

焦化废水中芳香族有机物及杂环化合物在活性污泥法处理中的去除特性^①

何苗 张晓健 瞿福平 顾夏声

(清华大学)

摘 要 利用完全混合式活性污泥法试验及 GC/MS 分析法,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,4 种不同运行状态下出水中芳香烃及杂环化合物种类减少,主要由杂环化合物、多环芳烃等难降解有机物及降解中间产物组成;焦化废水中苯酚类及苯类属于易降解有机物,吡咯、萘等属于可降解有机物,吡啶、喹唑等属于难降解有机物。

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分包括酚类化合物、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。本文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。

1 试验设备及试验方法

1.1 试验设备

每 kg 细胞物质的耗氧量:

$$\frac{\text{kgO}_2}{\text{kg 细胞}} = \frac{160}{113} = 1.42 \quad (10)$$

则充氧能力为:

$$Q_c = \frac{Q(S_0 - S)}{10^3 f} - 1.42 Y_{\text{obs}} Q (S_0 - S) \\ = \left(\frac{1}{10^3 f} - 1.42 Y_{\text{obs}} \right) Q (S_0 - S) \quad (11)$$

通过式(11)可知,在进水流量和表观生长系数基本恒定的情况下增加充氧能力,出水 BOD₅ 降低。由于运行时要保证 BOD₅ 去除耗氧、污泥自身氧化耗氧、足够溶解氧及有机负荷波动的需氧,实际供氧能力应为理论的 2 倍以上。

5 结论

① 应用 W ZP 型曝气器后,提高了曝气池 DO 值 120%,降低了鼓风系统能耗。

② 改造后, COD_{Cr} 去除率提高 10.5%、BOD₅ 去除率提高 14%,充氧性能、氧利用率及动力效率均较

试验采用合建式完全混合活性污泥法处理设备,工艺流程如图 1 所示。整个装置为 4 个相同的单元,可以同时进行平行试验。

1.2 试验用水及接种污泥

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。

① 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。

高,具有明显的环境和经济效益。

③ 线性回归了进出水 COD_{Cr} 与 BOD₅ 及出水 COD_{Cr} 与 SS,并对气泡与充氧能力以及充氧能力与处理效果进行了理论分析,为生产运行和管理提供了科学参考依据。

6 参考文献

- 1 CJ/T 3015-1-2-93《污水处理用中微孔曝气器清水充氧性能测定》建设部颁布。
- 2 《Biological process design for wastewater treatment》Larry D. benefield and clifford W. randall
- 3 《工业废水处理工程(下册)》(1983)湘潭大学化工系环境工程教研室

作者简介:张汉武 吉化污水厂总工 高级工程师

通讯处:132021 吉林市龙潭区遵义西路 98 号 吉林化工公司污水处理厂

(收稿日期 1995-10-12)

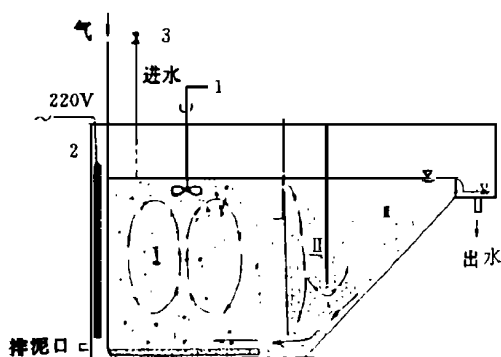


图1 试验装置

1. 表面曝气器 2. 可调恒温加热器
3. 柱塞泵 4. 微孔曝气器

表1 首钢焦化厂废水处理车间曝气池进水水质

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	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: 该数据是 1994 年 4 月水质测定结果。

表 2 焦化废水中有机物类别及含量

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

3 焦化废水中各类有机物组分的好氧生物降解特性

为了研究焦化废水中各有机物组分的降解情况, 采用了 GC/MS 方法测定各组分在 4 种不同运行状态下的含量及去除特性, 以期对迁移转化规律作较深入的了解。从而更好地认识各类有机物的好氧生物降解特性, 尤其可以深入研究其中所含的难降解有机物(杂环化合物及多环芳烃)的降解规律。

3.1 不同运行状态下出水有机物组成规律

表 3 汇总了 4 种运行条件下出水有机物组成及含量。可见,随着停留时间的延长,苯酚类物质已基本完

取该厂曝气池回流污泥作为试验系统的接种污泥 (MLVSS/MLSS = 0.67), 在正式使用前作了进一步驯化。污泥经驯化后即正式运行, 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) 状态下焦化废水中有机物的去除情况。对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。

2 焦化废水水质成分分析

为了明确焦化废水的水质组成,首先对曝气池进水进行了 GC/MS 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,并可归纳为表 2 中的 14 类物质类别,其中 3 大类物质构成了焦化废水中的主要有机物。后 11 类构成了焦化废水中除主要污染物以外的剩余污染物。

全去除,出水中有机物主要以残留的难降解杂环化合物、多环芳烃及降解中间产物组成。中间产物中,链状化合物是在生物降解过程中由酚类化合物及多环芳香烃转化而来的;而邻苯二甲酸酯则是各种多环芳烃降解的中间产物;另外,检出了含量较高的中间产物吡啶二羧酸和硝基苯二羧酸,其转化来源可做如下解释:焦化废水中含有一定量的喹啉类物质,占进水浓度 13% 左右,而在喹啉分子结构中,由于苯环部分的电子云密度高于吡啶环部分,因此在生物降解反应中,苯环部分的反应活性大于吡啶环,开环反应优先在苯环部分发生,产物形成吡啶二羧酸,极少量喹啉的吡啶环先开环,形成硝基苯二羧酸。此外,吡啶类物质生物降解反应也产生一定量的硝基苯二羧酸。以上分析可以看出,喹啉和吡啶虽然有一定程度降解,但其转化的中间产物较原化合物难以去除,从而构成残留在出水中难降解有机物的一部分。

3.2 各有机物好氧生物降解速率常数与性能评价

采用有机物的生物降解速率常数评价其降解性能,可以排除由于处理条件不同而带来的差异。在所采用的完全混合法处理工艺中,微生物处于生长率下降阶段,降解速率受基质浓度制约,有机物的去除符合一级动力学模式。在此条件下,可以假设废水中各有机物的降解反应属于平行反应,每种有机物生物降解速率只受该有机物浓度的控制。因此,根据废水生物处理动力学的一般规律,其中单项有机物的生物降解速率可

表示:

$$K = \frac{S_o - S_e}{t \cdot X \cdot S_e} = \frac{1}{t \cdot X} \cdot \frac{\eta}{1 - \eta}$$
 (1)

式中 K ——生物降解速率常数, L/gMLSS · h

S_o ——进水有机物浓度, mg/L

S_e ——出水有机物浓度, mg/L

X ——微生物浓度, mg/L

t ——水力停留时间, d

η ——去除率, %

利用式(1)对焦化废水于4种运行状态下的GC/MS测定结果进行整理, 求出各主要单项有机物的生物降解速率常数 K , 如表4。从表中可以看出: ①某一特定有机物的 K 值均为一常数, 说明单项有机物一级动力学模型可以较好地表达反应过程, 模型设置合理。②不同有机物的 K 值相差很大, 反映了其生物降解性能的差异。

表3 不同运行状态下出水有机物组成(%)

物 质 类 别	HRT= 6h MLSS= 3 5g/L	HRT= 12h MLSS= 4 0g/L	HRT= 24h MLSS= 3 6g/L	HRT= 48h MLSS= 3 2g/L
酚类	13.7	6.4	3.5	0.3
苯类	9.0	6.1	3.5	1.5
杂环化合物及多环芳烃	48	54.06	48.6	41.5
中间产物	29.3	33.44	44.4	56.7

表4 焦化废水中主要有机物不同运行状态下 K 值

有机物名称	K (10 ⁻³ L/MLSS · h)				K 平均值	降解性能评价
	HRT= 6h MLSS= 3 5g/L	HRT= 12h MLSS= 4 0g/L	HRT= 24h MLSS= 3 6g/L	HRT= 48h MLSS= 3 2g/L		
苯酚	675	587	569	689	630.0	A
甲基苯酚	432	415	452	493	450.8	A
二甲基苯酚	385	360	-	-	372.6	A
2, 3, 5- 二甲基苯酚	312	283	-	-	297.3	A
间苯二酚	284	276	325	-	295	A
4- 甲基邻苯二酚	215	189	-	-	202	A
乙苯	72	75	58	56	65.2	A
二甲苯	67	46	58	38	52.3	A
甲苯	59	62	78	76	68.7	A
吡啶	4.9	5.7	6.3	6.3	5.8	C
吡咯	18.9	15.3	14.4	-	16.2	B
联苯	6.7	4.9	5.8	3.8	4.9	C
萘	41.2	34.6	36.1	-	37.3	B
呋喃	17.2	19.8	-	-	18.5	B
喹啉	26.2	28.5	24.7	31.4	27.1	B
异喹啉	26.6	24.2	23.8	27.8	25.6	B
吡嗪	10.2	9.5	7.1	8.0	8.7	C
苯并呋喃	11.2	10.6	6.1	-	9.3	C
蒽	8.9	9.6	9.8	9.7	9.5	C
呋唑	3.8	4.1	4.4	4.5	4.6	C
C ₄ C ₅ 烷基萘	0.1	0.21	0.16	0.22	0.17	C
三联苯	5.2	5.0	4.1	3.3	4.4	C
吩噻嗪	5.7	5.8	4.2	4.7	5.1	C
咪唑	19.5	18.2	19.9	-	19.2	B
噻吩	12.5	12.3	15.8	17.8	14.6	B
苯并噻吩	8.9	7.3	5.4	-	7.2	C
苯并咪唑	7.6	8.7	6.6	7.9	7.7	C
苯并噻啉	8.9	9.3	8.7	9.9	9.2	C

注: (1)“-”表示在出水中未检出;

(2) K 的计算值是排除了由于挥发而去除的部分而得到的。

述评与讨论

滨海城市竖向规划与洪潮遭遇的关联性

黄 鹄

(深圳市市政工程设计院)

1 城市雨洪排水系统的主要形式

1.1 重力流排放与抽排相结合的排水系统

城市建成区或规划区的地面高程难以满足设计重现期下雨水洪水自然排放条件,一般采用重力流排放

与抽排相结合的排水系统。对于较低重现期的暴雨或受纳水体处于低水位时,可依赖于城市排水系统重力流自然排放。我国长江中下游城市基本采用这种形式。

1.2 重力流自然排水系统

在实际应用中,往往以有机物在生物处理工艺中的去除率来评价其生物降解性能,如采用焦化废水处理常用的运行参数($HRT = 12h, MLSS = 4000mg/L$),可以建立降解速率常数 K 与去除率的关系。在此条件下,根据资料和本试验结果,综合考虑 η 和 K 将有机物的生物降解性能分为三类,如表 5,有机生物降解性能的评价结果见表 4。

表 5 生物降解性能评价等级与 K 及 η 的关系

(HRT = 12h, MLSS = 4000mg/L)

生物降解性能	易降解	可降解	难降解
评价等级	A	B	C
去除率(%)	> 70	40~70	< 40
$K(10^{-3}L/gMLSS \cdot h)$	> 50	10~50	< 10

总之,焦化废水中易降解的有机物主要是苯酚类和苯类化合物;吡咯、萘、呋喃、咪唑类物质是可降解的有机物;难降解有机物主要有吡啶、呋喃、三联苯、 C_4 、 C_5 -烷基萘、吡啶、苯并咪唑、吩噻嗪等。喹啉类物质虽然其 K 及 η 值在可降解物质范围内,但由于其转化成难以生物降解的吡啶二羧酸和硝基苯二羧酸,所以仍将其归为难降解有机物。

4 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 4 种不同运行状态下焦化废水生物处理,出水中芳香烃和杂环化合物种类减少,主要由杂环化合物

及多环芳烃等难降解有机物及降解中间产物组成。中间产物包括各种链状化合物、邻苯二甲酸酯、吡啶二羧酸、硝基苯二羧酸等。

③ 焦化废水中各有机物的生物降解反应属平行反应,其反应速度与各有机物浓度符合一级动力学关系。综合考虑了 K 值及去除率 η 值后,可将焦化废水有机物分为三类:苯酚类及苯类物质属于易降解有机物;吡咯、萘、呋喃、咪唑类物质属于可降解有机物;难降解有机物主要有吡啶、呋喃、三联苯、三联苯等。

5 参考文献

- 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
- Ganczarczyk, J. J., "Fate of Basic Pollutants in Treatment of Coke-Plant Effluents," Proc of 36th Industrial Waste Conf., Purdue University, 1991
- 花文廷 杂环化学 北京大学出版社 1990
- Aichinger, G., et al., "Application of Respirometric Biodegradability Testing Protocol to Slightly Soluble Organic Compounds" Water Environ. Res., Vol 64, No. 7, pp. 890~900, 1992
- 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
- 顾夏声 废水生物处理数学模式(第二版). 清华大学出版社 1993

作者简介:何苗 女 博士

通讯处:100037 北京市百万庄 中国建筑工业出版社

(收稿日期 1996-06-11)

supply pumping station was studied on computer. Firstly, two concepts of operational point flow rate and of feasible pump and a method for computer-aided water supply pumping station design—operational point flow rate analysis method was put forward. Then, taking a secondary water supply pumping station as an example, how to establish a mathematical model both representing actual situations and easy to solve was from two aspects of target function and constraint conditions. And finally, the solution to the above model and its procedures is worked out, based on the operational point flow rate analysis method.

A computer aided design system (PDS 1.0) of water supply pumping station was developed on the basis of the studies, it proved to be an effective and convenient tool for designers.

Keywords: Parallel pump scheme; Water supply pumping station; Operational point flow rate analysis method; Computer aided design system.

OPERATIONAL EFFECTIVENESS AND ANALYSES OF MICROPOROUS DIFFUSERS SYSTEM (11)

Hanwu Zhang Jingming Liu

(Jilin Chemical Industrial Stock Co., Ltd.)

Abstract: Oxygen transfer performances and resistance of each of several diffusers made by four diffuser production factories in China were tested and concluded in this paper, operational effectiveness and theoretical mechanism of WZP type microporous diffusers were analyzed, linear relationships between COD_{Cr} and BOD₅ contents of the influent and effluent, and between COD_{Cr} and SS contents of the effluent were set up, and a scientific basis of reference for the aerobic activated sludge process's operation and management was provided. Results obtained from both the test and the production show that dissolved oxygen contents and BOD₅ removals of the mixed liquor increased significantly.

Keywords: Operational effectiveness, Microporous diffuser; Oxygen transfer performances, Theoretical mechanism.

REMOVAL CHARACTERISTICS OF AROMATIC AND HETEROCYCLIC ORGANIC COMPOUNDS OF COKE-PLANT WASTEWATER TREATED BY ACTIVATED SLUDGE PROCESS (14)

Miao He Xiaojian Chang Fuping Qu

(Tsinghua University)

Abstract: Systematic study was conducted on organic removal characteristics of coke-plant wastewater treated by the completely mixed activated sludge process and measured with the GC/MS instrumentation. Experimental results show that the coke-plant wastewater is a complicate wastewater containing aromatic and heterocyclic compounds; under four different working conditions, kinds of the compounds in the effluent are decreased and consist mainly of polycyclic aromatic hydrocarbons, heterocyclic compounds and biodegraded intermediates; and of the organic compounds of the coke-plant wastewater, benzene and phenol and their homologue are the primary easy-to-biodegrade organics, pyrrole and naphthalene—the biodegradable, and carbazole and pyridine the refractory.

Keywords: Aromatic and heterocyclic organic compounds; Coke-plant wastewater, Removal characteristics

· 会议简讯 ·

全国高校给排水学科指导委员会扩大会议在津召开

全国高等学校给水排水工程学科专业指导委员会第二届第三次扩大会议于1996年12月17日在天津召开。会议由中国工程院院士、指导委员会主任李圭白教授及副主任委员蒋展鹏教授、范瑾初教授、赵洪宾教授共同主持。建设部科技司聂梅生司长、建设部人事劳动教育司李先达副司长参加会议并作了重要讲话。

会议听取了李圭白主任作的工作报告以及清华大学张晓明教授作的“研究生培养方案(讨论稿)”、同济大学范瑾初教授作的“本科生培养方案(讨论稿)”、“哈尔滨建筑大学崔福义教授作的“水工业学科设置研究的意义”、建设部科技司傅涛工程师作的“水工业学科

设置研究的工作计划”的说明。

指导委员会对本专业的部分教材进行了认真的研究,并对部分推荐教材、规划教材及教学参考书的编写、评审工作作出相应的安排。

与会代表对大会提出的方案展开了热烈的讨论,在充分肯定的基础上提出了建设性的意见。聂梅生司长就水工业学科设置作了重点论述。大会一致认为,设置并发展“水工业学科”势在必行,应积极展开研究,努力争取得到各方面的认可。

(天津城市建设学院 王启山供稿)