

焦化废水处理技术及其应用研究进展

丁 玲^{1,2}, 梁玉河¹, 刘 鹏³

(1. 武汉科技大学化学工程与技术学院, 湖北武汉 430081; 2. 武汉大学资源与环境科学学院, 湖北武汉 430079; 3. 武汉理工大学理学院, 湖北武汉 430070)

[摘要] 介绍了焦化废水的特点及危害, 综述了国内外几种主要的焦化废水处理技术及其应用研究情况(如物理法、化学法、物化法和生化法等), 重点介绍了生化法中的生物脱氮技术、高效微生物+O/A/O 生物脱氮组合工艺等新技术的最新动态, 并分析比较了其优缺点, 指出了焦化废水处理技术存在的主要问题及今后的发展方向。

[关键词] 焦化废水; 处理技术; 生物脱氮; 组合工艺

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2011)03-0006-05

New progress in the technology of coking wastewater treatment and its application

Ding Ling^{1,2}, Liang Yuhe¹, Liu Peng³

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. School of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, China; 3. School of Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The characteristic and hazard of coking wastewater are introduced. The treatment techniques of some kinds of coking wastewater and the research on their application situation in China and abroad, including physical method, chemical method, physical-chemical process and biochemical method, are reviewed. The newest trends of combined processes, such as the biological denitrification in biological method, highly efficient microorganism+O/A/O biological denitrification etc., are introduced emphatically. The advantages and disadvantages of these approaches are analyzed and compared, and the existing inadequacies and future development directions are pointed out.

Key words: coking wastewater; treatment techniques; biological denitrification; combined process

焦化废水是指在炼焦生产、煤气净化及焦化产品回收过程中产生的各类废水, 受原煤性质及焦化产品回收等诸多因素的影响, 焦化废水的成分非常复杂, 含有多种污染物质, 其中有机物以酚类化合物为主, 其占总有机物的一半以上, 有机物中还包括多环芳香族化合物和含氮、氧、硫的杂环化合物等; 无机物主要以氰化物、硫化物、铵盐、硫酸盐等为主。该类废水突出的特点是氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)浓度高, 难生物降解, 有机物含量高, 实际生产过程中的水质水量变化大。国内大部分的焦化厂普遍采用普通活性污泥法处理经蒸氨、脱酚预处理的焦化废水, 处理后水中的酚、氰、油等有害物质大为降低, 但对 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率并不高。难降解物质的存在使出水水质不能达到国家排放标准, 因此, 还需

要进行深度处理即三级处理。然而, 深度处理费用昂贵, 成本压力大, 多数焦化厂仅采用生化处理, 未经三级处理, 造成未达标排放, 严重污染了水环境, 给人类健康带来了严重危害^[1-2]。因此, 焦化废水的处理问题已成为广泛关注的课题。

1 焦化废水的特点及危害

焦化废水主要来源于剩余氨水、酚水和各类生活污水等。剩余氨水是焦化厂最主要的酚氰废水源, 含氨浓度高, 由炼焦配合煤表面的湿存水、干馏过程中产生的化合水以及冷凝工段吹扫管道的蒸汽冷凝水所组成, 占入炉煤量的 10%~14% 左右。酚水是煤气净化和化工产品精制过程中产生的分离水。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(50702040)

焦化废水成分复杂,水质变化幅度大,含有大量的难降解物质,可生化性较差,毒性大。废水中的氰芳环、稠环、杂环化合物都对微生物有毒害作用,若将有毒焦化废水直接排入水体,将会造成水体缺氧,危害水生生物,进而通过食物链最终进入人体而产生毒害^[3]。因此,去除焦化废水中的有机物和氨氮对减轻焦化废水对环境和人类的危害具有重要意义。

2 焦化废水处理技术及其应用

近年来,对各种焦化废水处理技术的研究十分活跃,主要有物理法、化学法、生化法和物化法等;而目前大多数焦化厂主要综合采用生化法和物化法处理焦化废水。

2.1 物理法

物理法主要是利用物理作用分离废水中呈悬浮态的污染物,在其处理过程中不改变污染物的化学性质。如采用吹脱法、吸附法、萃取法等,目前对吹脱法的研究较多。吹脱法经济且操作简便,容易控制, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率较高,除氮效果稳定;但它只能处理氨氮,且氨吹脱于大气可造成空气污染。物理法大多处理难度大或成本高,对焦化废水而言实用价值较小。

2.2 化学法

化学法是利用化学反应的作用,去除污染物或改变污染物的性质。如通过向废水中投加各类絮凝剂,使之与水中的污染物起化学反应,生成不溶于或难溶于水的化合物,析出沉淀,使废水得到净化,化学沉淀法是处理 $\text{NH}_3\text{-N}$ 较为有效的方法。近年来,对于 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MAP)化学沉淀法除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的研究较多,它是在含 NH_4^+ 的废水中投加 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} ,使之与 NH_4^+ 生成难溶的MAP结晶,从而从废水中分离出来,分离出的沉淀产物MAP可用作肥料。肖乐业等^[4]从热力学的角度模拟了MAP体系中pH和药剂配比对MAP形成的影响,提出了优化氨氮废水处理的措施,该法尤其适用于处理高浓度的氨氮废水。焦化废水经化学沉淀后, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的残留浓度还是比较高的,因此,一般将此法置于生物处理之前。其他方法,如折点加氯法、离子交换法等因处理成本高而较少采用。

2.3 生化法

生化法是利用微生物的氧化、分解、吸附作用处理废水中的有机污染物,该方法是污水处理中应

用最广且有效的一种方法。近年来,人们从微生物、反应器及工艺流程等几方面着手,研究开发了活性污泥法、生物膜法、生物流化床、固定化生物处理技术及生物脱氮技术等。这些技术的发展使大多数有机物质实现了生物降解处理,出水水质得到了很大改善。

2.3.1 活性污泥法

活性污泥法是使生物絮凝体及活性污泥与废水中的有机物充分接触,其中溶解性有机物被细胞吸收和吸附,并最终氧化为最终产物(主要是 CO_2);非溶解性有机物先被转化为溶解性有机物,然后被代谢和利用。但单独采用该技术,出水中的COD、BOD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等指标均难以达标,特别是对 $\text{NH}_3\text{-N}$,几乎没有降解作用。

2.3.2 生物膜法

膜生物反应器(MBR)在去除有机物和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 过程中与传统活性污泥法具有相同的生化作用机理,不同的是传统活性污泥法在沉淀池中进行泥水分离,而MBR装置则是通过膜过滤出水,将污泥截留在反应池内。采用MBR工艺处理焦化废水,在同样的生化池容条件下,其较传统工艺COD去除率可提高30%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率可提高50%,SS去除率可达100%^[5]。MBR法具有经济、简单高效、处理容量大的优点,尤为重要的是它可以实现无害化,不会造成二次污染,该方法已经在各地焦化厂得到广泛应用。MBR工艺在焦化废水处理领域的成功应用,对钢铁企业、煤化工企业节约水资源、减少废水污染物排放具有重要意义。

2.3.3 生物流化床技术

生物流化床技术是普通活性污泥法和生物膜法相结合的处理技术,该技术的发展始于20世纪70年代初。其载体在流化床内呈流化状态,使固(生物膜)、液(废水)、气(空气)三相之间得到充分接触,颗粒之间剧烈碰撞,生物膜表面不断更新,微生物始终处于生长旺盛阶段。生物流化床技术因具有处理效率高、容积负荷大、传质速度快、应用范围广等优点而受到研究者的广泛关注^[6]。

2.3.4 生物脱氮技术

生物脱氮技术是在普通生化处理技术的基础上发展起来的,于20世纪70年代首创于加拿大,80年代英国率先投入实际应用。由于传统活性污泥法对废水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和COD的去除很难达到国家排放标准,因而A/O、A²/O、A/O²和SBR法等生物脱

氮技术被相继开发出来,其中 A/O² 法是 A/O 工艺的延伸,同属于以 A/O 为基本流程的生物脱氮工艺。

王献国^[7]采用 A/O 脱氮技术,对焦化废水的处理进行了研究。结果表明,A/O 工艺既能脱氮也能降解废水中大量的有机物,是一种较为理想的废水处理技术,处理后出水水质基本上可以达到国家二级排放标准。A/O 法较之活性污泥法在污染物去除率方面有了较大提高,但该方法水力停留时间较长,对于焦化废水中难降解有机物的去除效果不太理想。

A²/O 工艺是 20 世纪 90 年代开发出来的一项生物处理技术。该技术在 A/O 工艺的基础上增加了厌氧预处理段,在好氧与厌氧的反复交替中,一些难降解的多环芳烃等有机物得以降解,酚、氰、COD 的去除率明显提高,大大增强了废水的可生化性。I. Vázquez 等^[8]研究表明,对于 COD 为 922~1 980 mg/L、挥发酚为 133~293 mg/L、SCN⁻ 为 176~362 mg/L、NH₃-N 为 123~296 mg/L 的焦化废水,采用 A²/O 工艺处理后,COD 和 NH₃-N 的去除率分别为 90.7% 和 99.9%。A²/O 生物脱氮污水处理技术,虽对焦化废水中的 COD 和 NH₃-N 具有较好地处理效果,但处理后出水仍难以稳定达标。

AO² 工艺主要是去除废水中的 COD 和 NH₃-N。邢钢污水处理工程主体工艺采用了 A/O² 工艺^[9],其生物处理段由 A/O² 池及二沉池组成,在 O 池采用微孔曝气器作为充氧手段。实践证明,同样的总反应时间,A/O² 比 A²/O 对 COD 和 NH₃-N 的去除率更高,出水 COD 和 NH₃-N 均能稳定达标,而且 A/O² 不需要大量的生物填料和布水器。上海宝钢焦化厂将原有的 A/O 生物脱氮工艺改为 A/O² 工艺,生产运行实践表明,改进后工艺的处理效果优于 A/O 工艺,运行成本有所降低^[10]。

总的来看,生化法具有废水处理量大、处理范围广等优点;但该方法处理设施规模大,停留时间长,投资费用较高,对废水的水质条件要求严格。

2.4 物化法

经生化处理后的焦化废水含有如吡啶、喹啉、喹啉等多种难生物降解的芳香族化合物,这些污染物的存在是造成生化处理出水 COD 偏高的主要原因,需要通过物理化学方法才能有效去除。物理化学法有吸附法和氧化法,主要用于焦化废水的预处理和生化处理后的深度处理。

吸附法中将粉煤灰作为吸附剂深度处理焦化废

水,具有脱色效果好,COD、挥发酚、油等的去除率高,费用低的特点,已成为近几年粉煤灰综合利用研究的热点之一。山西焦化厂已成为世界上第一家采用生化—粉煤灰吸附法处理焦化废水的厂家^[11],处理后的水无色无味,COD、BOD、挥发酚等污染物浓度均低于国家规定的排放标准。

氧化法中常用的是芬顿(Fenton)试剂法。Fenton 试剂是由 H₂O₂ 和 Fe²⁺ 混合得到的一种强氧化剂,能产生氧化能力很强的·OH,特别适用于生物难降解或一般化学氧化难以处理的有机废水的氧化处理,具有反应迅速、温度和压力等反应条件缓和、无二次污染等优点。陈劲松等^[12]以焦化废水生化处理二沉池出水为研究对象,采用 Fenton 试剂氧化联合混凝沉淀法,考察了 COD 的去除效果及经济性。试验结果表明,COD 去除率为 70.6%,出水 COD 达到国家一级排放标准。Fenton 法对焦化废水的预处理或深度处理显示出其独特的优势,近年来越来越受到环保工作者的重视。由于 Fenton 法及其联合技术处理成本高、处理条件限制多等原因,导致其尚未大范围地实际运用^[13]。目前,Fenton 法主要用于难生物降解物质的深度处理或保证出水水质时的后续处理,作为生化法的补充处理方法。

2.5 其他新组合技术

单一的处理工艺,其处理后出水水质很难达到国家一级排放标准。于是在 A/O 工艺基础上,开发出一些改进工艺,如 AA/O、A/OO、AA/OO、OA/O 等,这些工艺在一定程度上提高了对焦化废水的处理效果,但外排水水质大多只能达到二级排放标准(主要是 COD),很少能够稳定达到一级排放标准。由此,一些组合工艺,如 A/O+催化氧化工艺,HSBEMBM+O/A/O 生物脱氮组合工艺相继被我国大多数焦化厂采用。

A/O+催化氧化工艺的特点为 A/O 段为全程硝化反硝化,催化氧化段采用强氧化剂在硫酸亚铁催化作用下氧化。经 A/O 段处理后的出水中仍存在难降解的有机污染物,且 A/O 工艺路线长,占地面积大。催化氧化段需要投加强酸(硫酸)、强碱(氢氧化钠)、强氧化剂(H₂O₂),对设备、管道和设施材质要求高,运行、维护费用高且难度大,稀释水消耗量大,污泥量大,运行成本高。

HSBEMBM+O/A/O 生物脱氮工艺的特点为其由 2 个相对独立的污泥系统组成,兼氧池在有氧情况下工作,好氧池泥水混合液回流到兼氧池。HSBE-

MBM 高效微生物采用粉末活性炭作为载体,利用活性炭多孔结构的吸附作用及电荷效应固定微生物。微生物种类丰富,浓度高,耐冲击,对废水适应范围广。载体在流化床内呈流化状态,使固、液、气三相充分接触,微生物生长旺盛,提高了硝化和反硝化速度。硝化液回流量小,动力消耗低。系统不另外补充碳源,稀释水用量少,污泥量少。O/A/O 段污泥浓度低,低的碳源影响硝化、反硝化及脱碳反应。该组合生物脱氮工艺流程简单,占地面积小,但投资大。

武钢引进了先进的高效微生物固定化生物流化床处理技术代替传统的活性污泥法,采用固定细胞技术制备的微生物菌群的生物流化床反应器,有利于硝化反硝化反应的进行,可提高焦化废水的可生化性,有效降解废水中的 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。武钢焦化废水自从采用 HSBEMBM 高效微生物+O/A/O 生物脱氮组合工艺处理后,外排水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 COD 均达到国家一级排放标准^[14]。

Q-WSTN(强化-物化/生化/脱氮)工艺将传统的 A²/O 及前置硝化反硝化生物脱氮脱碳理论创造性地应用于焦化废水处理,以期解决焦化废水生化处理出水中 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的超标问题,魏宏斌等^[15]对此工艺进行了研究,并在包钢焦化厂进行了实际工程应用。结果表明,该工艺对 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、挥发酚的去除率分别达到 94.4%、94.3%、99.9% 以上。

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 和 UV/O_3 等高级氧化技术(AOPs)可有效地对焦化废水的生化出水进行深度处理。刘金泉等^[16]对 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 和 UV/O_3 工艺进行了比较,结果表明, UV/O_3 工艺因具有高效、易于操作的特点更适合应用于实际工程。

组合新技术还有很多,包括多级 A/O+VTBR 组合工艺、粉末活性炭(PAC)-MBR 组合工艺、超声-Fenton 试剂-絮凝等组合工艺^[2,17],这些组合工艺对焦化废水均具有不错的处理效果,更多更好的组合工艺技术有待今后进一步开发研究。

3 焦化废水处理技术及应用比较

综上所述,物理法处理焦化废水成本高,实用价值较小;生化法处理量大,处理成本低,无二次污染,生化法是焦化废水处理的主要方法。生化法中的生物脱氮技术,能有效脱除焦化废水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$;而物理化学方法主要用于焦化废水的预处理和生化处理后的深度处理,该方法能有效去除其中的 COD,是对生化法的有益补充。焦化废水是一种很难处理

的高浓度有机和无机污染物混杂的废水,成分复杂,特别是 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 COD 较高,可生化性差,单独的物化法或单独的生化法都难以实现对废水的达标排放,因此,需要将生化法和物化法加以适当组合,综合利用,以达到去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 COD 的目的。

焦化废水处理工艺中,目前用得最多的是生化法中的生物脱氮工艺。在 A/O 工艺基础上,经过不断的研究和实践,相继开发了 AA/O、A/OO、AA/OO、OA/O 等新工艺,提高了焦化废水处理效果。总之,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。

4 结论

(1) 生化法具有废水处理量大、处理范围广、处理成本低、无二次污染等优点,是焦化废水处理的最主要方法;而物理化学法是对生化法的有益补充。利用多种方法的协同作用处理焦化废水,可发挥各自的优点,有助于更进一步地提高处理效率。因此,多种方法的有机组合、联用是焦化废水处理技术的发展方向。

(2) 经过不断的研究和实践,焦化废水的处理方法已经很多,且取得了较好的处理效果,但也存在一些缺点,比如外排水 COD 很少能够稳定达到国家一级排放标准,出水指标不稳定。因此,随着环保要求的日益严格,焦化废水最终实现稳定的高标准排放,还有许多工作要做,这是今后需要研究解决的课题。

[参考文献]

- [1] 沈宏伟,郭亚兵,刘斌. A/O 工艺处理焦化废水简介[J]. 科技情报开发与经济,2008,18(35):96-98.
- [2] 黄力群. 焦化废水处理技术研究开发最新进展[J]. 水处理技术,2008,34(12):1-5.
- [3] 杜新,张荣,毕继成. 焦化废水处理技术研究进展[J]. 太原科技,2007,166(11):83-86.
- [4] 肖乐业,刘仁军,阮复昌. MAP 法处理氨氮废水的过程模拟[J]. 燃料与化工,2009,40(2):44-47.
- [5] 张艳丽,李晓玲,孙再男. MBR 工艺在焦化废水处理中的应用[J]. 黑龙江环境通报,2009,33(1):72-74.
- [6] 李枝玲,丁玉. 生物流化床用于废水处理的研究[J]. 工业水处理,2008,28(1):18-21.
- [7] 王献国. A/O 脱氮技术在焦化废水处理中的应用[J]. 广州化工,2009,37(1):127-129.
- [8] Vázquez I, Rodríguez J, Marañón E, et al. Simultaneous removal of phenol, ammonium and thiocyanate from coke wastewater by aerobic biodegradation[J]. J. Hazard. Mater., 2006, 137(3):1773-1780.

海水反渗透淡化技术的分析与探讨

李赞忠, 乔子荣

(内蒙古化工职业学院, 内蒙古呼和浩特 010010)

[摘要] 反渗透海水淡化技术是一种高效、节能、先进的液体分离技术。论述了目前国内外海水反渗透淡化技术的应用现状,着重介绍了反渗透膜材料及特点、膜污染及清洗、典型的海水反渗透淡化流程,探讨了反渗透海水淡化技术目前存在的问题及未来发展趋势。

[关键词] 海水淡化;反渗透技术;反渗透膜

[中图分类号] TV213.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2011)03-0010-05

Analysis and discussion on seawater desalination by reverse osmosis technology

Li Zanzhong, Qiao Zirong

(Inner Mongolia Vocational College of Chemical Engineering, Huhhot 010010, China)

Abstract: Seawater desalination utilizing reverse osmosis technology is an efficient, energy saving, advanced liquid separation technology. The application and the current situation of seawater desalination by reverse osmosis technology in China and abroad are discussed, focusing on the materials and characteristics of membranes, fouling and cleaning of membranes, and typical seawater desalination process. Meanwhile the existing problems and future trends of seawater desalination utilizing reverse osmosis technology are also discussed.

Key words: seawater desalination; reverse osmosis technology; reverse osmosis membrane

目前,地球上约 96.5%的水存在于海洋中,1.7%的水存在于冰川中;仅有大约 0.8%的水资源属于淡水,其余水资源是微咸水。微咸水主要分布于河水、地表水以及地下含咸水层^[1-2]。全世界超过 1 亿人没有干净的饮用水,大约 23 亿人生活在缺水地区^[3-4]。传统的淡水资源如湖泊、河流、地下水被过度使用或滥用,使淡水资源逐渐减少或已变质成为含盐水。而通过节约用水、限制用水、水库建设等措施

来解决淡水资源短缺问题是远远不够的。因此,许多国家通过海水淡化来满足持续增长的淡水资源需求,海水淡化已成为重要的饮用水源生产方案。

近年来,利用反渗透膜技术进行海水淡化已得到很大的发展。全球有约 80%的海水淡化工厂安装了反渗透膜技术设备^[5]。通过改善膜材料的使用性能,可降低海水淡化的生产成本及操作费用。目前,反渗透膜技术仍是海水淡化的领先技术,并且

[9] 牛继勇,张猛,王东,等. A-O-O 污水处理技术在焦化废水中的应用[J]. 冶金动力,2009(1):71-77.
[10] 周长丽,郭东平. 生物脱氮技术在我国焦化废水处理中的应用与研究[J]. 河北化工,2007,30(7):77-80.
[11] 李进平,甘金华,侯浩波,等. 用粉煤灰处理废水的研究现状及潜力[J]. 粉煤灰综合利用,2007(4):54-56.
[12] 陈劲松,文一波,王凯,等. Fenton 氧化混凝沉淀法处理焦化废水研究[J]. 水科学与工程,2009(1):18-20.
[13] 阳立平,肖贤明. Fenton 法在焦化废水处理中的应用及研究进展[J]. 中国给水排水,2008,24(18):9-13.
[14] 蔡健,吴恒喜,肖建军,等. HSB 高效菌种在焦化废水处理中的应用[J]. 武钢技术,2009,47(3):5-7.

[15] 魏宏斌,陈良才,贾志宇,等. Q-WSTN 工艺及其在焦化废水中的应用[J]. 冶金环境保护,2007(3):42-45.
[16] 刘金泉,李天增,王发珍,等. O₃-H₂O₂/O₃ 及 UV/O₃ 在焦化废水深度处理中的应用[J]. 环境工程学报,2009,3(3):501-505.
[17] 周集体,邢礼娜,张劲松. 多级 A/O+VTBR 组合工艺处理焦化废水[J]. 环境工程,2010,28(3):26-29.

[作者简介] 丁玲(1976—),2005年毕业于武汉理工大学,讲师,博士研究生,从事环境化学研究。电话:13971578873, E-mail:linda0911@163.com。

[收稿日期] 2010-11-17(修改稿)