



微电解-SBR 活性污泥法处理焦化废水

张文艺

(安徽工业大学化工与环境学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 针对焦化废水可生化性差、难以生化处理的特点, 采用微电解工艺作为预处理措施, 去除部分污染物并提高废水的可生化性, 再利用 SBR 活性污泥法进行了深度处理实验. 结果表明, 微电解法不仅能去除焦化废水中的 COD、酚、氰、硫化物等有机污染物(COD 去除率为 70%, 酚、氰、硫化物去除率分别为 76.8%, 65.9%, 70.3%), 而且还能提高废水的可生化性(BOD_5/COD_{cr} 由处理前的 0.28 提高到处理后的 0.54, 可生化性提高了 48.2%). 通过正交试验确定了微电解法预处理焦化废水的适宜参数为: 进水 COD \approx 2200~2400 mg/L, 进水 pH 值约 3.0~3.2, 微电解水力停留时间 HRT \approx 55~65 min, Fe/C(体积比) \approx 1:1.5. 应用微电解预处理-SBR 深度处理焦化废水, 可使出水达标排放(国家 I 级排放标准 GB13456-92).

关键词: 微电解法; 焦化废水; COD; 正交试验; SBR 活性污泥法

中图分类号: X321.012 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2003)05-0471-06

1 前言

焦化废水是焦化厂(或煤气厂)在焦炭炼制、煤气高温干馏、净化及副产品回收过程中产生的含有挥发酚、多环芳烃及氧、硫、氮等杂环化合物的工业废水. 它是一种高 COD、高酚值、高氨氮且处理难度较大的一种工业有机污水. 目前各焦化企业大多采用生化法(如两段生化法、延时曝气法、生物铁法、生物炭法等)处理焦化废水. 据国家冶金局统计^[1], 绝大多数焦化企业对焦化废水的处理效果不理想, 不能达标排放, 其中最为突出的是氨、氮去除率均低于 30%, 出水 COD 超标(大于 100 mg/L). 安徽马鞍山钢铁集团公司焦化厂采用生物铁法处理焦化废水, 也仅能使废水中的酚、氰达标排放, 其它污染物如 COD, BOD_5 及氨、氮等均不能 100% 达到环保部门考核排放要求.

由于微电解反应能生成氧化能力较强的 OH 自由基, 它能氧化分解废水中的大分子有机物, 进而提高废水的可生化性^[2-5], 且微电解生成的铁离子(Fe^{2+} , 氧化后变成 Fe^{3+})加碱后生成絮状沉淀, 能去除废水中的部分有害物质, 因此可作为焦化废水的前处理工序. 生化处理工艺选用近年来迅速发展的一种兼具 A/O 工艺特点且投资运行费用较低的 SBR(Sequencing Batch Reactor)活性污泥法工艺. 将这两种工艺结合起来, 把微电解作为 SBR 预处理措施, 称之为微电解-SBR 活性污泥法.

2 微电解工艺反应机理

微电解法是利用金属腐蚀原理, 以 Fe, C 形成原电池对废水进行处理的工艺, 又称内电解法、铁屑过滤法^[2]. 其基本原理一般可以概括为以下几个方面: (1) 原电池反应. 铸铁是铁和炭的合金, 即由纯铁和 Fe_3C 及一些杂质组成, 当铸铁浸入水中就构成了成千上万个细小的微电池, 纯铁为阳极, Fe_3C 及一些杂质成为阴极, 发生电极反应, 这便是微电池. 其基本电极反应式为: 在阳极 $Fe-2e \rightarrow Fe^{2+}$, $E^0(Fe^{2+}/Fe) = -0.44 V$; 在阴极 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$, $E^0(H^+/H_2) = 0 V$; 在中性或偏酸性的环境

收稿日期: 2003-03-09, 修回日期: 2003-06-13

基金项目: 安徽省自然科学基金资助项目(编号: 2002KJ035); 安徽省高等学校青年教师科研资助计划项目(编号: 2003jq132)

作者简介: 张文艺(1968-), 男, 安徽省贵池县人, 硕士, 副教授, 主要研究方向: 环境工程, E-mail: zhangwenyi888@sina.com.

中, 铸铁电极本身及其所产生的新生态 OH , Fe^{2+} 等均能与废水中许多组份发生氧化还原反应, 破坏废水中有机物质的结构, 将大分子分解为小分子, 使废水的可生化性大幅度提高^[5], 为进一步的生化处理提供了条件. (2) 氧化还原反应. 当水中存在氧化剂时, Fe^{2+} 可进一步被氧化为 Fe^{3+} . 铁的还原能力还可以将有些有机物还原成还原态, 硝基苯可被活性金属还原成氨基就是其中一例^[6]. (3) 电化学附集. 铁与碳化铁或其它的杂质之间形成一个小的原电池, 在其周围产生一个电场, 许多废水中存在着稳定的胶体, 当这些胶体处于电场下将产生电泳作用而被附集. (4) 物理吸附. 在弱酸性溶液中, 铁屑丰富的比表面积显出较高的表面活性, 而且铸铁是一种多孔性的物质, 其表面具有较强的活性, 能吸附废水中的有机污染物, 净化废水. (5) 铁离子的混凝作用. 在酸性条件下, 用铁屑处理废水会产生新生态的 Fe^{2+} . 新生态 Fe^{2+} 经曝气氧化成 Fe^{3+} 是很好的胶体絮凝剂, 它的吸附能力高于一般药剂水解法得到的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ^[7,8]. (6) 经中和曝气后生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 还能与焦化废水中的硫化物 S^{2-} 和 CN^- 作用生成沉淀^[9].

3 材料与方 法

3.1 实验材料

圆柱形有机玻璃柱, 高 1000 mm, 直径 30 mm; 焦炭颗粒, 粒径 ≤ 1.2 mm; 铸铁屑(安徽工业大学金工实习工厂), 先用洗洁精清洗, 再用醚洗, 然后用稀硫酸泡洗 2 h, 以彻底洗去铸铁屑表面的油污和铁锈. 铸铁屑和焦炭颗粒按一定的体积比混合均匀后装入微电解柱内, 有效高度为 800 mm, 装柱后用 5% 的稀盐酸活化. 上、下填料层高度均为 100 mm, 用碎石子充填, 下层主要用于布水, 上层用来防止细焦炭随水流出. SBR 反应池, 有机玻璃制作, 高 700 mm, 直径 100 mm, 体积 5.5 L; BTOO-50M 蠕动泵(保定兰格产), YL-888 型曝气泵一台(两个曝气头). 图 1 为实验流程图.

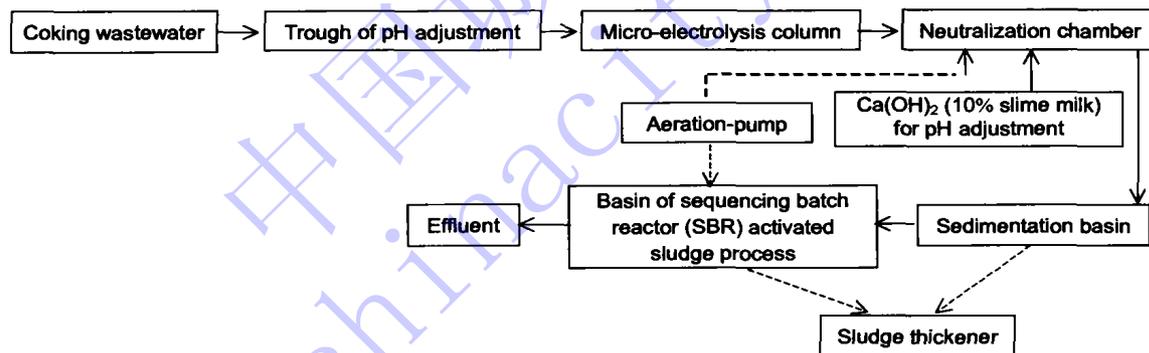


图 1 实验流程

Fig.1 Flow chart of experimental investigation

3.2 废水来源及水质

实验废水取自马鞍山钢铁集团公司焦化厂, 其水质指标为: $\text{COD}=1200\sim 4000$ mg/L, $\text{BOD}_5=300\sim 1000$ mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}=102.6\sim 509$ mg/L, $\text{pH}=6\sim 8$, 水温 $30\sim 58^\circ\text{C}$.

3.3 实验方法

工艺流程: 将焦化废水用自来水稀释成不同浓度, 以模拟实际水质波动. 实验时, 取一定量焦化废水, 用硫酸或盐酸调节 pH 为 $2\sim 4$, 用蠕动泵以一定流量将废水注入微电解柱的底部进水口, 微电解出水进入中和反应槽, 加氢氧化钙(10%石灰乳)调节 pH 为 $7.0\sim 7.5$, 同时进行曝气搅拌(将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}), 在沉淀池中进行沉淀, 沉淀之上清液进入 SBR 生化池, 沉淀污泥进入集泥池.

操作方法: 微电解反应操作每天进行 6 h, 每隔 1 d 用清水对微电解柱进行反冲洗. SBR 运行周期为 24 h(限制式进水 6 h, 曝气 10 h, 沉淀 1 h, 排水 0.5 h, 闲置 6.5 h).

集样方法: 每隔 1 h 分别在微电解进、出水口、沉淀池出口各采样 1 次, 采样水量 200 ml, 并将各次水样混合在一起得到各取样口之混合样(共 6 次 1200 ml), 这样可以达到消除或避免 1 次采样引起的偶然误差. SBR 生化池每天取样 1 次, 取样位置为 SBR 池沉淀上清液液面下 3 cm 处(静置沉降 30~60 min 后), 进行水质分析.

Fe/C 寿命、消耗及更换: 微电解柱中的 Fe 随着反应的进行逐渐减少, 到一定时, 出水污泥产生量明显减少, 这时向电解柱中加入铁屑, 并用稀盐酸活化. 由于 C 本身不参与微电解反应, 故不会减少. 其表面吸附的污染物采用反冲洗去除.

3.4 水质分析方法

水质分析方法采用《水和废水监测分析方法》^[10], 其中 COD_{Cr} 检测采用重铬酸钾法, BOD_5 采用碘量法, 氨氮测定采用蒸馏-纳氏试剂比色法, pH 值测定采用电极法, 挥发酚的测定采用 4-氨基安替比林直接光度法, 氰化物采用异烟酸-吡唑酮光度法测定.

4 实验结果与分析

4.1 正交试验设计与废水处理实验

为考察微电解法处理焦化废水的工艺参数, 参照文献^[2,7], 以进水 COD, pH, 水力停留时间 HRT, Fe/C 体积比 4 个因素安排正交试验因素表 $L_9(3^4)$ (表 1), 进行废水处理实验, 如表 2 最后 1 列所示.

表 1 正交试验因素和水平
Table 1 Orthogonal test factors and levels

| Factors | A, Influent COD (mg/L) | B, Influent pH | C, Hydraulic retention time HRT (min) | D, Volume ratio of Fe/C |
|---------|------------------------|----------------|---------------------------------------|-------------------------|
| Level 1 | 1100~1300 | 3.5~3.8 | 55~65 | 1:1.5 |
| Level 2 | 2200~2400 | 3.0~3.2 | 70~80 | 1:2 |
| Level 3 | 2500~2900 | 2.0~2.5 | 85~95 | 1:1 |

表 2 正交试验方案与结果
Table 2 Scheme and results of orthogonal tests

| No. | A | B | C | D | Y | Effluent COD (mg/L) |
|----------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------|---------------------|
| | Influent COD (mg/L) | Influent pH | HRT (min) | Ratio of Fe/C | Removal ratio of COD (%) | |
| 1 | 1 (1207.3) | 1 (3.5) | 1 (55) | 1 (1:1.5) | 30.2 | 842.7 |
| 2 | 1 (1247.9) | 2 (3.0) | 2 (70) | 2 (1:2) | 31.9 | 849.8 |
| 3 | 1 (1143.1) | 3 (2.0) | 3 (85) | 3 (1:1) | 10.0 | 1028.8 |
| 4 | 2 (2204.3) | 1 (3.6) | 2 (75) | 3 (1:1) | 31.5 | 1509.9 |
| 5 | 2 (2335.8) | 2 (3.1) | 3 (80) | 1 (1:1.5) | 68.0 | 747.4 |
| 6 | 2 (2338.5) | 3 (3.2) | 1 (60) | 2 (1:2) | 47.1 | 1237.1 |
| 7 | 3 (2598.0) | 1 (3.8) | 3 (95) | 2 (1:2) | 24.4 | 1964.1 |
| 8 | 3 (2800.0) | 2 (3.2) | 1 (65) | 3 (1:1) | 69.0 | 868.0 |
| 9 | 3 (2844.6) | 3 (2.5) | 2 (80) | 1 (1:1.5) | 50.9 | 1396.7 |
| K | 72.1 | 86.1 | 146.3 | 149.1 | $\sum_{i=1}^9 Y_i = 363.0$ | |
| | 146.6 | 168.9 | 114.3 | 103.4 | | |
| | 144.3 | 108.0 | 102.4 | 110.5 | | |
| K/3 | 24.0 | 28.7 | 48.8 | 49.7 | $\bar{Y} = 363.0/9 = 40.3$ | |
| | 48.9 | 56.3 | 38.1 | 34.5 | | |
| | 48.1 | 36.0 | 34.1 | 36.8 | | |
| Max(K/3) | 48.9 | 56.3 | 48.8 | 49.7 | | |
| R | 74.5 | 82.8 | 43.9 | 45.7 | | |
| Optimum scheme | A ₂ | B ₂ | C ₁ | D ₁ | | |



4.2 正交试验与验证

表2为正交试验计算结果. 由表可以看出, 对处理结果影响最大的因素为A(进水COD浓度), 其次为B(进水pH值)、D(Fe/C体积比), 最后是C(微电解水力停留时间HRT). 最适宜的工艺参数为A₂B₂C₁D₁, 即进水COD处于2200~2400 mg/L、进水pH值处于3.0~3.2之间、微电解进水时间在55~65 min之间、Fe/C体积比为1:1.5时处理效果最好, COD去除率约70%.

根据上述结果, 取处于最适工艺范围内的微电解参数进行验证, 结果见表3. 由表可以看出, 微电解去除率均在70%左右, 这与正交试验结果基本一致. 3次实验的最终COD去除率分别为95.3%, 97.6%, 96.7%, 最终出水COD<100 mg/L, 这也验证了正交试验所得工艺参数的正确性.

表3 正交试验的验证结果

Table 3 Verification of the optimal results of orthogonal tests

| No. | Micro-electrolysis influent | | HRT of micro-electrolysis influent (min) | Volume ratio of Fe/C | Micro-electrolysis effluent | | | Effluent COD of SBR (mg/L) | Total removal ratio of COD (%) |
|-----|-----------------------------|-----|--|----------------------|-----------------------------|------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| | COD (mg/L) | pH | | | pH | COD (mg/L) | Removal ratio of COD (%) | | |
| 1 | 1846.0 | 3.2 | 55 | 1:1.5 | 6.1 | 510.2 | 72.4 | 87.3 | 95.3 |
| 2 | 2204.3 | 3.1 | 65 | 1:1.5 | 5.8 | 732.6 | 66.8 | 51.9 | 97.6 |
| 3 | 2038.6 | 3.0 | 60 | 1:1.5 | 6.3 | 471.0 | 76.9 | 68.2 | 96.7 |

4.3 微电解预处理对焦化废水生化性的影响

微电解预处理有机废水可提高其可生化性^[5]. 取微电解的进水、出水测定BOD₅, 结果见表4. 由表可以看出, 焦化废水的BOD₅/COD_{cr}(即可生化性)平均值由处理前的0.28提高到处理后的0.54, 提高了48.15%, 这对后续生化工艺极为有利. 表最后1列为SBR出水BOD₅, 均小于40 mg/L.

表4 微电解对焦化废水生化性影响

Table 4 Effluent of micro-electrolysis on the biodegradability of coking wastewater

| No. | Micro-electrolysis influent (mg/L) | | | Micro-electrolysis effluent (mg/L) | | | Effluent BOD ₅ of SBR (mg/L) |
|-----|------------------------------------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------|-------------------------------------|---|
| | COD _{cr} | BOD ₅ | BOD ₅ /COD _{cr} | COD _{cr} | BOD ₅ | BOD ₅ /COD _{cr} | |
| 1 | 1307.3 | 342.9 | 0.26 | 431.49 | 248.46 | 0.58 | 35.6 |
| 2 | 1846.7 | 586.3 | 0.32 | 585.40 | 315.4 | 0.54 | 37.8 |
| 3 | 2418.7 | 613.4 | 0.25 | 1003.76 | 521.6 | 0.52 | 39.5 |

4.4 微电解预处理对焦化废水中酚、氰、硫化物的去除效果

取微电解进水、出水与生化出水测定其酚、氰、硫化物, 结果如表5所示. 由表可见, 微电解法对酚、氰、硫化物的平均去除率分别为76.8%, 65.9%, 70.9%. 虽不能完全去除, 但去除了绝大部分. 由于硫化物、CN、酚对生化处理系统中的微生物有毒性, 因此, 通过微电解反应, 在微电解阶段去除其中的绝大部分, 从而大大降低了废水中这些污染物的含量, 减小了它们对后续SBR生化工艺的毒性, 有利于后续生化处理. 可以看出微电解-SBR组合工艺对酚、氰、硫化物的去除率均可稳定达到99.5%以上, 达到了国家I级排放标准(GB13456-92)^[11].

表5 微电解与生化处理对焦化废水中酚、氰、硫化物的去除效果

Table 5 Removal of phenol, cyanide and sulfide by micro-electrolysis+ SBR activated sludge process in coking wastewater

| No. | Micro-electrolysis influent (mg/L) | | | Micro-electrolysis effluent (mg/L) | | | Removal ratio of micro-electrolysis (%) | | | Biodegradable effluent (mg/L) | | | Total removal ratio (%) | | |
|-----|------------------------------------|---------|---------|------------------------------------|---------|---------|---|---------|---------|-------------------------------|---------|---------|-------------------------|---------|---------|
| | Phenol | Cyanide | Sulfide | Phenol | Cyanide | Sulfide | Phenol | Cyanide | Sulfide | Phenol | Cyanide | Sulfide | Phenol | Cyanide | Sulfide |
| 1 | 57.2 | 1.68 | 9.75 | 15.31 | 0.73 | 2.63 | 73.2 | 56.5 | 73.03 | 0.07 | 0.07 | 0.38 | 99.9 | 99.9 | 96.10 |
| 2 | 68.92 | 2.33 | 8.13 | 22.29 | 0.67 | 2.48 | 67.7 | 71.2 | 69.50 | 0.16 | 0.16 | 0.34 | 99.8 | 99.8 | 95.82 |
| 3 | 31.39 | 2.78 | 11.61 | 3.16 | 0.83 | 3.45 | 89.9 | 70.1 | 70.28 | 0.05 | 0.05 | 0.41 | 99.8 | 99.8 | 96.47 |
| 4 | 53.20 | - | - | 12.62 | - | - | 76.3 | - | - | 0.28 | - | - | 99.5 | - | - |

4.5 微电解-SBR 活性污泥法组合处理对焦化废水的连续运行效果

图 2 为应用微电解-SBR 活性污泥法组合处理对焦化废水的连续运行结果. 由图可以看出, SBR 生化出水 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度均分别小于 100 和 15 mg/L, 去除率均在 90% 以上, 达到了国家 I 级排放标准(GB13456-92)^[11].

4.6 微电解-SBR 活性污泥法处理焦化废水的特色与可行性分析

传统的生化工艺处理焦化废水效果不佳的根本原因在于焦化废水中含有大量难以生物降解的有机污染物^[12]. 本研究特色之处在于引入微电解反应, 一方面利用微电解产生的新生态铁离子的混凝作用, 部分去除废水中的污染物; 另一方面利用微电解反应生成的 OH 自由基的氧化作用, 将废水中的难降解大分子氧化分解为小分子, 从而提高了废水的可生化性. 经微电解预处理后的废水, 再应用 SBR 工艺进行深度处理, 使废水能达标排放. 微电解絮凝沉淀物(污泥)与 SBR 活性污泥混合制成泥饼掺入动力煤中焚烧, 不会对环境产生二次污染.

经测算, 应用微电解-SBR 活性污泥法工艺建设一个处理 $3000 \text{ m}^3/\text{d}$ 焦化废水的治理设施, 其基建投资约为 670 元/ $(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 运行管理费用约为 4.6 元/ m^3 , 若考虑到处理后的废水可回用熄焦, 还可节约部分工业用水, 从而间接降低废水处理费用.

5 结论

(1) 应用微电解法预处理焦化废水不仅能去除废水中的 COD、酚、氰、硫化物, 而且能提高废水的可生化性、降低废水的毒性, 有利于后续生化处理.

(2) 通过正交试验确定微电解法预处理焦化废水的适宜参数为: 进水 COD $\approx 2200\sim 2400 \text{ mg/L}$, 进水 pH 约 3.0~3.2, 微电解水力停留时间 HRT $\approx 55\sim 65 \text{ min}$, Fe/C 体积比为 1:1.5. 此时处理效果最好, COD 去除率约为 70%.

(3) 应用微电解-SBR 活性污泥法组合处理焦化废水的连续运行实验表明, 该工艺能使废水中各项污染物的去除率均在 90% 以上, 达到了国家 I 级排放标准(GB13456-92)^[11]. 经测算投资约为 670 元/ $(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 运行管理费用约为 4.6 元/ m^3 .

参考文献:

- [1] 舒文龙. 我国焦化废水处理技术的现状、进展及适用技术选择 [J]. 环境工程, 2000, 10(4): 54-56
- [2] 周培国, 傅大放. 微电解工艺研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(4): 18-24.
- [3] Darsa P S, Cindy G S, Chou C S et al. Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and Nitrate-contaminated Water with Zero-valent Iron or Hydrogen/Palladium Catalysts [J]. Wat. Res., 1996, 30(10): 2315-2322.
- [4] Chin Pao-huang, Huang Wen-wang, Chiu Pei-chun. Nitrate Reduction by Metallic Iron [J]. Wat. Res., 1998, 32(8): 2257-2264.
- [5] 郝瑞霞, 程水源, 黄群贤. 铁屑过滤法预处理可生化性差的印染废水 [J]. 化工环保, 1999, 19(3): 135-139.
- [6] 肖羽堂, 王继徽. 二硝基氯苯废水预处理技术研究 [J]. 化工环保, 1997, 17(5): 264-267, 286.
- [7] 祁梦兰. 铁屑过滤-混凝组合工艺处理印染废水 [J]. 环境工程, 1993, 11(3): 3-6.

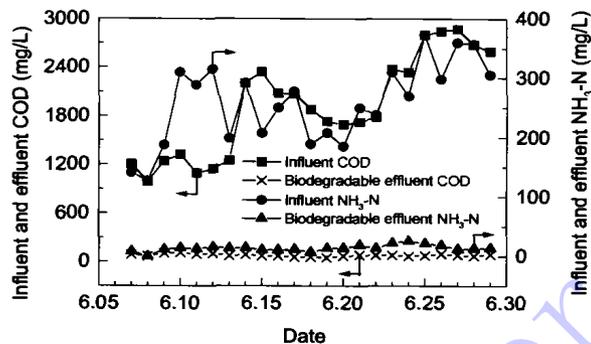


图 2 微电解-SBR 活性污泥法连续运行结果
Fig.2 Continuous test results of micro-electrolysis-SBR activated sludge process



- [8] 曹曼. 铁屑固定床及其在废水处理中的应用 [J]. 上海环境科学, 1994, 13(2): 42-43.
[9] 李林新, 曾新昌, 郭建军, 等. 煤气洗涤废水的处理 [J]. 化工环保, 1996, 16(5): 276-279.
[10] 国家环保局. 水和废水监测分析方法, 第三版 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 5.
[11] GB13456-1992, 钢铁工业污染物排放标准 [S].
[12] 林虹, 张志杰. 焦化废水中难降解有机污染物生物降解的研究进展 [J]. 陕西环境, 1998, 5(3): 27-29.

Treatment of Coking Wastewater Using the Micro-electrolysis-SBR Activated Sludge Process

ZHANG Wen-yi

(School of Chemical & Environmental Eng., Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, China)

Abstract: Tests has been carried out on treating coking wastewater using the micro-electrolysis-SBR activated sludge process. The results show that the micro-electrolysis technology not only removes COD, phenol, cyanide, sulfide in the wastewater, but also improves its biodegradability (BOD_5/COD_{cr}) from 0.28 to 0.54. With the micro-electrolysis technology, the removal rate of COD, phenol, cyanide, sulfide is up to 70%, 77%, 68%, 71% respectively. By orthogonal test, the best parameters of micro-electrolysis pre-treatment of coking wastewater are: influent COD \approx 2200~2400 mg/L, influent pH 3.0~3.2, HRT 55~65 min, volume ratio of Fe/C=1:1.5. Using the micro-electrolysis-SBR bio-treatment technology the effluent water can meet Grade I requirement of the National Discharge Standard (GB13456-1992) for discharging industrial wastewater.

Key words: micro-electrolysis technology; coking wastewater; COD; orthogonal test; SBR activated sludge process

中国城镇水网
www.chinacitywater.org