

焦化废水中有机物在活性污泥法处理中的去除特性

何苗 张晓健 瞿福平 顾夏声

[提要] 本文采用完全混合式活性污泥法,较系统地研究了焦化废水中有机物的去除特性。结果表明:焦化废水是含芳香族化合物和杂环化合物的典型废水,废水中有机物去除负荷与曝气池出水中有机物之可生物降解部分符合一级反应关系;通过延长水力停留时间或增大污泥浓度,可以在一定程度上改善有机物的去除效果,但仅通过改变处理工艺的运行参数难以使出水达标,原因在于废水中含有一定数量的难降解有机物。

[关键词] 焦化废水 难降解有机物 去除特性

已有的研究表明^[5]:焦化废水中有机污染成份包括酚类化合物,多环芳香族化合物,含氮、氧、硫的杂环化合物及脂肪族化合物,是一种比较典型的含芳香族化合物(PAH)及杂环化合物的废水。因此,作者以焦化废水处理为工程背景,利用完全混合式活性污泥系统进行试验,深入考察焦化废水中总体污染物及其中所含各单项有机物,特别是杂环化合物及多环芳烃的好氧生物处理特性。

一、试验设备及试验方法

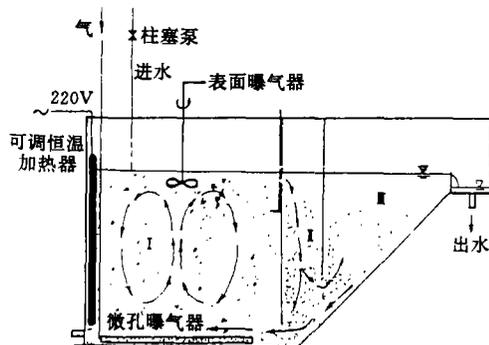


图1 试验装置

1. 试验设备

本试验采用合建式完全混合活性污泥法处理设备,图1所示为试验装置的工艺流程。

整个装置为4个相同的单元,可以同时进行平行试验。

2. 试验用水及接种污泥

(1) 试验用水

试验用水取自首钢焦化厂废水处理车间活性污泥法曝气池进水,该废水已经过溶剂萃取脱酚、蒸氨、隔油、气浮等预处理,其水质情况如表1所示。

(2) 接种污泥

取该厂曝气池回流污泥作为本试验系统的接种污泥($MLVSS/MLSS=0.67$)。这种污泥在正式使用前还进行了进一步驯化。

3. 试验系统的运行

污泥经驯化后,试验装置正式运行,试验运行过程中先后考察了不同运行负荷(不同水力停留时间、不同污泥浓度等)状态下焦化废水中

首钢焦化厂废水处理车间曝气池进水水质

表1

项目	酚 (mg/L)	氰 (mg/L)	COD (mg/L)	氨氮 (mg/L)	油 (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	pH
浓度范围	190~240	30~35	1000~1500	280~400	~10	380~450	7.4~8.1
平均浓度	210	32	1300	350	10	410	7.8

注:表中数据是首钢焦化厂1994年4月水质测定结果。

* 本研究为国家自然科学基金重点资助课题,并为“八五”攻关课题。

有机物的去除情况。每一种运行状态都重复经历了适应期、稳定运行期两个过程。

二、焦化废水水质成份分析

为了明确焦化废水的水质组成，首先对首钢焦化厂水处理车间的曝气池进水进行了GC/MS分析。

焦化废水GC/MS的分析，共检出51种有机物，全部属于各类芳香族化合物及杂环化合物，如对这些有机物进行归纳分类，可将这51种有机物归纳为表2中所示的14类物质类别。其中以苯酚类及其衍生物所占比例最大，占总质量百分比的60.08%；其次为喹啉类化合物，所占比例为13.47%，苯类及其衍生物占总质量百分比的9.84%，此三大类物质构成了焦化废水中的主要有机物。以吡啶类、萘类、吡啶类、联苯类为代表的杂环化合物及多环芳烃在焦化废水中所占比例在0.13~1.26%之间波动，构成了焦化废水中除主要污染物以外的剩余污染物，其质量百分比共16.61%（由表2中序号4~14物质质量百分比相加所得）。

焦化废水中有机物类别及含量 表2

序号	物质类别	质量百分比 (%)	所占 TOC 浓度 (mg/L)
1	苯酚类及其衍生物	60.08	189.85
2	喹啉类化合物	13.47	42.57
3	苯类及其衍生物	9.84	31.09
4	吡啶类化合物	2.42	7.647
5	萘类化合物	1.45	4.582
6	吡啶类	1.14	3.602
7	吡啶类	0.95	3.002
8	吡啶类	1.67	5.277
9	吡啶类	1.60	5.056
10	吡啶类	1.29	4.076
11	联苯、三联苯类	2.09	6.604
12	三环以上化合物	1.80	5.688
13	吩噻嗪类	0.84	2.654
14	噻吩类	1.36	4.290

三、运行参数对焦化废水中有机物整体去除效果的影响

1. 水力停留时间对处理效果的影响

从焦化废水组份分析来看，焦化废水组份

中除酚类化合物外，还含有一定数量多环芳香族化合物及杂环化合物。这些物质结构复杂，需通过多种微生物的协同作用才能使其降解，这一过程需要相对长的停留时间才能得以实现。延长水力停留时间有可能为有机物创造一个较为充裕的降解条件，使难以降解的有机物尽可能分解，从而提高焦化废水总体去除效果。

本试验研究分别考察了HRT为6h、12h、24h、36h、48h及72h六种条件下焦化废水中有机物的去除效果。运行过程采用相同的曝气池进水，其它运行条件除HRT外也尽量一致，每个HRT运行30d（包括适应期及稳定运行期）。图2为处理系统有机物去除率随水力停留时间的变化情况。

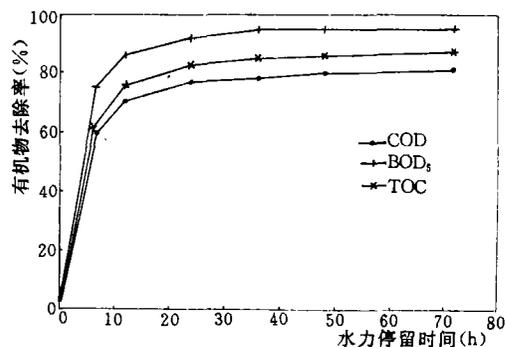


图2 焦化废水有机物去除率随HRT的变化情况

从图中可以看出：随着水力停留时间的延长，系统对有机物的去除率均增加，可见，通过延长HRT，的确可以提高系统的处理效果。但当HRT=48h之后，有机物的去除率改善很小。在所研究的6~72h的HRT中，处理系统出水COD始终大于200mg/L，即处理系统COD去除曲线始终在排放标准线之上，出水COD高于排放标准。而对于出水BOD₅，当HRT=12h时，浓度为55mg/L<60mg/L，已经低于现行焦化工业废水行业排放标准。而且在不同的HRT下，系统对BOD₅的去除率始终大于COD及TOC，三者之间的数量关系为： $\eta_{BOD_5} > \eta_{TOC} > \eta_{COD}$ 。

因此可以得到这样的初步结论：通过延长水力停留时间，可使焦化废水比较容易生物降

解的有机物(以 BOD_5 反映)达到很好的去除效果,而对于多环芳烃及杂环类难以生物降解的有机物虽然降解效果有一定程度的改善,但改善效果毕竟有限,其出水指标 COD 仍很高,不能满足行业排放标准的要求。可见,单纯通过延长水力停留时间,并不能解决焦化废水出水超标的问题。问题的关键在于焦化废水中所含的杂环化合物及多环芳烃等难降解有机物处理效果没有得到有效的改善。

2. 污泥浓度对处理效果的影响

微生物是影响有机物降解的重要因素。欲使有机物能被有效地降解,必须存在可利用它的微生物,而且该微生物还必须累积至一定数量才能有效地发挥降解功能。在一般的焦化废水处理系统内,可用于降解难降解有机物的微生物数量不足,常导致其处理效果欠佳。基于此,作者在以下试验中提高了曝气区内的污泥浓度,考察了 7 种不同污泥浓度对有机物去除效果的影响。图 3 所示为有机物去除率随污泥浓度的变化情况。

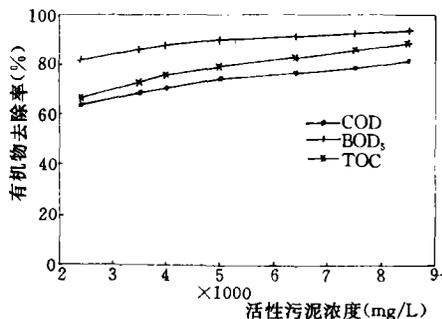


图 3 焦化废水有机物去除率随污泥浓度变化情况

从图中可知,随着污泥浓度的提高,出水有机物浓度下降,系统对废水中有机物的去除率增大。但在受试浓度范围内,出水 COD 浓度始终高于焦化废水的排放标准,而出水 BOD_5 在 $MLSS = 3500 \text{ mg/L}$ 时就已小于 60 mg/L 。而且从图 3 中发现, COD 去除率增加量平均为 BOD_5 去除率增加量的 1.63 倍,而 TOC 去除率的增加量平均为 BOD_5 去除率增加量的 2.22 倍,由此可知,活性污泥浓度的增加,的确提高了可以利用难降解有机物的微生物数量,从而在一定程度上改善了难降解有机物的去除效

果, COD、TOC 去除率的大幅度增加证实了这一点。但这种改善毕竟有限,在污泥浓度增至 8500 mg/L 时,出水 COD 为 245 mg/L ,仍未达标。从增加污泥浓度后带来的供氧量大、二沉池负荷加大等实际问题考虑,仍不能单纯用无限增加污泥浓度来加强焦化废水中难降解有机物的降解,提高焦化废水整体去除效果。

四、结论

(1) 焦化废水是含芳香族化合物及杂环化合物的典型废水,所研究的焦化废水中共有 51 种有机物,全部属于芳香族化合物及杂环化合物。

(2) 废水中有机物去除负荷与曝气池出水中有机物之可生物降解部分的浓度符合一级反应关系。

(3) 通过延长水力停留时间或增大污泥浓度,可以在一定程度上改善有机物的去除效果,但由于焦化废水中含有一定量的不可生物降解有机物,其数量已经超过或接近焦化废水(新改扩)行业排放标准($COD \leq 200 \text{ mg/L}$),因此,仅通过改变处理工艺的运行参数难以使出水达标。欲根本解决这一问题,必须深入研究其中所含的各类难降解有机物的生物降解特性及降解机理,从而寻求解决问题的根本办法。

参考文献

- [1]何苗,《杂环化合物和多环芳烃生物降解性能的研究》,清华大学博士学位论文,1995。
- [2]Ganczarczyk, J., "Fate of Basic Pollutants in Treatment of Coke-Plant Effluents", Proc. of 36th Industrial Waste Conf., Purdue University, 1991.
- [3]花文廷,《杂环化学》,北京大学出版社,1990。
- [4]Aichinger, G., et al., "Application of Respirometric Biodegradability Testing Protocol to Slightly Soluble Organic Compounds", Water Environ. Res., Vol. 64, No. 7, 890~900, 1992.
- [5]张敏,《固定床生物膜法处理焦化废水的研究》,清华大学博士学位论文,1993。
- [6]顾夏声,《废水生物处理数学模式》(第二版),清华大学出版社,1993。

△作者通讯处:100084 清华大学环境工程系
 收稿日期:1996-6-6

ground water applied domestic and/or abroad including the principles and advantages of various processes are presented in this paper systematically. The recently successful results of the author to remove Mn by biological oxidation are also explained briefly.

STUDY ON THE MECHANISM OF FE AND MN REMOVAL FROM UNDERGROUND WATER *Lin Cansheng et al* (17)

DENITRIFICATION ANALYSIS OF A/O AND BARDENPHO PRE DENITRIFICATION PROCESS *Li Yaxin* (20)

Abstract: The relationships between NO_3^- -N removal ratio, the sludge return ratio and the inner recycling ratio in the aerobic reactors of the A/O and Bardenpho denitrification systems are discussed theoretically and some suggestions to improve the technological process are proposed.

ON THE DESIGN AND OPERATION CONTROL OF SBR ACTIVATED SLUDGE PROCESS *Yang Qi et al* (23)

Abstract: On the basis of comprehensive discussion of the existing design methods of SBR (sequential-batch reactors) of activated sludge system the fundamental formula for SBR design has been deduced according to the kinematic principle of biochemical reaction. And then the optimal design method of SBR system is summarized, evaluated and discussed. Two concepts namely sludge load with wastewater inlet and sludge load in reaction period are introduced for this design process.

PROGRAMMING-DESIGN OF URBAN WATER ENGINEERINGS IN SOUTHERN PART OF ANHUI PROVINCE *Shen Zhihe* (26)

REMOVAL OF ORGANIC COMPOUNDS IN COKE-PLANT WASTEWATER TREATMENT *He Miao et al* (28)

Abstract: Complete mixing activated sludge process was adopted to research the removal pattern of organic compounds in coke plant waste-water, a typical waste-water containing aromatic and heterocyclic compounds. The research results show that the removal load of organic compounds in wastewater and the biologically degradable portion of organic compounds in the effluent of aeration tank conform to the first-order reaction kinetic. The organic removal effect will be improved in some degree by extended retention time, but can meet the discharge standard only by changing the operation parameters because some un-degradable organic compounds are contained in the waste-water.

UTILIZATION AND PRACTICE OF COMPREHENSIVE TREATMENT OF
