



焦化废水的处理技术与进展

杨云龙,白晓平

(太原理工大学环境与市政工程系,山西 太原 030024)

摘要:焦化废水成分复杂,是一种较难处理的有机工业废水。本文简要介绍了焦化废水的来源、组成、危害及处理焦化废水的难点,着重介绍了当前先进有效的几种焦化废水的处理技术,并详细叙述了各种技术的使用条件、技术原理、优缺点及处理效果等。

关键词:废水处理;焦化废水;处理技术

中图分类号:X784 **文献标识码:**B **文章编号:**1009-2455(2001)03-0008-03

焦化废水是由原煤的高温干馏、煤气净化和化工产品精制过程中产生的。废水成分复杂,其水质随原煤组成和炼焦工艺而变化。核磁共振图谱中显示:焦化废水中含有数十种无机和有机化合物。其中无机化合物主要是大量氨盐、硫氰化物、硫化物、氰化物等,有机化合物除酚类外,还有单环及多环的芳香族化合物、含氮、硫、氧的杂环化合物等。总之,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。

《污水综合排放标准》(GB8978-96)对焦化废水新改扩建项目要求: $\text{NH}_3\text{-N} \leq 15 \text{ mg/L}$, $\text{COD} \leq 100 \text{ mg/L}$ 。过去,国内外去除焦化废水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 COD 主要采用生化法,其中以普通活性污泥法为主,该方法可有效去除焦化废水中酚、氰类物质,但对于难降解有机物和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效果较差,难以达标排放。难降解有机物的处理已引起国内外有关学者的高度重视,许多学者对难降解有机物进行了大量研究,同时改进了焦化废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 脱除工艺,提出了许多切实可行的处理设施和技术,使出水 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度大大降低。本文将介绍几种先进有效的焦化废水的处理技术。

1 焦化废水的预处理技术

去除焦化废水中的有机物主要采用生物处理法,但其中部分有机物不易生物降解,需要采用适当的预处理技术。常用的预处理方法是厌氧酸化法。

厌氧酸化法是一种介于厌氧和好氧之间的工艺,其作用机理是通过厌氧微生物水解和酸化作用

使难降解有机物的化学结构发生变化,生成易降解物质。厌氧微生物对于杂环化合物和多环芳烃中环的裂解,具有不同于好氧微生物的代谢过程,其裂解为还原性裂解和非还原性裂解。厌氧微生物体内具有易于诱导、较为多样化的健全开环酶体系,使杂环化合物和多环芳烃易于开环裂解。焦化废水中存在较多的易降解有机物,可以作为厌氧酸化预处理中微生物生长代谢的初级能源和碳源,满足了厌氧微生物降解难降解有机物的共基质营养条件。焦化废水经厌氧酸化预处理后,可以提高难降解有机物的好氧生物降解性能,为后续的好氧生物处理创造良好条件^[1]。赵建夫等^[2]将水解-酸化作为焦化废水预处理工艺,废水经 6h 水解-酸化,12h 好氧生化处理, COD 去除率达 91%,比传统的生化处理法提高了近 40%^[1]。

2 焦化废水的二级处理技术

焦化废水经预处理后,废水的可生化性得到了提高,但其中难降解有机物不能彻底分解为 CO_2 和 H_2O ,必须进行二级处理。焦化废水的二级处理方法很多,有生物化学法、物理法、化学法以及物理化学法等。目前,效果较好的二级处理技术主要有以下几种。

2.1 催化湿式氧化技术

催化湿式氧化技术是 80 年代国际上发展起来的一种治理高浓度有机废水的新技术,是在一定温度、压力下,在催化剂作用下,经空气氧化使污水中的有机物、氨分别氧化分解成 CO_2 、 H_2O 及 N_2 等无



害物质,达到净化目的。其特点是净化效率高,流程简单,占地面积少。杜鸿章等研制出适合处理焦化厂蒸氨、脱酚前浓焦化污水的湿式氧化催化剂,该催化剂活性高,耐酸、碱腐蚀,稳定性高,适用于工业应用,对 COD_{Cr} 及 NH_3-N 的去除率分别为 99.5% 及 99.9%;而且,经催化湿式氧化法治理焦化废水小试结果估算,治理费用与生化法相近,但处理后的水质远优于生化法。从技术、经济指标、环境效益分析采用催化湿式氧化法治理焦化废水经济可行^[4]。

2.2 生物强化技术

生物强化技术是指在生物处理体系中投加具有特定功能的微生物来改善原有处理体系的处理效果。投加的微生物可以来源于原有的处理体系,经过驯化、富集、筛选、培养达到一定数量后投加,也可以是原来不存在的外源微生物。实际应用中这两种方法都有采用,主要取决于原有处理体系中的微生物组成及所处的环境^[5]。这一技术可以充分发挥微生物的潜力,改善难降解有机物生物处理效果^[6-7]。Selvaratnam 等^[8]通过在活性污泥中投加苯酚降解菌 *Pseudomonas Pvoida* ATCC11172,提高了苯酚的去除率,系统在 40 d 内一直保持在 95%~100% 的苯酚去除率,而没有进行生物强化的对照组中苯酚去除率开始很高,但很快降到 40% 左右。

2.3 絮凝试剂技术

絮凝试剂对有机分子的破坏是非常有效的,其实质是二价铁离子和过氧化氢之间的链反应催化生成 $\cdot OH$ 自由基,三价铁离子催化剂(称絮凝类试剂)也能激发这个反应,这两个反应生成的 $\cdot OH$ 自由基能有效地氧化各种有毒的和难处理的有机化合物;或者采用紫外灯作为辐射能源放射紫外线进入废水,当过氧化氢被紫外光激活后,反应产物是一个高反应性的 $\cdot OH$ 自由基,这个 $\cdot OH$ 基团迅速引发氧化链反应,最终有机化合物被分解为 CO_2 和 H_2O 。K. Banerjee 等经实验证明:采用过氧化氢添加铁盐和同时采用紫外光、过氧化氢和催化剂的两个处理过程都能有效地减少焦化废水中 COD 浓度^[9]。

2.4 固定化细胞技术

固定化细胞(简称 IMC)技术是通过采用化学或物理的手段将游离细胞或酶定位于限定的空间区域内,使其保持活性并可反复利用的方法。制备固定化细胞可采用吸附法、共价结合法、交联法、包埋

法等。固定化细胞技术充分发挥了高效菌种或遗传工程菌在降解有机物治理中的降解潜力,该技术特点是细胞密度高,反应迅速,微生物流失少,产物分离容易,反应过程控制较容易,污泥产生量少,可去除氮和高浓度有机物或某些难降解物质^[10]。Amanda 等^[11]以 $PVA-H_3BO_3$ 包埋法固定化假单胞菌 *Pseudomonas*, 在流化反应器中连续运行 2 周,进水酚浓度从 250 mg/L 逐渐提高到 1 300 mg/L,出水酚浓度均为 0。

2.5 三相气提升循环流化床

蔡建安^[12]经实验研究证明:用三相气提升内循环流化床反应器(AZLR)处理焦化废水比活性污泥法效果好,其处理负荷高, COD 进水负荷为 13 $kg/(d \cdot m^3)$, COD 去除的容积负荷可达 7 $kg/(d \cdot m^3)$ 。它对酚、氰等污染物的耐受力强,去除效果好,并具有较低的曝气能耗,其 COD 去除率为 54.4%~76%,酚的去除率为 95%~99.2%,氰去除率为 95%~99.2%。

2.6 缺氧-好氧-接触氧化法

该工艺在缺氧过程溶解氧控制在 0.5 mg/L 以下,兼性脱氮菌利用进水中的 COD 作为氢供给体,将好氧池混合液中的硝酸盐及亚硝酸盐还原生成氮气排入大气,同时利用厌氧生物处理反应过程中的产酸过程,把一些复杂的大分子稠环化合物分解成低分子有机物。在好氧过程溶解氧在 3~6 mg/L 范围内,先由好氧池中的碳化菌降解易降解的含碳化合物,再由亚硝酸盐菌和硝酸盐菌氧化氨氮;在接触氧化过程溶解氧控制在 2~4 mg/L,能够进一步降解难降解有机物,脱除氨氮、磷,对水质起关键作用。山西省临汾市煤气化公司采用这一工艺,出水水质由处理前 COD 3 000 mg/L、氨氮 650 mg/L、酚 250 mg/L,经处理后分别变为 140 mg/L、230 mg/L、0.9 mg/L,基本接近《污水综合排放标准》^[13]。

3 焦化废水深度处理技术

焦化废水二级出水中 COD 和 NH_3-N 常常超标,应进行三级处理。许多学者已研究出了一些三级处理方法,如化学氧化法、折点加氯法、絮凝沉淀辅以加氯法、吸附过滤辅以离子交换法等,但由于经济和技术的原因,这些方法均处于试验阶段,目前较为经济可行的三级处理方法主要有以下两种。

3.1 氧化塘深度处理法



氧化塘深度处理焦化废水简单易行, 处理效果好, 能耗低, 易管理, 费用低。 COD 进水浓度在 250 ~ 400 mg/L 范围内, 该方法对 COD 处理效果较为理想。氧化塘对低浓度焦化废水进行处理的适宜 pH 值为 6 ~ 8, 最佳 pH 值为 7; 适宜温度范围为 25 ~ 35℃, 最佳温度为 35℃。如果投加生活污水于焦化废水中, 其 COD 和 $NH_3 - N$ 去除率都可得到提高。藻类吸收作用是焦化废水氧化塘脱除 $NH_3 - N$ 的主要途径, 硝化反应是焦化废水 $NH_3 - N$ 转化的重要反应。吴红伟等经试验证明, 采用氧化塘深度处理焦化废水, COD 、 $NH_3 - N$ 均可达标排放^[14]。

3.2 粉煤灰吸附法

X 光衍射仪测定结果表明: 粉煤灰主要成分是 SiO_2 、 Al_2SO_3 、 $NaAlSiO_4$ 等, 将粉煤灰作为吸附剂深度处理焦化废水, 脱色效果好, 对 COD_{cr} 、挥发酚、油等去除效果好, 费用低廉。张兆春^[15]等研究表明腐植酸类物质—长焰煤作为吸附剂对焦化废水中化学耗氧物质具有较快的吸附速率以及可观的吸附容量, 可以对焦化废水进行深度处理。山西焦化厂采用生化—粉煤灰深度处理焦化废水的工艺, 经处理后, 除氨氮偏高外, COD_{cr} 、挥发酚、硫化物、氰化物、 BOD_5 等污染物浓度均低于国家规定的允许排放标准, 处理后的水 60% 被回用。

4 结束语

深入研究焦化废水的先进处理技术, 既是当前经济建设面临的现实问题, 也是将来进行技术攻关的重点, 我们应该寻求既高效又经济的处理技术, 改善环境质量, 实现水资源的循环利用。

参考文献:

- [1] 姚绍, 等. 焦化废水中有机污染物经厌氧酸化后对好氧生物降解性能的影响[J]. 中国环境科学, 1998, 18(3): 276 ~ 279.
- [2] 赵建夫, 等. 用厌氧酸化预处理焦化废水的研究[J]. 环境科学, 1990, 11(3): 30 ~ 33.
- [3] 陈新宇. 难降解有机物的水解—酸化预处理[J]. 化工环保, 1996, 16(3): 152 ~ 155.
- [4] 杜鸿章, 等. 焦化污水催化湿式氧化净化技术[J]. 工业水处理, 1996, 16(6): 11 ~ 13.
- [5] Wang Jian Long et al. Biodegradation of phthalic acid ester in soil by indigenous and introduced microorganism[J]. Chemosphere, 1997, 35(8): 1747 ~ 1754.
- [6] 韩力平, 等. 生物强化技术在难降解有机物处理中的应用[J]. 环境科学, 1999, 20(6): 100 ~ 102.
- [7] Huban C M, et al. Bioaugmentation put microbes to work[J]. Chemical Engineering, 1997, 104(3): 74 ~ 84.
- [8] Selvaratnam C, et al. Appl. Microbiol[J]. Biotechnol, 1997, 47(2): 236 ~ 240.
- [9] 巩志坚. 利用络合试剂处理焦化废水[J]. 工业水处理, 1997, 17(6): 4 ~ 6.
- [10] 陈铭, 等. 固定化细胞技术在有机废水处理中的应用与前景[J]. 水处理技术, 1997, 23(2): 98 ~ 103.
- [11] Amanda K Y, et al. Cell immobilisation using PVA Crosslinked with boric acid[J]. Biotechnol bioeng, 1992, 39: 447 ~ 449.
- [12] 蔡建安. 三相气提开循环流化床处理焦化废水[J]. 水处理技术, 1997, 23(2): 110 ~ 114.
- [13] 郭行杰. 焦化废水处理的新工艺—缺氧—好氧—接触氧化法[J]. 环境保护, 1999, 6: 20 ~ 21.
- [14] 吴红伟, 等. 氧化塘深度处理焦化废水的初步研究[J]. 环境污染与防治, 1998, 20(2): 1 ~ 4.
- [15] 张兆春, 等. 长焰煤吸附焦化废水污染物的研究[J]. 山东矿业学院学报, 1996, 15(2): 205 ~ 209.

作者简介:

杨云龙 (1953—), 男, 1975 年毕业于太原工学院给排水专业, 副教授, 主要从事水处理理论和技术的研究与教学工作, 联系电话: 0351-6010399。

白晓平 (1976—), 女, 在读硕士研究生, 联系电话: 0351-6017066。