

厌氧酸化在焦化废水脱氮和毒性削减中的作用

李咏梅, 顾国维, 仇雁翎, 赵建夫 (同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092, E-mail: rosyli @online .sh .cn)

摘要: 分别用厌氧酸化-缺氧-好氧(A_1 - A_2 -O)生物膜法和缺氧-好氧(A/O)生物膜法处理焦化废水, 比较了二者对废水毒性的削减效果。试验结果表明, 焦化废水的毒性大于 0.19 mg/L 氯化汞的毒性。其毒性削减与有机氮去除有一定关系, 厌氧酸化在提高废水有机氮去除率和降低废水的毒性方面起到了重要的作用。废水经 A_1 - A_2 -O 生物膜系统处理后, 毒性大大降低, 当 HRT 为 37.9 h 时, 出水对发光菌的相对发光度可达 96.8%, 其毒性相当于 0.023 mg/L 氯化汞的毒性。

关键词: 厌氧酸化; 焦化废水; 有机氮去除; 毒性削减

中图分类号: X784 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)04-05-0086

Effect of Anaerobic Acidification Treatment on Nitrogen Removal and Toxicity Reduction of Coke Plant Wastewater

Li Yong mei, Gu Guowei, Qiu Yanling, Zhao Jianfu (State Key Lab of Pollution Control and Reuse Research, Tongji University, Shanghai 200092, China E-mail: rosyli @online .sh .cn)

Abstract: Coke plant wastewater was treated by anaerobic acidification-anoxic-aerobic (A_1 - A_2 -O) biofilm process and anoxic-aerobic (A/O) biofilm process respectively. Toxicity reduction effects of the two processes were compared. The toxicity of coke plant wastewater was equal to that of mercury chloride with concentration of 0.19 mg/L. Its toxicity reduction was related to the removal of organic nitrogen. Anaerobic acidification unit acted an important role on removal of both organic nitrogen and reduction of toxicity of the wastewater. After treatment by A_1 - A_2 -O process, its toxicity can be decreased greatly. When HRT was 37.9 hours, The relative luminosity of the treated effluent to photobacterium can attain 96.8%, that is equal to the toxicity of mercury chloride with concentration of 0.023 mg/L.

Keywords: anaerobic acidification; coke plant wastewater; organic nitrogen removal; toxicity reduction

测定废水毒性的方法有许多^[1], 本研究选择了发光菌来测定焦化废水的毒性。发光菌与传统的生物学检测方法相比, 具有简便、快速、适用性强、重复性好、精度高、费用低等特点, 很多研究^[2,3]将化合物对发光菌的毒性与对其它种类水生生物的毒性进行比较, 结果表明大多数化合物对发光菌的毒性与对鱼的毒性有良好的相关性。因此发光菌可以作为测定化合物毒性的替代生物。

本研究分别用厌氧酸化-缺氧-好氧(A_1 - A_2 -O)生物膜法和缺氧-好氧(A/O)生物膜法处理焦化废水, 比较了二者的处理效果和对废水毒性的削减效果, 以确定厌氧酸化在废水处理中

所起的作用。

1 试验方法与试验材料

1.1 A_1 - A_2 -O 生物膜法

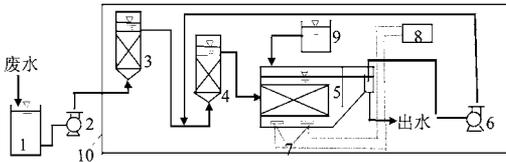
图 1 为 A_1 - A_2 -O 生物膜法试验工艺流程示意图。其中厌氧柱和缺氧柱为上流式圆柱形反应器。好氧池与沉淀池采用合建式。3 个反应器内均放置了组合填料。

试验用水取自上海焦化厂现有废水处理设施的调节池, COD 含量约为 600 ~ 900 mg/L, 氨

作者简介: 李咏梅(1968~), 女, 河北张家口人, 博士, 讲师, 主要从事水污染控制方面的研究工作。

收稿日期: 2000-11-17

氮约为 200 ~ 300 mg/L, BOD₅/COD 在 0.25 ~ 0.5 之间。



1. 配水槽 2. 进水泵 3. 厌氧生物膜反应器
4. 缺氧生物膜反应器 5. 接触氧化反应器 6. 循环泵
7. 曝气头 8. 微型曝气器 9. 加碱装置 10. 恒温箱

图 1 A₁-A₂-O 生物膜系统处理焦化废水
试验工艺流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the A₁-A₂-O biofilm
test system treating coke plant wastewater

1.2 A/O 生物膜法

A/O 生物膜法的试验装置与试验水质和 A₁-A₂-O 生物膜法相同,只是在工艺流程中少了厌氧柱。

1.3 废水毒性测定方法

本研究所用毒性测试仪器为中国科学院南京土壤研究所制造的 DXY-2 型生物毒性测试仪,菌种为明亮发光杆菌冻干粉。应用发光菌测定有机化合物毒性的原理是:基于明亮发光杆菌(*Photobacterium phosphoreum*)在仪器中的发光度随化合物总体浓度的增高而呈线性降低的相关性,用发光度(通过光电变换,变为电量)表征、量度毒物所在环境的总体急性生物毒性。

由于废水为化合物的混合液,所以无法直接测定废水对发光菌的半致死浓度,本研究以与废水相对发光度相同的氯化汞浓度来表示废水的毒性。

废水取样后,在废水中直接加入 NaCl 配成 3% 的 NaCl 废水溶液,参比毒物氯化汞溶液的配制是将氯化汞用 3% 的 NaCl 溶液配成一系列的浓度(0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.12、0.14、0.16、0.18、0.20、0.22、0.24 mg/L),各取 2 ml 废水或氯化汞样品加入具塞磨口比色管(Φ.2 cm, h=5 cm),以 2 ml 3% NaCl 溶液作空白对照,各 3 个平行。将冻干粉 5 mg 加

1 ml 2% NaCl 混匀,投入置有冰块的小号保温瓶,复苏 3 min。在发光菌液复苏稳定(约 15 min)后,在各样品管和空白对照管中加入 10 μl 复苏菌液,加塞用手振摇 5 次,去塞,放回原位,在加菌液 15 min 后测定每管的发光强度,样品管与对照管发光度的比值即相对发光度,取 3 个平行样相对发光度的平均值为样品的相对发光度。

2 试验结果与讨论

2.1 A₁-A₂-O 生物膜法

本研究是在对 A₁-A₂-O 生物膜法处理焦化废水的工艺进行详细研究的基础上进行的。选择 A₁-A₂-O 生物膜法处理焦化废水的几组典型试验进行了毒性研究,表 1 为这几组试验的常规指标去除结果。

从表 1 可以看到,在总 HRT 为 37.9 h 时,系统取得了较好的处理效果,COD、BOD₅、氨氮、有机氮的去除率分别大于 80%、95%、98%、85%。但当总 HRT 为 29.8 h 和 26.0 h 时,系统发生了 NO₂-N 的积累,从而引起出水 COD 偏高,如果去除 NO₂-N 所占 COD,则 COD 去除率仍在 80% 以上。

2.2 A/O 生物膜法

A/O 生物膜法是针对表 1 中 A₁-A₂-O 生物膜法的第一、第二 2 组试验进行的。采取的方法为去除厌氧酸化段或将 A₁ 段变为缺氧段,共进行了 3 组试验,表 2 是这 3 组试验常规指标的去除结果。

从表 2 中可以看到,在总 HRT 为 37.9 h 时,A/O 系统对有机物及 NH₃-N 的去除都很好,接近于 A₁-A₂-O 系统的处理效果,但有机氮的去除率低于 A₁-A₂-O 系统。另外,当总 HRT 为 33.3 h 和 30.3 h 时,A/O 系统对有机氮的去除率低于 80%,而 A₁-A₂-O 系统当总 HRT 为 29.8 h 时,有机氮去除率仍大于 80%。可见厌氧酸化段的存在有利于有机氮的去除。

当总 HRT 为 33.3 h 及 30.3 h 时,出水中有很高的 NO₂-N,致使出水 COD 升高,扣除 NO₂-N 的影响,可以看到,停留时间的变化对

表 1 A₁-A₂-O 生物膜法处理焦化废水的试验结果¹⁾Table 1 Data sheet of the test results when coke plant wastewater was treated by A₁-A₂-O biofilm system

试验组号	系统总 HRT/h	各段 HRT/h			项目	COD / mg·L ⁻¹	BOD ₅ / mg·L ⁻¹	氨氮 / mg·L ⁻¹	有机氮 / mg·L ⁻¹	出水	
		厌氧	缺氧	好氧						NO ₂ -N / mg·L ⁻¹	NO ₃ -N / mg·L ⁻¹
1	37.9	7.6	10.6	19.7	进水	860	294	232	107	6.82	158
					出水	131	9.47	4.16	11.6		
					去除率/ %	84.8	96.8	98.2	89.2		
2	37.9	4.5	13.6	19.7	进水	721	202	251	95.6	7.93	134
					出水	127	5	1.79	12.1		
					去除率/ %	82.4	97.5	99.3	87.3		
3	29.8	6.0	8.3	15.5	进水	707	377	276	105	134	47.3
					出水	269(117)	19.4	7.15	20.8		
					去除率/ %	62.0(83.5)	94.9	97.4	80.2		
4	26.0	5.2	7.3	13.5	进水	633	204	223	84.4	93.4	36.1
					出水	221(115)	13.8	6.05	20.1		
					去除率/ %	65.1(81.8)	93.2	97.3	76.2		

1) 括号中数值为扣除 NO₂-N 后的 COD. 扣除时以 1 mg NO₂-N 在测定 COD 时耗氧 1.14 mg 计.

表 2 A/O 生物膜法处理焦化废水的试验结果¹⁾

Table 2 Data sheet of the test results when coke plant wastewater was treated by A/O biofilm system

试验组号	系统总 HRT/h	各段 HRT/h		项目	COD / mg·L ⁻¹	BOD ₅ / mg·L ⁻¹	氨氮 / mg·L ⁻¹	有机氮 / mg·L ⁻¹	NO ₂ -N / mg·L ⁻¹	NO ₃ -N / mg·L ⁻¹
		缺氧	好氧							
5	37.9	18.2	19.7	进水	800	230	218	118	2.69	149
				出水	127	6.52	1.38	17.7		
				去除率/ %	84.1	97.2	99.4	85.0		
6	33.3	13.6	19.7	进水	770	235	247	87.4	56.4	90.7
				出水	195(131)	6.65	9.57	18.4		
				去除率/ %	74.7(83.0)	97.2	96.1	79.0		
7	30.3	10.6	19.7	进水	816	254	218	101	75.6	69.5
				出水	223(136)	8.45	10.3	26.6		
				去除率/ %	72.7(83.3)	96.7	95.3	73.6		

1) 表注同表 1

COD 去除的影响并不很大, 由于好氧段的 HRT 始终未变(19.7h), 所以 NO₂-N 的积累主要是由缺氧段的变化造成的, 较短的缺氧时间使反硝化不完全, 停留在 NO₂-N 阶段, 从而引起 NO₂-N 的积累. 对比 A/O 及 A₁-A₂-O 系

统发生 NO₂-N 积累的情况可以发现, A/O 系统中开始发生 NO₂-N 积累的缺氧段 HRT (13.6h) 大于 A₁-A₂-O 系统(8.33h), 可见厌氧段的存在可以减轻后续反硝化-硝化系统中 NO₂-N 的积累, 这可能是由于厌氧酸化作用将

一部分难降解有机物转化为易降解有机物,为缺氧段提供了较好的碳源的原因。

以上分析说明, A/O 系统中 A 段的停留时间足够长(与好氧段 HRT 接近)或者增加厌氧段,可以使系统对有机物和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 达到同样好

的去除效果,且可避免 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的积累,但增加厌氧段比延长缺氧段停留时间更有利于有机氮的去除。可见厌氧酸化段的存在有利于提高系统对焦化废水的脱氮效果。对 2 个系统出水的 GC/MS 分析进一步证实这一结论,如表 3 所示。

表 3 $A_1\text{-}A_2\text{-O}$ 系统和 A/O 系统出水的 GC/MS 分析结果

Table 3 Comparison of organic components in the effluent out of $A_1\text{-}A_2\text{-O}$ system and that out of A/O system

$A_1\text{-}A_2\text{-O}$ 系统			A/O 系统		
组分名称	分子式	含量/ %	组分名称	分子式	含量/ %
2,4-二氯-6-甲酚	$\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$	6.25	1-丙炔基苯	C_9H_8	5.56
5-甲基-3-己醇	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	2.45	异喹啉	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	7.11
苯酚	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	2.51	3-甲基(1H)吡啶	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$	2.47
1-氯-3,3'-二甲基丁烷	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$	10.10	1-甲基-4-(硝基甲基)-苯	$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$	1.55
辛醛	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	6.00	2,6-二甲基-4-硝基酚	$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$	3.86
甲酚	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	5.45	1-(3-异喹啉基)-1-丁酮	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}$	21.02
异喹啉	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	3.00	6-甲基-1-氧基喹啉	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}$	4.02
二甲基-4,5-二甲氧基苯-1,3-二羧酸酯	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$	16.41	酞酸酯	$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{R}_2$	29.98
2,6-二叔丁基对甲酚	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	22.66	十六烷基酸	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	24.42
羟基喹啉	$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$	2.51			
油酸-1,2-烯	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}$	7.35			
3-甲基-2(1H)羟基喹啉	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$	15.31			
含氮有机物占全部有机物的比例:20.82 %			含氮有机物占全部有机物的比例:40.03 %		

从表 3 可以看到, A/O 系统出水中大部分有机组分为含氮有机物,而 $A_1\text{-}A_2\text{-O}$ 系统出水中含氮有机物的比例相对较小。可见厌氧段的主要贡献确实在于对含氮有机物的转化与去除上。

2.3 毒性测定结果

表 4 反映了废水经过 $A_1\text{-}A_2\text{-O}$ 生物膜系统及 A/O 生物膜系统处理后的毒性变化。从表 4 可以看到,焦化废水处理前的相对发光度接近于 0,也就是对发光菌的致死率接近于 100%,其相当的氯化汞浓度大于 0.19 mg/L ,毒性级别为高毒甚至剧毒,说明焦化废水是一种毒性

较强的废水。经过厌氧处理后废水的相当氯化汞浓度有所降低,相对发光度增大,即其对发光菌的致死率减小,这说明厌氧处理后一部分有毒物质转化为无毒物质,废水毒性降低。从表 4 还可以看出,厌氧 HRT 越长,其对废水的毒性降低越多;经过缺氧处理后废水的毒性显著减弱,可见大部分有毒有机物都可在缺氧段得到去除,且缺氧段的除毒能力随着缺氧 HRT 的延长而增强;好氧段进一步去除缺氧段未去除的有毒物质。经过整套系统的处理后,出水中有毒物质的含量已经很低。当总 HRT 为 37.9h 时, $A_1\text{-}A_2\text{-O}$ 系统出水对发光菌的相对发光度

可达 96.8%, 发光菌致死率已经下降到 3.2%, 其毒性相当于 0.023 mg/L 氯化汞的毒性, 毒性级别为低毒. 因此, 尽管此时 A_1-A_2-O 系统出水 COD 仍在 100 mg/L 以上, 但其毒性已经很低, 因此, 从使废水无毒化方面考虑, 已经符合要

表 4 A_1-A_2-O 系统及 A/O 系统中焦化废水毒性的变化

Table 4 Toxicity reduction condition of the coke plant wastewater in A_1-A_2-O system and in A/O system

序号	系统总 HRT/h	各段 HRT/h			进 水		厌氧出水		缺氧出水		好氧出水	
		厌氧	缺氧	好氧	相对发 光度	相当的氯 化汞浓度	相对发 光度	相当的氯 化汞浓度	相对发 光度	相当的氯 化汞浓度	相对发 光度	相当的氯 化汞浓度
					/ %	/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$						
1	37.9	7.6	10.6	19.7	1.08	0.198	23.0	0.158	71.9	0.069	96.8	0.023
2	37.9	4.5	13.6	19.7	0.45	0.199	3.65	0.193	63.8	0.083	90.1	0.036
3	29.8	6.0	8.3	15.5	0	≥ 0.22	16.3	0.170	57.5	0.095	65.7	0.080
4	26.0	5.2	7.3	13.5	0	≥ 0.22	5.26	0.190	29.0	0.147	32.7	0.140
5	37.9		18.2	19.7	1.17	0.197			42.8	0.122	87.2	0.041
6	33.3		13.6	19.7	3.28	0.194			38.0	0.130	45.2	0.117
7	30.3		10.6	19.7	2.55	0.195			34.4	0.137	36.2	0.134

比较表 1、表 2、表 4 中总 HRT 为 37.9h 的几组数据(试验组号分别为 1、2、5)可以发现, 上面 3 组试验在对 COD、BOD₅、氨氮的去除方面相差不大, 但对有机氮和毒性的去除方面, 却随着厌氧时间的减少逐渐降低. 由此可以认为, 焦化废水中的有机氮对其毒性有一定贡献, 而厌氧酸化则有利于废水中有机氮的去除和毒性的削减, 因此, A_1-A_2-O 系统对废水的毒性削减能力大于 A/O 系统.

从表 4 还可以看出, 随着系统总 HRT 的变短, 系统对废水毒性的降解能力变低, 这可能有 2 方面原因, ①停留时间过短, 系统对毒物的降解时间不够; ②停留时间短时, 会引起系统 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 对生物的毒害作用使得废水对发光菌的致死率增大.

3 结论

焦化废水是一种毒性较大的有机废水, 其毒性大于 0.19 mg/L 氯化汞的毒性. 废水经 A_1-A_2-O 生物膜系统处理后, 毒性大大降低, 当

HRT 为 37.9h 时, 出水对发光菌的相对发光度可达 96.8%, 其毒性相当于 0.023 mg/L 氯化汞的毒性, 已基本无毒, 因此虽然该系统的出水 COD 浓度不能达到 100 mg/L 以下, 但从废水脱毒的角度来说, 经上面工艺处理后的废水已基本上无危害, 可以考虑排放.

焦化废水的毒性与其有机氮的含量有一定关系.

厌氧酸化段在提高废水有机氮去除率和削减废水毒性方面起到重要作用, 因此 A_1-A_2-O 系统的脱氮能力和除毒能力大于 A/O 系统.

参考文献:

- 1 王连生, 韩朔睽等编著. 分子结构、性质与活性. 北京: 化学工业出版社, 1997. 359 ~ 412.
- 2 王连生编著. 环境健康化学. 北京: 科学出版社, 1994. 136 ~ 143.
- 3 Kaiser K L E. Qualitative and Quantitative Relationships of Microtox Data. With Toxicity Data for Other Aquatic Species. In: Ecotoxicology Monitoring, M. L. Richardson, (ed.), VCH, Weinheim, Germany: 1993. 197 ~ 211.