

焦化废水处理技术研究进展

王业耀 袁彦肖 田仁生

(中国环境科学研究院 北京 100012)

[摘要] 焦化废水是一种氨氮和有机物浓度较高的难生化降解有机废水。系统地介绍了国内外近年来在焦化废水处理方面的研究进展。生物强化技术可以在原有设施基础上提高处理范围和处理能力,比较适合我国焦化废水处理的现状。固定化微生物技术、生物脱氮技术及生物流化床技术对传统生化处理技术进行了有效的改进,在焦化废水处理中将有良好的应用前景;与生化技术相比,化学技术的工艺简单、反应速度快、净化率高,但缺点是投资与处理费用较高。

[关键词] 焦化废水;生化处理技术;化学处理技术;进展

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2002)07-0001-05

Advances in the research on coke plant wastewater treatment

WANG Ye-yao, YUAN Yan-xiao, TIAN Ren-sheng

(Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Wastewater from coke plants is a kind of refractory organic one with high concentration of ammonia and organisms. Advances in coke plant wastewater treatment in recent years in China and overseas are systematically introduced. Bioaugmentation technique can greatly increase the treatment applicability and capability of the existing treatment equipment and is more suitable for wastewater treatment of the coke plants in China. Biological fluidized bed technique, immobilized technique and ammonia removal by biological method have made great improvements over traditional biological method and will find wider applications to the treatment of wastewater from coke plants. Compared with biological methods, chemical methods are simpler in treatment process, higher in reaction rate and removal efficiency. However, the investment and treatment cost of the chemical methods are higher than those of the former.

Key words: coke plant wastewater; biological treatment method; chemical treatment method; advancements

焦化废水产生于炼焦、制气过程,废水排放量大,水质成分复杂。除了氨、氰、硫氰根等无机污染物外,还含有酚、油类、萘、吡啶、喹啉、蒽等杂环及多环芳香族化合物(PAHs)。多环芳烃不但难以生物降解,通常还是致癌物质,因此焦化废水的大量排放,不但对环境造成严重污染,同时也直接威胁到人类的健康。初期的焦化厂大多采用传统活性污泥法处理焦化废水,但是,进入20世纪90年代后,随着人们环保意识的提高,我国逐渐加大了污染控制的力度,制定了更为严格的排放标准。1996年颁布的《污水综合排放标准》(GB8978—1996)中不但增加了 NH_3-N 指标($\text{NH}_3-\text{N} < 15 \text{ mg/L}$),而且 COD_{Cr} 的排放标准也更为严格($\text{COD}_{\text{Cr}} < 150 \text{ mg/L}$)。经传统活性污泥法处理后的焦化废水,特别是 COD_{Cr} 、 NH_3-N 两项指标,已很难达到排放标准。根据冶金部1997年的调查,90%以上的焦化厂处理后的 COD_{Cr} 、 NH_3

-N无法达标^[1]。为了提高 COD_{Cr} 及 NH_3-N 的去除率,近年来人们从微生物、工艺流程及反应器几方面着手,进行了大量的研究开发工作,主要集中于生化处理技术和化学处理技术的研究。

1 生物强化技术进展

生物强化技术,就是为了提高废水处理系统的处理能力,而向该系统中投加从自然界中筛选的优势菌种或通过基因组合技术产生的高效菌种,以去除某一种或某一类有害物质的方法。投入的菌种与底质之间的作用主要包括直接作用和共代谢作用^[2]。

生物强化技术产生于20世纪70年代中期,由于它能在不扩充现有的水处理设施基础上,提高其水处理的范围和能力,因此近年来在现代废水治理中的应用日益受到重视。针对目前我国焦化废水处理现状,将生物强化技术与普通生化工艺技术相结



百无疑定是一条比较头用的思路。

萘和吡啶是焦化废水中含量较高的典型难降解有机物。王景等人^[3]通过驯化、富集、培养,从处理焦化废水的活性污泥中分离出两株萘降解菌 WN1、WN2 和 1 株吡啶降解菌 WB1,研究了投加高效菌种及微生物共代谢对焦化废水生物处理的增强作用。结果表明,投加共代谢初级基质、 Fe^{3+} 和高效菌种均能促进难降解有机物的降解,提高焦化废水 COD 去除率,当三者协同作用时,效果更好。

2 生物流化床技术进展

近年来,生物流化床技术在含酚废水的处理方面呈现良好的发展前景^[4]。生物流化床是以砂、焦炭、活性炭这类颗粒材料为载体,水流自下向上流动,使载体处于流化状态,在载体表面生长、附着生物膜。载体粒径一般为 1.02.0 mm。生物流化床兼有完全混合式活性污泥法接触所形成的高效率和生物膜法能够承受负荷变化冲击的双重优点,具有良好的处理效果,因此近年来在处理难降解有机废水方面越来越受到人们的重视。

生物流化床技术主要有四种工艺,即空气流化床工艺、纯氧流化床工艺、三相流化床工艺和厌氧-兼性流化床工艺,其中三相流化床反应器是将生物技术、化工技术和水处理技术有机结合的一种新型生化处理装置,如用内循环生物流化床、气提升循环流化床、活性炭厌氧流化床等处理含酚废水,均取得了比较好的除酚效果。

蔡建安等人^[5]在三相气提升循环流化床处理焦化废水的研究中,使用不加稀释的焦化污水原水,以 NaH_2PO_4 为外加磷源,通过控制饲入流量来改变 AILR(内循环侧边沉降式三相气提升流化床反应器)的处理负荷。当 COD 进水负荷由 $2.75 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 增至 $13.04 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,出水酚质量浓度为 $0.431.57 \text{ mg/L}$,去除率在 99.5%~99.8%,在高质量浓度酚、氰和 COD 冲击下亦能保持良好的相对稳定性,曝气量约为活性污泥的 1/41/3。

耿艳楼^[6]采用厌氧-缺氧-好氧工艺流程,以生物膜作为厌氧、缺氧反应器,内循环式生物流化床作为好氧反应器进行了焦化废水中试应用研究。结果表明,上述工艺流程用于焦化废水治理是可行的。当系统进水 COD_{Cr} 小于 1000 mg/L ,系统水力停留时间为 44 h 时,出水 COD_{Cr} 小于 250 mg/L 。

Paul M. Sutton 等人^[7]用流化床反应器(FBR)对加拿大 Algame 钢厂焦化废水的应用处理进行了研究,其中废水流量 $40 \text{ m}^3/\text{h}$,含酚质量浓度为 1000

mg/L ,并加入等重的稀释水以控制水温。2 周后,流化床反应器出水中酚的去除率达 99%,5 周后,硫酸盐的质量浓度降至 5 mg/L 以下。

3 固定化微生物技术进展

固定化微生物技术,是国际上从 20 世纪 60 年代后期开始迅速发展的一项技术,它是通过化学或物理手段将游离的微生物固定在载体上使其高度密集,并使其保持活性反复利用的方法。最初主要用于工业微生物发酵生产,20 世纪 70 年代后期开始应用于废水处理。固定化微生物技术目前国内还没有统一的分类标准,主要有结合固定化、交联固定化、包埋固定化和自身固定化等几种方法。

吴立波等人^[8]用多孔陶粒吸附自固定化混合硝化菌种来处理焦化废水,比较了自固定化前后菌种活性的变化。结果表明,附着相和悬浮相菌种的硝化活性相近,但当外界条件变化或毒性物质存在时,附着相微生物的抗耐性明显强于悬浮相。

朱柱等人^[9]在固定化细胞技术处理含酚废水的研究中,通过同一菌种在固定状态和游离状态降解含酚废水的实验对比,证明红砖是一种优良的载体材料,并对两种状态下的细胞降解苯酚的过程进行了动力学分析。结果表明,在两种情况下,该菌种降解苯酚的过程均符合 Monod 模型。

全向春等人^[10]在固定化皮氏伯克霍而德氏菌降解喹啉的研究中,从焦化污泥中通过富集培养筛选到 1 株以喹啉为唯一碳源和氮源的菌种,鉴定为皮氏伯克霍而德氏菌。采用固定化凝胶小球和纱布-聚乙烯醇(PVA)复合载体固定化,对两种方法降解喹啉的效果进行了比较,并就纱布-PVA 复合载体固定化微生物进行了其降解喹啉的动力学研究。在喹啉质量浓度为 50、100、300、500 mg/L 时,降解动力学方程遵循零级反应,降解速率常数随着喹啉初始浓度的升高而增加。

孙艳等人^[11,12]从北京焦化厂排放的含酚废水中分离纯化一种降解苯酚的细菌,驯化后采用海藻酸钠对菌种进行包埋。处理结果表明,与游离细胞相比,最大反应速度分别为 $8.3 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 和 $83.3 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$,底物饱和常数分别为 200 mg/L 和 285.7 mg/L 。由此可见,固定化细胞在降解有毒物质方面应用潜力巨大。

黄霞^[13]等采用性质稳定、具有多孔结构的聚丙烯无纺布与 PVA 的复合载体包埋固定化优势菌种,来降解含有喹啉、异喹啉和吡啶的焦化废水,3 种难降解有机物经处理 8 h 后降解率均在 80% 以上。

王磊等人^[14]在固定化硝化菌去除氨氮的研究中选用聚乙烯醇作为包埋载体,添加适量粉末活性炭,包埋固定硝化污泥,处理以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和葡萄糖为主的合成废水。间歇实验结果表明,在 $24\pm 2^\circ\text{C}$ 、颗粒填充率为7.5%、停留时间为8 h的条件下,进水 NH_3-N 负荷由 $0.6\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 提高至 $3.49\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, NH_3-N 去除率可达95.5%, COD 去除率保持在80%以上。

张彤等人^[15]以开发固定化微生物脱氮技术为目标,对硝化污泥和反硝化污泥分别进行了单独固定和混合固定的实验研究。结果表明,固定化硝化与反硝化混合污泥可以实现单级生物脱氮,效果好于未固定化污泥。氨氧化速率和总无机氮的脱氮速率可分别提高到未固定化污泥的1.7倍和13.4倍。表明光硬化树脂也是一种较好的固定化介质。

4 生物脱氮技术

生物脱氮技术是在普通生化处理技术上发展起来的,于20世纪70年代首创于加拿大,20世纪80年代在英国率先投入实际应用,随后法国、德国和澳大利亚等国的焦化厂相继使用该技术进行污水脱氮处理。

在我国,厌氧/好氧(A/O)处理工程的实验室研究开始于20世纪80年代末。目前,人们对焦化废水生物脱氮的研究主要集中于厌氧+缺氧/好氧(A-A/O)和序批式间歇反应器(SBR)工艺。与普通生化处理工艺相比,它不仅能去除废水中的氨氮污染物,而且 COD_{Cr} 等指标也有了改善。

4.1 A-A/O 工艺

A-A/O工艺,由三段生物处理装置组成,根据微生物存在形式不同,A-A/O工艺又包括活性污泥法和生物膜法。

Min Zhang等人^[16]对A-A/O固定床生物膜系统处理焦化废水进行了研究。试验结果表明,该系统能稳定有效地去除 NH_3-N 和 COD_{Cr} 。当系统总的水力停留时间(HRT)为31.6 h时,出水中 NH_3-N 和 COD_{Cr} 的质量浓度分别为 3.1 mg/L 和 114 mg/L ,去除率分别为98.8%和92.4%。间歇测试结果表明,厌氧处理不同于缺氧处理,与缺氧处理相比,厌氧处理中酚的去除率较低,而复杂的大分子有机物的去除率较高,其生物降解能力比缺氧处理高。

为克服悬浮污泥易流失、耐水质和水量冲击负荷能力差、运行不够稳定的缺点,吴立波等人^[17]以焦化废水为研究对象采用A-A/O工艺流程,并在好氧段投入球形填料形成复合反应器,对焦化废水

进行处理。试验结果表明,对氧反应反应器中附着相污泥浓度高于悬浮相污泥浓度,附着相污泥对焦化废水中苯酚、喹啉和氨氮三种代表性污染物的降解能力和抗抑制能力均高于悬浮相污泥。

李咏梅^[18]用A-A/O生物膜法对上海焦化厂废水进行处理。试验结果表明,当进水 COD 为 6001 mg/L ,氨氮为 200280 mg/L 时,为同时达到较好的有机物质去除和脱氮效果,系统的HRT至少应为34.5 h,混合液回流比应为4.05:1,好氧段pH值应保持在7.88:0,出水剩余碱度质量浓度为 100200 mg/L 。在缺氧段中需加入甲醇作为外加碳源,甲醇与硝酸氮的质量比为2.58:1为宜。

4.2 SBR 工艺

SBR是近年来开发的活性污泥新工艺,它在同一反应器内,通过程序化控制充水、曝气反应、沉淀、排水、排泥等五个阶段,顺序完成缺氧、厌氧和好氧过程,实现对废水的生化处理。实践证明SBR工艺用于处理高浓度和难降解的有机物及生物脱除氮、磷、硫时,均可获得比常规活性污泥法好得多的出水水质。

Hanqing Yu等人^[19]用SBR工艺处理焦化废水。结果表明,采用曝气段前后各进行一段缺氧处理的方式比采用其他方式(前置反硝化和后置反硝化)脱氮效果更好。4 h的缺氧处理可使进水中的一些基质储存在生物体中,从而导致在第二次缺氧阶段进行反硝化。在以上条件下, NH_3-N 和 COD_{Cr} 的去除率分别为82.5%和65.2%。进水中一些易于生物降解的有机物,例如酚和甲酚被用作反硝化阶段的碳源。16 h的曝气显著降低了甲酚、3-二甲酚和2-喹啉乙醇的浓度,但喹啉、异喹啉、吲哚和甲基喹啉的去除不明显。

Min Woo Lee等人^[20]以醋酸钠作为外加碳源,研究了用SBR工艺完全脱除焦化废水中 NH_3-N 的可行性。结果表明,外加碳源的添加速率能显著影响反硝化的效率,其最佳速率由反硝化阶段的 COD 与 NO_x-N 的比值决定。在生物脱氮系统中,废水中可溶解污染物的总去除率大于95%。

考虑到传统的A/O或A-A/O工艺对焦化废水的处理难以使其 COD 降到 100 mg/L 以下,李春杰等人^[21]在SBR反应器中引入聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜,即采用一体化膜序批生物反应器(SMSBR)来强化处理焦化废水。初步研究结果表明,在HRT为32.7 h,泥龄(SRT)为600 d,平均 COD 容积负荷为 $0.45\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 的条件下,膜出水中 COD 可



以稳定在 100 mg/L 以下(平均为 86.4 mg/L),膜所截留的 COD 在后续反应中得到进一步降解而未产生显著积累。在保证温度和碱度情况下,出水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 质量浓度低于 1 mg/L。在这一过程中,膜污染速率较快。

5 化学技术进展

5.1 催化湿式氧化技术

催化湿式氧化技术是在高温、高压状况下,在催化剂作用下,使用空气将废水中的氨氮和有机污染物氧化,最终转化成无害物质 N_2 和 CO_2 排放。该技术的研究始于 20 世纪 70 年代。炼焦化工、石油化工,特别是有毒污染物如:农药、染料、橡胶、合成纤维、易燃、易爆及难于生物降解的高浓度废水都适合于催化湿式氧化处理^[22]。

我国在这一领域的研究也比较早。1987 年至 1992 年,鞍山焦院与中国科学院大连物化所合作,成功研制出双组分的高活性催化剂,对高浓度的氨氮和有机焦化废水具有很好的处理效果^[23]。缺点是催化剂价格昂贵。近年来,国内外采用催化湿式氧化处理焦化废水的研究报道不多。

5.2 电化学氧化技术

Li-choung Chiang 等人^[24]采用 PbO_2/Ti 作为电极,对电化学氧化法处理焦化废水进行了研究。结果表明,电解 2 h 后,废水中 COD 由 2 143 mg/L 降到 226 mg/L,去除率为 89.5%。废水中约为 760 mg/L 的 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 也被同时去除。研究中发现,电极材料、氧化物浓度、电流密度和 pH 值对 COD 的去除率和电化学氧化过程中电流的效率有显著影响。另外,电解过程产生的氯化物/高氯化物,能引起非直接氧化,这种氧化在去除焦化废水中污染物的过程中具有重要作用。

5.3 利用烟道气处理焦化剩余氨水或焦化废水

为了彻底解决焦化废水的污染问题,殷广谨等人^[25]采用一种与生化法截然不同的处理技术,即利用烟道气处理焦化剩余氨水或全部焦化废水。该技术已获发明专利,且在江苏淮钢集团焦化剩余氨水处理工程中获得成功应用。

在锅炉烟道气处理焦化剩余氨水工艺中,废水在喷雾塔中与烟道气接触并发生物理化学反应。废水全部汽化,烟道气中 SO_2 和废水中的 NH_3 及塔中

的 O_2 发生化学反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。吸附在烟道气的有机污染物在高温焙烧炉或锅炉炉膛内进行无毒化分解,从而整个过程实现了废水的零排放,并对大气环境不构成污染。该工艺“以废治废”,不仅处理效果好,还具有投资省、运行费用低的优点。

6 结束语

近年来,随着排放标准的日益严格,各国学者在焦化废水处理技术方面进行了一些新的、有益的探索。生物强化技术可在现有污水处理设施的基础上,提高水处理的范围和能力,比较适合目前我国焦化行业污水处理的现状。固定化微生物技术、生物脱氮技术及生物流化床技术则从微生物、工艺流程以及反应器各个方面,对传统生化处理技术进行了改进,在焦化废水处理中将有良好的应用前景。化学技术为焦化废水的处理提供了一种新思路,与生化技术相比,该方法工艺简单、反应速度快、净化率高,但缺点是投资与处理费较高。

[参考文献]

- [1] 王玮. 焦化废水治理技术现状及进展[J]. 冶金环境保护, 1999, (4): 16—26.
- [2] 徐向春, 刘佐才, 范广裕, 等. 生物强化技术及其在废水治理中的应用[J]. 环境科学研究, 1999, 12(3): 22—26.
- [3] 汪景, 张志杰, 孙先锋, 等. 应用生物强化技术处理焦化废水难降解有机物[J]. 城市环境与城市生态, 2000, 13(6): 42—44.
- [4] 陈平, 刘德军. 焦化煤气化废水生化除酚的实践与发展[J]. 煤矿环境保护, 2000, 14(2): 12—14.
- [5] 蔡建安, 等. 三相气提升循环流化床处理焦化废水[J]. 水处理技术, 1997, 23(2): 110—114.
- [6] 耿艳楼. 生物流化床在焦化废水治理中的应用[J]. 环境工程, 1999, 17(3): 11—13.
- [7] Paul M Sutton, Jim Hurvid, Martin Hoe Ksema. Biological Fluidized-Bed Treatment of Wastewater from Byproduct Coking Operations: Full-Scale Case History[J]. Water Environ. Res., 1999, 71(1): 5—9.
- [8] 吴立波, 王建龙, 黄霞, 等. 自固定化高效菌种强化处理焦化废水研究[J]. 中国给水排水, 1999, 15(5): 1—4.
- [9] 陈柱, 李和平, 郑泽根. 固定化细胞技术处理含酚废水的研究[J]. 重庆环境科学, 2000, 22(6): 64—67.
- [10] 徐向春, 韩力平, 王建龙, 等. 固定化皮氏伯克霍而德氏菌降解喹啉的研究[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 74—76.
- [11] 孙艳, 谭立扬. 固定化细胞性能改进的研究[J]. 环境科学研究, 1998, 11(1): 59—62.
- [12] 孙艳, 李京, 谭立扬. 一株耐酚菌种及其固定化细胞降解含酚废水性状的比较研究[J]. 环境科学研究, 1999, 12(1): 1—9.