40kg,二沉池出水水质见表 5-3。

表 5-3 二沉池出水情况

名 称	COD_{Cr} (mg/L)	NH_3 -N (mg/L)	氟化物 (mg/L)	硫氰化物 (mg/L)	油 (mg/L)	pH
调节池出水	1300-2000	200-300	5-12	150-200	<20	8.5-9.0
二沉池出水	180-240	<15	4-9	0-5	<5	6.5-7.5
名 称	挥发酚 (mg/L)	有机氮 (mg/L)	硫化物 (mg/L)	氰化物 (mg/L)	色度	悬浮物 (mg/L)
调节池出水	200-500	100-150	20-30	20-50	深褐色	100-150
二沉池出水	<0.3	2-10	<0.2	<0.3	浅褐色	100-150

5.4 深度处理系统的调试

深度处理系统调试之前,模拟深度处理工艺流程在实验室进行了处理水量为 10L/h 的小试,通过实验以确定合适的过滤滤料和活性炭,并对不同种类的混凝剂进行静态和动态试验,以获取高效的混凝剂。通过试验表明,陶粒滤料对悬浮物、 COD_{Cr} 有一定的去除作用, COD_{Cr} 去除率约 10%。活性炭对悬浮物、 COD_{Cr} 、色度有较好的去除作用, COD_{Cr} 去除率大于 50%,活性炭对氟化物稀溶液去除无甚效果。

通过浙江大学、同济大学和衡阳新华化工冶金总公司科研技术人员进行后混凝药剂的筛选,结果表明普通聚合硫酸铁、碱式氯化铝、聚合硫酸铝铁和三氯化铁等混凝剂去除 COD_{Cr} 效率为 15~25%。浙江大学研制的 M180 去除 COD_{Cr} 效率为 40~45%,投加量为 1200~1600 mg/l,产品质量不稳定。同济大学研制的 SD201(氧化剂)与普通混凝剂结合去除 COD_{Cr} 效率为 25~40%,投加量为 1000~1400 mg/L,对亚硝酸盐去除明显。衡阳新华化工冶金总公司生产的 DM301 高效絮凝剂,对去除 COD_{Cr} 、悬浮物、色度有较高的效率,在投加量为 500~600 mg/L 时, COD_{Cr} 去除率可达 40~55%以上,色度小于 20 倍,产品质量稳定。

混凝沉淀药剂确定后按工艺流程进行试生产,2002 年 9 月 25 日首钢环保处连续三天对生化废水排口进行监测,监测结果说明生产数据与小试数据基本一致, COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、挥发酚、氟化物、色度等指标均达到北京市水污染物二级排放标准,但氟化物偏高。出水水质见表 5-4。

表 5-4 试运行阶段出水指标

名 称	COD_{Cr} (mg/L)	悬浮物 (mg/L)	氟化物 (mg/L)	色度	油 (mg/L)	pH
二沉池出水	180-240	100-150	4-9	浅褐色	<5	6.5-7.5
混凝沉淀出水	110-130	<70	3-6	20 倍	<5	6-7.5
陶粒过滤出水	100-110	<10	3-6	--	--	6-7.5
活性炭过滤出水	49-60	<2	3-6	无色	≤2	6-7.5

5.5 泥处理系统的调试运行

泥处理系统正常运行是废水处理的重要环节,排泥不及时会影响整个系统的运行。运行情况表明,脱氟渣、混凝沉淀污泥和剩余污泥等混合泥渣经箱式压滤机脱水,一般需要1.5小时,可以达到运输条件,而混凝沉淀污泥和剩余污泥经箱式压滤机脱水,一般需要3小时以上,才能达到运输条件,污泥含水率75%左右。

5.6 生产运行中的调整

在转入正常生产后,围绕降低污水处理费用,全面达到地方排放标准,开展工作。

5.6.1 强化混凝操作

活性炭处理初期,对 COD_{Cr} 、色度脱除效率较高,但20天后脱除 COD_{Cr} 效率不足10%,且吸附塔阻力增大,经分析认为是陶粒过滤器在反洗操作过程中风压控制不好,将填料吹至反洗排污井,过滤器失去过滤作用,同时混凝操作不稳定,大量大颗粒悬浮物吸附在活性炭表面,阻碍了活性炭内部孔隙对 COD_{Cr} 吸附的通道,同时也阻碍了水流通道,致使吸附塔处理效率低,阻力增大。于是组织对陶粒过滤器检修、活性炭再生,同时强化后混凝操作,使活性炭处理基本正常。

5.6.2 短程硝化的调试

系统趋于稳定后,于2002年9月进行了短程硝化的调试。此时废水温度 $35\sim 36^{\circ}\text{C}$, $\text{COD}_{\text{Cr}}1500\sim 1800\text{mg/L}$, $\text{NH}_3\text{-N}250\sim 400\text{mg/L}$,受化工工艺影响此三项指标在调试过程中调节余地不大,此指标范围也不是短程硝化的最佳控制范围。调试中,通过增减加碱量,控制污水pH在7.5~7.8范围内,此时好氧池 FA 为 $2.635\sim 7.658\text{mg/L}$,此时 FA 不会抑制亚硝化细菌的生长,但会抑制硝酸菌的生长,经过15天左右的运行,好氧池出水 $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ 逐渐升高,稳定在 $50\sim 110\text{mg/L}$,基本达到了短程亚硝化的目的。后曝气池入口 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度在 $10\sim 15\text{mg/L}$,pH控制在适宜硝酸菌生长的6.8~7.5范围内,降低 FA 浓度,促进 $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ 向 $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$

转化, 正常情况下, 二沉池 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度小于 5mg/L , $\text{NO}_2\text{-N}$ 小于 3mg/L 。此时气水比为 30, 降低了能耗。

5.6.3 强化生物处理 降低运行费用

调试结束后, 经混凝过滤处理的焦化污水其 COD_{Cr} 达不到北京市排放标准, 必须经处理费用昂贵、操作复杂的活性炭处理, 其 COD_{Cr} 才能小于 80mg/L , 为此在转入正常生产后严格控制来水水质, 强化预处理各工序的操作, 特别是蒸氨系统、萃取脱酚系统, 及煤气终冷系统, 保证入生化池的污水指标不产生大的波动, 以免对生化系统造成大的冲击, 同时强化对生化系统及混凝系统的运行操作管理, 随着对微生物的进一步驯化, 2003 年 3~8 月出二沉池污水 COD_{Cr} 降到 150mg/L , 经混凝、沙滤处理后排水 COD_{Cr} 指标稳定在 $60\sim 80\text{mg/L}$, 污水不经活性炭处理即可达到排放标准, 降低了处理费用。

5.6.4 氟指标

氟化物在调试阶段不达标, 在转入正常生产后, 进行了大量试验室试验, 同时加强了药剂质量和加药量的监控, 效果仍不理想, 实践证明采用此种工艺, 氟化物浓度很难达到排放标准, 必须改进工艺。

5.7 正常运行后发现的问题

5.7.1 溶剂脱酚的影响

剩余氨水经溶剂脱酚处理后会夹带大量轻质油, 在本次设计中, 蒸氨废水未经气浮脱油处理, 直接进入生化池, 轻质油会对系统正常运行造成影响; 同时溶剂脱酚受工艺影响, 处理效率呈现周期性变化, 出水含酚在 $200\sim 600\text{mg/L}$ 范围内波动, 不利于生物处理的正常进行。

5.7.2 蒸氨工艺设备简陋

此次污水系统大修改造, 不包括蒸氨系统。首钢焦化厂现有蒸氨系统共有两套, 二回收是已运行 40 余年的泡罩塔, 设备年久失修, 四回收是筛板塔, 塔

效低，设计时未考虑脱固定铵，临时增加的加碱设备简陋，致使 NaOH 耗量成倍增加，出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 高达 $500\sim 700\text{mg/L}$ ，且波动大，对后续工艺造成冲击，增加了处理成本。

5.7.3 脱氮指标达不到排放标准

5.7.4 基本达到短程硝化目的 尚需完善

亚硝化细菌和硝化细菌各有其适应条件范围，在实际生产中虽努力按短程硝化实验结论控制好氧池各运行参数，但受来水影响（水温、水质受化工工艺影响不易控制），很难达到短程硝化的最佳控制范围， $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 占氮氧化物的 50% 左右，考虑到综合处理成本，基本达到了目的，尚须完善。

5.7.5 生物池 pH 不宜控制

受前置化学脱氮影响，生物池加碱种类为 NaOH，因其为强碱，加碱量的少量波动会引起生物池 pH 的波动，对微生物造成冲击。

5.7.6 好氧池负荷大 后曝气池负荷小

在本设计中好氧池水力停留时间为 18 小时，负荷偏重，在入水水质波动情况下，经常出现将氨氮负荷转移至后曝气池的情况，同时泥量增加，增加了剩余污泥处理负荷；后曝气池停留时间 15h，负荷偏低，污泥量过少。

5.7.7 活性炭系统处理费用高

活性炭系统受前道工序影响，使用周期短，操作复杂，增大了处理费用。

5.7.8 剩余污泥处理系统能力不足

本设计选用两台 80 m^3 箱式压滤机处理剩余污泥，在设备运行一段时间后，污泥阻塞滤布孔隙，严重影响处理效率，压泥时间最长为 8h/箱，影响整个系统的正常运行，后虽改为两台 120 m^3 箱式压滤机效果仍不理想。

5.8 需要采取的措施

5.8.1 对蒸氨系统进行改造

伴随焦化厂二回收系统大修改造，将二回收系统闲置的泡罩蒸氨塔移至四回收，二塔串联，采用自动计量加碱，强化每一级蒸氨操作，提高蒸氨效率，稳定生化入水水质。

5.8.2 脱氟系统改造

目前脱氟处理工艺不能满足排放标准，通过实验（见附件 2）和借鉴其它单位经验可采用如下方案。

工艺流程见图 5-1 所示：

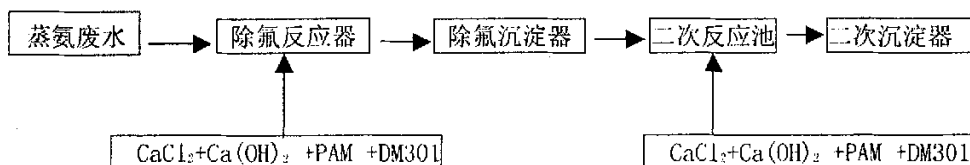


图 5-1 脱氟改造方案

即在原生产工艺条件下,增加一套化学反应池和沉淀池及相应的加药设备,形成两级脱氟,在一级脱氟反应池投加 4670mg/L30%的 CaCl_2 溶液, 630mg/L 浓度为 10%的 DM301 溶液, 1.125mg/L 浓度为 1%的 PAM 溶液。一次脱氟沉淀池出水入二次脱氟反应池,在二次脱氟反应池投加 440mg/L 浓度为 30%的 CaCl_2 溶液, 95mg/L 浓度为 10%的 DM301 溶液, 0.8mg/L 浓度为 1%的 PAM 溶液,采用此方法处理的蒸氨废液氟化物含量可以达到小于 7mg/L,经终冷水稀释及活性污泥吸附,预计排水氟化物指标可小于 3 mg/L,达到排放标准。

特点:

- (1) 基本不改变原工艺,只增加部分设备,不增加化学药剂种类。
- (2) 大量悬浮物及不易降解的有机物随氟化钙一同沉降,降低进入生化

池的 COD_{Cr} 负荷。

(3) 可考虑停开溶剂脱酚，将大量易生化的炭源补充至缺氧池，同时可避免蒸氨废液夹带的轻质油对生物池的影响，也可降低处理费用。

(4) 改进后的脱氟系统因投加 DM301 增加了处理成本，但因停开溶剂脱酚，处理成本总体增加不大。

5.8.3 强化温度及 pH 控制

强化蒸氨废液冷却系统设备能力，提高好氧池温度调控手段，使好氧池处于易于发生亚硝化反应的温度范围；同时，在好氧池和后曝气池增设 pH 自动监控系统，创造 A/O-O 短池脱氮工艺各工序微生物所适宜的生存环境，尽量使 $\text{NH}_3\text{-N}$ 在好氧段只氧化到亚硝酸盐，降低处理成本；同时避免水温及 pH 波动对微生物的冲击。

5.8.4 调整生物池负荷

在调试过程中，为保证后曝气池负荷，停开其中一组，可考虑将其改造为好氧池，使好氧池水力停留时间由 18h 提高到 21.3h，增加好氧段处理能力，提高系统抗冲击能力。

5.8.5 强化泥处理能力

箱式压滤机滤布要定期清洗，清除滤布孔隙中的堵塞物，减小系统阻力，提高设备处理能力。

5.9 预计处理费用

如果根据上述方案对生化系统进行改造，不考虑蒸氨、溶剂脱酚增减的费用，则预计首钢焦化污水运行成本见表 5-5

表 5-5 预计运行成本

序号	项目	单位	年消耗量	单价 (元)	年运行成本 (元/a)	运行成本 (元/m ³)
1	电耗	Kwh/a	3.87×10^6	0.5	1935000	1.227
2	化学品消耗					
(1)	CaCl ₂	t/a	2250.2	900	2025180	1.284
(2)	DM301	t/a	1105.96	2200	2433090	1.543
(3)	NaOH	t/a	474.5	1200	569400	0.361
(4)	Na ₂ HPO ₄	t/a	14.6	2300	33580	0.0213
(5)	PAM	t/a	3.15	40000	126000	0.080
3	人员工资	人	13	2000 元/月	312000	0.198
4	合计					4.71

注：电耗为系统实际运行耗电量；

终冷水停加 Fe₂SO₄；

脱氟蒸氨废水 50 m³/h，CaCl₂ 投加量 5140mg/L；DM301 投加量 725mg/L；

混凝总处理水量 180 m³/h，DM301 投加量 500mg/L；

Na₂HPO₄ 每天投加量 40kg；

NaOH 每天投加量 1.3t（折纯）

预计处理费用为 4.71 元/m³ 水。与设计运行费用对比分析如下：

(1) 电耗 部分运转设备采用间断运行，短程硝化与完全硝化因耗氧量不同所耗电能差别未做定量分析，实际运行成本组成中电耗子项由设计值的 2.04 元/m³ 水降到 1.227 元/m³ 水，下降 0.813 元/m³ 水。

(2) 脱氟药剂消耗 原设计脱氟工序投加 CaCl₂ 和 Ca(OH)₂ 混合物，药剂费用为 0.1215 元/m³ 水，因出水指标不合格，通过试验调整加药种类和加药量，调整后预计脱氟系统药剂费用为 1.75 元/m³ 水，增加 1.6285 元/m³ 水。

(3) 气浮药剂消耗 气浮系统停止投加 Fe(OH)₂，节省药剂费用 0.0533 元/m³ 水。

(4) 生化池药剂消耗 生化池改加价格低廉的 NaOH, 降低药剂费用 2.648 元/ m^3 水; 在满足生产需要的情况下, 减少 Na_2HPO_4 投加量, 降低 0.017 元/ m^3 水, 合计减少药剂费用 2.665 元/ m^3 水。

(5) 混凝处理药剂消耗 混凝由 M180 调整为 DM301, 投加量大幅下降, 药剂费用降低 0.900 元/ m^3 水。

(6) 活性炭费用 因强化了各级处理效率, 正常时即使不使用活性炭, 也能达到排放标准, 这部分费用可以节省。

5.10 小结

(1) 通过对整个系统的调试, 出水基本达到北京市排入地表水体及其汇水范围内的水污染物二级排放标准, 但氟化物偏高, 需改进。

(2) 首钢焦化厂焦化废水采用短程硝化反硝化生物脱氮处理工艺, 系统运行稳定, 操作方便, 耐冲击能力强。缺氧池、好氧池和后曝气池水力停留时间分别为 16h、18h、10h, 对 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率分别可达 86% 和 95% 以上, 但由于来水指标波动大, 且受化工工艺影响, 实现完全亚硝酸盐脱氮非常困难。

结 论

由于焦化废水 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度高, 在常规活性污泥工艺中去除率低, 是一种难以降解的有机废水。短程硝化法处理焦化废水具有不需外加碳源、供氧能耗低及运行费用低等优势, 论文重点对反应最佳控制条件及反应过程影响程度进行研究, 通过调试和运行得出以下结论:

(1) 焦化废水处理在国内首次采用以 A/O-O 短程硝化反硝化生物脱氮为核心的处理工艺, 出水基本达到北京市排入地表水体及其汇水范围内的水污染物二级排放标准, 但氟化物偏高, 需改进。

(2) 通过“亚硝酸型硝化”处理正常碳源条件下污水的试验, 确定了温度、pH、有机质、游离氨 (FA) 和溶解氧 (DO) 等对亚硝酸型硝化反应过程的影响程度并确定各因素的最佳控制范围, 对含 $\text{NH}_3\text{-N}$ 废水亚硝酸型脱氮处理有很好的借鉴作用。但首钢焦化废水由于受来水影响, 温度、有机质、游离氨 (FA) 和溶解氧 (DO) 实际控制情况与实验结论有一定差距, 首钢焦化废水完全实现亚硝酸型脱氮有一定困难, 需进一步完善设备并进行技术经济的试验与论证。

(3) 首钢焦化厂焦化废水采用短程硝化反硝化生物脱氮处理工艺, 系统运行稳定, 操作方便, 耐冲击能力强。缺氧池、好氧池和后曝气池水力停留时间分别为 16h、18h、10h, 对 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率分别可达 86% 和 95% 以上, 但由于来水波动大, 出水指标及硝化过程常有波动。

(4) 采用短程硝化反硝化生物脱氮处理工艺, 在废水 $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{TKN}$ 介于 3~5 时, 实际脱氮率为 40~60% 左右。这说明该处理工艺可节省反硝化所需碳源, 辅助微孔曝气, 动力消耗低, 气水比为 30。

(5) 在国内首次采用生化处理前置化学沉淀脱氟工艺, 该工艺是可行的, 可以大大降低生产成本, 采用两级脱氟, 氟化物去除率可达 95% 以上, 但须考虑化学药剂对生化处理系统的影响, 生化处理系统用碱必须为 NaOH。

(6) 后混凝沉淀药剂的筛选是非必要的, DM301 高效絮凝剂适合首钢焦化废水的性质, 投加量为 500~600 mg/L 时, COD_{Cr} 去除率可达 40% 以上, 是宝钢焦化污水处理用药量的一半, 大大降低了水处理成本, 且脱色效果好。

(7) 强化污染源头的治理, 完善化工生产工艺, 控制生产工艺的全过程, 稳定生产废水排水水质、水量是生化处理正常运行的前提。

(8) 活性炭用于污水的深度处理, 其作用和效果是非常显著的, 但成本较高、操作复杂。生化系统经过一年的稳定运行, 混凝过滤出水 COD_{Cr} 值已稳定在 $60\sim 100\text{mg/L}$, 加快对 DM301 高效絮凝剂的研发, 以便进一步降低 COD_{Cr} , 替代活性炭的使用, 降低处理成本。

(9) 该系统在稳定运行时, 即使不采用活性炭, 各项指标也能达到北京市排放标准, 但受入水水质及池容影响, 操作弹性非常小, 若要稳定运行需进行改进。

研究展望:

由于时间和试验设备有限, 本人在亚硝酸型硝化影响因素等方面所做的研究, 取得了一定的成果, 但还有一些方面有待深入:

(1) 因焦化废水浓度高、水质复杂, 本研究中短程硝化影响因素试验用水采用人工配制低浓度废水, 与实际焦化废水有较大差别, 有待深入研究。

(2) 短程硝化影响因素试验只对亚硝化反应器内溶解氧与亚硝态氮的浓度变化做了两个循环周期的跟踪测试, 推导出溶解氧与亚硝态氮的相互影响关系, 并未得出亚硝酸盐积累的溶解氧最佳控制范围, 有待进一步研究。

(3) 在首钢焦化污水处理系统调试过程中, 未对参与菌种进行观测和分离鉴定, 而这部分正是短程硝化研究的关键所在。

(4) pH 对生物脱氮系统中亚硝酸菌和硝酸菌的影响是双重的, 既影响微生物的生理活性, 又影响微生物的底物 (FA 和 FNA) 在水溶液中的形态, 哪一种影响占主导作用, 有待进一步研究。

参考文献

- 1 兰辛珍. 中国减少焦炭出口, www.beijingreview.com.cn
- 2 尹承龙, 单忠健, 曾锦之. 焦化废水处理存在的问题及其解决对策. 工业给排水. 2000, 26 (6): 35~37
- 3 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 (5): 54~63
- 4 B.K.Lee, S.W.Sung, H.D.Chun and J.k.koo. Automatic Control for Do and pH in the Activated Sludge Process in a Coke Wasterwater Treatment Plant. 1998, (12) 141~148
- 5 钱易, 汤鸿霄, 文湘华等. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术. 中国环境出版社, 2000: 25
- 6 周祖鸿. H.S.B 菌在焦化废水治理中的应用. 上海化工. 2000, (24)
- 7 尹承龙, 孟祥荣, 曹晓梅. 焦化污水处理技术的进展. 燃料与化工. 2000, 31 (6): 304~305
- 8 Voets J.P.etal. Removal of Nitrogen from Highly Nitrogenous Wasterwater. JWPCF. 1975, 47: 394~398
- 9 Sutherson S.Ganczarczyk J.J. Inhibition of Nitrite Oxidation During Nitrification. Some Observations. Wat. Poll. Res. J. Can. 1986, 21: 257~266
- 10 Turk O. Mavinie D S. Preliminary Assessment of a shortcut in Nitrogen Removal from Wasterwater. Can. J. Civ. Eng. 1986, 13: 600~605
- 11 耿艳楼, 钱易, 顾夏声. 简捷硝化-反硝化过程处理焦化废水的研究. 环境科学. 1993, 14 (3): 2~6
- 12 周少奇, 方汉平. 低 COD/NH₄-N 比废水的同时硝化反硝化生物处理策略. 环境污染与防治. 2000, 22 (1): 18~21
- 13 Zhou shaoqi, Fang Hanping. Simultaneous Nitrification and Denitrcation of High Ammonia Organic Wastewaters. In: CD-R of 1999 Asian Industrial Technology Congress. 1999, Hongkong, ET-E3-3
- 14 井山哲夫等编著. 水处理工程理论与应用. 张自杰等译. 中国建筑工业出版社

- 社, 1986: 232~245
- 15 Anthonisen A.C.Loehr R.C.Prakasa T.B.S.and Srinath E.G Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid. JWPCF. 1996, 48 (5): 835~852
 - 16 Turk O.Mavinie D S.Maintaining Nitrite Building-up in a System Acclimated to Free Ammonia. Water Res. 1989, 23 (11): 1383~1388
 - 17 袁林江, 彭党聪, 王志盈. 短程硝化-反硝化生物脱氮. 中国给水排水. 2000, 16 (2): 29~31
 - 18 Hanaki K, Wantawin C.and Ohgaki S. Nitrification at Low Levels of Dissolved Oxygen with and without Organid Loading in a Suspended-growth Reactr. Water Res. 1990, 24 (3): 297~302
 - 19 Villaverde s., FDZ-POLANCO, Garcia P.A., Nitrifying Biofilm Acclimation to Free Ammonia in Submerged Biofilters. Start-up Influence. Water Res. 2000, 34 (2): 602~610
 - 20 Van Benthum W.A.J.etal, Nitrogen Removal Using Nitrifying Biofilm Growth and Denitrifying Suspended Growth in a Biofilm Airlift Suspension Reactor Coupled with a Chemostat. Water Res. 1998, 32 (7): 2009~2018
 - 21 王志盈, 袁林江, 彭党聪等. 内循环生物流化床硝化过程的选择性研究. 中国给水排水. 2000, 16 (4): 1~4
 - 22 徐冬梅, 聂梅生, 金承基. 亚硝酸型硝化试验研究. 中国给水排水. 2000, 25 (7): 37~39
 - 23 C.Hellings, A.A.J.C.Schellen, J.W.Mulder, M.C.M.Van Loosdrecht and J.J.Heijnen. The Sharon Process an Innovotive Method for Nitrogen Removal from Ammonium-rich Wastewater. Wat.Sci.Tech.1998, 37 (9): 135~142
 - 24 Susann Logemann, Etal. Molecular Microbial Diversity in a Nitrifying Reactor System without Sludge Retention. FEMS Microbiology Ecology. 1998, 27: 239~249
 - 25 张丹, 刘耀平, 徐慧等. OLAND 生物脱氮系统中硝化菌群 16SRDNA 的 DGGE 分析. 生物技术. 2003, 13 (5): 1~3
 - 26 尹君贤. 焦化污水的生物脱氮处理. 燃料与化工. 1996, 27 (6): 309~310

- 27 高兴锁. 焦化工业生产技术专业报表 (2004 年 1 季度). 中国金属学会炼焦化学专业委员会. 鞍山焦化耐火材料设计研究总院., 2004: 35~36
- 28 唐受印, 戴友芝等. 水处理工程师手册. 化学工业出版社, 2000: 518~523
- 29 龚云华. 污水生物脱氮除磷技术的现状与发展. 环境保护. 2000, (7): 23~25
- 30 常望霓, 杨华南. 城市污水脱氮除磷方法探讨. 环境保护. 2000, (11): 19~20
- 31 魏国瑞, 李国良. 宝钢焦化废水处理新工艺探索. 燃料与化工. 2001, (1): 35~36
- 32 颜长青. 焦化废水除氟技术及其应用. 燃料与化工. 2002, 33 (4): 196~199
- 33 娄君生. 水处理新工艺与设计. 海洋出版社, 1999
- 34 王笏曹. 钢铁工业给水排水设计手册. 冶金工业出版社, 2002
- 35 张可方. SBR 法处理城市污水过程中氮的去除及转化规律. 广州大学学报 (自然科学版). 2002, 1 (1): 56~59
- 36 Lee Y.S.Ong, Sato C.Effects of Heavy Metals on Nitrifying Bacteria.Wat.Sci.Tech. 1997, 36 (12): 69~74
- 37 方先金. SBR 工艺特性及降解过程的研究. 给水排水. 2000, 26 (7): 18~21
- 38 Kong Z.P., Verstraete W. Automated Respiration Kinetics Analysis (ARIKA) With a respirographic Biosensor.Wat.Sci.Tech. 1994, 30 (4): 275~284
- 39 Balmelle B.at al.Studr of Factors Controlling Nitrite Build-up Inbiological Processes for Water Nitrification.Wat.Sci.Tech. 1992, 26 (5/6): 1243~1258
- 40 Yany L., Alleman J.E. Investigation of Bachwise Nitrite Build-up by an Enriched Nitrification.Wat.Sci.Tech. 1992, 26 (5/6): 997~1005
- 41 Gemaey K.etal.Fast and Sensitive Acute Toxicity Detection with an Enrichment Nitrifying Culture.Wat.Environ.Res. 1997, 69 (6): 1163 ~ 1169
- 42 Munch E.V.Simultaneous Nitrification and Denitrification

- in Bench-scale Sequencing Batch Reactors. Wat. Res. 1996, 30 (2): 277~284
- 43 Joye S.B., Hollibaugh J.T. Influence of Sulfide Inhibition of Nitrification on Nitrogen Regeneration in Sediment. science. 1995, 270: 623~625
- 44 郝一琴等. 太原生活垃圾填埋渗滤液监测处理的研究报告. 环境卫生工程. 1995, (2): 3~6
- 45 Keener W.K., Arp D.J. Transformations of Aromatic Compounds by *Nitrosomonas europaea* Applied Environ. micro. 1994, 60: 1914~1920
- 46 Yoo H. et al. Nitrogen Removal from Synthetic Wastewater by Simultaneous and Denitrification (SND) Via Nitrite in an Intermittently-aerated Reactor. Wat. Res. 1999, 33 (1): 145~154
- 47 Lee Y. S. Ong, Sato C. Effects of Heavy Metals on Nitrifying Bacteria. Wat. Sci. Tech. 1997, 36 (12): 69~74
- 48 张丹. 城市垃圾渗滤液及其生物处理对策. 城市环境与城市生态. 1994, 7 (4): 44~48
- 49 Abeling V., Seyfried C.F. Anaerobic-aerobic Treatment of High-strength Ammonium Wastewater Nitrogen Removal Via Nitrite. Wat. Sci. Tech. 1992, 26 (5/6): 1007~1015
- 50 Groeneweg J.B., Tappe W. Ammonia Oxidation in *Nitrosomonas* at NH_3 Concentrations Near K_m : Effects of pH and Temperature. Wat. Res. 1994, 28 (28): 2561~2566
- 51 Shammas N.K. Interactions of Temperature, pH and Biomass on the Nitrification Process. JWPCF. 1986, 58: 52~59
- 52 Grunditz C.L., Ahlmar G. Comparison of Inhibition Assays Using Nitrogen Removing Bacteria: Application to Industrial Wastewater. Wat. Res. 1998, 32 (10): 2995~3000
- 53 Benmossa H. et al. Inhibition of Nitrification by Heavy Metal Cations. Wat. Res. 1986, 20: 1333~1339

- 54 Hayes E. Etal. On-line Nitrification Inhibition Moniyoring Using Immobilizes Bacteria. Wat. Sci. Tech. 1998, 37 (12): 193~196
- 55 Dyreborg , Arvin E. Inhibition of Nitrification by Creosote Contaminated Water . Wat. Res. 1995, 29: 1603~1606

1、试验目的

2、工艺及设备

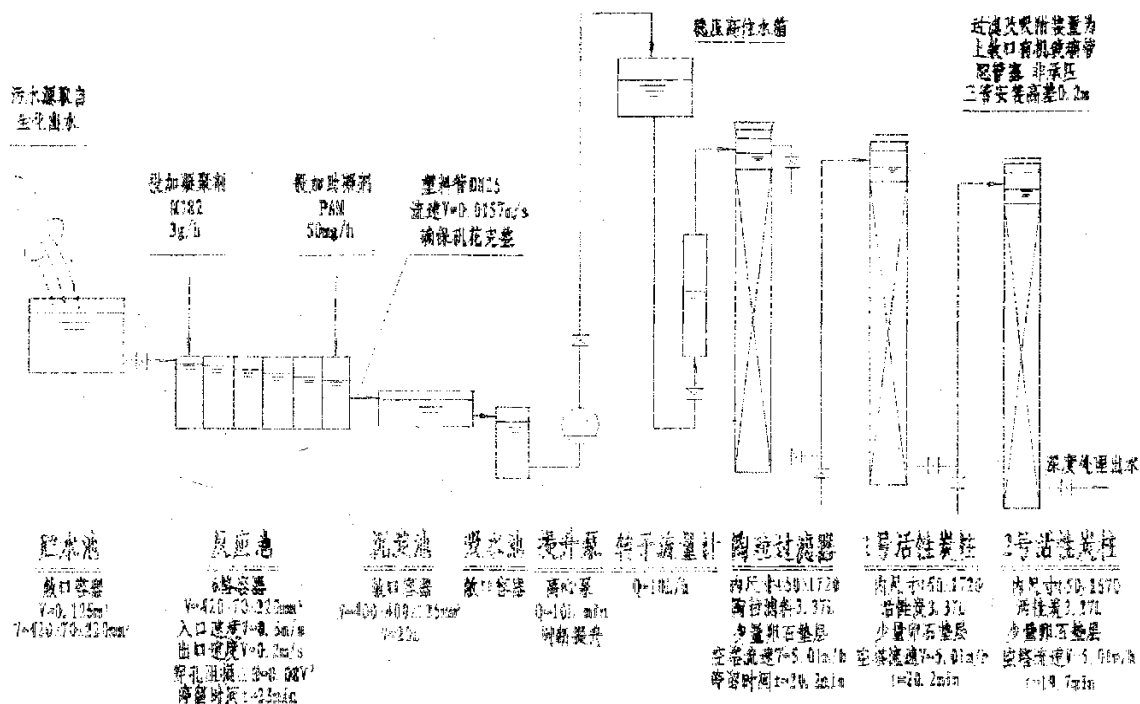


图 1 深度处理试验工艺流程

3、材料及仪器

凝凝剂：浙江大学生产的 M180：

助凝剂: PAM, 阳离子型, 分子量为 900 万;

陶粒：石景山陶粒厂生产；

活性炭：山西新华 3 号炭及 COD_{Cr} 测定设备。

4、废水来源

试验用水取自首钢焦化厂原污水处理站生化排水， COD_{Cr} 为 400mg/L，颜色呈棕色。。

5、运行方式

试验时，采用有人值守期间间断运行。

6、试验现象

(1) 原水加 M182 后，矾花明显，加 PAM 后，絮壮物形成明显，絮团加大，沉淀池溢流水颜色呈浅淡黄、透明。

(2) 滤后水外观变化不明显，活性炭柱出水无色透明。

(3) 三柱水面高差 7 cm，初期阻损率 4.1%。

(4) 最后一柱水面受其出水阀开度影响，而阀阻匹配到几 cm 精度是十分困难的，故其水头十分不稳，若水层降至炭层内则不能实现全部炭在水中浸泡，此种工况对吸附机能的影响及对策尚需进一步研究。

7、试验数据

后处理试验各单元出水 COD_{Cr} 见表 1:

表 1 后处理试验各单元出水 COD_{Cr}

单位:mg/L

序号	沉淀后	效率	过滤后	效率	炭柱 1 后	炭柱 2 后	效率	累计水量
1	148	63%	112	24%	——	12	89.2%	50L
2	192	52%	176	8.3%	——	32	81.8%	100L
3	208	48%	172	17.3%	——	40	77.2%	150L
4	148	63%	136	8.1%	——	16	88.2%	200L
5	144	64%	136	5.6%	——	8	94.1%	——
6	128	68%	114	12.5%	32	8	92.9%	250L
7	168	58%	168	0%	48	0	100%	——
8	200	50%	180	10%	48	0	100%	300L

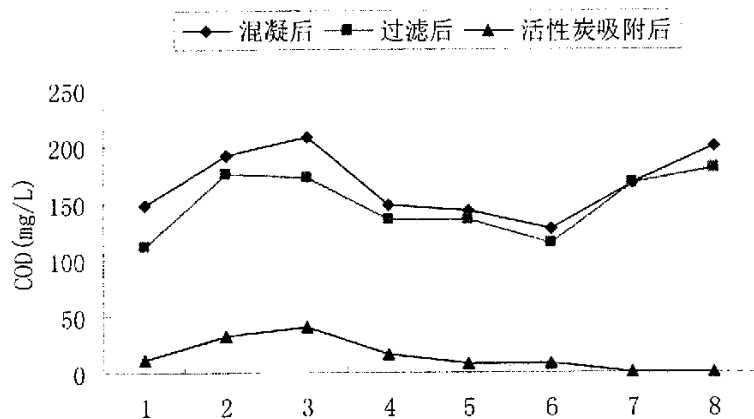
混凝反应池入水出水 F 浓度: 7 mg/L

混凝沉淀池出水出水 F 浓度: 6.8 mg/L

第二炭柱后 F 浓度: 6.0 mg/L

8、数据分析

各处理工序出水 COD_{Cr} 见图 2

图2 各工序出水 COD_{Cr} 变化图

各处理工序效率见图3。

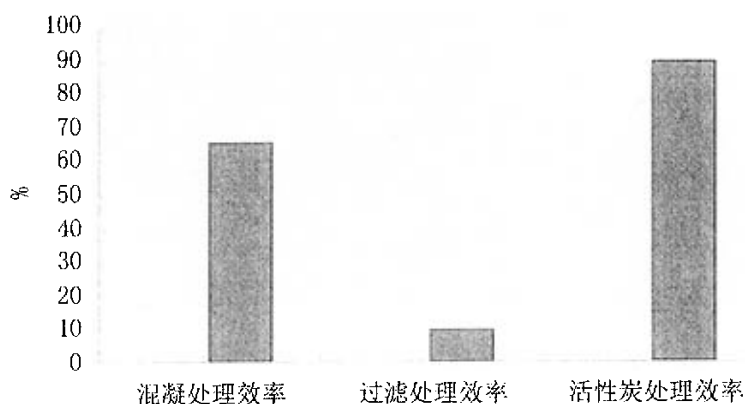


图3 各工序处理效率示意图

从试验数据可以看出：

(1) COD_{Cr} 值随水流在炭层内下降而逐步降低，炭饱和度也是渐次降低的，均呈动态有梯度的变化，故保证了出水的严格达标，但现在还不具备完成活性炭等温吸附曲线的条件。

(2) 混凝剂 M182 产品介绍有除氟能力，但从试验数据看深度处理工艺中混凝剂 M182、过滤及活性炭吸附对氟化物稀溶液的除氟基本无效果。

(3) 混凝剂 M180 对焦化废水 COD_{Cr} 去除有较高的效率，陶粒过滤的效率

在 10%左右, 活性炭吸附降 COD_{Cr} 效果明显。

9、 结论

活性炭吸附 COD_{Cr} 降效果明显。在全行业焦化污水处理中, 采用混凝、过滤方法不能稳定满足 COD_{Cr} 小于 80 mg/L 的前提下, 为保证首钢焦化厂焦化污水处理尽快稳定达标, 深度处理工艺应采用混凝、过滤及活性炭吸附工艺。

附录 2

焦化废水脱氟试验总结

1、实验目的

北京市要求外排污水 F 浓度是 3mg/L，首钢焦化厂规划中的污水处理设施中，预处理、生物处理及后混凝处理部分均对 F 有一定的处理作用，为保证达标排放，预处理蒸氨废液脱氟部分 F 浓度应小于 10 mg/L，同时为保证生物处理部分正常进行，降低处理费用，预处理出水水质 pH 值应为 6~8 之间，本试验的目的是通过试验确定预处理脱氟部分工艺流程及加药量，保证预处理出水氟离子浓度小于 10 mg/L，pH 值 6~8，且处理费用最低。

2、试验用水

首钢焦化厂蒸氨废液；颜色：棕褐色、混浊；氟离子浓度 115 mg/L；pH：9.65。

3、试验器材

烧杯；玻璃棒；移液管；温度计。

4、试验药品

氯化钙溶液：浓度 30%；

氢氧化钙溶液：浓度 10%；

DM301 溶液：浓度 10%；

PAM 溶液：浓度 1‰，阳离子型，分子量 900 万。

5、试验原理

向原水中加入氯化钙或氢氧化钙，使 Ca^{2+} 与 F⁻ 生成 CaF_2 沉淀，投加 DM301 净水剂及 PAM，加速 CaF_2 沉淀，同时生成絮凝物，对 F 有一定吸附作用。

6、试验方法

取一定量水样至于烧杯中，投加相关药剂，用玻璃棒搅拌，沉降一定时间后，分析上清液氟离子浓度及 pH 值。

7、试验步骤

取一定量水样，加入一定量药剂，经搅拌沉降后分析氟离子浓度和 pH 值，相关数据见表 1。

表 1 脱氟试验数据

序号	原水 (ml)	氢氧化钙(ml)	氯化钙 (ml)	DM301 (ml)	PAM(ml)	氟离子 (mg/L)	pH
1		11	——	——	1	36.5	12.87
2	800	6	6	——	1	37.0	12.35
3	800	——	12	——	1	17.2	9.05
4	800	12	——	5	1	30.0	11.38
5	800	14	——	5	1	22.0	11.52
6	800	——	12	5	1	12.4	7.18
7	800	6	6	5	1	12.0	9.66
8	800	——	14	5	1	13.6	6.80

通过以上试验数据分析, 方案 6 脱氟效率较高, 反应后 pH 值适中, 不会对后续工序生化处理造成影响。选定方案 6 为基础做平行试验, 出水 pH 为 7~7.5 之间, F 为 8.0~13 之间波动, 不能稳定满足 F 小于 10mg/L 的要求, 取基础 6 试验上清液水样作为原水, 进行二次脱氟试验, 原水氟离子 12.8mg/L, pH7.2。试验数据见表 2。

表 2 二次脱氟试验数据

序号	原水 (ml)	氯化钙 (ml)	DM301 (ml)	PAM (ml)	氟离子 (mg/L)	PH
1	600	2	1	0.5	6	6.5
2	600	1.5	1	0.5	6.6	6.4
3	600	2	2	0.5	7.0	6.2

从表 2 可以看出, 通过二次脱氟可以满足试验要求。

8、数据分析

从表 1 可以看出, 加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会导致出水 pH 升高, 影响生化处理效率, 投加 DM301 会加速 CaF_2 絮凝沉降, 单独投加 PAM 效果不明显, 与 DM301 配合

使用会使沉降物形成大的絮体，易于沉降，脱氟效果明显。从表 2 可以看出二次脱氟有 50%左右的处理效率，一次脱氟方案六与二次脱氟方案二配合使用，即在一级脱氟反应池投加 4670mg/L30%的 CaCl_2 溶液，630mg/L 浓度为 10%的 DM301 溶液，1.125mg/L 浓度为 1%的 PAM 溶液。一次脱氟沉淀池出水入二次脱氟反应池，在二次脱氟反应池投加 440mg/L 浓度为 30%的 CaCl_2 溶液，95mg/L 浓度为 10%的 DM301 溶液，0.8mg/L 浓度为 1%的 PAM 溶液，可以保证出水 F 浓度稳定小于 10 mg/L，满足排水要求。

9、经济分析

如果根据上述方案对脱氟系统进行改造，预计首钢焦化污水脱氟运行成本（未考虑电耗及人工成本）见表 3

表 3 脱氟运行成本分析

序号	化学品消耗	单位	年消耗量	单价（元）	年运行成本	运行成本
					（元/a）	（元/m ³ ）
1	CaCl_2	t/a	2250.2	900	2025180	4.624
2	DM301	t/a	317.55	2200	898610	1.595
3	PAM	t/a	0.843	40000	21720	0.0496

注：蒸氨废水按每小时 50m³ 计。

脱氟运行成本 6.29 元/m³，若按综合处理水量 180 m³ 计算，则脱氟运行成本为 1.75 元/m³。

10、结论

蒸氨废液经两次脱氟后，出水氟离子小于 10mg/L，pH 值为中性，再经终冷水稀释、好氧池污泥吸附及后混凝处理可以达到北京市小于 3 mg/L 的标准。

在攻读工程硕士学位期间发表的论文与奖励

曹红彬, 吕杰. 首钢焦化厂污水处理新工艺. 中国金属学会. 冶金能源环保生产技术会议文集, 北京, 2003. 中国金属学会

致 谢

时光荏苒，转眼工程硕士学习生活即将结束，学位论文也终于完成。在此首先感谢导师纪树兰教授、吕杰高级工程师的培养和关心。导师广博深厚的专业知识、严谨务实的治学态度、勇于创新的学术思想、平易近人的处世风格，给我留下了深刻的印象，在日常学习和课题试验阶段，导师传授知识循循善诱，解答疑问不厌其烦，既开阔了我的思路，帮助我建立了分析问题解决问题的能力，又增加了我的专业知识，这些我将受益终生。

在此谨向纪树兰教授、吕杰高级工程师及家人表示崇高的敬意和深深的谢意。

感谢李坚副教授在学习期间给予我的帮助。

感谢北京首钢设计院马忻高级工程师、首钢焦化厂叶玉霞、任学静等人，他们在试验和工程调试过程中都给了我很大帮助。