

焦化废水处理技术及其发展趋势

王春敏, 步启军

(唐山学院土木工程系, 河北 唐山 063000)

摘要: 本文综述了焦化废水的处理技术, 包括生化法、高级氧化法、物理化学法等。并探讨了焦化废水处理技术的发展趋势。

关键词: 焦化废水; 处理技术; 发展

焦化厂生产过程中排放出大量含有毒、有害物质的废水, 该废水所含污染物包括酚类、多环芳香族化合物及含氮、氧、硫的杂环化合物等, 是一种典型的含有高污染、难降解有机物的高浓度工业废水。因此焦化废水的处理, 一直是国内外废水处理领域的一大难题, 几十年来尚未出现突破性的研究成果。目前焦化废水的处理技术主要有生化法、高级氧化法和物理化学法等三大类。

1 生化法

1.1 普通活性污泥法

普通活性污泥法是一种较好的焦化处理方法, 该法能将焦化废水中的酚、氰有效地去除, 两项指标均能达到国家排放标准。但是, 传统活性污泥法的占地面积大, 处理效率特别是对焦化废水中的氨氮、有毒有害有机物的去除率低, 而且活性污泥系统普遍存在污泥结构细碎、絮凝性能低、污泥活性弱、抗冲击能力差、进水污染物浓度的变化对曝气池微生物的影响较大、操作运行很不稳定等缺点。为了解决上述问题, 近年来出现了一些新的生化处理方法。

1.2 PACT法

PACT法是在活性污泥曝气池中投加活性炭粉末, 利用活性炭粉末对有机物和溶解氧的吸附作用, 为微生物的生长提供食物, 从而加速对有机物的氧化分解能力, 活性炭用湿空气氧化法再生。研究表明^[1], 该法去除效果好, 投资费和运行费较低。

1.3 投加生长素

投加生长素的强化法是在现有焦化厂生化处理曝气池容积偏小, 酚氰化合物和COD降解效率较差的情况下, 用投加生长素的方法来提高活性污泥的活性和污泥浓度(MLSS), 从而提高现有装置的处理能力。已在多家小型焦化厂使用。处理效果较为理想。该法运行成本较低, 工艺简单, 操作容易, 多使用在焦化厂污水现有处理装置设备潜力的发掘, 提高处理效果进行的污水处理强化和改造^[2]。

1.4 生物铁法

生物铁法是在曝气池中投加铁盐, 以提高曝气池中活性污泥的浓度, 充分发挥生物氧化和生物絮凝作用的强化生物处理方法。由于铁离子不仅是微生物生长必须的微量元素, 而且对生物的粘液分泌也有刺激作用, 铁盐再生成氢氧化物与活性污泥形成絮凝物共同作用, 使吸附和絮凝作用更有效的进行, 从而有利于有机物汇集在菌胶团的周围, 加速生物降解作用。

20世纪80年代我国冶金建筑研究总院与马鞍

山钢铁厂等单位采用生物铁法的强化处理技术, 在曝气池中加入一定量的生物铁絮凝物后, 改变了污泥状态缩短了曝气时间, 改善了出水水质, 同时试验还表明了该法对氰具有很强的去除能力^[3]。

1.5 固定化细胞技术

固定化细胞技术是指通过化学或物理手段, 将筛选分离出的适宜于降解特定废水的高效菌种, 或通过基因工程技术克隆的特异性菌种进行固定化, 使其保持活性并反复利用。

在工业废水处理技术中, 采用固定化细胞技术有利于提高生物反应器内原微生物细胞浓度和纯度, 并保持高效菌种, 其污泥量少, 利于反应器的固液分离, 也利于除氨和除去高浓度有机物或某些难降解物质。孙艳^[4]从北京焦化厂排放的含酚废水中分离纯化一种降解苯酚的细菌, 经驯化其苯酚耐受力达 9.5mg/L 大大高于活性污泥中微生物的苯酚耐受极限。黄霞^[4]等的研究表明, 经过驯化的优势菌种对喹啉、异喹啉、吡啶的降解能力比普通污泥高2~5倍, 而且优势菌种的降解效率较高, 经其处理8h, 可将喹啉、异喹啉、吡啶降解90%以上。

1.6 生物流化床

生物流化床是以砂、焦炭、活性炭这类颗粒材料为载体, 水流自下向上流动, 使载体处于流化状态, 在载体表面生长、附着生物膜, 载体粒径一般为 $1.0\sim 2.0\text{mm}$ 。生物流化床兼有完全混合式活性污泥法接触所形成的高效率, 以及生物膜法能够承受负荷变化冲击的双重优点, 具有良好的处理效果。

杨平等采用生物流化床厌氧—缺氧—好氧(A²/O)工艺处理焦化废水, 进行了中试规模研究。在进水NH₃-N质量浓度为 470mg/L 条件下, 出水质量浓度为 10.33mg/L , 去除率>91.5%; 进水COD₇₇₅~ 2986mg/L 的情况下, 出水质量浓度为 $120\sim 290\text{mg/L}$, 去除率为66~93%^[5]。

1.7 A/O与A²/O工艺

A/O(缺氧—好氧)工艺中, 废水首先进入缺氧池, 然后进入好氧池, 好氧池出水进入沉淀池, 沉淀池上层清液部分回流至缺氧池, 污泥则回流至好氧池。在好氧池中, 发生硝化反应, 氨氮被氧化为亚硝酸盐氮和硝酸盐氮。在缺氧池中, 回水中的硝态氮与原水中的有机碳发生反硝化反应, 硝态氮被还原为氮气。在实际工程中, 好氧池多设计为活性污泥工艺, 而缺氧池则为生物膜系统, 好氧和缺氧两段微生物互不相混, 各自在最佳的环境条件下生长。我国80年代开始研究A/O工艺, 1993年上海宝山钢铁公司

焦化废水A/O装置投入运行,废水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 得到有效治理,混凝处理后COD也达到了国家排放标准。此后,安阳钢铁公司的焦化废水及临汾钢铁厂的焦化废水相继投产A/O装置并获得成功。

A^2/O 工艺是在A/O工艺的基础上开发出来的改进工艺。 A^2/O 工艺与A/O工艺相比,在缺氧池前多了一个厌氧池,目的是起水解酸化作用。因为焦化废水中含有大量的杂环及多环芳烃类有机物,这些有机物在好氧条件下较难生物降解,通过厌氧酸化处理,可以将其转化为小分子、易生物降解的有机物,提高焦化废水的生物降解性。Min Zhang等^[6]对 A^2/O 工艺与A/O工艺的实验表明: A^2/O 工艺在 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除和反硝化方面均优于A/O工艺,特别是反硝化率方面 A^2/O 工艺是A/O工艺的两倍。目前宝钢一、二期焦化废水就是对原A/O工艺优化后,采用了 A^2/O 工艺。

1.8 SBR工艺

SBR工艺(序批式活性污泥)是20世纪70年代以来开发的集生物降解和脱氮除磷于一体的新技术,SBR法的运行工况为间歇操作,其典型流程包括进水、反应、沉淀、排水、闲置等五个阶段。SBR池兼均化、沉淀、生物降解、终沉等功能于一体,通过自动控制完成工艺操作,可以方便灵活地进行缺氧-厌氧-好氧的交替运行,不需污泥回流系统。SBR反应池生化反应能力强,处理效果好,能有效地防止污泥膨胀,耐冲击负荷能力强,工作稳定性强。

2 高级氧化法

高级氧化法是在废水中产生大量的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 能够无选择性地使废水中的难降解有机污染物降解为二氧化碳和水。高级氧化法可以分为Fenton试剂法、湿式氧化法、光催化氧化法、超声化学氧化法等。

张秋波等^[4]利用湿式催化氧化法对煤气化废水的研究表明,在合理的处理时间内酚、氰和硫化物的去除率接近100%,COD去除率达65%~90%。曹曼等^[4]用光催化氧化法处理焦化废水,并研究了催化剂pH、温度和时间对处理效果的影响,研究发现,加入催化剂后,经过紫外光照射1h,可将废水中所有的有机毒物和颜色全部除去。

3 物理化学法

3.1 混凝法

混凝法是向废水中加入混凝剂并使之水解产生水合配离子及氢氧化物胶体,使废水中污染物质发生凝聚从而沉淀去除。混凝法的关键在于混凝剂,常见的混凝剂有铝盐、铁盐、聚铝、聚铁和聚丙烯酰胺等,目前国内焦化厂家一般采用聚合硫酸铁。上海焦化总厂选用厌氧-好氧生物脱氮结合聚铁絮凝机械加速澄清法对焦化废水进行综合治理,使出水中 $\text{COD} < 158\text{mg/L}$, $\text{NH}_3\text{-N} < 15\text{mg/L}$ ^[7]。魏在山^[4]利用自制的PFA SSi絮凝剂对焦化废水进行了混凝沉

淀研究,并与常规絮凝剂的处理效果进行了比较。结果表明,PFA SSi在用量低的同时,效果也优于其他絮凝剂。

3.2 吸附法

吸附法处理废水,就是利用多孔性吸附剂吸附废水中的一种或几种溶质,使废水得到净化。常用吸附剂有活性炭、磺化煤、矿渣、硅藻土、粉煤灰等。这种方法处理成本高,吸附剂再生困难,不利于处理高浓度的废水,故常用于废水的深度处理。

白玉兴^[4]等用焦炭-活性炭双级吸附法深度处理济南钢铁公司某焦化厂的生化车间出水,其结果表明,本法对COD和悬浮物的去除效果较好,对硬度、氨氮的去除率较低。将粉煤灰作为吸附剂深度处理焦化废水,脱色效果好,COD、挥发酚去除率高,山西焦化厂与中科院山西煤化所合作研究“粉煤灰处理焦化废水”,业已在焦化厂实际应用^[6]。

4 结束语

生化法处理量大,处理成本低,无二次污染,可以预见在今后较长的一段时间内,生化法仍将是焦化废水处理的主要方法。旨在提高生化处理效率的生物处理新工艺、新技术的研究将是一个重要的发展方向。

高级氧化法可以无选择地将有机物氧化降解为 CO_2 、 H_2O 及其他低分子无机化合物,去除效率高,氧化速度快,无二次污染,在焦化废水处理领域具有广阔的应用前景。

混凝法和吸附法是焦化废水深度处理的可靠方法,为进一步改善处理效果,应着力进行新型混凝剂和吸附剂的开发。

利用多种方法的协同作用处理焦化废水中的有机污染物,可发挥各自的优点,有助于更进一步的提高处理效率。因此,多种方法联用也是焦化废水处理技术的发展方向。

【参考文献】

- [1] 何高荣 含醚膦酸 PAPEM P 复配水处理剂 SPC-680 研究 净水技术, 2001, 20(2): 19-23
- [2] 赵景龙, 贾军, 孔海燕 焦化废水处理方法探究 陕西环境, 2003, 10(4): 25-27
- [3] 王克科 焦化废水生物处理技术 湖北化工, 2003(2): 1-3
- [4] 宫磊, 徐晓军 焦化废水处理技术的新进展 工业水处理, 2004, 24(3): 9-11
- [5] 叶少丹 焦化废水生化处理研究进展 工业水处理, 2005, 25(2): 9-12
- [6] 胡钰贤, 郭亚兵 焦化废水及其处理技术 机械工程与自动化, 2004(5): 97-100
- [7] 樊丽华, 梁英华, 陈学青 焦化废水治理技术进展 2002, 25(6): 40-42

Treatment Technologies and Developing Trend of Coking Wastewater

Wang Chunmin, Bu Qijun

(Civil Engineering Department of Tangshan College, Tangshan 063000)

Abstract In this paper, treatment technologies of coking wastewater, including biochemical treatment process, advanced oxidation process and physical-chemical treatment technology were summarized. In addition, developing trend of coking wastewater treatment technologies was discussed.

Key words coking wastewater; treatment technology; development