

用紫外线照射预处理焦化废水的研究

基础课教学部

清华大学

赵建夫

钱易 顾夏声

摘要 采用色谱—质谱 (GC/MS) 联用仪分析了北京焦化厂废水中有机物的组分及浓度。研究紫外线 (UV) 照射 (不投加氧化剂) 对焦化废水生物处理性能的影响及其作为焦化废水活性污泥法预处理的可行性。结果表明, UV照射可显著提高焦化废水的生物处理性能, 作为活性污泥法的预处理, 在技术上是有可能的。焦化废水经20分钟UV照射和12小时活性污泥曝气, 化学需要量COD和总有机碳TOC去除率分别可达91%和89%, 而未经UV照射的分别为63%和74%。进水COD, TOC为1780和570mg/l时, 出水可分别降至160和63mg/l, 表明UV照射是焦化废水活性污泥法有效的预处理方法。

关键词 废水处理; 紫外辐射; 生物处理; 活性污泥处理; 有机污染物

中图分类号 X703. TQ520.9

0 引言

焦化废水是煤制焦、煤气净化及焦化产品回收过程中产生的废水, 属含酚为主的高浓度有机废水。焦化废水成分复杂、多变, 且含有许多难以生物降解的有机物, 如芳香胺、氧和氮的杂环物和多环芳香烃等。焦化废水的处理, 目前一般采用图1所示流程进行^[1]:

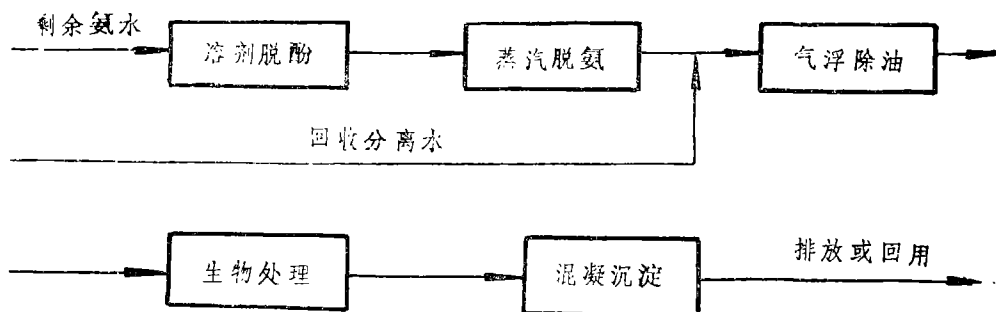


图1 焦化废水处理流程图

收稿日期: 1989 11-23

由于焦化废水中含有一定浓度的难降解有机物,按上述流程处理后,虽然出水的酚、氰基本能达到排放标准,但COD一般仍为350~700mg/l,远不能满足排放要求。

生物处理是焦化废水处理的主要方法^[2]。物化处理往往作为生物处理的预处理或后处理,用于提高生物处理的效能或改善生物处理的出水。采用的物化处理包括:溶剂萃取、气浮除油、混凝沉淀、离子交换和活性炭吸附等^[3]。焦化废水生物处理中,最常用的是活性污泥法,包括一段曝气、二段曝气、吸附再生、生物铁法和粉末活性炭—活性污泥法等^[4]。此外,目前研究较多的还有厌氧流化床、颗粒活性炭厌氧滤池和厌氧生物转盘等处理方法^[5]。

用紫外线(UV)处理有机废水,近年来也有研究报道^[6,7]。通常是将UV和氧化剂,如双氧水、臭氧和氯等联合使用,UV起光氧化作用,使氧化剂分解产生具有强氧化能力的游离基HO·基和原子氧O,从而氧化有机物。紫外线处理废水具有氧化能力强和接触时间短等优点。曾一度被广泛应用于工业废水的处理,但终因处理费用高(紫外灯造价贵、寿命短及需投加氧化剂等),废水悬浮物含量高时易粘附于紫外灯表面及废水色度大时紫外线透射率低等问题无法解决而逐渐被别的处理方法取代。作者认为,紫外线用于难降解有机废水(如焦化废水)生物处理的预处理,只要在工艺过程中作适当的改进(包括紫外灯管的保护、鼓入少量空气使水流保持紊动状态和缩短接触时间等),上述问题是可以缓解的。

本文采用不投加氧化剂的紫外线照射作为焦化废水生物处理的预处理,研究了紫外线照射对焦化废水生物降解性能的影响和作为生物处理预处理的可行性,为焦化废水中难降解有机物的去除提供了一条有效途径。

1 试验方法与仪器设备

1.1 试验方法

1.1.1 焦化废水中有机物成分分析

采用北京焦化厂生物处理曝气池的进水。废水中COD1500~2000mg/l, TOC500~700mg/l。取400ml废水于500ml分液漏斗中,加30mlCH₂Cl₂振荡,静置分层,将有机相转入150ml圆底磨口烧瓶内。按同样步骤,重复萃取三次。将CH₂Cl₂溶液用旋转蒸发器蒸至1~2ml,转入—10ml磨口具塞离心管内。测定前把离心管置于40℃温水中,蒸至0.5ml左右,作为色谱—质谱(GC/MS)联用仪的进样。处理毕取样0.2ml,直接注射分析:色谱柱为内径0.25mm,长50m石英毛细管柱,填料OV—101;气化室温度250℃;柱温控制起始温度70℃保持3分钟,再以3℃/min速率升温,至280℃停止升温保持10分钟。质谱仪离子源温度200℃,电子能70eV。

1.1.2 焦化废水可生物处理性能测定

用瓦氏呼吸仪测定焦化废水的累积耗氧量,作为废水可生物处理性能的标志。所用活性污泥取自北京焦化厂生物处理曝气池回流污泥,使用前空曝24小时,以除去残存的有机物,使污泥处于内源呼吸状态,再用蒸馏水洗涤污泥2~3次,离心,然后用pH7的磷酸盐缓冲溶液配成SS=15g/l的悬浊液备用,置于4℃冰箱内保存。

1.1.3 焦化废水的紫外线照射预处理

试验用紫外光源为30W低压汞灯, 紫外线特征波长为 $2537 \times 10^{-10} \text{m}$ 。试验装置如

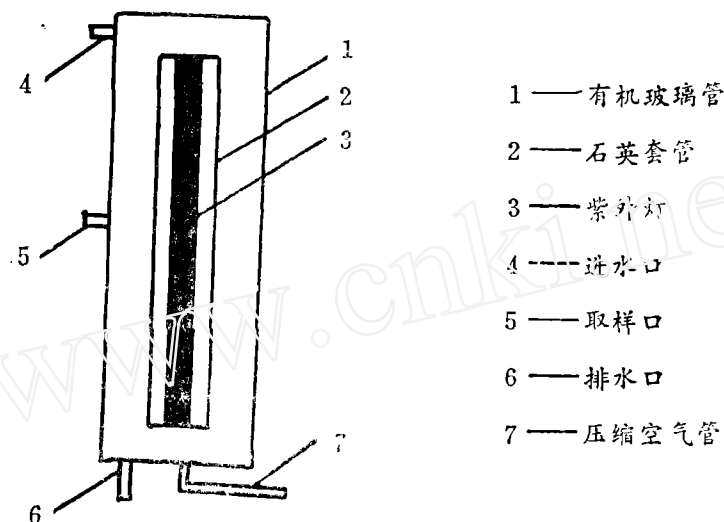


图2 UV预处理装置

图2所示。有机玻璃管直径200mm, 高120cm, 紫外灯外套为一直径80mm, 高100cm的石英管, 用以保护。

预处理采用间歇式试验, 每次加焦化废水25升, 经UV处理一定时间后, 从取样口取水样测定COD, TOC, 累积耗氧量并活性污泥法处理试验。

1.1.4 好氧生物处理试验

好氧生物处理试验采用间歇式, 在500ml锥形瓶内进行。每次试验取水样400ml及SS为15g/l的浓污泥(取自北京焦化厂生物处理曝气池回流污泥)100ml, 使锥形瓶内污泥浓度在3g/l左右, 压缩空气曝气。曝气一定时间后, 测定污泥浓度, 澄清30分钟, 测定上清液的COD和TOC值。

1.2 仪器设备

HP5985B型色谱—质谱联用仪(美国惠普公司产品);

SKW—3微量呼吸检压仪(上海科技大学产品);

TOC—10B型总有机碳测定仪(日本岛津公司产品);

HZ—804旋转蒸发器(北京玻璃仪器厂产品)。

2 试验结果与讨论

2.1 焦化废水中有机物成分分析

废水用 CH_2Cl_2 萃取, 色谱—质谱联用仪分析, 得到废水中各有机物成分及有机碳含量见表1。由于GC/MS测定主要功能在物质的定性, 本试验工作的定量依如下方法求得: 测定废水的总有机碳, 再根据GC/MS测出的各有机物成分的相对百分比, 求出

表1 焦化废水有机物成分及有机碳浓度

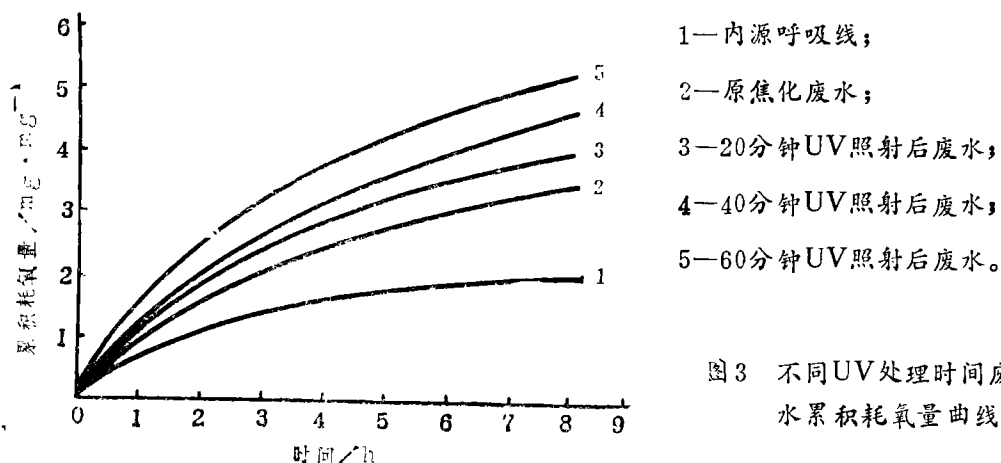
有机物	百分含量/%	有机碳浓度/ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	有机物	百分含量/%	有机碳浓度/ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$
苯酚	41.0	241	甲萘	0.8	5
甲酚	19.0	112	二甲萘	0.8	5
二甲酚	13.0	76	甲基喹啉	0.6	4
萘	8.5	50	二苯呋喃	0.6	4
喹啉、异喹啉	4.3	25	二联苯	0.5	3
甲苯	3.0	18	茚	0.4	2
二甲苯	2.0	12	蒽、菲	0.2	1
吡啶	2.0	12	其它	1.5	9
苯	1.8	11	合计	100	590

各成分的有机碳浓度。

分析结果说明，北京焦化厂废水中主要的有机污染物为苯酚、甲酚、二甲酚、萘、喹啉和异喹啉，约占总有机碳含量的87%。

2.2 UV照射对焦化废水可生物处理性能的影响

焦化废水经过不同时间的UV照射后，取样测定累积耗氧量（每毫克SS所耗氧量）的变化，结果如图3所示。



试验结果表明，焦化废水在经过20分钟UV照射后，其可生物处理性能有明显的提高，而且随着照射时间的增加，废水的可生物处理性能呈现增高趋势。

2.3 焦化废水的UV照射—活性污泥法处理试验

为了了解UV对焦化废水中有机物的分解作用，试验了不同UV照射时间下焦化废水COD、TOC的变化情况，结果如表2所示。

表2 UV照射对焦化废水COD, TOC影响

照射时间/min	0	10	20	30	40	50	60
COD	1850	1870	1840	1850	1860	1820	1860
TOC	590	590	580	590	590	570	580

由表2可知, UV照射后废水的COD, TOC没有明显的变化。结合图2可看出, 焦化废水经UV照射后虽然有机物含量基本上没有变化, 但其可生物降解性能有了明显的提高。这表明有一些难于生物降解的有机物在化学结构上发生了某些变化, 从而较易被微生物所降解。

焦化废水经过不同时间的UV照射后, 再进行活性污泥曝气处理试验。曝气时间分别为2, 4, 6, 8和12小时; 污泥浓度 2.8g/l ; 原废水COD 1780mg/l , TOC 570mg/l 。试验结果示于表3, 4及图4, 5 (图中线1—未经UV照射; 2—20分钟UV照射; 3—40分钟UV照射; 4—60分钟UV照射)

表3 未经UV照射的焦化废水活性污泥法处理结果

曝气时间/h	2	4	6	8	12
污泥浓度/ $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	2.83	2.90	2.93	2.99	3.02
进水COD/ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	1780	1780	1780	1780	1780
出水COD/ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	1121	783	516	570	659
COD去除率/%	37	56	71	68	63
进水TOC/ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	570	570	570	570	570
出水TOC/ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	315	587	144	159	149
TOC去除率/%	45	50	75	72	74
30分钟污泥沉降比/%	19	17	18	19	21
污泥指数/ $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	67.1	58.6	61.4	63.5	69.5

表4 焦化废水20minUV照射—活性污泥法处理结果

曝气时间/h	2	4	6	8	12
污泥浓度/ $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	2.88	2.89	3.03	2.92	3.10
进水COD/ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	1780	1780	1780	1780	1780
出水COD/ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	1086	819	267	231	160
COD去除率/%	39	54	85	87	91
进水TOC/ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	570	570	570	570	570
出水TOC/ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	314	268	234	125	63
TOC去除率/%	45	53	59	78	89
30分钟污泥沉降比/%	20	19	18	14	11
污泥指数/ $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	69.4	65.7	59.4	47.9	35.5

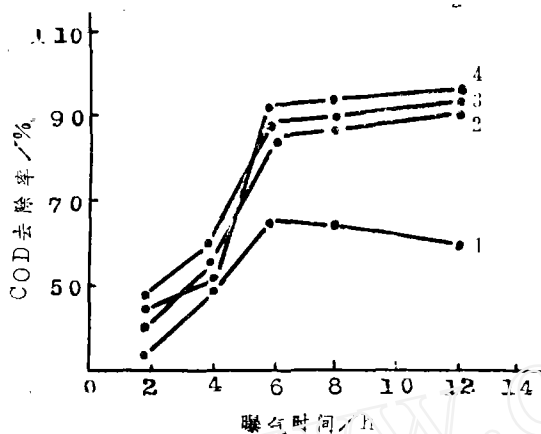


图4 焦化废水UV—活性污泥法
处理COD去除率

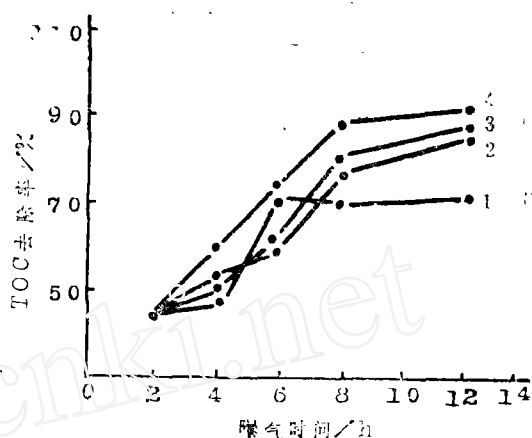


图5 焦化废水UV—活性污泥法
处理TOC去除率

上述结果表明,焦化废水经UV照射,其可生物处理性能显著提高,使进一步活性污泥法处理后有机物去除率明显提高。经20分钟UV照射和12小时曝气处理后,COD去除率可达91% (进水1780mg/l时,出水可降至160mg/l)。由表3,4的污泥指数值可知,焦化废水经UV照射、活性污泥法处理,可使污泥的沉降性能得到改善。

3 结 论

(1) 北京焦化厂废水中主要的有机污染物为苯酚、甲酚、二甲酚、萘、喹啉及异喹啉,约占废水总有机碳含量的87%。

(2) 焦化废水经UV照射后,虽然其COD, TOC值基本未变,但能显著提高废水的可生物处理性能,使部分难降解有机物发生化学结构的变化,成为易生物降解的低分子有机物。

(3) 焦化废水经UV照射后,再进行活性污泥法处理,可改善污泥的沉降性能,提高有机物的去除效率。

(4) 焦化废水经20分钟UV照射后,再用活性污泥法曝气12小时,COD去除率可达91%,进水COD为1780mg/l时,出水可降至160mg/l。说明紫外线照射是焦化废水生物处理有效的预处理方法。

参 考 文 献

- 1 张芳西等.含酚废水的处理与利用.北京:化学工业出版社,1983.
- 2 Granzarczyk J J. Second-Stage Activated Sludge Treatment of Coke-Plant Effluents, Water Res, 1979, 13 (2)
- 3 Ashmore A G et al. A Review of Methods for the Treatment of Liquid Effluents

- from the Carbonization Process, In: The Coke-Oven Manager's Year-Book, 1973
- 4 Chao Y M. PAC-Activated Sludge Treatment of Coke-Plant Wastewater, In: Proc 40th Ind Waste Conf 1985
- 5 Blum J W et al. Anaerobic Treatment of Coal Conversion Wastewater Constituents, Biodegradability and Toxicity, J Water Pollu. Control Fed, 1986, 58 (2)
- 6 Michad J P. Oxidation of Dissolved Organics by Ozone and UV in High-Strength Industrial Wastewater, In: Ind Waste Proc 14th Mid-Atlantic Conf 1982
- 7 徐志通. 设计与科研. 北京: 七机部七院

PRETREATMENT OF COKING WASTEWATER BY ULTRAVIOLET RADIATION

Zhao Jianfu et al

(Dept. of Basic Sci.)

ABSTRACT Constituent and concentration of organic pollutants in wastewater from Beijing Coking Plant were analyzed with the instrument combined by gas chromatography and mass spectrometry. Effect of Ultraviolet (UV) radiation (no oxidant) on biological treatment of the wastewater and feasibility of UV radiation as biooxidation pretreatment were studied. Result Shows that UV radiation could obviously increase biotreatability of the wastewater and might be used as biooxidation pretreatment. After UV radiating for 20 min and biooxidating for 12 h, COD and TOC of the wastewater could remove by 91% and 89% (corresponding percentages of that without UV radiation are 63% and 74%), the effluent COD and TOC could be reduced respectively to about 160 and 63 mg/l from the original 1780 and 570 mg/l. So the UV radiation is an efficient pretreatment to activated sludge process for coking wastewater.

KEY WORDS Waste water treatment; Ultraviolet radiation; Biological treatment; Activated sludge disposal; Organic pollutants