

# 焦化废水中有机物的生物处理特性 及处理工艺改进对策

雷晓玲 张晓健

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

## 摘要

在实验室条件下, 考察了焦化废水在常规生物处理过程中有机物的去除规律, 研究了其中4种典型的难降解有机物(喹啉、吲哚、吡啶、联苯)的好氧与厌氧生物降解特性, 对比了厌氧-缺氧/好氧工艺与常规的活性污泥法对焦化废水的处理效果, 对焦化废水处理工艺提出了改进对策。

**关键词:** 焦化废水; 生物处理。

目前我国焦化废水普遍采用常规的活性污泥法处理工艺, 存在出水 COD 浓度超标, 对  $\text{NH}_3\text{-N}$  基本无去除作用的问题<sup>[1]</sup>, 针对前一个问题, 作者对焦化废水中有机物的去除特性进行了一系列的研究<sup>[2]</sup>, 有关结果归纳如下。

### 1 好氧工艺对焦化废水中有机物的去除

在实验室条件下, 为便于测试, 采用完全混合式活性污泥法试验装置, 对焦化废水中有机物的去除进行了详细研究。

#### 1.1 试验条件

反应系统采用一组4个并联的完全相同的曝气池, 单个曝气池的有效容积 20 L, 沉淀池的有效容积 10 L, 试验中以某钢铁企业焦化厂曝气池进水(已经过隔油、气浮)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, 通过改变水力停留时间和污泥浓度使系统在不同的状态下运行。

#### 1.2 COD 的去除规律

本试验处理系统对 COD 的去除负荷与

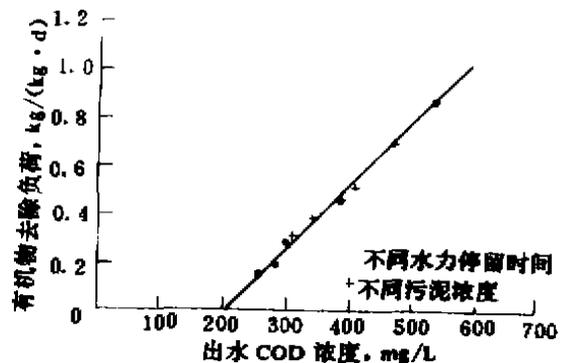


图1 不同污泥负荷系统对有机物的去除负荷( $U_o$ )与出水 COD 浓度( $S_e$ )的关系

Fig. 1 Relationship between organic removals ( $U_o$ ) and effluent COD concentration

出水 COD 浓度之间的关系见图 1. 图 1 的结果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  $U$ - $S_e$  关系基本相同, 说明在测试中, 系统已达到较为稳定的状态, 数值的规律性比较好, 该曲线可反映曝气池中活性污泥的特性.

根据图 1, 可以得到:

(1) 废水中有不可生物降解成份存在, 其 COD 浓度等于  $S_n$ .

(2) COD 去除负荷  $U$  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  $S_n$  修正后的一级反应关系表达:

$$U = K(S_e - S_n)$$

式中,  $U$  —— 污泥去除负荷,  $\text{kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ ;

$S_e$  —— 出水 COD 浓度,  $\text{mg}/\text{L}$ ;

$S_n$  —— 不可生物降解成分提供的 COD 浓度,  $\text{mg}/\text{L}$ ;

$K$  —— COD 降解速率常数,  $\text{L}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ .

在该试验系统中,  $K = 2.62 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ ,  $S_n = 205 \text{ mg}/\text{L}$ , 相关系数  $r = 0.993$ .

### 1.3 各有机物组分的去除特性

采用 GC/MS 分析法测定了进水 (COD = 1300  $\text{mg}/\text{L}$ ) 和 4 种不同状态的出水中各有机物组分的含量及去除特性. 测定结果表明:

(1) 系统对不同有机物的去除效果相差悬殊. 苯酚、甲基苯酚等酚类物质易于降解, 系统对它们的去除率高达 95% 以上. 而甲基吡啶、吡啶、吡啶、联苯等化合物在系统中去除效果较差. HRT = 12 h, MLSS = 4000  $\text{mg}/\text{L}$  时, 它们的去除率在 40% 以下, 这些物质难于好氧生物降解.

(2) 废水中各单项有机物的反应速度与其浓度符合一级反应动力学规律. 表 1 所示为按一级动力学关系求出的焦化废水中几种有机物在不同运行状态下的降解速率常数  $K_d$ . 某一特定有机物的  $K_d$  值为一确定参数, 符合一级动力学降解特性.

表 1 几种有机物不同运行状态下的  $K_d$  值 ( $10^{-3} \text{ L}/(\text{g} \cdot \text{h})$ )

Table 1 Degradation rate constants ( $K_d$ ) of several organics at different operating conditions

有机物名称	I	II	III	IV	$K_d$ 平均值
	HRT = 6 h $X = 3500 \text{ mg}/\text{L}$	HRT = 12 h $X = 4000 \text{ mg}/\text{L}$	HRT = 24 h $X = 3600 \text{ mg}/\text{L}$	HRT = 48 h $X = 3200 \text{ mg}/\text{L}$	
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	14.0
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

\* 该数据可能测定有误差, 计算  $K_d$  平均值时未采用

(3) 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、咪唑、烷基吡啶, 其中吡啶、联苯属于易挥发有机物. 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, 有必要对这些难降解有机物

进行深入研究.

## 2 焦化废水中难降解有机物的好氧生物降解特性

根据对焦化废水中有机物组分的测定结果,选取焦化废水中 4 种典型的难降解有机物——喹啉、吲哚、吡啶、联苯,采用瓦呼仪测定处理焦化废水的活性污泥和经定向筛选的优势菌种对以上有机物的呼吸作用,以此来研究其好氧生物降解特性,反应瓶内 MLSS 浓度为 1 g/L,反应温度 20℃,测试时间总计 55 h.

试验发现,在单基质条件下,活性污泥中微生物不能以这些难降解物质作为生长的唯一碳源.为了使测定更接近实际废水处理,本试验采用苯酚与所选有机物构成共基质条件进行测试.试验中苯酚初始浓度采用 50 mg/L,共基质中难降解有机物的初始浓度根据各自在实际焦化废水中的浓度范围确定.

### 2.1 与苯酚共基质条件下难降解有机物的好氧降解特性

把各物质与苯酚(50 mg/L)共基质的相对累积耗氧量(样品累积耗氧量减去内源呼吸累积耗氧量)曲线分别与苯酚(50 mg/L)单基质的相对累积耗氧量曲线相对比,从而总结出各物质的好氧降解特性.

#### 2.1.1 喹啉 不同浓度喹啉与苯酚在共基质条件下的相对累积耗氧量的曲线见图 2.

由图 2 可以看出:

(1) 微生物对共基质中的喹啉有一定的降解能力.

(2) 不同浓度喹啉的 55 h 氧化百分数( $E$  为 55 h 相对累积耗氧量/理论需氧量)变化不大,为 17.8%—20.1%,平均为 19.0%.这种去除率不随初始浓度而变化的特性,表明喹啉的降解呈一级反应.

(3) 当共基质中喹啉浓度大于 66 mg/L 时,在试验开始一段时间(9 h)内共基质相对累积耗氧量略低于同样条件下对照瓶中单一苯酚基质的相对累积耗氧量.表明共基质中高浓度的喹啉对微生物降解苯酚有抑制作用.

(4) 高浓度喹啉对降解苯酚有抑制,但对降解喹啉未见抑制,仍符合一级反应动力学规律.已知喹啉与苯酚的生物降解过程都是经过芳香烃开环后,再进一步降解<sup>[3]</sup>.因此,高浓度喹啉对微生物降解苯酚的抑制作用应表现在抑制了苯酚开环反应过程所涉及的酶体系.

2.1.2 吲哚 由于吲哚与喹啉的化学结构相似,只是在含氮杂环上碳原子的数量不同,因此,测试中吲哚表现了与喹啉类似的前述 4 条生物降解特性,只是吲哚的 55 h 氧化百分

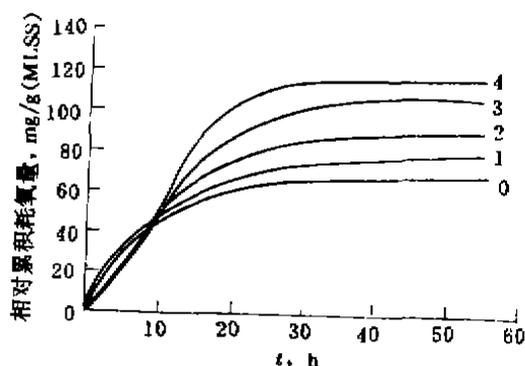


图 2 喹啉与苯酚(50 mg/L)共基质条件下相对累积耗氧曲线

Fig. 2 Relative accumulated oxygen consumption curve with quinoline and phenol (50 mg/L) as co-substrates at various concentrations and phenol (50 mg/L) as co-substrates  
0. 苯酚单基质(50 mg/L); 1. 苯酚加 33 mg/L 喹啉; 2. 苯酚加 66 mg/L 喹啉; 3. 苯酚加 100 mg/L 喹啉; 4. 苯酚加 130 mg/L 喹啉

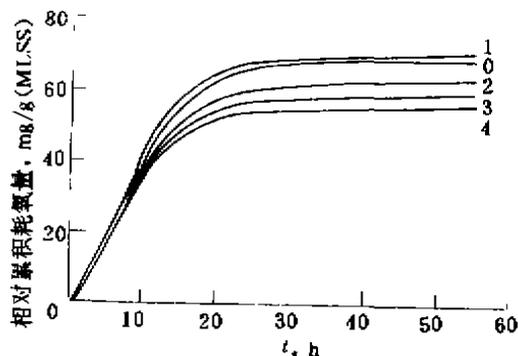


图3 不同浓度吡啶与苯酚共基质的相对累积耗氧量曲线

Fig. 3 Relative accumulated oxygen consumption curve with pyridine at various concentrations and phenol (50 mg/L) as co-substrates

0. 苯酚单基质; 1. 苯酚加 13 mg/L 吡啶;  
2. 苯酚加 20 mg/L 吡啶; 3. 苯酚加  
26 mg/L 吡啶; 4. 苯酚加 35 mg/L 吡啶

数(15%左右)略低于喹啉的 55 h 氧化百分数。

由于篇幅所限, 吡啶与苯酚(50 mg/L)共基质的相对累积耗氧量曲线略去。

2. 1. 3 吡啶 含有不同浓度吡啶与苯酚(50 mg/L)共基质的相对累积耗氧量随时间变化情况如图 3 所示。

从以上试验结果可以看出: (1) 低浓度( $\leq 13$  mg/L)时, 吡啶的生物降解性很差, 基本不能降解(6 mg/L 的 55 h 氧化百分数=7%; 13 mg/L 的  $E=5\%$ )。 (2) 吡啶浓度大于 16 mg/L 时, 吡啶对微生物降解苯酚的过程有明显的抑制作用。不同浓度吡啶对微生物降解苯酚的抑制率( $\eta_{in}=(E_{in}-E_{in})/E_{in}$ )见表 2。表中数值为假设吡啶不降解而得到, 若相对耗氧量中也有一部分由吡啶降解造成, 则实际抑制率数值要大于表 2 中的计算值。

2. 1. 4 图 4 所示为不同浓度联苯与苯酚(50 mg/L)共基质的相对累积耗氧量曲线。

图 4 表明: (1) 联苯对微生物有明显的抑制作用, 抑制率见表 3。 (2) 联苯对微生物的抑制作用需要在一段时间(10 h)后才表现出来。因此, 联苯的短期冲击负荷对曝气池内污泥性能影响不大。

表 2 吡啶对苯酚降解的抑制率  $\eta_{in}$

Table 2 Inhibitory rate of pyridine to biodegradation of phenol

吡啶浓度, mg/L	16	20	23	26	30	35
$\eta_{in}, \%$	5.9	8.7	10.3	13.2	15.7	16.9

表 3 联苯对苯酚降解的抑制率  $\eta_{in}$

Table 3 Inhibitory rate of biphenyl to biodegradation of phenol

联苯浓度, mg/L	7	13	20	27
$\eta_{in}, \%$	11.7	17.6	23.4	29.0

总结以上对喹啉、吡啶、吡啶、联苯瓦呼仪测试曲线的分析结果, 可以将这 4 种难降解有机物分为两类:

(1) 喹啉、吡啶这两种有机物可以被微生物降解, 但降解速度很低, 高浓度时对微生物降解苯酚有一定的抑制作用。

(2) 吡啶、联苯这两种有机物基本不降解, 对微生物降解苯酚有较强的抑制作用。

### 2.2 优势菌种对难降解有机物降解特性

针对上面 4 种不同的难降解有机物, 选取两类中的各一种: 喹啉和吡啶, 进一步考察了优势菌种作用下它们的降解性能。

优势菌种通过对该焦化厂曝气池活性污泥进行定向驯化而获得, 分别降解喹啉和吡啶。用驯化培养 2 个月的优势菌种代替曝气池污泥, 在单一基质条件下分别做喹啉(100 mg/L)与吡啶(35 mg/L)的瓦呼仪测试。结果表明优势菌种作用下, 喹啉、吡啶能够作为微生物的唯一碳源, 吡啶有一定的降解, 其 55 h 氧化百分数  $E=11.4\%$ , 喹啉单一基质的降解速度( $E=33.7\%$ )超过了曝气池活性污泥在共基质条件下对喹啉的降解速度( $E=18.4\%$ ), 但仍低于曝气池污泥对苯酚的降解速度( $E=56.9\%$ )。图、表略。

### 3 焦化废水中难降解有机物的厌氧生物降解特性

近年来有关研究表明, 经过厌氧处理可以改变难降解有机物的化学结构从而提高其生物降解性能。因此, 本文针对焦化废水中的这 4 种有代表性的难降解有机物研究了它们的厌氧降解特性。

这里采用厌氧工艺的出发点是通过厌氧处理改善难降解有机物生物降解性能, 再对其进行好氧处理。因此, 本研究中侧重研究了在厌氧处理条件下有机物自身的去除情况, 未采用常规的产甲烷速率作为厌氧处理的评价指标。

试验采用中温厌氧处理间歇试验装置, 以实验室 UASB 反应器排泥作为接种厌氧污泥, 采用难降解有机物和葡萄糖共基质配水作为试验用水, 其中难降解有机物的浓度测定采用紫外分光光度法。

#### 3.1 与葡萄糖共基质条件下难降解有机物的厌氧降解特性

各实验反应瓶中厌氧污泥的浓度约为 15 g/L, 加有一种难降解有机物与葡萄糖的配水, 其中难降解有机物的浓度符合在实际焦化废水中的浓度范围, 水样的 COD 与焦化废水进水相接近, 其 COD 约为 1000—1500 mg/L。

结果表明, 厌氧处理条件下, 这 4 种难降解有机物的浓度随时间的变化曲线呈对数下降, 符合一级反应规律, 厌氧反应常数  $K$  如表 4 所示, 为了对比, 表 4 中还列出了好氧条件下这 4 种有机物的降解速率。

由表 4 可以看出: (1) 厌氧条件下, 这 4 种有机物降解速度的快慢顺序为: 联苯、喹啉、吡啶、吡啶。(2) 与好氧条件下相比, 吡啶在厌氧条件下降解特性得到很大改善, 降解速率是好氧条件下的 7 倍, 联苯和喹啉是 2 倍多, 吡啶降解特性改善不如喹啉、吡啶、

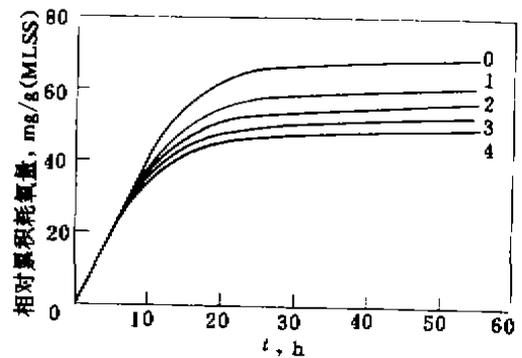


图 4 不同浓度联苯与苯酚共基质的相对累积耗氧量曲线

Fig. 2 Relative accumulated oxygen consumption curve with buphnyl at various concentrations and phenol (50mg/L) as co-substrates  
0. 苯酚单基质; 1. 苯酚加 7 mg/L 联苯; 2. 苯酚加 13 mg/L 联苯; 3. 苯酚加 20 mg/L 联苯; 4. 苯酚加 27 mg/L 联苯

联苯, 其降解常数只是略有提高.

表 4 4 种有机物在厌氧、好氧条件下的降解速率常数

Table 4 Degradation rate constants of four organics under aerobic and anaerobic conditions

有机物	降解速率常数, $10^{-3} \text{ L}/(\text{g} \cdot \text{h})$	
	好 氧	厌 氧
吡啶	4.20	6.12
吡啶	1.27	8.59
联苯	4.89	11.62
喹啉	3.15	8.86

### 3.2 共基质中易降解有机物的影响

在没有葡萄糖营养成分, 其它运行条件与共基质条件均相同时, 这 4 种有机物在  $\text{HRT}=28 \text{ h}$  的去除效果见表 5, 并与共基质条件进行了对比.

表 5 28 h 去除效果及污泥性状比较

Table 5 Comparison of removal efficiencies and sludge properties

有机物	去除率, %		污泥性状	
	共基质	单基质	共基质	单基质
喹啉	87.8	76.6	良	差
吡啶	73.9	62.0	良	差
吡啶	86.9	73.6	良	差
联苯	92.4	59.6	良	差

表 5 结果表明: (1) 单基质条件下, 难降解有机物的厌氧降解速率低于共基质条件下的降解速率, (2) 单基质条件下厌氧污泥性状较差.

实际焦化废水处理中, 厌氧将被推荐作为预处理手段. 在此条件下, 废水中存在较多的易生物降解有机物, 可以满足厌氧微生物降解有机物的共基质营养条件.

## 4 常规生物处理工艺处理焦化废水的改进对策

我们正采用厌氧-缺氧/好氧(A-A/O)工艺对焦化废水进行研究. 本文中采用该工艺的试验装置, 仍使用前述焦化厂曝气池进水作为试验用水, 通过 GC/MS 测试手段, 进一步测定有机物, 特别是喹啉、吡啶、吡啶, 联苯这 4 种物质的去除情况, 并与常规活性污泥法处理情况进行对照.

系统运行稳定后, A-A/O 系统在总  $\text{HRT}=36 \text{ h}$  时出水 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$  均可满足焦化工业行业排放标准(新改扩),  $\text{COD} \leq 200 \text{ mg/L}$ ,  $\text{NH}_3\text{-N} \leq 25 \text{ mg/L}$ .

GC/MS 分析结果表明: A-A/O 系统出水仅含有 15 种有机物, 而且链烃占了绝大多数, 芳香烃及杂环化合物的质量百分比仅占 32.5%. 与好氧处理出水相比有机物种类及芳香烃和杂环化合物含量都大大减少. 好氧 48 h 出水中检出 28 种有机物, 其中芳香烃和杂环化合物种类为 19 种, 质量百分比占 50.3%.

在 A-A/O 出水中, 喹啉、吡啶、吡啶、联苯这 4 种有机物, 除了吡啶被检出外, 其

它 3 种在出水中均未检出, 吡啶的去除率达 80.2%。

根据上述结果, 与常规好氧处理工艺相比, A-A/O 工艺无论是对焦化废水中有机物(COD)的整体去除, 还是对难降解有机物, 去除效果均更为理想。可见, A-A/O 工艺是对现有废水活性污泥法处理的一种有效改进途径。

## 5 结论

本文研究了某钢铁企业焦化废水和其中所含有的 4 种典型难降解有机物的生物降解特性, 得到以下几点主要结论:

1. 焦化废水中有机物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:  $U_r = K(S_e - S_n)$ , 废水中不可生物降解有机物 COD 浓度已超过或接近现行行业排放标准(新改扩)。

2. 焦化废水中各单项有机物在生物处理中呈一级降解反应。废水中所含有的难降解有机物主要有喹啉、异喹啉、甲基喹啉、吡啶、吡啶、联苯、咪唑、咪唑、烷基吡啶等, 其中联苯、吡啶易于挥发。

3. 喹啉、吡啶在共基质条件下的好氧降解速度很低, 高浓度时对微生物降解苯酚有抑制。吡啶与联苯难于好氧生物降解, 对微生物降解苯酚有明显的抑制。而在厌氧条件下这 4 种有机物的降解性能均较好。与易降解有机物的共基质条件, 有益于难降解有机物的好氧与厌氧降解。

4. 采用 A-A/O 工艺处理焦化废水, 出水 COD、NH<sub>3</sub>-N 均可达标, 对重点研究的 4 种难降解有机物有很好的处理效果。A-A/O 工艺是对现有焦化废水活性污泥法处理的一种有效改进措施。

## 参 考 文 献

- 1 陆昌森等. 污水综合排放标准详解. 北京: 中国标准出版社, 1991
- 2 张晓健等. 环境保护, 1994, (8), 7
- 3 Gibson D T, Subramanian V. In: Gibson D T, ed. Microbiol degradation of organic compounds. New York: Marcel Dekker Inc, 1984: 181—342

1994-04-21 收到

## ORGANIC REMOVAL PROPERTIES AND PROCESS IMPROVEMENT OF COKE-PLANT WASTEWATER TREATMENT

Lei Xiaoling, Zhang Xiaojian

(Department of Environmental Engineering, Tsinghua  
University, Beijing 100084)

### ABSTRACT

The biodegradation properties of organics in coke-plant wastewater, including organic removals with the traditional treatment process, were studied. Aerobic and anaerobic degradation of four typical refractory organics in coke-plant wastewater, *i. e.* quinoline, indole, pyridine and buphenyl, were investigated. A-A/O process and traditional process were compared and improving measures were suggested for coke-plant wastewater treatment.

**Keywords:** coke-plant wastewater, biological treatment.