

# 物化及内循环组合工艺处理焦化废水

赵 祥, 孔秀琴

(兰州理工大学石油化工学院, 甘肃兰州 730050)

[摘要] 采用物化与生物结合工艺处理焦化废水, 物化系统中主要工艺为除氰及除氮工艺, 生物系统采用了厌氧内循环(IC)—共基质条件下好氧内循环结合工艺。好氧内循环工艺以葡萄糖为共基质, 池内空间位置上存在好氧及缺氧区, 同时将悬浮载体技术引入好氧池, 提高了焦化废水中难降解有机物及总氮的去除效果, 实现了 COD、NH<sub>3</sub>-N、TN 的同时去除。实验结果表明, 该工艺运行稳定且处理效果较好。3 个月的稳定运行期间, 出水 COD、NH<sub>3</sub>-N、TN 平均质量浓度分别为 62、9、29 mg/L。

[关键词] 焦化废水; 好氧内循环; 共基质; 同时硝化反硝化

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2009)03-0058-04

## Treatment of coking wastewater by physicochemical and internal circulation combined process

Zhao Xiang, Kong Xiuqin

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The physicochemical-biological combined process has been used for treating coking wastewater. The main process of the physicochemical system includes cyanide removal process and nitrogen removal process. The internal circulation anaerobic reactor and internal circulation aerobic reactor have been used in the biologic system. Glucose is used as co-substrate in the internal circulation aerobic process. Aerobic area and anoxic area exist in the pond. At the same time, suspended carrier technology is introduced into the aerobic pond. These can improve the removal rates of refractory organisms and the total nitrogen in the coking wastewater, and carry out the simultaneous removal of COD, NH<sub>3</sub>-N and TN. The experimental results show that the process runs steadily with good treating effect. During the three-month steady running period, the average concentrations of COD, NH<sub>3</sub>-N and TN in the effluent are 62, 9, 29 mg/L, respectively.

**Key words:** coking wastewater; aerobic internal circulation; co-substrate; simultaneous nitrification and denitrification

焦化废水是在生产焦炭、煤气、焦油及焦化产品的过程中产生的, 含有多种污染物质。其中有机物以酚类化合物为主, 占总有机物的一半以上, 还包括难降解的多环芳香族化合物和含氮、氧、硫的杂环化合物等。无机污染物主要为氰化物、硫氰化物、硫化物、铵盐等。属难降解的高浓度有机工业废水。

由于常规活性污泥法对焦化废水中的难降解有机物, 如多环芳烃和杂环化合物的处理效果并不理想, 出水 COD 较高, 难于满足排放标准, 各焦化废水厂站纷纷通过延长曝气池水力停留时间来提高处理

效果。但由于焦化废水中多环芳烃和杂环化合物的结构复杂, 其降解过程需较长的时间, 仅靠单纯延长停留时间并不能保证使焦化废水的处理达到排放标准。根据微生物共代谢理论, 许多单独存在时难于被微生物降解的有机物, 在与易降解有机物共存时, 通过微生物的共代谢作用, 是可以被降解的<sup>[1]</sup>。因此, 可以在含有较多难降解有机物的废水中加入一些易降解有机物, 形成共基质条件, 以提高生物处理对难降解有机物的去除效果。同时, 焦化废水中生物毒性或抑制成分很多, 如酚类、氨、氰化物等超过

[基金项目] 甘肃省自然科学基金(A)资助项目(0710RJZA065)

一定浓度均会对硝化菌产生抑制作用。所以在焦化废水进入硝化阶段前必须对此类物质的浓度进行控制<sup>[2]</sup>。

试验厌氧酸化处理采用内循环(IC)厌氧反应器。由于内循环技术大大提高了 COD 容积负荷,使污泥处于膨胀流化状态,因此强化了传质效果,能有效地改善难降解有机物的化学结构,为后续好氧处理创造了良好的条件。后续好氧处理采用好氧内循

环反应器,并补充碳源,碳源可以有效地为反应器中难降解有机物提供共降解基质,提高难降解有机物的去除率,同时好氧工序采用内循环反应器,可以在反应器内实现同时硝化反硝化(SND),补充碳源可以强化同时硝化反硝化效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 污水水质

废水取自甘肃省某焦化厂,焦化废水水质见表 1。

表 1 废水水质

项目	COD <sub>C</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	BOD <sub>5</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	挥发酚/(mg·L <sup>-1</sup> )	氰化物/(mg·L <sup>-1</sup> )	氨氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	油/(mg·L <sup>-1</sup> )	pH
数值	2 500~2 800	800~1 000	450~500	70~80	1 200~1 500	80~90	7.5~8.5
平均值	2 800	900	480	75	1 300	85	8.0

### 1.2 工艺流程

焦化废水中 NH<sub>3</sub>-N、COD 较高、成分复杂、可生化性差,属于处理难度较大的有机工业废水。试验所用工艺流程见图 1。



图 1 工艺流程

#### 1.2.1 隔油池

废水中焦油会浸入污泥絮体孔隙间形成油膜,产生堵塞作用,影响氧气及底物的传质效果,同时被焦油吸附的活性污泥沉降性能下降,导致污泥上浮并随水流失,影响出水水质。采用生物处理法时,一般规定石油和焦油的含量不超过 50 mg/L。同时除油后也降低了后续的生物处理负荷。隔油池有效容积 50 L。刮出的轻油及底部排出的重油可进一步处理或回收利用。废水停留时间 2 h。

#### 1.2.2 水解除氰及气浮除氨系统

氰化物浓度过高,对微生物有毒害作用。为确保后续生化处理正常、有效地进行,在生物处理前设置了除氰系统。水解法是使废水中的氰化物在碱性条件下分解成无毒的有机酸盐和氨,以解除氰化物的毒性。试验水解除氰反应主反应器为水解塔,有效容积为 50 L。考虑到废水中有大量的氨,为保持处理时有足够的碱度,采用加氨水解的技术路线,以便除氰后进一步气浮除氨。水解反应温度控制在 150~160 ℃,pH 控制在 9.0~9.5。HRT 为 1.5 h。

气浮除氨是在碱性条件下用空气吹脱,使废水中的氨氮不断地由液相转移到气相中,达到去除氨的目的。由于水解除氰系统出水呈碱性,并且废水经换热器后,水温较高,直接进行空气吹脱即可。两

个系统工艺流程见图 2。

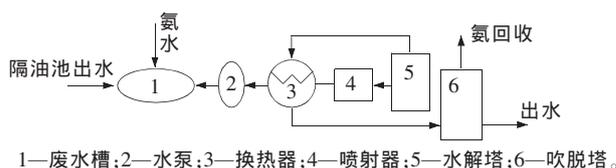


图 2 除氰及除氨流程

#### 1.2.3 混凝沉淀

从吹脱塔出来的水 pH 为 7.5~8.0。加硫酸铝进行混凝,必要时调至 pH<8.0。经过混凝沉淀去除废水中大量的 SS 和 COD,以利于后续生化降解。混凝池有效容积 50 L,HRT 为 2.5 h。

#### 1.2.4 厌氧内循环水解酸化

考虑到焦化废水可生化性差,采用内循环厌氧工艺,通过内循环技术大大提高 COD 容积负荷,实现泥水之间的良好接触。沼气产量高,加之内循环作用,使污泥处于膨胀流化状态,强化了传质效果。厌氧微生物具有某些脱毒和利用难降解有机物的性能,而且还可以进行某些在好氧条件下较难发生的生物化学反应,经过厌氧酸化后,原来难于好氧生物降解的杂环化合物及多环芳烃通过厌氧酸化,化学结构稳定的苯环开裂,易于被好氧生物继续降解,废水生物降解性大为改善。反应器有效容积 80 L。

#### 1.2.5 添加基质强化好氧内循环

此阶段工艺采用好氧内循环,好氧内循环反应器分为内池和外池,两池的体积均为 40 L。内池底部与反应器底部相连。曝气装置设在内池底部。并且向反应池内投加 30% 的填料<sup>[3]</sup>,所用填料为改性聚乙烯,填料的比表面积为 220 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>,好氧内循环反应器见图 3。

在反应过程中,内池好氧,DO 控制在 1.5~2.0。外

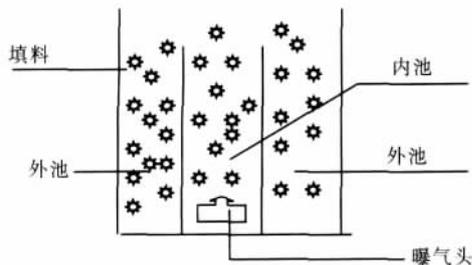


图3 好氧内循环反应器

池微氧且局部缺氧。考虑到好氧反应后期,废水中含有较多的氨氮及残留难降解有机物,因此向反应器中添加葡萄糖,可通过共代谢改变难降解物的结构而容易为其他微生物降解。通过向好氧反应池内提供足够的碳源,使反应池内污泥量较高,容易在填料上形成生物膜。加之反应器内实行内循环,污水在反应器内实现了好氧和缺氧的交替。使反应器内实现同时硝化反硝化(SND)。此处设计优点是省去了硝化液及污泥回流系统,同时添加共基质提高了难降解有机物的降解效果。HRT为8h。

## 2 系统调试与运行

### 2.1 污泥驯化

从兰州某啤酒废水处理厂UASB系统中接种30L的厌氧颗粒污泥,由于处理水水质不同,采取焦化废水及啤酒废水结合驯化的方法,直至最后进水全部为焦化废水。驯化时间为60d。接种的污泥颗粒平均直径为0.65mm,灰分为25%。由于IC反应器的剪切力较大,接种的大颗粒被剪切成小颗粒,随着驯化时间的延长及出水水质的稳定,颗粒平均粒径逐步增大,驯化结束时IC反应器内颗粒的平均直径在0.7mm,灰分16%。运行稳定期COD容积负荷达到5.2kg/(m<sup>3</sup>·d),HRT为6h。

### 2.2 好氧系统

好氧内循环反应池的接种污泥选用雁儿湾污水处理厂二沉池回流污泥,采用葡萄糖及稀释的焦化废水结合驯化的方式。逐渐提高焦化废水的用量,直至污泥培养成熟,出水稳定。运行期反应器COD容积负荷为2.5kg/(m<sup>3</sup>·d),HRT为8h。反应器内实行内池曝气,外池处于缺氧状态,污水在内池与外池间循环流动,填料在曝气时处于流化状态。驯化结束时,载体表面生物膜厚约2.0~2.5mm。反应池内温度控制在28~30℃,以消除温度对硝化细菌生长的影响<sup>[4]</sup>,研究表明:随着温度的升高,焦化废水中有毒有害物质对硝化细菌的毒性减少<sup>[5]</sup>。

## 2.3 运行结果及讨论

整个系统经过3个月的运行,污水处理系统运行可靠,出水水质稳定,处理效果较好,各个反应阶段的平均出水指标见表2。

表2 运行结果

出水	COD	BOD	氨氮	氰化物	石油类	挥发酚	总氮
物化系统出水	1800	610	155	3.5	20	37	220
IC反应器出水	535	280	82	0.5	11	3.5	112
好氧内循环池出水	62	18	9		3	0.1	29

由于设置了除氰和除氮系统,整个物化系统对氰化物和氨氮的去除率分别为95.3%、88.1%,若两者浓度过高会对后续生物反应器中微生物产生毒害作用,因此物化系统中设置这两个工艺是必要的也是有效的。隔油系统、混凝系统对废水中石油类及COD各有贡献,为后续生物处理提供了良好的条件。

IC反应器对废水COD的去除贡献最大,IC反应器内有两个反应室,相当于两个上下重叠的UASB反应器串联组成,第一反应室不仅有很高的生物量、很长的污泥龄,并且有很大的升流速度,使室内的颗粒污泥完全达到流化状态,有很高的传质速率,使生化反应速率提高,从而大大提高第一反应室去除有机物的能力。经第一反应室处理过的废水,自动地进入第二反应室继续处理,废水中剩余有机物可被第二反应室内的厌氧颗粒污泥进一步降解,使废水得到进一步的净化,提高了出水水质。连续运行3个月,该反应器平均COD去除率为70.3%。废水中难降解有机物如杂环化合物和多环芳烃等通过IC厌氧处理后能得到部分的降解,使生物降解性提高,为后续的好氧生物降解创造了良好的条件。

IC出水进入好氧内循环系统,该系统中COD的降解规律见图4。

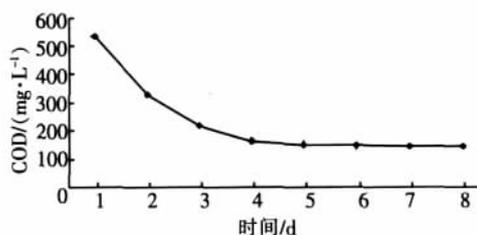


图4 好氧反应器对COD的降解

由图4可知,好氧反应器内有机物的降解在4h后基本处在停滞状态,此时的COD约为150mg/L。可以认为反应器内剩余了大量的难降解有机物。实验在好氧反应4h时向反应器内投加葡萄糖,其投加质量浓度为300mg/L。投加葡萄糖后COD的去除情况见图5。

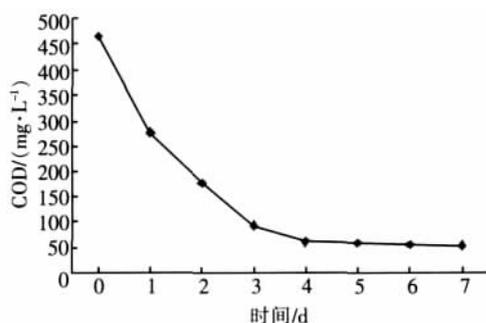


图5 有共代谢基质时好氧反应器对COD的降解

由图5可知,投加葡萄糖4 h后,好氧反应器内有机物的降解也基本停滞了,因此将好氧反应器内HRT控制在8 h。通过添加共基质,不仅使好氧反应器出水COD<70 mg/L,而且池内的污泥浓度在运行稳定期达到了4 200 mg/L。

好氧反应器出水氨氮及总氮的去除情况见图6。

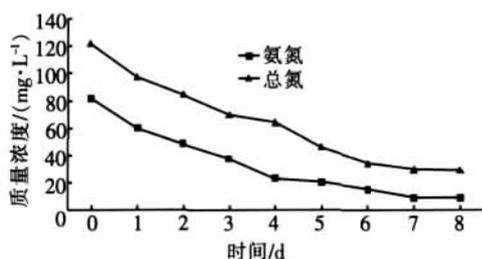


图6 总氮及氨氮的去除效果

在3个月运行期间,好氧反应器氨氮及总氮的平均去除率分别为89.0%、74.1%。没有反硝化所需的纯厌氧环境,总氮的去除得益于4点:(1)反应器实行内循环,污水在反应器内实现了好氧和缺氧的交替。(2)反应器内添加的填料上附着的生物膜,为膜内层的微生物提供了缺氧的环境。(3)好氧反应4 h时向反应器内添加葡萄糖,一方面强化了难降解有机物的降解,另一方面为反硝化提供了更多的碳源。充足的碳源使好氧反应器内的污泥浓度较高。足够的碳氮比有利于同时硝化反硝化<sup>[6]</sup>。(4)污泥絮体的粒径较大,絮体平均粒径为60~70 μm,较大粒径的絮体可导致内部较大缺氧区的存在,并有利于

反硝化的进行<sup>[7]</sup>。

### 3 结论

由于焦化废水水质成分复杂,有毒及抑制性物质多,可生化性差,因此试验采用物化及内循环组合工艺,通过物化工艺对废水中氰化物、氨氮、油类、酚类物质的大幅度去除,确保了后续生化段的水质要求和处理效率。厌氧酸化段采用的IC反应器具有较高的容积负荷及抗冲击能力,使废水的可生物降解性大大提高,为后续的好氧生物降解创造了良好的条件。好氧段采用共基质条件下好氧内循环工艺,并且向反应器中投加填料,共基质条件提高了难降解有机物的降解效果,同时为反应池内实现同时硝化反硝化提供了足够的碳源。内循环及填料的投加,强化了同时硝化反硝化。使反应池无硝化液回流及无纯厌氧的条件下实现了总氮的高去除率。通过3个月运行,该工艺技术可靠,水力总停留时间为21 h,运行稳定,出水各项指标较好。

### [参考文献]

- [1] 钱易,汤鸿霄.水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理(下卷)[M].中国环境科学出版社,2000:137-139.
- [2] 韦朝海,贾明和,任源,等.焦化废水污染特征及其控制过程与策略分析[J].环境科学学报,2007,27(7):1083-1093.
- [3] 董有,宋珏容,郝志明.悬浮载体SBR工艺处理生活污水实验室研究[J].工业安全与环保,2005,31(6):17-19.
- [4] 郑兴灿,李亚新.污水除磷脱氮技术[M].北京:中国建筑工业出版社,1998:44-47.
- [5] Kim Y, Park D, Lee D, et al. Instability of biological nitrogen removal in a cokes wastewater treatment facility during summer[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(1):27-32.
- [6] 叶建锋.废水生物脱氮处理新技术[M].北京:化学工业出版社,2006:71-72.
- [7] Pochana K, Keller J. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND)[J]. Wat. Sci. Tech., 1999, 39(6): 61-68.

[作者简介] 赵祥(1983—),兰州理工大学在读研究生。电话:15896109031, E-mail: 33461845@sina.com。

[收稿日期] 2008-11-12(修改稿)

## ·国内外水处理技术信息·

### 一种将垃圾渗滤液转化成固态物的方法——居德金,钱雷,许亚男,等. CN 101016179

一种将垃圾渗滤液转化成固态物的方法,其特征是它包括按以下顺序的步骤:(1)在垃圾渗滤液中投加助凝剂;(2)投加凝胶剂;(3)投加交联剂,使渗滤液转化成固态物。本发

明解决了垃圾渗滤液难以治理的问题,实现垃圾渗滤液达标排放或零排放。

(张淑云供稿)