

无排泥条件下的膜-生物反应器系统处理焦化废水可行性研究

赵文涛¹, 黄霞^{1*}, 李笃中², 何苗¹, 袁媛¹

(1. 清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084; 2. 台湾大学化学工程系, 台北 106)

摘要: 小试规模浸没式厌氧/缺氧/好氧-膜-生物反应器($A_1/A_2/O$ -MBR)系统用于处理实际焦化废水, 在无排泥条件下连续运行160 d. 考察了长期运行条件下系统对不同污染物的去除性能, 并通过亲疏水组分分离和三维荧光光谱法, 对进出水焦化废水中溶解性有机物(DOMs)特征进行分析. 结果表明, $A_1/A_2/O$ -MBR系统能稳定去除 $88.0\% \pm 1.6\%$ 的 COD, $> 99.9\%$ 的挥发酚, $99.4\% \pm 0.2\%$ 的浊度和 $98.3\% \pm 1.9\%$ 的 NH_4^+-N , 相应的平均出水浓度分别为 $249 \text{ mg/L} \pm 44 \text{ mg/L}$, $0.18 \text{ mg/L} \pm 0.05 \text{ mg/L}$, $1.0 \text{ NTU} \pm 0.2 \text{ NTU}$ 和 $4.1 \text{ mg/L} \pm 4.3 \text{ mg/L}$; 最大 TN 去除率可达到 74.9% . 在系统160 d运行过程中, MLVSS/MLSS 维持在 $90.2\% \pm 1.0\%$, 没有出现无机物的积累; 污泥的表现产率(MLVSS/COD)逐渐降低并最终稳定在 0.035 kg/kg . 在焦化废水 DOMs 的疏水酸性、疏水中性、疏水碱性和亲水物4种组分中, 疏水酸性物是进出水中最主要的溶解性有机碳(DOC)和色度组分, 分别占进出水总 DOC 的70%和67%, 总色度的75%和76%. 三维荧光光谱分析表明腐殖质类物质是系统出水中残留的主要难降解有机物和致色物质.

关键词: 焦化废水; 膜-生物反应器; 无污泥排放; 疏水酸性组分; 三维荧光光谱; 腐殖质类物质

中图分类号: X784 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3316-08

Feasibility Study on Coke Wastewater Treatment Using Membrane Bioreactor (MBR) System with Complete Sludge Retention

ZHAO Wen-tao¹, HUANG Xia¹, LEE Duu-jong², HE Miao¹, YUAN Yuan¹

(1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Chemical Engineering Department, Taiwan University, Taipei 106, China)

Abstract: A laboratory-scale submerged anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor ($A_1/A_2/O$ -MBR) system was used to treat real coke wastewater and operated continuously for 160 d with complete sludge retention. Pollutants removal performance of the system was investigated through long-term operation. The characteristics of dissolved organic matters (DOMs) in influent and effluent coke wastewater were analyzed using hydrophilic/hydrophobic fractionation, and further discussed based on fluorescence excitation-emission-matrix (EEM). The results showed that $A_1/A_2/O$ -MBR system could stably remove $88.0\% \pm 1.6\%$ of COD, $> 99.9\%$ of volatile phenol, $99.4\% \pm 0.2\%$ of turbidity, and $98.3\% \pm 1.9\%$ of NH_4^+-N , with individual average effluent concentrations of $249 \text{ mg/L} \pm 44 \text{ mg/L}$, $0.18 \text{ mg/L} \pm 0.05 \text{ mg/L}$, $1.0 \text{ NTU} \pm 0.2 \text{ NTU}$ and $4.1 \text{ mg/L} \pm 4.3 \text{ mg/L}$, respectively; moreover, the maximum TN removal rate also reached 74.9% . During the whole operation period, the MLVSS/MLSS appeared to be constant as $90.2\% \pm 1.0\%$ and no inorganic matters accumulation occurred. The observed sludge production (MLVSS/COD) decreased with time and stabilized at 0.035 kg/kg . DOMs in coke wastewater were fractionated as hydrophobic acids (HOA), hydrophobic neutrals (HON), hydrophobic bases (HOB) and hydrophilic substances (HIS); HOA was found to be the most abundant constituent in terms of DOC and color intensity both in influent and effluent, which accounted for 70% and 67% of total DOC, and 75% and 76% of total color intensity, respectively. Humic-like substances were suggested to be the major refractory organic and color-causing compounds coke wastewater effluent according to EEM analysis.

Key words: coke wastewater; membrane bioreactor; complete sludge retention; hydrophobic acids; fluorescence excitation-emission matrix; humic substances-like matters

焦化废水是煤干馏和煤化工产品分离回收过程中产生的一种高毒工业废水^[1~4], 其水质组成十分复杂^[5]. 典型焦化废水含有高浓度的 NH_4^+-N 、氰化物、硫氰酸盐、挥发酚以及一定量的多环芳烃(PAHs)和含氮、氧或硫的杂环化合物^[6~8]. 这些污染物如果不经有效处理会对环境和生态安全造成严重危害^[9,10]. 在常规的焦化废水活性污泥生物处理工

艺中, 厌氧/缺氧/好氧($A_1/A_2/O$)和缺氧/好氧(A_2/O)系统能够通过厌氧酸化和缺氧反硝化作用更好地去

收稿日期: 2008-12-10; 修订日期: 2009-01-07

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(50725827)

作者简介: 赵文涛(1979~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为焦化废水处理和膜-生物反应器, E-mail: zwt02@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xhuang@tsinghua.edu.cn

除多环和杂环难降解有机化合物,降低废水毒性,减少对活性污泥系统的抑制^[11~16]。然而, $A_1/A_2/O$ 和 A_2/O 工艺的稳定性易于受到进水负荷波动的影响^[17];同时其排放的剩余污泥含有高浓度的多环芳烃(PAHs)^[18],增加了污泥处置的难度和成本。

膜-生物反应器(membrane bioreactor, MBR)作为一种新型高效的废水处理技术已广泛应用于生活污水和工业废水处理^[19,20]。通过微滤或超滤膜组件高效的固液分离作用,MBR 能进行污泥的完全截留,实现在长污泥停留时间(SRT)甚至无排泥条件下的运行^[21,22]。在无排泥运行条件下,MBR 维持在非常低的 F/M 比例,能完全去除易生物降解的有机污染物,同时减少污泥产率^[23]。此外,世代周期较长的硝化细菌能在系统中建立足够量的种群,有利于保持长期稳定的硝化效果^[24]。目前关于无排泥条件下 MBR 的研究主要集中于合成污水和生活污水处理^[21~24],关于实际高毒工业废水中应用的报道相对较少。

鉴于无排泥条件下的 MBR 对高浓度、高毒性焦化废水的处理具有潜在的应用前景,因此本研究搭建小试规模 $A_1/A_2/O$ -MBR 系统,考察其在无排泥条件下长期运行处理焦化废水的可行性,并通过亲疏水组分的分离和三维荧光光谱法(EEM)对焦化废水中的溶解性有机物(DOMs)的组分特征进行解析。

1 材料与方法

1.1 试验装置

本研究采用的小试规模 $A_1/A_2/O$ -MBR 系统(如图 1 所示)由 3 个单元反应器组成,分别为厌氧反应器(A_1 , 11.5 L, 填充 95% 的软性填料)、缺氧反应器(A_2 , 12.0 L, 完全混合)和好氧反应器(O , 27 L, 完全混合)。聚乙烯中空纤维膜组件(Mitsubishi Rayon, 日本)浸没放置为好氧单元中,膜孔径 $0.4 \mu\text{m}$,面积为 0.2 m^2 。膜出水采用恒通量间歇抽吸运行模式,抽/停时间比为 8 min/2 min。曝气穿孔管放置在膜组件下方,曝气强度为 $2 \text{ m}^3/\text{h}$,通过曝气在膜表面形成气液上升流,以减少污泥在膜表面的沉积,并维持溶解氧(DO)浓度 $> 3 \text{ mg/L}$ 。好氧反应器到缺氧反应器的混合液回流比为 300% 进水流量,缺氧反应器 $\text{DO} < 0.5 \text{ mg/L}$ 。碳酸钠溶液用于补偿好氧硝化引起的碱度消耗,通过 pH 自动控制和碱液投加系统(LMI MILTON ROY, 美国)控制好氧单元 pH 值在 7.0 ~ 7.2。厌氧、缺氧和好氧反应器温度通过恒温控制器

控制在 $30 \sim 35^\circ\text{C}$,该温度接近于实际焦化废水处理厂生物处理构筑物的温度条件。

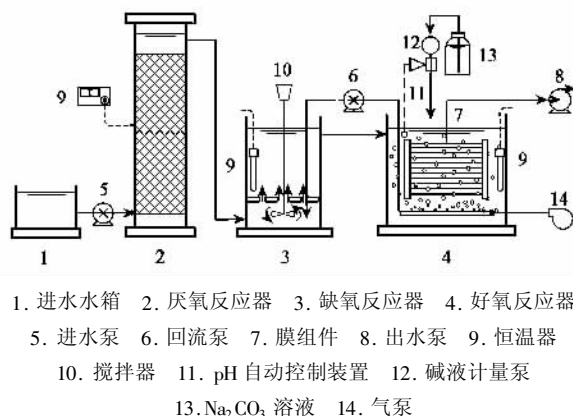


图 1 厌氧/缺氧/好氧-膜生物反应器系统装置示意

Fig. 1 Diagram of anaerobic/ anoxic/ oxic-membrane bioreactor system

1.2 操作条件

试验用焦化废水取自北京首钢焦化厂,在 4°C 条件下存放待用不超过 2 周。该废水在焦化厂已经过蒸氨、隔油、除氟预处理以降低 NH_4^+-N 、油和氟离子浓度。实验室使用前用磷酸调节废水 pH 到中性范围,并作为补充微生物生长所需磷源。

厌氧反应器接种污泥取自实验室小试厌氧处理焦化废水的序批式反应器(SBR),接种浓度为 15.0 g/L 。厌氧反应器在水力停留时间(HRT)8.5 h 条件下运行 2 个月后,出水导入缺氧/好氧反应器中。缺氧/好氧反应器采用直接启动方式,接种首钢焦化厂实际规模缺氧/好氧生物处理工艺中回流污泥 5.8 g/L 。最后,将膜组件放入 $A_1/A_2/O$ 系统中,连续运行 160 d。厌氧反应器 HRT 最初设定为 8.5 h,运行 90 d 后降低到 4.3 h。160 d 运行中,缺氧和好氧反应器的 HRT 分别为 8.9 h 和 20.0 h,膜通量为 $6.75 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,出水流量为 1.35 L/h 。膜组件根据需要进行离位的物理清洗(自来水冲洗膜组件)和化学清洗(0.05% NaClO 溶液浸泡膜组件 24 h)以恢复膜通量。除取样和膜清洗中少量污泥损失外, $A_1/A_2/O$ -MBR 系统在 160d 的运行中没有进行任何污泥排放。

1.3 溶解性有机物亲疏水组分分离

样品中溶解性有机物(DOMs)采用大孔树脂柱层析(Supelite™ DAX-8, 40-60 目填充柱),分离成为疏水酸性物(HOA)、疏水中性物(HON)、疏水碱性物(HOB)和亲水物(HIS)4 种组分,具体分离方法参见文献[25]。分离流程如图 2 所示,简要描述如下:首先将一定体积的经玻璃纤维滤纸过滤(Whatman GF/F, 英国)的水样通过 XAD-8 树脂柱吸附,收集流出

液;用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液反洗树脂柱得到疏水碱性物组分;将第一步中 XAD-8 树脂柱的流出液用浓 HCl 溶液调至 pH 值为 2,再次用树脂柱吸附,流出液为亲水物组分;用 0.1 mol/L NaOH 溶液反冲洗树脂柱得到疏水酸性物组分;最后,用甲醇索氏提取得到疏水中性物组分.分离后得到的各 DOMs 组分 pH 调至 7.0,并用高纯水定容到原进样体积,用于后续水质指标分析.

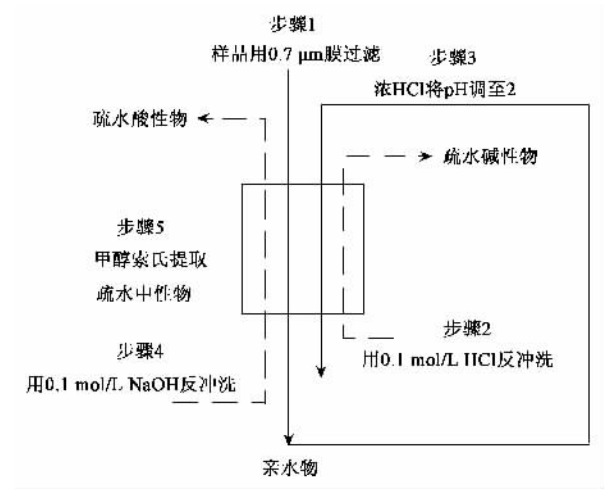


图 2 溶解性有机物组分分离流程示意

Fig.2 Scheme of the fractionation procedure of dissolved organic matter

1.4 水质分析方法

BOD₅、COD、挥发酚、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、TN、混合液悬浮固体浓度 (MLSS) 和混合液挥发性悬浮固体浓度 (MLVSS) 测定方法采用国家标准方法^[26]. 其中挥

发酚测定采用蒸馏预处理^[26]. 浊度、DO、pH 和 TOC 分别采用数字浊度仪 (Orbeco-Hellige 965-10, 美国)、溶解氧仪 (Thermo Orion 850, 美国)、pH 仪 (Thermo Orion 868, 美国) 和总有机碳分析仪 (SHIMADZU TOC-5000A, 日本) 测定. 色度值测定采用铂钴比色法^[25]. 色调和主波长确定采用分光光度法 (SHIMADZU UV mini 1240, 日本), 其中三激励值计算用 30 个透光率坐标值^[26].

三维荧光光谱 (EEM) 采用荧光分光光度仪 (HITACHI F-2500, 日本) 测定, 激发和发射狭缝宽度为 5 nm, 扫描速度为 1 500 nm/min. 为了获得三维荧光光谱, 激发波长 E_x 为 220 ~ 400 nm, 步长 5 nm; 发射波长 E_m 为 240 ~ 600 nm, 步长为 1 nm. 测定时进水样品及组分稀释 1 000 倍, 膜出水样品及其组分稀释 100 倍. 为了定位荧光峰位置, 测定了苯酚和腐殖酸 (上海恒信, 中国) 2 种模型物质的三维荧光光谱. 所有样品及模型物质测定时 pH 值为 7.0, 离子强度为 0.01 mol/L KCl. 三维荧光等高线图采用 OriginPro 7.5 软件绘制.

2 结果与讨论

2.1 污染物去除性能

A₁/A₂/O-MBR 系统在无排泥条件下连续运行 160 d, 进出水 COD、挥发酚、浊度、NH₄⁺-N、TN 和 NO₂⁻-N 浓度及相应的去除效率如表 1 所示, 各单元反应器对污染物的去除贡献率如表 2 所示.

表 1 A₁/A₂/O-MBR 系统进出水污染物浓度及去除率

Table 1 Influent, effluent concentrations and removal efficiencies of pollutants in the A ₁ /A ₂ /O-MBR system							
水质指标单位	测定次数	进水		出水		去除率/%	
		平均值 ± 标准偏差	范围	平均值 ± 标准偏差	范围	平均值 ± 标准偏差	范围
COD/mg·L ⁻¹	78	2 107 ± 375	1 396 ~ 3 116	249 ± 44	158 ~ 349	88.0 ± 1.6	76.9 ~ 89.2
挥发酚/mg·L ⁻¹	11	405 ± 109	311 ~ 716	0.18 ± 0.05	0.11 ~ 0.26	100.0 ± 0.0	99.9 ~ 100.0
浊度/NTU	37	178 ± 60	84 ~ 330	1.0 ± 0.2	0.4 ~ 1.8	99.4 ± 0.2	98.7 ~ 99.7
NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	78	282 ± 51	162 ~ 401	4.1 ± 4.3	0.1 ~ 16.9	98.3 ± 1.9	89.6 ~ 100.0
TN/mg·L ⁻¹	78	348 ± 61	210 ~ 518	164 ± 40	73 ~ 250	51.9 ± 11.7	38.3 ~ 74.9
NO ₂ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	78	—	—	5.6 ± 5.7	0.4 ~ 93.7	—	—

表 2 各单元反应器对污染物的去除贡献率/%

Table 2 Contribution of each units to pollutant removal/%					
水质指标	测定次数	平均值 ± 标准偏差			
		厌氧单元	缺氧单元	好氧单元	膜组件
COD	35	2.6 ± 6.6	57.7 ± 12.3	32.3 ± 11.7	7.3 ± 2.2
挥发酚	3	8.7 ± 2.8	48.6 ± 4.4	42.7 ± 5.9	0.0 ± 0.0
NH ₄ ⁺ -N	34	-2.6 ± 6.0	-6.9 ± 11.3	109.3 ± 10.9	0.2 ± 0.3
TN	33	-6.3 ± 11.8	116.4 ± 27.6	-16.7 ± 26.1	6.6 ± 4.0

在 160 d 的运行中,尽管进水 COD 浓度的波动范围较大(1396 ~ 3116 mg/L), $A_1/A_2/O$ -MBR 系统始终保持了稳定高效的 COD 去除效果,平均去除率为 $88.0\% \pm 1.6\%$,相应平均出水浓度为 $249 \text{ mg/L} \pm 44 \text{ mg/L}$.经过系统处理的出水 $BOD_5/COD < 0.06$,表明 $A_1/A_2/O$ -MBR 系统能高效去除焦化废水中绝大部分可生物降解的有机污染物.其中,对焦化废水中典型的高浓度、易生物降解的挥发酚类有机污染物的测定结果表明,进水中挥发酚浓度在整个运行过程中的变化范围为 311 ~ 716 mg/L,系统对其去除率始终 $> 99.9\%$,出水平均浓度稳定在 $0.18 \text{ mg/L} \pm 0.05 \text{ mg/L}$, $< 0.5 \text{ mg/L}$,满足国家一级排放标准(GB 8978-1996).与常规活性污泥系统相比^[3],本研究中的 $A_1/A_2/O$ -MBR 系统能更有效地降低出水中挥发酚的残余浓度,这一效果可能归功于 MBR 系统中的低 F/M 比例.

从各单元的去除贡献率来看,厌氧反应器对 COD 和挥发酚的直接去除贡献率分别为 2.6% 和 8.7%,其作用是提高难降解有机污染物在后续缺氧和好氧单元中的生物可降解性^[12].缺氧反应器能够有效去除 57.7% 的 COD 和 48.6% 的挥发酚,降低了后续好氧单元的有机物负荷,减少了好氧单元中异养菌和硝化细菌的竞争,以及高毒性有机物对硝化细菌的抑制,对好氧单元的硝化性能起到了稳定和促进作用^[11].好氧反应器(结合膜组件)对 COD 和挥发酚的去除贡献率分别为 39.6% 和 42.7%;其中膜组件对 COD 去除的贡献率为 7.3%,对 COD 去除起到了强化作用.此外,膜组件的存在可以实现反应器中固液两相的高效分离,因此不仅可以在系统中保持高的活性污泥浓度以降解污染物,还能有效地减少出水中颗粒物浓度,使得平均出水浊度降低到 $1.0 \text{ NTU} \pm 0.2 \text{ NTU}$,相应去除率达到 $99.4\% \pm 0.2\%$.

$A_1/A_2/O$ -MBR 系统对 NH_4^+-N 去除性能表现出快速启动和高效稳定的特点, NH_4^+-N 的平均去除率和出水浓度分别为 $98.3\% \pm 1.9\%$ 和 $(4.1 \pm 4.3) \text{ mg/L}$,好氧单元的硝化过程是 NH_4^+-N 的主要降解环节. NO_2^--N 在系统启动的初始阶段表现出一定的积累,但其浓度在 4 d 内迅速从 93.7 mg/L 降低到 7.6 mg/L,并且在后续长期运行过程中未再出现明显积累现象,这一现象可能由于在无排泥运行条件下,世代周期相对较长的自养硝化细菌能够在 MBR 中建立足够量的种群,有利于 NH_4^+-N 的完全硝化^[22].在

系统 160 d 运行过程中,TN 的去除主要在缺氧反应器中完成,其最大去除率为 74.9%,接近 3 倍回流条件下的理论去除率,平均去除率为 $51.9\% \pm 11.7\%$,较大的波动范围表明 TN 的去除效果受到实际进水水质波动的影响.

2.2 污泥生长和污泥产率

在 $A_1/A_2/O$ -MBR 系统中,污染物的去除主要由缺氧和好氧(结合膜)反应器完成,厌氧反应器主要作为一个预处理单元提高废水的可生化性;其次,完全污泥停留操作只影响缺氧和好氧反应器中悬浮活性污泥的代谢行为,并不涉及厌氧单元的生物膜系统.因此,对污泥生长和污泥产率的研究主要针对于缺氧和好氧反应器.

在无排泥条件下运行的 160 d 中,MLSS、MLVSS/MLSS 和 F/M 随时间变化如图 3 所示.可以看出,缺氧和好氧单元的平均 MLSS 浓度从接种时 5.8 g/L 持续增加,最终稳定在 15.0 g/L 左右.该浓度远高于常规活性污泥法系统中的 4 ~ 6 g/L.在系统运行全过程中,MLVSS/MLSS 比例维持在 $90.2\% \pm 1.0\%$,与 MBR 处理城市污水活性污泥系统 70% ~ 80% 的 MLVSS/MLSS 比例相比^[21,22],本研究中较高的 MLVSS/MLSS 比例可能基于厌氧生物膜系统对无机物的截留能力,使得在系统 160 d 的长期运行过程中也未出现无机物的明显积累.此外,对应于污泥浓度的变化,系统中 F/M 比例 $[\text{COD}/(\text{MLVSS} \cdot t)]$ 逐渐降低并最终接近于 $0.15 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$.

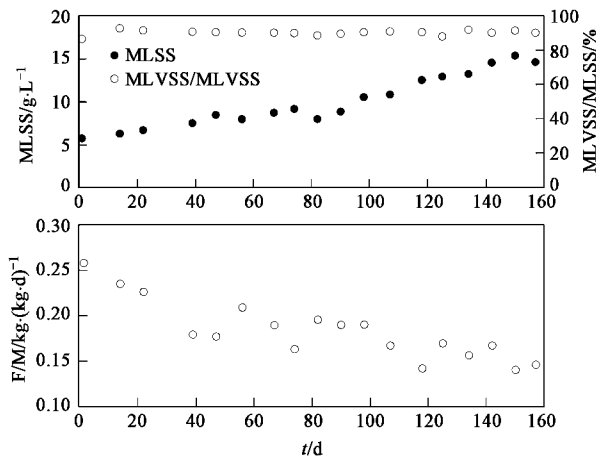


图3 MLSS、MLVSS/MLSS 和 F/M 随时间变化

Fig.3 Variation of MLSS concentration, MLVSS/MLSS ratio and F/M with time

表观污泥产率通过累积的 COD 去除量和 MLVSS 的增长量计算获得,其随时间变化如图 4 所示.可以看出,表观污泥产率(MLVSS/COD)从启动初

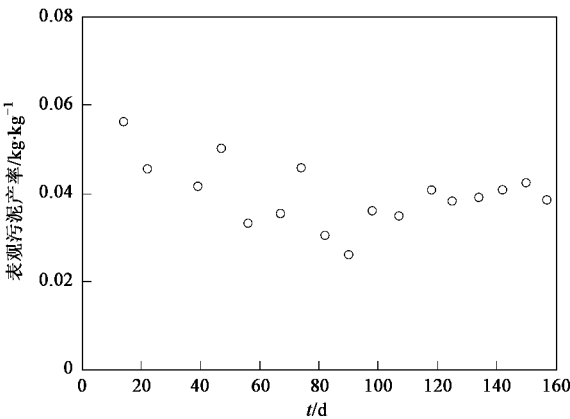


图 4 表观污泥产率随时间变化

Fig.4 Variation of the observed sludge yield with time

期的 0.056 kg/kg 呈递减趋势,在 90 d 后逐渐接近平衡,并最终稳定在 0.035 kg/kg.污泥产率的降低主要归因于高污泥浓度条件下形成的低 F/M 比例.在低 F/M 比例条件下,单位生物量获得的基质量减少,微生物利用基质主要用于维持基本需要而非生物量增长.本研究得到的污泥产率远低于完全污泥停留条

件下 MBR 处理城市污水 (0.12 kg/kg)^[27]、合成污水 (0.11 kg/kg)^[21]和海鲜加工废水(0.09 kg/kg)^[28].这种不同的表观污泥产率可能是由于不同的水质组成、微生物群落和操作条件引起.

2.3 进出水溶解性有机物组分分布特征

为了进一步考察出水中可能残留的难降解有机物和致色物质,本研究采用大孔树脂柱层析方法,对进出水 DOMs 组分进行分离,深入分析了焦化废水中 DOMs 的 DOC 和色度分布特征.

焦化废水进出水 DOMs 的 DOC 分布如图 5 所示,可以看出疏水酸性物是焦化废水进水和系统出水中最主要的 DOC 组分,分别占总 DOC 的 70%和 67%.其它 3 种组分疏水中性物、疏水碱性物和亲水物分别占进水总 DOC 的 5%、15%和 10%,出水总 DOC 的 9%、7%和 17%.经 A₁/A₂/O-MBR 处理后的焦化废水中,疏水酸性组分的 DOC 比例远高于处理后城市污水的结果,如 Imai 等^[29]报道的城市污水处理厂生物处理出水中疏水酸性组分一般不超过 30%.

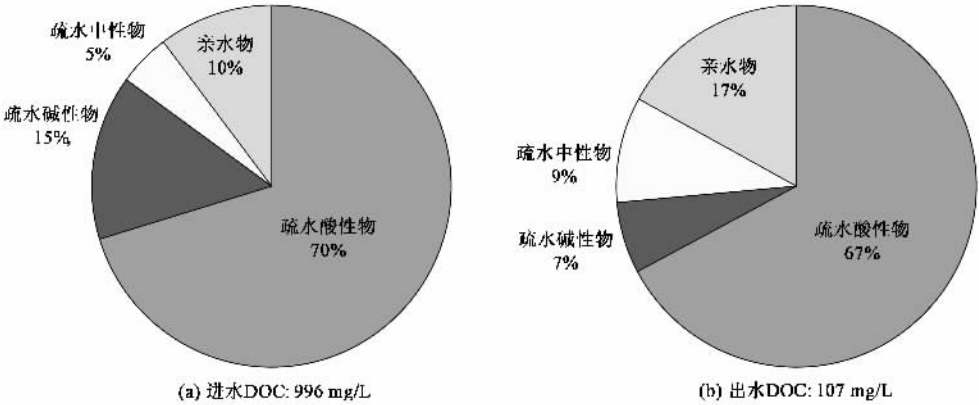


图 5 焦化废水进水和出水中 DOMs 的 DOC 分布

Fig.5 DOC distribution of dissolved organic matters (DOMs) in influent and effluent coke wastewater samples

A₁/A₂/O-MBR 系统对焦化废水色度的去除效果并不显著,去除率低于 30%,膜出水残留色度值超过 1000 Hazen unit.从 DOMs 色度值分布来看(如图 6 所示),进出水中的主要致色物质为疏水酸性物,其次为疏水中性物;进水中疏水酸性物和疏水中性物的色度值分别占总色度的 75% 和 16%,出水中分别占 76% 和 18%.疏水碱性物和亲水物组分对水质色度的贡献较少,进水中分别只占总色度的 5% 和 4%,出水中均只占 3%.从样品和各组分的色调和主波长的测定结果来看(如表 3 所示),焦化废水

原水和系统出水呈现明显的黄色色调,对应主波长为 577 nm.进出水中的疏水酸性物和疏水中性物表现出与原水样相同的色调和主波长,是主要的致色组分,而疏水碱性物和亲水物未能测出明显色调和主波长,与色度值的分布结果完全一致.

2.4 进出水溶解性有机物三维荧光光谱分析

本研究进一步采用三维荧光光谱法,并以苯酚和腐殖酸 2 种模型物质作参照物质,具体地分析焦化废水进出水中 DOMs 的组成成分,得到的测定结果如图 7 所示.可以看出,进水和其疏水酸性组分,

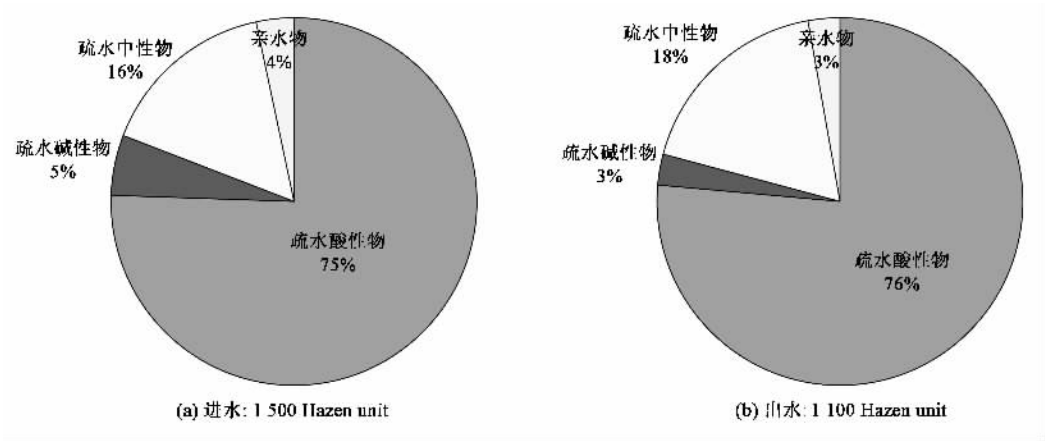


图 6 焦化废水进水和出水中 DOMs 的色度分布

Fig.6 Color distribution of dissolved organic matter in influent and effluent coke wastewater samples

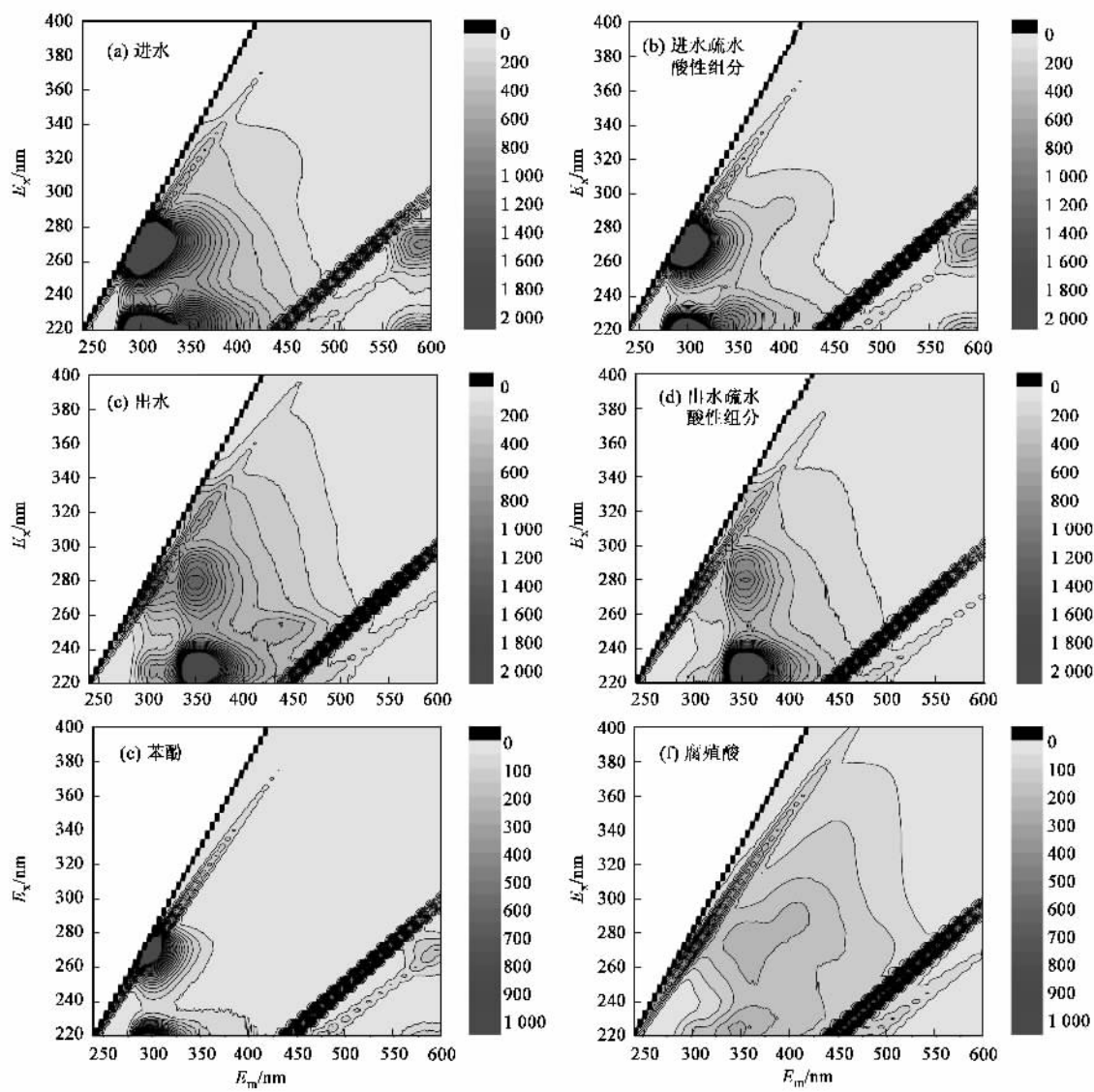


图 7 进出水及其疏水酸组分、苯酚和腐殖酸三维荧光光谱

Fig.7 EEM spectra of influent, effluent, individual HOA fractions, and phenol and humic acid

表 3 焦化废水样品和各组分的色调和主波长

Table 3 Hue and dominant wavelength of coke plant wastewater samples and their fractions

水样	总样品		疏水酸性物		疏水中性物		疏水碱性物		亲水物	
	色调	主波长/nm	色调	主波长/nm	色调	主波长/nm	色调	主波长/nm	色调	主波长/nm
进水	黄色	577	黄色	577	黄色	577	无	无	无	无
膜出水	黄色	577	黄色	577	黄色	577	无	无	无	无

出水和其疏水酸组分的三维荧光光谱图十分相似,仅荧光强度略有不同,因此推断进出水荧光物质主要集中在疏水酸性组分中.进水的三维荧光光谱图有 4 个明显的荧光团,其中 E_x/E_m 为 220 ~ 230/275 ~ 325 nm, E_x/E_m 为 250 ~ 280/275 ~ 325 nm 2 个荧光团有很高的相对荧光强度.通过与苯酚三维荧光光谱[图 7(e)]的比较可以判断,这 2 个荧光团物质属于酚类物质.和进水中不同,酚类物质荧光光谱在出水中表现出极低的相对荧光强度,表明大部分酚类物质经由 $A_1/A_2/O$ -MBR 系统处理后得到有效去除,与进出水中挥发酚的测定结果相一致.进水中另外 2 个明显的荧光团(E_x/E_m 为 220 ~ 240nm/325 ~ 400 nm 和 E_x/E_m 为 250 ~ 290nm/325 ~ 400 nm)物质,属于腐殖质类[图 7(f)]^[30].这类物质在膜出水中表现出很高的荧光强度,表明腐殖质类物质是焦化废水出水中残余的难降解有机物.腐殖质类(腐殖酸和黄腐酸)是典型的带黄色的极性难降解有机物,这些物质可能来源于干馏过程中煤结构裂解.

3 结论

- (1) $A_1/A_2/O$ -MBR 系统能稳定去除 88.0% ± 1.6% 的 COD, > 99.9% 的挥发酚, 99.4% ± 0.2% 的浊度和 98.3% ± 1.9% 的 NH_4^+-N , 对应的平均出水浓度分别为 249 mg/L ± 44 mg/L, 0.18 mg/L ± 0.05 mg/L, 1.0 NTU ± 0.2 NTU 和 4.1 mg/L ± 4.3 mg/L; 最大 TN 去除率可达到 74.9%.
- (2) 长期运行过程中 MLVSS/MLSS 比例维持在 90.2% ± 1.0%, 没有出现无机物的积累, 表观污泥产率逐渐降低并最终稳定在 0.035 kg/kg.
- (3) 在焦化废水疏水酸性、疏水中性、疏水碱性和亲水物 4 种溶解性有机物组分中, 疏水酸性物是进出水中最主要的 DOC 和色度组分, 分别占进出水总 DOC 的 70% 和 67%, 总色度的 75% 和 76%.
- (4) 三维荧光光谱分析表明, 焦化废水进水中主要的有机污染物为酚类和腐殖质类物质; 酚类物质在 $A_1/A_2/O$ -MBR 系统中易于实现生物降解, 而腐殖质类物质大部分残留在出水中, 是焦化废水中难以

降解的有机污染物和致色物质.

参考文献:

[1] Ghose M K. Complete physico-chemical treatment for coke plant effluents [J]. *Water Res.* 2002, **36**(5): 1127-1134.

[2] 左晨燕, 何苗, 张彭义, 等. Fenton 氧化/混凝协同处理焦化废水生物出水的研究 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(11): 2201-2205.

[3] Maranon E, Vazquez I, Rodriguez J, et al. Treatment of coke wastewater in a sequential batch reactor (SBR) at pilot plant scale [J]. *Bioresource Technol.* 2008, **99**(10): 4192-4198.

[4] Kima Y M, Park D, Lee D S, et al. Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment [J]. *J Hazard Mater*, 2008, **152**(3): 915-921.

[5] 韦朝海, 贺明和, 任源, 等. 焦化废水污染特征及其控制过程与策略分析 [J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(7): 1083-1093.

[6] 何苗, 张晓健, 雷晓玲, 等. 焦化废水中有机物曝气吹脱条件下的挥发特征 [J]. *环境科学*, 1997, **18**(5): 34-36.

[7] Cameron S, Paul L. Thiocyanate degradation during activated sludge treatment of coke-ovens wastewater [J]. *Biochem Eng J*, 2007, **34**(2): 122-130.

[8] 黄霞, 陈戈, 邵林广, 等. 固定化优势菌种处理焦化废水中几种难降解有机物的试验研究 [J]. *中国环境科学*, 1995, **15**(1): 1-4.

[9] Wang J L, Quan X C, Wu L B, et al. Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant wastewater [J]. *Process Biochem.* 2003, **38**(5): 777-781.

[10] Qian Y, Wen Y B, Zhang H M. Efficacy of pre-treatment methods in the activated sludge removal of refractory compounds in coke-plant wastewater [J]. *Water Res.* 1994, **28**(3): 701-707.

[11] Zhang M, Tay J H, Qian Y, et al. Coke plant wastewater treatment by fixed biofilm system for COD and NH_3-N removal [J]. *Water Res.* 1998, **32**(2): 519-527.

[12] Li Y M, Gu G W, Zhao J F, et al. Treatment of coke-plant wastewater by biofilm systems for removal of organic compounds and nitrogen [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(6): 997-1005.

[13] Qi R, Yang K, Yu Z X. Treatment of coke plant wastewater by SND fixed biofilm hybrid system [J]. *J Environ Sci-China*, 2007, **19**(2): 153-159.

[14] 赵文涛, 黄霞, 何苗, 等. 沸石床多级生物膜焦化废水处理系统的 NH_4^+-N 去除稳定性研究 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(2): 594-599.

[15] Liu J X, Wang B Z, Li W G, et al. Removal of nitrogen from coal gasification and coke plant wastewaters in A/O submerged biofilm-activated sludge (SBF-AS) hybrid system [J]. *Water Sci Tech.* 1996, **34**: 17-24.

- [16] 赖鹏, 赵华章, 叶正芳, 等. 生物滤池 A/O 工艺处理焦化废水研究 [J]. 环境科学, 2007, **28**(12): 2727-2733.
- [17] Lee M W, Park Y J, Park J M, *et al.* Control of external carbon addition in biological nitrogen removal process for the treatment of coke-plant wastewater [J]. Water Environ Res, 2001, **73**(4): 415-425.
- [18] Walters R W, Luthy R G. Liquid/suspended solid phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in coal coking wastewaters [J]. Water Res, 1984, **18**(7): 795-809.
- [19] Simon J. The status of membrane bioreactor technology [J]. Trends Biotechnol, 2008, **26**(2): 109-116.
- [20] Yang W B, Cicek N, Ilg J. State of the art of membrane bioreactors: worldwide research and commercial applications in North America [J]. J Membr Sci, 2006, **270**(1-2): 201-212.
- [21] Liu R, Huang X, Xi J Y, *et al.* Microbial behaviour in a membrane bioreactor with complete sludge retention [J]. Process Biochem, 2005, **40**(10): 3165-3170.
- [22] Rosenberger S, Kruger U, Witzig R, *et al.* Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal wastewater [J]. Water Res, 2002, **36**(2): 413-420.
- [23] Pollice A, Laera G, Satumo D, *et al.* Effects of sludge retention time on the performance of a membrane bioreactor treating municipal sewage [J]. J Membr Sci, 2008, **317**(1-2): 65-70.
- [24] Li H Y, Yang M, Zhang Y, *et al.* Nitrification performance and microbial community dynamics in a submerged membrane bioreactor with complete sludge retention [J]. J Biotechnol, 2006, **123**(1): 60-70.
- [25] Wang L S, Hu H Y, Wang C. Effect of ammonia nitrogen and dissolved organic matter fractions on the genotoxicity of wastewater effluent during chlorine disinfection [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**(1): 160-165.
- [26] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [27] Pollice A, Laera G, Blonda M. Biomass growth and activity in a membrane bioreactor with complete sludge retention [J]. Water Res, 2004, **38**(7): 1799-1808.
- [28] Pornpip C S, Anthony P, Christelle W, *et al.* Performance and microbial surveying in submerged membrane bioreactor for seafood processing wastewater treatment [J]. J Membr Sci, 2008, **317**(1-2): 43-49.
- [29] Imai A, Fukushima T, Matsushige K, *et al.* Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants [J]. Water Res, 2002, **36**(4): 859-870.
- [30] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**(24): 5701-5710.