



好氧生物处理对焦化废水中有机物的去除

x789.03

清华大学环境工程系 张晓健 雷晓玲 何苗 谷中春

摘要: 本文在实验室条件下,对焦化废水采用完全混合式活性污泥法试验装置,考察了运行参数对有机物去除效果的影响,归纳总结了有机物(COD)去除负荷的动力学关系,测定了各单项有机物的组成、去除率和降解常数,并测定了曝气吹脱的影响。文中对焦化废水中有机物的整体去除规律(COD、BOD₅)和所含各单项有机物的降解特性进行了较为详细的研究。

目前,焦化废水处理采用最广泛的方法是活性污泥法,存在处理后出水COD浓度仍偏高,超过1988年国家颁布的《污水综合排放标准》(GB8978-88)对焦化工业废水COD的排放要求;出水COD浓度 $\leq 200\text{mg/L}$ (新改扩)^[1]。为此,本文深入考察了焦化废水好氧生物处理的特性。

一、工艺参数对焦化废水中有机物整体去除效果的影响

1. 试验条件

为了更为直接地反映焦化废水的好氧生物处理特性,研究采用了一组4个完全相同平行设置的合建式曝气池试验设备,按完全混合式活性污泥法运行。所得结论采用相应的生物处理动力学模型,可以用于各种活性污泥法。

试验中以某钢铁企业焦化厂曝气池进水(已经过隔油、气浮处理)作为试验用水,活性污泥直接取自焦化厂曝气池内,试验过程历时6个月,多次取水取泥。试验运行过程中先后考察了不同工艺参数(不同水力停留时间和不同污泥浓度)对焦化废水中有机物的去除情况。以下所列测试结果均为稳定期多日平均值。文中所列COD、BOD₅数据均为水样中溶解性有机物的浓度指标。试验期间曝气池污泥的污泥龄大约控制在20~30d之间。

2. 水力停留时间的影响

共做了6组不同水力停留时间(HRT=6h、12h、24h、36h、48h、72h)的试验,其进水COD=1300mg/L。图1表示了系统对焦化废水中有机物的去除率随水力停留时间的变化。

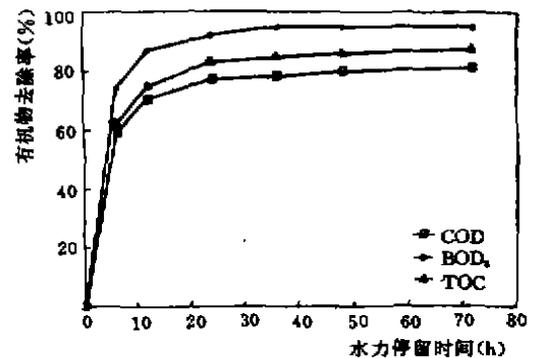


图1 焦化废水有机物去除率随水力停留时间的变化

(1) 随着水力停留时间的增加,系统对有机物的去除率(η_{COD} 、 η_{BOD_5})增大。

(2) 在不同水力停留时间状态下,系统对BOD₅的去除率始终大于COD。在HRT=12h时, η_{BOD_5} =86.6%,出水BOD₅浓度为55mg/L,已达到排放标准($\leq 60\text{mg/L}$)。而对于COD浓度,即使HRT=72h,出

水 COD 浓度仍较高, 其值为 246mg/L, 依然不能满足行业排放标准 ($\leq 200\text{mg/L}$)。

3. 活性污泥浓度的影响

向各曝气池内投加不同量的活性污泥, 维持曝气池水力停留时间均为 12h, 进水水质相同, 考察了 5 组不同污泥浓度 (MLSS = 2400mg/L、3500mg/L、4000mg/L、5000mg/L、6400mg/L) 状态下有机物的去除效果。图 2 表示了不同污泥浓度运行状态下, 对有机物的去除率变化情况。

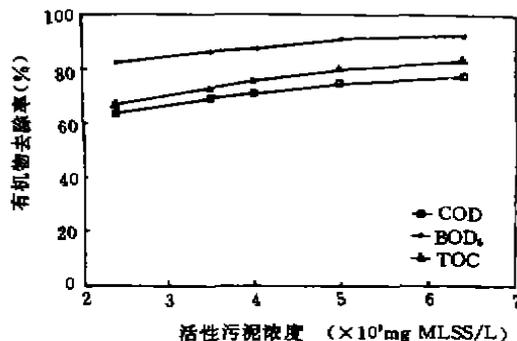


图 2 焦化废水有机物去除率随污泥浓度的变化

可以看出: (1) 随着污泥浓度的提高, 试验系统对废水中有机物的去除率 (η_{COD} 、 η_{BOD_5}) 增大。(2) 当污泥浓度为 4000mg/L 时, 试验系统 (HRT=12h) 出水中有机物 BOD₅ 浓度已满足行业排放标准。而对于 COD 来说, 即使在较高的污泥浓度 (MLSS=6400) 状态下, 出水 COD 浓度为 310mg/L, 仍不能达到行业排放标准的要求。

上面两组试验结果表明, 通过延长水力停留时间或提高污泥浓度, 可以对焦化废水中的可生物降解有机物 (BOD₅) 达到很好的去除效果, 而对那些难降解物质 (COD) 去除效果改善并不理想。

4. 活性污泥的 COD 去除负荷与曝气池 COD 浓度的关系

下式为活性污泥对 COD 的去除负荷:

$$U_s = \frac{Q(S_0 - S_e)}{V \cdot X}$$

式中 U_s ——污泥去除负荷 (kg COD/kg MLSS · d);

Q ——废水流量 (L/d);

S_0 ——进水 COD 浓度 (mg/L);

S_e ——出水 COD 浓度 (mg/L);

V ——曝气池容积 (L);

X ——污泥浓度 (mg/L)。

因试验采用完全混合式曝气池, 池中 COD 浓度与出水 COD 浓度相等。有机物的去除负荷与出水 COD

浓度之间的关系如图 3 所示。此图是由不同水力停留时间和污泥浓度两组试验状态下得出的, 其 $U_s \sim S_e$ 关系基本相同。说明在测试中, 系统已达到较为稳定的状态, 数据的规律性比较好, 该曲线可以反映曝气池中活性污泥的特性。

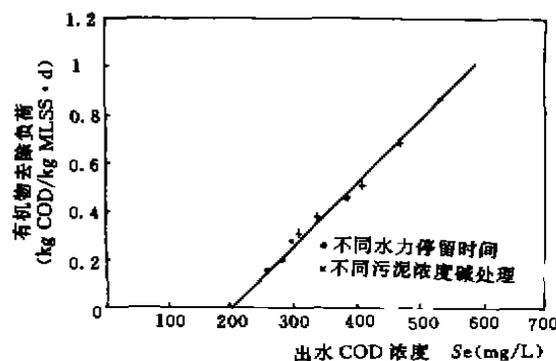


图 3 有机物的去除负荷 U_s 与出水 COD 浓度 S_e 的关系
根据图 3, 可以得到:

(1) 采用活性污泥法系统处理焦化废水时, 可通过延长水力停留时间或增大污泥浓度来降低系统污泥负荷, 在一定程度上改善出水水质。

(2) COD 去除负荷 U_s 与出水 COD 浓度 S_e 中可生物降解部分符合一级反应关系, 可用 S_a 修正后的一级反应关系式表达^[2]:

$$U_s = K(S_e - S_a)$$

式中 U_s 、 S_e 的含义同式 (1);

K ——COD 降解速率常数 (L/kg MLSS · d);

S_a ——出水 COD 浓度中不可生物降解部分 (mg/L)

在该试验系统中, $K = 2.62 \times 10^{-3}$ (L/kg MLSS · d), $S_a = 250\text{mg/L}$, 相关系数 $r = 0.993$, 即有关系式:

$$U_s = 2.62 \times 10^{-3} (S_e - 205) \quad (3)$$

(3) 试验所用焦化废水 (COD=1300mg/L) 中不可生物降解有机物的 COD 浓度 ($S_a = 205\text{mg/L}$) 已超过现行焦化废水行业排放标准中对 COD 的要求 (COD $\geq 200\text{mg/L}$), 而无论采用完全混合式或推流式均需在曝气池中维持一定的可生物降解有机物浓度, 以保持一定的反应速度, 出水 COD 浓度 S_e 必然大于 S_a , 所以不能仅通过工艺参数的变化使好氧处理出水水质达标, 需要寻求新的处理工艺。

二、焦化废水中各有机物组分的去除特性

为了进一步考察其中各有机组分的降解情况, 采用色谱-质谱联用方法 (GC/MS)^[3] 测定了各有机物组分的含量及去除特性。

选取进水(COD均为1300mg/L)和以下4种运行状态时的出水进行水质分析:

(1) HRT=6h, MLSS=3500mg/L, 出水 COD=537mg/L;

(2) HRT=12h, MLSS=4000mg/L, 出水 COD=386mg/L;

(3) HRT=24h, MLSS=3600mg/L, 出水 COD=300mg/L;

(4) HRT=48h, MLSS=3200mg/L, 出水 COD=262mg/L。

由于难于测出各种有机物的 COD 浓度绝对量,文中假设与各种有机物相应的 COD 在总 COD 中所占的比例近似等于其质量百分比。这样,各单项有机物的 COD 和去除率就可以由水样的 COD 和 GC/MS 测定

检出的质量百分比求出。

1. 有机物种类

所测焦化废水进水中含有40种有机物,都是芳香烃和杂环化合物。随着生物处理水力停留时间的增加,出水中有机物的种类逐步减少。详见表1。

表1 焦化废水及其生物处理出水中有机物的种类

水样	进水	6h出水	12h出水	24h出水	48h出水
有机物总种类数	40	34	33	31	28
芳香族和杂环化合物种类数	40	25	24	22	19
链状化合物种类数	0	9	9	9	9

表2 焦化废水中几种有代表性的有机物的去除情况

序号	名称	进水		6h出水		12h出水		24h出水		48h出水	
		质量 %	COD浓度 mg/L	COD浓度 mg/L	去除率 %						
1	苯酚	26.72	347.4	23.0	93.4	13.1	96.2	7.0	98.0	3.5	99.0
2	甲基苯酚	10.15	132.0	13.7	89.6	6.3	95.2	3.6	97.3	2.1	98.4
3	乙苯	5.07	63.3	22	65.2	12	81.0	7.2	88.6	4.3	93.2
4	噻啉	11.46	149.0	87.8	41.1	60.8	59.2	45.9	69.2	33.1	77.8
5	吡啶	1.16	15.1	13.9	7.9	12.6	16.6	11.2	25.8	9.3	38.4
6	烷基吡啶	0.25	3.25	2.53	22.2	1.9	41.5	1.51	53.5	1.0	69.2
7	吲哚	1.54	20.0	18.0	10.0	15.8	21.0	13.6	32.0	10.8	46.0
8	联苯	0.78	10.1	9.0	10.9	8.1	19.8	6.6	34.7	5.1	49.5

2. 对不同有机物的去除效果

表2列出了焦化废水中几种有代表性的有机物在不同运行状态中的去除情况。

可以看出,进水中的主要污染物苯酚、甲基苯酚等酚类物质基本完全降解,乙苯的去除率也较高。在HRT=12h, MLSS=4000mg/L运行状态下,它们的去除率均在80%以上。这些物质属于易生物降解有机物。而甲基吡啶及吡啶单质等吡啶类物质和吲哚、联苯等化合物在系统中的去除效果很差, HRT=12h, MLSS=4000mg/L时它们的去除率在40%以下,这些物质属于难降解有机物。

3. 单项有机物的反应动力学

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。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以用一级动力学模型近似表示^[4]:

$$dS/dr = -K_b \cdot X \cdot S \quad (4)$$

式中 S——某种有机物的浓度 (mg/L);

X——微生物浓度 (曝气池混合液污泥浓度) (g MLSS/L);

t——时间 (h);

K_b ——生物降解速率常数 (L/g MLSS · h)。

对于本试验所用完全混合法系统,可以得到如下求解有机物生物降解速率常数的计算式:

$$K_b = \frac{S_0 - S_e}{HRT \cdot X \cdot S_e} = \frac{1}{HRT \cdot X} \cdot \frac{\eta}{1 - \eta} \quad (5)$$

式中 S_0 ——进水中有机物浓度 (mg/L);

S_e ——出水中有机物浓度 (mg/L);

η ——去除率 (%)。

利用上式对焦化废水 GC/MS 测定结果进行整理,求出各单项有机物的生物降解速率常数。表3所示为几种有机物在不同的运行状态下的降解速率 K_b 值。

从表中可以看出,某一特定有机物的生物降解常数 K_b 值为一定常数,符合一级动力学降解特性,反应速度与其浓度呈过原点的直线关系。本文所用单项有机物一级动力学模型可以较好地表达单项有机物的反应过程,模型设置合理。

前面曾得出,焦化废水生物处理中活性污泥的 COD 去除负荷与出水 COD 浓度的关系是 $U_r = K(S_0 - S_e)$, 呈不过原点的直线。其原因可以解释为:在焦化废水生物处理中,易降解部分的反应速度较快,在所去除的 COD 中所占比例较大;而难降解部分的反应速度较慢,这部分物质对应的 COD 的数值改变量较小,因此, U_r 与 S_e 在宏观上表现为不过原点的直线关系。按照通常定义, S_0 称为不可降解物质的 COD 浓度,实际上“不可降解”只是相对而言,并非绝对不可降解。

表 3 几种有机物在不同运行状态下的 K_b 值 ($\times 10^{-3}L/g MLSS \cdot h$)

名称	6h	12h	24h	48h	K_b 平均值
	$X=3500$ mg/L	$X=4000$ mg/L	$X=3600$ mg/L	$X=3200$ mg/L	
苯酚	674	527	567	644	603
甲基苯酚	410.3	413.2	417.1	400.4	410
异喹啉	14.0	14.1	13.9	14.0	14
吡啶	5.46	5.50	5.49	5.51	5.5
吡啶	4.01	4.06	4.07	4.09	4.1
联苯	5.29	5.21	5.70	9.00*	5.4

* 该数据可能测定时有误差,计算 K_b 平均值时未采用。

4. 曝气气体吹脱的去除作用

为了考察曝气气体吹脱的影响,对焦化废水原水进行了空曝试验。仍用焦化厂曝气池进水作为试验用水,曝气池内没有活性污泥,在不同空曝时间(6h、12h、24h、48h)依次进行取样。测试结果表明:

(1) 曝气气体吹脱可使焦化废水中部分有机物被去除。经过不同时间空曝,水样 COD 浓度均低于进水 COD 浓度,见表 4。

表 4 空曝试验水样 COD 测定结果

样品	进水	6h 空曝	12h 空曝	24h 空曝	48h 空曝
COD 浓度 (mg/L)	1300	1170	1071	937	941

(2) 曝气气体吹脱对不同物质去除效果差异较大。12h 空曝对部分有机物的去除率如表 5 所示,可以看出其数值大小从 1.0%~45.9% 不等。总体来讲,喹

啉类物质挥发性较大,气体吹脱对其所产生的去除效果在整个好氧生物处理中不可忽视。

表 5 12h 空曝后部分有机物的去除率

有机物名称	喹啉	异喹啉	甲基喹啉	吡啶	乙苯	苯酚	吡啶	联苯
去除率 (%)	45.9	32.1	25.6	10.3	9.6	6.2	4.0	1.0

(3) 考虑到生物降解和曝气吹脱的双重作用,焦化废水中的有机物可分为 3 类:

- ① 易于生物降解,较难吹脱。例如苯酚。
- ② 较难生物降解,但因吹脱作用有一定的去除。包括喹啉、异喹啉、甲基喹啉、萘等。
- ③ 生物降解与吹脱均较差。吡啶、联苯、吡啶为这类有机物的代表物质。

如果单纯考虑生物降解作用,可认为②、③两类物质均为难于好氧生物降解的有机物。

焦化废水中这 3 类有机物中代表性物质的去除情况如表 6 所示。

表 6 3 类有机物的去除情况

物质种类	①	②	③		
有机物名称	苯酚	喹啉	吡啶	吡啶	联苯
生物处理的总去除率 (%)					
(HRT=12h, X=4000mg MLSS/L)	96.2	59.2	16.3	20.9	20.0
12h 空曝去除率 (%)	6.2	45.9	10.3	4.0	1.0

5. 焦化废水中主要的难降解有机物

焦化废水中的难降解有机物主要有喹啉、异喹啉、甲基喹啉、吡啶、联苯、咪唑、呋唑、烷基吡啶,其中喹啉、甲基喹啉、萘等属于易于挥发性的。在 6~48h 水力停留时间的出水中这些有机物质量占出水中有机物总质量的 40%~50%。

三、结论

1. 活性污泥对 COD 的去除负荷与曝气池内 COD 浓度中可生物降解的部分符合一级反应动力学关系: $U_r = K(S_0 - S_e)$, 废水中不可生物降解有机物的 COD 浓度已超过或接近现行行业排放标准(新改扩)。

2. 各单项有机物在生物处理中呈一级降解反应。

3. 在好氧生物处理过程中,焦化废水中所含的苯酚类物质易于生物降解,曝气吹脱的作用很小;喹啉类物质较难生物降解,但因曝气吹脱有一定的去除,吡啶、吡啶、联苯等的生物降解与吹脱均较差。

(下转第 16 页)

实验表明,脉冲电晕除尘效果明显优于传统静电除尘器的直流电晕方式,尤其在电极覆盖高电阻率飞灰层的情况下。当反应器分别采用直流高压(+25kV)和脉冲高压(+45kV峰值)叠加直流偏压(+15kV)两种供电方式,在相同的电流密度 $1.0\mu\text{A}/\text{m}^2$ 下,前者的粉尘收集率仅7%,后者则提高到50%。大大改善了除尘条件,提高了除尘效率。

四、结论

1. 正脉冲电晕对NO氧化脱除效果远优于负脉冲电晕,使用正电晕脱除NO才有意义,其能量利用率为 $9.9\text{gNO}/(\text{kW}\cdot\text{h})$,烟气能耗为 $13.1\times 10^{-3}\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 。

2. 烟气温度相同,正脉冲峰压增大,NO氧化量和输入功率增大,NO的电晕氧化量与脉冲峰压之间存在一个近于指数函数关系。峰压相同,NO氧化量和输入功率随温度升高而增大。输入功率相同,温度上升使NO氧化量有所增加。从能耗和氧化效率两方面考虑,以温度低为好。

3. 在一定的峰压和输入功率下,NO氧化量与NO的初始浓度无关,仅取决于NO吸收的电晕能量,NO初始浓度高则氧化脱除效率低。

4. 烟气湿度过大对NO电晕氧化有不利影响,对初始浓度为 1000×10^{-6} 的NO,全部脱除所需的理论烟气绝对湿度为 $0.258\text{g}/\text{m}^3$ (标)。

5. 氨不能促进脉冲电晕对NO的氧化,但可促进氧化产物 NO_2 从气相中的脱除,有效地抑制 NO_2 的逆向分解反应,改善了NO的电晕脱除效果。

6. 正脉冲电晕除尘效果优于传统直流静电除尘器,其能量利用率为 40.5kg 飞灰/ $(\text{kW}\cdot\text{h})$,烟气能耗为 $7.9\times 10^{-3}\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 。粉尘脱除量随脉冲峰压增大而增大;除尘量由烟气吸收的电晕能量决定,与其初始浓度无关,初始浓度高则除尘效率降低;烟气温度升高对脉冲电晕除尘效果影响不大。

7. 实验和理论分析肯定了采用脉冲电晕集烟气脱硫脱硝和除尘为一体的可能性。

(上接第10页)

4. 焦化废水中的难降解有机物主要有:喹啉、异喹啉、甲基喹啉、吡啶、联苯、咪唑、呋唑、烷基吡啶等,难降解有机物是造成焦化废水好氧生物处理工艺出水COD浓度较高的主要原因。建议对其中有代表性的难降解有机物(如:喹啉、吡啶、联苯)进行深入研究。

参考文献

- 1 陆昌鑫等. 污水综合排放标准详解. 中国标准出版社, 1991
- 2 顾夏声. 废水生物处理数学模式. 清华大学出版社, 1993
- 3 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
- 4 张晓健等. 农药废水中有机物生物降解性能评价及难降解有机物治理对策. 第三届世界工程与环境大会论文集万国学术出版社, 1993

广东台山市环保器材厂

●脉冲高效布袋除尘器 除尘效率达99.5%以上,采用自动控制脉冲反吹清灰装置,保障了滤袋清灰

良好效果和滤面通风量,是矿山、建材、水泥、玻璃、化工、陶瓷、食品、制药等工矿企业中的粉料回收和车间空气净化的理想除尘装置。规格:24~120袋。处理气量 $2000\sim 20500\text{m}^3/\text{h}$ 。

●IN型医疗废物焚烧炉 是解决医疗部门排出的带病毒、传染病等严重危害人民健康的废物和垃圾处理最佳方法。1986年通过省环保局等有关部门的技术鉴定。以煤为燃料,运转费用低,适用于大、中、小型医院和疗养院等排出的固体污染物的焚烧处理,效果良好。

●DSQ多管旋流板除尘器 具有除尘效率高而阻力小特点。它主要针对往复式锅炉的烟气除尘而研制,经数十个用户使用证实,除尘性能稳定,占地小,投资省、管理方便。适用于 $1\sim 10\text{t}/\text{h}$ 的锅炉排烟除尘。

●消声器、消音箱、隔声窗、吸声板、隔声门等治噪配套设备 适用于发电机房、空压机房、风机房及各种生产机械车间噪声治理。

●本厂承接消烟除尘、废水、废气、噪声等治理及通风工程。

地址:广东台山市水步镇

邮编:529262 电话:545953 电挂:2882