超声辐照-活性污泥联合处理焦化废水

宁平 ,徐金球 ,黄东宾 ,马晓利 ,徐晓军 ,李子燕(昆明理工大学环境科学与工程学院 ,昆明 650093 , E- mail ningping58 @sina .com)

摘要 :选取昆明焦化制气厂的实际焦化废水为处理对象 ,用水质模型对超声辐照-活性污泥法处理焦化废水中有机物的降解进行了研究 .实验结果表明 ,焦化废水初始浓度 ,曝气方式和声能密度对焦化废水中 COD_{Cr}的降解效果影响显著 .对初始浓度为 807 mg/ L 的实际焦化废水 ,选择空气作为曝气气体 ,向废水中曝气而不超声时 ,废水中 COD_{Cr}降解率仅为 4. 5 % ;在声能强度为 119. 4k W/ m^2 条件下 ,超声时其降解率可达 65 % ;采用超声辐照-活性污泥法联合处理焦化废水 COD_{Cr} ,与单独采用活性污泥法相比 ,废水的 COD_{Cr}降解率可由单独采用活性污泥法的 45 %提高至 81 % ;经超声波预处理后的废水 ,加活性污泥后 ,其耗氧速率有明显的降低 ,说明经超声波预处理后的焦化废水对生物无毒性 .

关键词 :焦化废水 ;超声辐照 ;水质模型 ;活性污泥法
中图分类号 : X784 文献标识码 : A 文章编号 :0250-3301(2003) 03-05-0065

Treatment of Carbonization Effluent by the Ultrasonic Radiation and Activated Sludge Process

Ning Ping , Xu Jinqiu , Huang Dongbin , Ma Xiaoli , Xu Xiaojun , Li Ziyan (The School of Environmental Science and Engineering , Kunming University of Science and Technology , Kunmimg 650093 ,China)

Abstract : The paper deals with the degradation of organic pollutants by the ultrasonic irradiation-activated sludge process . The treatment of the real coking wastewater of Kunming coke making-gas plant was studied with the water quality model . Using the ultrasonic irradiation-activated sludge process the organic pollutants in the real coking wastewater can be degraded effectively . The influence factors of the ultrasonic degradation effect such as initial concentration , aerated gas and ultrasonic density were investigated and mechanism was explored . The result shows that the ultrasonic degradation effect was high with the decrease of initial concentration of the COD_{Cr} , the presence of aerated gas and the increase of ultrasonic density . At the initial COD_{Cr} concentration of 807 mg/ L , when air acted as aerated gas and only air itself (no ultrasound) was exerted on the wastewater , the degradation rate of the COD_{Cr} will be 4. 5 % . However , when the ultrasound of the intensity of 119. 4k W/ m^2 was exerted on the wastewater , the degradation rate of the COD_{Cr} will be 65 % . Compared with the activated sludge process alone , the combination of the ultrasonic irradiation and activated sludge process can increase the degradation rate of the COD_{Cr} from 45 % to 81 % . The oxygen consumption rate of the carbonization effluent obviously decreased in the presence of the activated sludge . This shows the carbonization effluent is not biotoxic behind the ultrasonic irradiation .

Keywords : carbonization effluent ; ultrasonic radiation ; water quality model ; activated sludge process

20 世纪 90 年代以来 ,超声波应用于水污染控制尤其在废水中难降解有毒有机污染物的处理方面 ,已取得了一些进展[1~10] .超声诱导降解原理是超声作用下液体的声空化 ,即液体在超声作用下产生一定数量的空化泡 ,在空化泡崩溃的瞬间 ,会在其周围极小空间范围内产生出 1900 ~ 5200 K 高温和超过 5.065×10^7 Pa 的高压 ,温度变化率高达 10^9 K/ s[11] ,并伴有强烈的冲击波和时速高达 400k m/ h 的射流 ,这些极端环境足以将泡内气体和液体交界的介质加热分解产生强氧化性的自由基如· O 、· OH 、· O_2H 等[12] ,从而促进有机物的“水相燃烧反应” .

1 水质模型

本研究采用国际上先进的高浓度有机工业

基金项目 : 国家教育部优秀年轻教师基金资助项目 (2000E0061)
作者简介 :宁平(1958 ~) ,男 ,博士后 ,教授 ,博士生导师 ,主要从事环境污染控制技术研究 .
收稿日期 :2002-05-31 ;修订日期 :2002-07-12

废水的 COD_{Cr} 水质模型,研究焦化废水在经超声辐照-活性污泥法联合处理后,废水中 COD_{Cr} 的降解效果,寻求去除焦化废水中难降解有机物的有效新方法. COD_{Cr} 水质模型见图 1 所示.

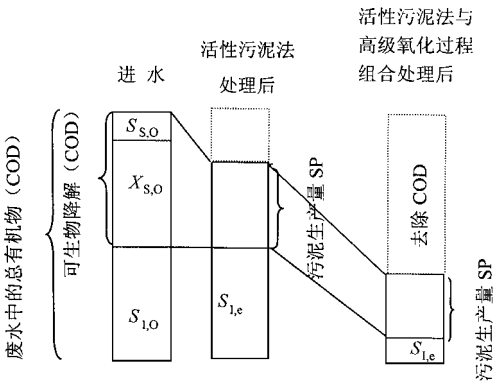


图 1 高浓度难降解有机工业废水的 COD_{Cr} 平衡

Fig.1 Equilibrium of the COD_{Cr} in the refractory organic industrial wastewater of high concentration

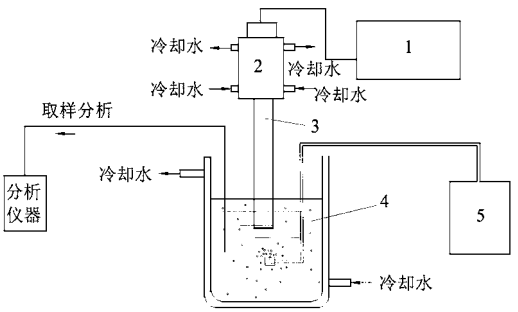
图 1 中, $S_{S,O}$:废水中易生物降解有机物的量(mg/ L) ; $X_{S,O}$:废水中难生物降解有机物的量(mg/ L) ; $S_{I,O}$:进水中惰性有机物的量(mg/ L) ; $S_{I,e}$:出水中惰性有机物的量(mg/ L) .

高浓度有机工业废水的 COD_{Cr} 水质模型将高浓度难降解有机工业废水的总有机物 COD_{Cr} 大致分为 3 个部分,即易生物降解有机物 COD_{Cr} 的量、难生物降解有机物 COD_{Cr} 的量(这 2 项统称为可生物降解有机物 COD_{Cr} 的量)和惰性有机物 COD_{Cr} 的量(不能被生物降解的有机物 COD_{Cr} 的量) .其目的是通过高级氧化过程与活性污泥法组合处理后提高焦化废水中易生物降解有机物 COD_{Cr} 的量,减少难生物降解有机物 COD_{Cr} 的量和惰性有机物 COD_{Cr} 的量.

2 实验装置及方法

试验装置如图 2 所示.

焦化废水取自昆明焦化制气厂.取一定体积废水配制成 500 mL 体积的所需浓度的反应液,装入石英玻璃反应器,用于超声辐照研究.经超声波辐照后的反应液,再加昆明焦化制气厂活性污泥进行充分曝气(曝气时间为 24h) .超声发生器频率为 18kHz,声强 = 119.4kW/ m^2 (对应电功率 135 W,声功率 $P = 0.4 \times 135\ W = 54\ W$) .试验过程中不调节反应液的 pH 值,不控制离子强度;反应体系温度控制在 25 ℃ ±2 ℃ 左右;在超声辐照过程中向反应液中进行空气连续曝气,保持反应液处于氧气饱和状态.



1. 超声波发生器 2. 换能器 3. 探头 4. 恒温烧杯 5. 曝气器

图 2 超声辐照实验装置

Fig.2 Schematic diagram of the experiment equipment of ultrasonic irradiation

反应体积为 500 mL,反应器不密封.每过 60 min 取一次样(取样体积依浓度而定,一般为 10 mL) ,装入 100 mL 的棕色容量瓶中,供分析测定. COD_{Cr} 用重铬酸钾法, DO 用德国 WTW 公司手提多参数测试计测定(MultiLine P4) .

3 实验结果及分析

3.1 活性污泥法对焦化废水中有机物的降解

(1) 惰性有机物测定 取初始 COD_{Cr} 浓度为 807 mg/ L 的焦化废水反应液,体积为 500 mL,初始 pH 值为 8.17,加 100 mL 沉降 30 min 后的活性污泥,充分曝气 24h,测定其残余 COD_{Cr} 为 443.85 mg/ L,即焦化废水中惰性有机物的量为 443.85 mg/ L,其 COD_{Cr} 降解率为 45 %.

(2) 易降解有机物的量 取初始 COD_{Cr} 浓度为 807 mg/ L 的焦化废水反应液,反应液的体积为 500 mL,初始 pH 值为 8.17,加 100 mL 经沉降 30 min 后的活性污泥,采用连续搅拌间歇式曝气,测定其耗氧速率曲线,其结果如图 3 .

从图 3 耗氧速率曲线可以看出,原始焦化废水耗氧速率在整个降解过程中无太大变化,可以近似地认为其变化为 0,根据国际水质模型的耗氧速率理论,可以认为废水中能被生物降解的易降解有机物的量为 0 .

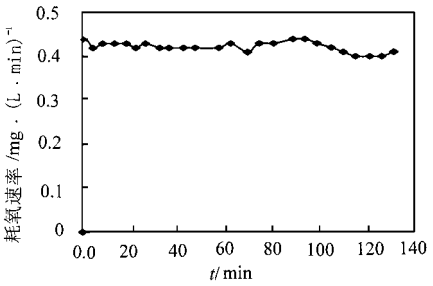


图 3　耗氧速率曲线

Fig.3　Relationships between the oxygen consumption speed of the activated-sludge in the initial coking wastewater and time

(3) 活性污泥法对焦化废水中有机物的降解效果　根据以上 2 项的测定,可以得到焦化废水中总的有机物的含量为 807 mg/ L,其中易被生物降解的有机物的含量为 0,难生物降解的有机物的含量为 363.15 mg/ L,而不能被生物降解的惰性有机物的含量为 443.85 mg/ L.其总 COD_{Cr}的降解率为 45 %,其平衡图见图 4 所示.

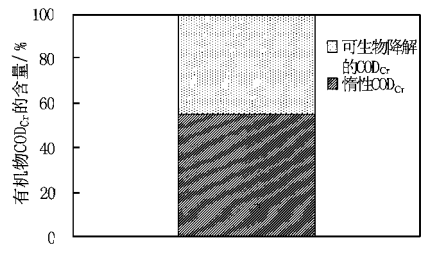


图 4　活性污泥法降解焦化废水的 COD_{Cr}平衡

Fig.4　Schematic diagram of the equilibrium of the COD_{Cr} in the coking wastewater degraded by activated-sludge

3.2　超声波辐照-活性污泥法对焦化废水中有机物的降解作用

(1) 溶解气体对 COD_{Cr}降解效果的影响　在焦化废水 COD_{Cr}初始浓度为 807 mg/ L,初始 pH 值为 8.17,超声声强为 119.4k W/ m^2 条件下选择空气作为溶解气体,在焦化废水超声降解过程中向反应液中曝空气,与未进行曝气的降解效果对比,考察溶解气体对焦化废水中 COD_{Cr}的降解效果的影响.试验结果见图 5.

从图 5 可见,向反应液中曝空气可以明显提高废水中有机物的降解效果.焦化废水反应液经超声辐照 240 min,单独超声条件下有机物 COD_{Cr}的降解率为 27.5 %;同时曝气同时超声条件下其有机物 COD_{Cr}降解率为 65 %;而单独曝气的条件下其有机物 COD_{Cr}的降解率仅为 4.5 %.这是因为向反应液中充分曝气有利于超声空化过程产生更多的·OH 和 H_2O_2,反应有利于废水中有机物的降解.

(2) 溶液初始浓度对 COD_{Cr}降解效果的影响　配制 COD_{Cr}初始浓度分别为 807、1903 和 2980 mg/ L 的反应液,3 种反应液的初始 pH 值均为 8.17,声解过程中以空气曝气.经声强为 119.4k W/ m^2 的超声辐照 240 min,焦化废水中 COD_{Cr}降解效果见图 6.

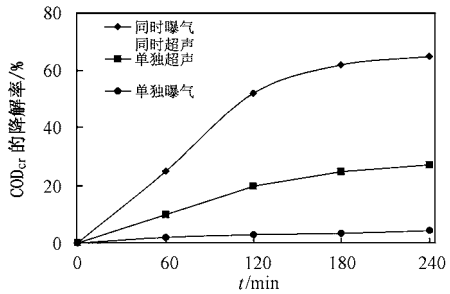


图 5　溶液中饱和气体对焦化废水中 COD_{Cr}的降解效果

Fig.5　Effect of saturated gas on the degradation rate of the COD_{Cr} in the coking wastwater

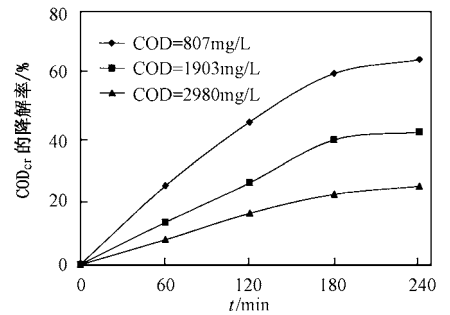


图 6　不同初始浓度下废水中 COD_{Cr}的超声降解效果

Fig.6　Effect of initial solute concentration on the degradation rate of the COD_{Cr} in the coking wastewater

从图 6 可以看出,初始浓度对焦化废水 COD_{Cr}的超声降解效果影响显著,初始浓度低有利于废水中有机物的降解.经声强为 119.4k W/ m^2 的超声辐照 240 min,初始浓度分别为 807、190 和 2980 mg/ L 的降解率分别为 65 %、42 % 和 28 %.

值得注意的是,虽然初始浓度低时降解速率快,但是去除总量还是初始浓度高时的比较高.经 240 min 超声处理,初始浓度为 807、1903

和 2980 mg/ L 的 COD_{Cr} 的去除总量分别为 262.28 mg、399.63 mg 和 417.2 mg.因为高浓度的有机物有更多的机会与空化泡气液界面上和本体溶液中的 OH 氧化降解.这与前面的不同初始浓度下焦化废水中氨氮、凯氏氮和有机氮的超声降解效果吻合.

(3) 声能密度对 COD_{Cr} 降解效果的影响 配制 COD_{Cr} 初始浓度为 807 mg/ L 的焦化废水的反应液,改变声能密度的大小,其声能密度分别为 180k W/ m^3、90k W/ m^3 和 54k W/ m^3.反应液的初始 pH 值均为 8.17,声解过程中以空气曝气.在声功率为 54 W 的条件下超声辐照 240 min,废水中 COD_{Cr} 的降解效果如图 7 所示.

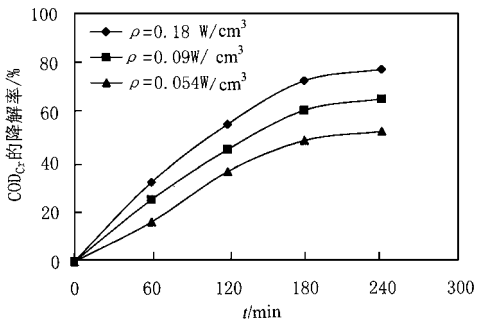


图 7 不同声能密度下废水中 COD_{Cr} 的降解效果

Fig.7 Effect of the ultrasonic density on the degradation rate of the COD_{Cr} in the coking wastewater

由图 7 可见:声能密度的大小对焦化废水中 COD_{Cr} 的超声降解效果影响显著,声能密度大有利于废水中 COD_{Cr} 的降解.当声能密度为 180k W/ m^3、90k W/ m^3 和 54k W/ m^3 时,废水中 COD_{Cr} 降解率分别为 77 %、65 %和 52 %.这是因为随着声能密度的增大,反应速率增大,从而提高了废水中 COD_{Cr} 的降解率.

3.3 超声波辐照-活性污泥法对焦化废水中有机物的降解作用

(1) 惰性有机物的测定 取初始 COD_{Cr} 浓度为 807 mg/ L 的焦化废水反应液,反应液的体积为 500 mL,初始 pH 值为 8.17,经声强为 119.4k W/ m^2 的超声波辐照 240 min 后,再加 100 mL 沉降 30 min 后的活性污泥,充分曝气 24h,测定其残余 COD_{Cr} 为 156.86 mg/ L,即经超声辐照后焦化废水中残余惰性有机物为 156.86 mg/ L,其 COD_{Cr} 的降解率为 81 %.

(2) 易降解有机物的测定 取经声强为 119.4k W/ m^2 的超声波辐照 240 min 后的焦化废水反应液 500 mL,加 100 mL 经沉降 30 min 后的活性污泥,采用连续搅拌间歇式曝气的方式,测定其耗氧速率曲线,测定结果如图 8.

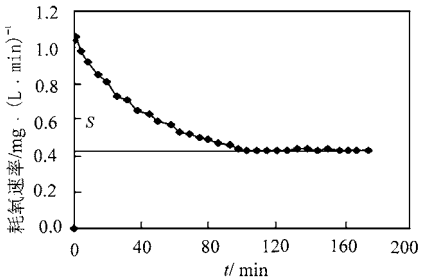


图 8 耗氧速率曲线

Fig.8 Relationships between the oxygen consumption peed of activated degraded by ultrasonic irradiation and time

从图 8 可以看出,焦化废水经超声辐照预处理后,其耗氧速率随着时间的增大而逐渐减小,最后趋于平缓.算出 S 的面积为 22.55 mg/ L,根据国际水质模型的耗氧速率理论易降解 COD_{Cr} 的量为:

$$COD_{Cr} = \frac{S}{1 - Y_H}$$

式中,Y_H 为细胞产率系数,在本研究所采用的试验条件下,应取 $Y_H = 0.625$,于是:

$$COD_{Cr易} = \frac{S}{1 - 0.625} = \frac{22.55}{1 - 0.625} = 60.13\ mg/L$$

(3) 超声波-活性污泥法联合处理对焦化废水中有机物的降解效果 根据以上 2 项的测定,应用水质模型的基本原理,初始 COD_{Cr} 为 807 mg/ L 的焦化废水经超声波辐照后,废水中有机物得到一定的降解,其残余 COD_{Cr} 为 334.67 mg/ L,COD_{Cr} 的降解率为 58.54 %.经过超声辐照以后的焦化废水反应液,再加经沉降 30 min 后的活性污泥 100 mL,充分曝气 24h 后,测定其中易降解有机物的量为 60.13 mg/ L,惰性有机物的量为 156.86 mg/ L,难降解有机物的量为 117.68 mg/ L,其总的 COD_{Cr} 的降解率可达 81 %.

废水中有机物平衡见图 9 所示.与图 4 相比,焦化废水经超声辐照-活性污泥法联合处理

后,其 COD_{Cr}的降解率显著增加,而且焦化废水反应液在超声辐照过程中,废水中的有机物降解后转化为 CO_2 和水,而经超声辐照后的反应液,其易降解有机物的量由原来的 0 增加为 60.13 mg/L,而惰性有机物的量也有明显的减少,由原来的 443.85 mg/L 减少至 156.86 mg/L,COD_{Cr}总降解率由 45 %升高到 81 %.由此说明,焦化废水经超声波处理后,不仅使废水中一些有机物得到降解,同时,经超声空化处理后,废水中一些难降解有机物转化为易降解有机物,惰性有机物转化为难降解有机物或易降解有机物,大大地提高了废水中可生物降解的有机物的含量.

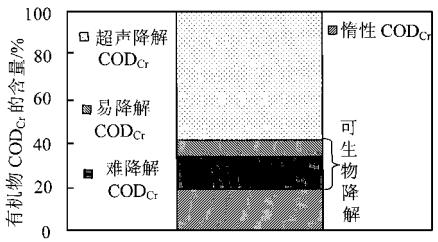


图 9　超声辐照-活性污泥联合处理焦化废水中 COD_{Cr}的平衡

Fig.9　Schematic diagram of the equilibrium of the COD_{Cr} in the coking wastewater degraded by activated-sludge after being degraded by ultrasonic irradiation

研究发现,经超声波预处理后,废水中无亚硝酸盐氮(有生物毒性)产生,而且经超声波预处理后的反应液,加活性污泥后,其耗氧速率有明显的降低,由此说明,废水中易生物降解有机物的量增加,部分惰性有机物转变为难生物降解有机物,出水中惰性有机物的量减少.经超声波预处理后的焦化废水对生物无毒性.

4　结语

(1)超声降解实验中,反应液中饱和气体对焦化废水中 COD_{Cr}的超声降解效果影响明显.对反应液曝气有利于超声降解.而向反应液中单独曝气,不超声,其降解率仅为 4.54 %;初始浓度对焦化废水中 COD_{Cr}的超声降解效果影响明显,初始浓度越低,有机物的降解率越高,但初始浓度高时,绝对 COD_{Cr}去除量增加;声能密度对焦化废水中 COD_{Cr}的降解效果影响明显,声能密度越高,COD_{Cr}降解率越高,反应速率越快.

(2)超声辐照对焦化废水进行预处理后,不仅使其中的一部分有机物完全降解,使之彻底无机化,转变成 CO_2 和 H_2O,而且使其中的一部分难降解有机物转化成了易降解有机物,使其中惰性有机物的量大大减少,从而为后续的生化处理创造了有利条件.

(3)经超声波预处理后,焦化废水中无亚硝酸盐氮(有生物毒性)产生,而且经超声波预处理后的反应液,加活性污泥后,其耗氧速率有明显的降低,说明经超声波预处理后的焦化废水对生物无毒性.

(4)超声辐照-活性污泥法联合处理焦化废水 COD_{Cr}(初始浓度为 807 mg/L)与单独采用活性污泥法相比,废水中的 COD_{Cr}降解率由 45 %提高至 81 %,说明超声辐照作为焦化废水的预处理方法效果明显.

参考文献:

1　Suslick K S. The chemical effect of ultrasound. Science, 1990, **247**: 1439.

2　Hua I et al. Sonolytic hydrolysis of p-nitrophenyl acetate: the role of supercritical water. J. Phys. Chem., 1995, **99**: 2335.

3　谢冰.超声波作用下有机污染物的降解.水处理技术,2000,**4**(2):114~119.

4　陈伟等.超声降解水体中有机污染物的效果及影响因素.给水排水,2000,**26**(5):19~21.

5　白晓慧.超声波技术与污水污泥及难降解废水处理.工业水处理,2000,**20**(12):8~10.

6　祁梦兰等.声化学氧化-间歇式活性污泥法处理染料废水的研究.化工环保,1996,**16**(6):332.

7　李志健等.超声波-厌氧生化法处理碱法草浆黑液的研究.环境科学与技术,2000,**89**(2):42~45.

8　陈士夫,赵梦月,陶跃武等.光催化降解有机磷农药的研究.环境科学,1996,**16**(5):61~63.

9　Bhatnagar A et al. Sonochemical destruction of chlorinated C_1 and C_2 volatile organic compounds in dilute aqueous solution. Environ. Sci. Technol., 1994, **28**(8):1481~1486.

10　Visscher A D et al. Kinetic model for the sonochemical degradation of monocyclic aromatic compounds in aqueous solution. J. Phys. Chem., 1996, **100**(28):11636~11642.

11　Serpone N et al. Ultrasonic induced dahalogenation and oxidation of 2,3,4-chlorophenol in air-equilibrated aqueous media. J. Phys. Chem., 1994, **98**(10):2634~2640.

12　Suslick K S et al. Advances in Sonochemistry. Science, 1990, **247**:1439~1444.