

治理技术

用厌氧酸化预处理焦化废水的研究

赵建夫 钱 易 顾夏声

(清华大学环境工程系)

摘要 在采用色谱-质谱 (GC/MS) 联用仪分析北京焦化厂废水中有机物组分及浓度的基础上,研究厌氧酸化对焦化废水可生物处理性能的影响,并探讨厌氧酸化作为焦化废水好氧生物处理预处理的可行性。试验结果表明,焦化废水经 6 h 厌氧酸化,12 h 好氧曝气,COD 去除率可达 90% 以上,比未用厌氧酸化预处理的 COD 去除率提高近 40%。当焦化废水进水 COD 为 1780 mg/l 时,出水 COD 可降至 158mg/l。

焦化废水是煤制焦、煤气净化及焦化产品回收过程中产生的废水,属含酚为主的高浓度有机废水。焦化废水成分复杂、多变,且含有许多难以生物降解的有机物,如芳香胺、氧氮硫的杂环物及多环芳香烃等,处理比较困难,直接排放危害性很大。焦化废水的处理,一般采用图 1 所示流程进行^[1]。

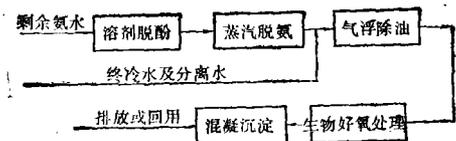


图 1 焦化废水处理的一般流程

目前,好氧生物处理是焦化废水的主要处理方法。物理化学处理则作为生物处理的预处理或后处理,用于提高生物处理的效能和改善生物处理的出水。焦化废水的生物处理,最常用的是活性污泥法,包括一段曝气、二段曝气、吸附再生;生物-铁法,粉末活性炭-活性污泥法等不同的工艺流程^[2,3]。但由于焦化废水中含有一定浓度的难生物降解有机物,经上述流程处理后,虽然出水的酚、氨、BOD₅基本能达到排放标准,但 COD 一般在 350—700mg/l,远高于排放标准。

过去,普遍认为厌氧生物处理仅适用于

城市污水厂污泥处理及食品工业废水的处理。但近年来许多研究人员对焦化废水的厌氧生物处理进行了试验研究,并得到了肯定的结果^[4~8]。焦化废水中甲酚(邻、间、对甲酚)及二甲酚等对厌氧微生物有抑制作用,因此,厌氧处理一般采用颗粒活性炭(GAC)滤床或流化床、GAC 膨胀床。废水中大部分抑制性有机物首先被吸附在 GAC 上,从而降低了对厌氧微生物的抑制作用。厌氧处理焦化废水存在的主要问题包括:(1) COD、TOC 的去除率不高,一般在 70% 左右,单独用厌氧处理,出水达不到排放标准;(2) GAC 的饱和比较快,使用周期短,再生也有一定的困难;(3)处理的时间比较长。

本文将厌氧生物处理作为好氧生物处理的预处理,把厌氧控制在酸化阶段,目的是利用厌氧菌使大部分难以在好氧条件下降解的有机物酸化,从而提高焦化废水的可生物处理性能,以提高好氧生物处理的效率,取得了良好的结果。

一、试验方法与仪器设备

(一) 试验方法

1. 焦化废水有机物组分分析

样品处理:在本试验中,焦化废水采用北京焦化厂生物处理曝气池的进水,废水

COD 1500--2000mg/l, TOC 500--700mg/l, pH7.0—9.0。取 400ml 废水于 500ml 分液漏斗中,加 30ml CH_2Cl_2 溶剂振荡、静置分层,将有机相转入 150ml 圆底磨口烧瓶内。按同样步骤,重复萃取三次,有机相转入同一烧瓶内,用旋转蒸发器蒸至 1—2ml,转入 10ml 磨口具塞离心管内,再用 40℃ 温水,将其蒸至 0.5ml,作为色谱-质谱 (GC/MS) 分析的进样。

GC/MS 分析:取上述处理后试样 0.2 μl ,直接注射分析。色谱柱为内径 0.25mm 的石英毛细管柱,长 50m,填料为 OV-101。气化室温度为 250℃。柱温控制:起始温度 70℃ 保持 3min,再以 3℃/min 的速率升温至 280℃ 结束。质谱仪离子源温度 200℃,电子能 70eV。

2. 焦化废水可生物处理性能测定

用瓦氏呼吸仪测定焦化废水的累积耗氧量,以判断废水的可生物处理性。测定中所用活性污泥取自北京焦化厂曝气池回流污泥。使用前空曝 24h,以除去有机物,使污泥处于内源呼吸状态,再用蒸馏水洗涤 2—3 次,离心,然后用 pH7 的磷酸盐缓冲溶液配成 MLSS 为 15g/l 的悬浊液备用,置于 4℃ 冰箱内保存。试验时,向反应瓶内加入 2ml 基质和 1ml 污泥,中央小杯内加入 0.2ml 10% KOH 溶液,并放入折叠滤纸以吸收反应过程中所生成的 CO_2 气体。水浴恒温 25℃,振荡,每隔一定时间记录测压管中的液面高度变化,计算出累积耗氧量。

3. 厌氧微生物驯化

厌氧污泥种取自清华大学环境工程系啤酒废水厌氧处理试验的厌氧颗粒污泥,取 400ml 置于 1000ml 锥形瓶内,先用人工配制的营养液 500ml 培养 3d,再用营养液和焦化废水的混合液培养驯化(每 24h 更换一次营养液)。锥形瓶加塞置于恒温振荡器内,温度控制在 35℃。营养液配制:1000ml 蒸馏水加葡萄糖 2g,氯化铵 50mg,磷酸二氢钠

20mg,营养液的 COD 在 1800—2000mg/l,接近焦化废水的 COD 值。

驯化过程:厌氧污泥经营养液培养 3d 后,用营养液和焦化废水混合液培养驯化,驯化时间与混合液配比示于表 1 中。驯化至第 11d 后,连续用 500ml 焦化废水稳定 7d,驯化结束,厌氧污泥备用。

表 1 颗粒厌氧污泥驯化与混合液配比

驯化时间	营养液 (ml)*	焦化废水 (ml)**
第 1 天	450	50
第 2 天	400	100
第 3 天	350	150
第 4 天	300	200
第 5 天	250	250
第 6 天	200	300
第 7 天	150	350
第 8 天	100	400
第 9 天	50	450
第 10 天	0	500

* COD 1800—2000mg/l

** COD 1780 mg/l

4. 厌氧酸化预处理试验

厌氧酸化预处理试验采用间歇式,在 1000ml 锥形瓶内进行。每次取焦化废水 500ml,锥形瓶加塞置于恒温振荡器内,厌氧污泥浓度控制在 12g/l 左右,温度 35℃。处理一定时间后,取出锥形瓶,静置 30min,测定上层澄清液的 COD、TOC 及累积耗氧曲线。

5. 好氧生物处理试验

好氧生物处理试验采用间歇式,在 500ml 锥形瓶内进行。每次取废水 400ml 及 MLSS 为 15g/l 的浓污泥(取自北京焦化厂曝气池回流污泥)100ml,使锥形瓶内污泥浓度维持在 3g/l 左右,以压缩空气曝气。一定时间后,停止曝气,测定污泥浓度,澄清 30min,测定 30min 沉降比及上清液的 COD 和 TOC 值。

(二) 仪器设备

HP 5985 B 型色谱-质谱分析仪,美国

惠普公司生产。

SKW-3 微量呼吸检压仪, 上海科技大学生产。

TOC-10B 总有机碳测定仪, 日本岛津公司生产。

XZ804 旋转蒸发器, 北京玻璃仪器厂生产。

SHZ-82 型水浴恒温振荡器, 江苏省太仓医疗器械厂生产。

二、试验结果与讨论

(一) 焦化废水有机物成分分析

处理后水样经色谱-质谱仪分析, 得到北京焦化厂进入曝气池的废水中有机物成分及各成分所占有机碳含量, 如表 2 所示。

表 2 焦化废水有机物成分及有机碳含量*

有机物成分	含量(%)	有机碳量 (mg/l)
苯酚	41.0	241
甲酚	19.0	112
二甲酚	13.0	76
萘	8.5	50
喹啉、异喹啉	4.3	25
甲苯	3.0	18
二甲苯	2.0	12
吡啶	2.0	12
苯	1.8	11
甲萘	0.8	5
二甲萘	0.8	5
甲基喹啉	0.6	4
二苯呋喃	0.6	4
二联苯	0.5	3
蒽	0.4	2
萘、菲	0.2	1
其它	1.5	9
合计	100	590

* 试验用废水 COD 1890mg/l, TOC 590mg/l, pH8.0.

由于色谱-质谱分析主要功能在物质的定性。本试验工作的定量按如下方法求得: 测定废水的总有机碳量(由 TOC 分析仪测定), 再根据 GC/MS 测出的各有机物成分的相对百分比, 求出各有机物成分所占的有

机碳量。

分析结果说明, 北京焦化厂废水中主要的有机污染物为苯酚、甲酚、二甲酚及萘, 约占废水总有机碳含量的 82%。

(二) 厌氧酸化预处理对焦化废水生物可处理性的影响

焦化废水经过不同时间的厌氧酸化预处理后, 取样并用瓦呼仪测定好氧条件下的累积耗氧量, 结果如图 2 所示。试验用焦化废水 COD1780 mg/l, TOC 570mg/l, pH 8.0.

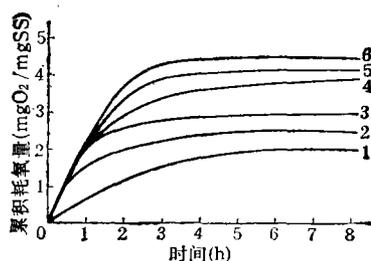


图 2 厌氧酸化预处理对焦化废水生物可处理性的影响

1. 内源呼吸线; 2. 未经厌氧酸化的焦化废水; 3. 2h 厌氧酸化后的焦化废水; 4. 4.6h 厌氧酸化后的焦化废水; 5. 12h 厌氧酸化后的焦化废水; 6. 24h 厌氧酸化后的焦化废水。

图 2 的结果说明, 焦化废水经过厌氧酸化预处理后, 其可生物处理性明显提高。而且, 随厌氧酸化时间增加, 废水的可生物处理性也增加。

(三) 焦化废水厌氧酸化预处理-好氧生物处理

为了了解厌氧酸化对焦化废水中有机物的初步分解作用, 试验了不同厌氧酸化时间下焦化废水 COD、TOC 的变化情况, 结果如表 3。

由表 3 可知, 焦化废水经 2h 和 6h 厌氧酸化后, COD 值比原废水分别升高了 30 和 110mg/l, 但 TOC 值基本没有变化。结合图 2 的结果, 说明厌氧酸化过程虽然没有去除废水中的有机物(废水的 TOC 基本不变), 但使一些分子量较大、较复杂的难降解

表 3 不同厌氧酸化时间下焦化废水 COD、TOC 的变化

时间 (h)	0	2	6	12	24
COD(mg/l)	1780	1810	1890	1640	1410
TOC(mg/l)	570	575	570	530	455
COD/TOC	3.12	3.15	3.32	3.09	3.10

有机物在结构上发生了变化,产生了一些分子量较小,易生物降解的有机物(结果使 COD 升高)。废水经 12h 和 24h 厌氧处理后, COD、TOC 值显著降低,说明产甲烷菌开始生长,已有一部分有机物得到较彻底的转化。

对焦化废水进行了厌氧酸化预处理后,再进行好氧生物处理的试验, COD 的去除率如图 3 所示。

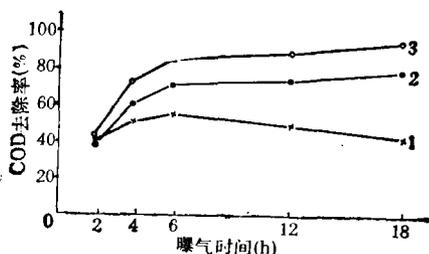


图 3 焦化废水经厌氧酸化预处理前、后好氧生物处理的 COD 去除率

1. 未经厌氧酸化预处理的焦化废水; 2. 2h 厌氧酸化预处理的焦化废水; 3. 6h 厌氧酸化预处理的焦化废水。

图 3 结果表明: (1) 焦化废水经厌氧酸化处理后,再进行好氧生物处理, COD 去除率明显上升。好氧生物处理的 COD 去除率随厌氧酸化时间及曝气时间的增加而增加。(2) 焦化废水经厌氧酸化 6h 后,好氧曝气 6h, COD 去除率可达 85%,好氧曝气 12h, COD 去除率可达 91%,与原废水直接好氧处理相比较,其 COD 去除率分别增加近 25% 和 40%。焦化废水进水 COD 1780 mg/l,经 6h 厌氧酸化和 12h 好氧曝气后, COD 可降至 158mg/l。由此说明,厌氧酸化是降解焦化废水中有机物的有效预处理方法。

表 4 为焦化废水经厌氧酸化处理后,好氧曝气 12h 的好氧污泥特性。表 4 的结果说明:焦化废水经厌氧酸化处理后,好氧活性污泥的沉降性能有了明显的改善。由图 3 可见,原焦化废水进行好氧生物处理时,曝气时间过长, COD 去除率反而降低。但经厌氧酸化预处理后,好氧生物处理的 COD 去除率随曝气时间的增加而升高,其主要原因可能就在于后者好氧污泥沉降性能的改善。

表 4 焦化废水厌氧酸化前、后好氧处理的好氧污泥特性*

废水种类	项目	污泥浓度 (g/l)	30min 沉降比 (%)	污泥指数 (l/g)
	原焦化废水		2.88	19
经厌氧酸化 2h 废水		2.90	14	48.3
经厌氧酸化 6h 废水		3.12	11	35.3

* 好氧曝气 12h

三、结 论

1. 北京焦化厂废水中主要有机污染物为苯酚、甲酚、二甲酚及萘,约占废水总有机碳含量的 82%。
2. 焦化废水经厌氧酸化预处理后,能显著提高其好氧可生物处理性,使好氧处理的 COD 去除率提高。焦化废水经 6h 厌氧酸化,12h 好氧曝气, COD 去除率可达 91%,比未经厌氧酸化预处理的 COD 去除率提高近 40%。焦化废水进水 COD 1780mg/l,出水可降至 158mg/l。
3. 厌氧酸化作为焦化废水好氧生物处理的预处理,可改善好氧活性污泥的沉降性能。

参 考 文 献

- [1] 张芳西等, 含酚废水的处理与利用, 22 页—58 页, 化学工业出版社, 北京, 1983 年。
 [2] Granzarczyk, J. J., *Water Research*, 13(2), 337 (1979).
 [3] Chao, Y. M., Proceedings of the 40th Industrial Wastewater Conference, pp. 341, Purdue University, 1985.

- [4] Fox, P. et al., *Journal WPCF*, 60(1), 86 (1988).
 [5] Diane, J. W. B. et al., *Journal WPCF*, 58(2), 122 (1988).
 [6] Suidan, M. T. et al., *Wat. Sci. Tech.*, 19(1), 229 (1987).
 [7] Suidan, M. T. et al., *Biotechnol. and Bioeng.*, 25 (8), 1581 (1983).
 [8] Khan, K. A. et al., *Journal WPCF*, 53(10), 1519 (1981).

(收稿日期: 1989 年 12 月 6 日)

PACS 絮凝剂的制备及其性能研究

高宝玉 何晓镇 王春省 王淑仁

(山东大学环境科学中心)

摘要 以 $Al(OH)_3$, HCl , H_2SO_4 和 Na_2CO_3 为原料制备含 SO_4^{2-} 的聚合氯化铝(简称 PACS), 试验了它的性能及影响因素。结果表明: SO_4^{2-} 含量、碱化度和 pH 影响 PACS 的絮凝效果, 当 Al^{3+}/SO_4^{2-} (摩尔比) = 15—17 时絮凝效果最佳。实验还表明 PACS 较 PAC 的絮凝效果要好。

聚合氯化铝(简称 PAC)自六十年代在日本问世以来, 发展迅速, 成为国际上公认的一种优良净水剂。它具有净水性能好, 用量少, 效率高, 絮体沉降快, 适用范围广等优点。为了进一步提高 PAC 的净水性能, 改进产品质量, 我们以文献[1]中提出: 含有 SO_4^{2-} 配位基的聚合氯化铝(通常以 PACS 表示), 其稳定性和絮凝效果均优于 PAC 为依据, 开展了 PAC 的改性研制并进行影响絮凝效果因素的研究。此外, 还试验了用它处理油田及印染废水的效果。

一、实验步骤

1. 主要试剂和仪器

(1) 主要试剂 $Al(OH)_3$, HCl , H_2SO_4 , Na_2CO_3 均为 A.R 纯。

(2) 主要仪器 DBJ-621 定时变速搅拌机, WGZ-II 型光电浊度仪; PHS-2 型酸度计, DXD-I 型微电泳仪, 721 型分光光度计。

2. PACS 制备方法

于带有搅拌器, 温度计, 回流冷凝器的三口瓶中放入一定量的氢氧化铝, 盐酸及硫酸。在 $110^\circ C$ 左右反应 5—7h。待反应完全后冷却反应液, 然后在搅拌下向反应液中加入一定量的碳酸氢钠溶液, 适当搅拌, 直至反应完全即得产品。

此法合成的 PACS 含 Al_2O_3 7—9%, pH 为 3.0—3.5, 碱化度 60—75%, 比重在 1.10 以上, 含硫酸根适量。

3. 絮凝实验方法

实验是在人工配制的模拟水样中加入一定量的絮凝剂而进行的, 具体方法如下:

硅藻土预先在 $105^\circ C$ 下干燥 1h, 放置在干燥器内备用。准确称取 1.00g 硅藻土置于 1L 烧杯中, 加分散介质(水)到 1000ml, 用搅拌机搅拌均匀(此水样的浊度为 221 度), 然后加入一定量的絮凝剂, 在速度为 120r/min 下搅拌 1min, 在 60r/min 下搅拌 7min, 然后静止沉降 10min, 取上清液用浊度计测浊度。

4. 电动电位(ζ)的测定方法

Shanghai): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(3), 1990, pp. 24-27

It has been proved that there is a root microecosystem in the process of dyeing wastewater treatment by the hyacinth. With four days' retention, the percentage of COD removal in the oxidation tank, where the hyacinth was planted and its root sterilized with chloride, was 13%. However the percentage of COD removal in ordinary biological oxidation pond without the hyacinth was 15%. In comparison with this, a water hyacinth oxidation tank without sterilization showed higher COD removal percentage of 35% due to existence of a root microecosystem. Similar results were obtained when wastewater containing PVC, detergent and some dyes were treated with the three methods mentioned above. Some organic compounds that could scarcely be absorbed by the hyacinth, for example, those easy to be coagulated or flocules, could be stucked and fixed on the root surface, and then degraded by the root microecosystem.

The Toxicological Effect of Cr (VI) on Chlorophyll and Iron Contents and Activities of Some Enzymes in the Leaves of Pepper (*Capsicum annuum*). Zhou Yiyong, Liu Tongchou, Deng Boer (Dept. of Soil and Agrochemistry, Huazhong Agricultural University, Wuhan): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(3), 1990, pp.28-29

The toxicological effect of Cr(VI) on some biochemical parameters in pepper were studied both in soil culture and in nutrient cultural experiments. The treatments of the heavy metals decreased fresh weight and promoted senescence of the pepper plant by decreasing chlorophyll and activities of superoxide dismutase and catalase as well as increasing iron content and peroxidase activity over control values.

Study on the Pretreatment of Coke-Plant Wastewater by Anaerobic Acidification. Zhao Jianfu, Qian yi, Gu Xiasheng(Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(3), 1990, pp.30-34

According to analysis of the constituents and concentrations of organic pollutants in wastewater at Beijing Coke Plant using combined gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS), the effect of anaerobic acidification on the bio-treatability of coke-plant wastewater has been studied and the possibility of using anaerobic acidification as pretreatment of aerobic treatment has also been explored. The results described that aerobic biotreatability of coke-plant effluent could obviously increase through 2-6 hours' anaerobic acidification. After 6 hours and 12 hours, anaerobic acidification, COD in the effluent could be removed by 91%, i.e. removal rate increased about

40% more than that without applying anaerobic acidification. As the influent COD of the wastewater was 1780 mg/L, the effluent COD removed to 158 mg/L.

Preparation of Polyaluminum Chloride with Sulfate Ion and Study on Its Properties.

Gao Baoyu et al. (Environmental Science Center, Shandong University, Jinan): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(3), 1990, pp. 34-37

Poyaluminum chloride with sulfate ion (PACS) has been prepared by using aluminum hydroxide, hydrochloric acid, sulfuric acid and sodium carbonate as raw materials, and the properties of PACS have also been studied. The factors affecting the flocculating effect of PACS have been investigated. The experimental results show that the flocculating effect of PACS is influenced by the amount of sulfate ion in PACS, basicity of PACS and pH of water solution. When the molar ratio of Al^{3+} to SO_4^{2-} is in the range of 15 to 17, the flocculating effect of PACS is best.

Problems on Yellow-Colouring of the Wastewater Treated with the Coagulant, Ferrous Salt. Guan Xijun, Wang Fei (Dept. of Environmental Engineering, Qingdao Institute of Architectural Engineering): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(3), 1990, pp.38-40

When ferrous salt is used as a coagulant to treat wastewater, if there exists superfluity in the process of coagulation to sedimentation, purged water will be clear. However, When the purged water is laid aside, it becomes turbid and turns to yellow-colouring. The reason is that oxygen in the air has dissolved in it as time goes on. The authors have proposed a measure to control the phenomenon that a higher pH or an optimal quantity of the mixed coagulant paralleled with tests can avoid color changing.

Application of Inductest in Research of Environmental Mutagens. Ruan Cuicai et al. (Guangxi Cancer Institute, Nanning): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(3), 1990, pp.41-43

The possible mutagenic activity of 35 different chemicals has been tested with inductest, in which S_9 mixture was used as a metabolizing system. The results showed that 13(37%) chemicals had mutagenic activity, 10 of these chemicals gave positive reaction in inductest in the presence of S_9 mixture, three chemicals gave positive reaction in inductest in the presence of S_9 mixture or without it. Some of the chemicals are known as potent mutagens and carcinogens (aflatoxin B_1) or anticancer drugs (mitomycin C). It is considered that inductest is an effective method in research of environmental mutagens.

A Study on Determination of Formic and Acetic Acids in the Atmosphere. Yu Shaocai,