

采用 H. S. B 菌液处理高浓度焦化废水的工艺研究

胡中豪 李 林 张 鹏*

(北京化工大学生命科学与技术学院, 北京 100029)

摘 要: 研究了将 O-A-O 处理工艺和活性炭-H. S. B 菌种生物处理法相结合的处理高浓度焦化废水的新工艺, 该工艺利用该菌种中的好氧菌、厌氧菌在曝气和厌氧工艺阶段中发挥的不同作用使废水得到处理。结果表明, COD 为 7440 mg/L 的焦化废水经过 6 h 的初次曝气 SBR 工艺处理后, 废水的 COD 去除率可达到 47 %。24 h 的厌氧 SBR 工艺处理后废水的 COD 去除率为 78 %。最后经过 32 h 的二次曝气 SBR 工艺处理后, 最终出水的 COD 为 492 mg/L, 总的去除率达到 94 %。该工艺具有运行成本低和 COD 去除率高的特点。

关键词: SBR; 焦化废水; 菌种驯化; H. S. B 菌种

中图分类号: X506

引 言

焦化废水是炼焦、制气及焦化产品回收过程中产生的废水, 其污染物的组成复杂, 浓度高, 毒性大。焦化废水中主要含有氨、氰化物和硫氢根等无机物, 还有酚、苯、萘、吡啶、喹啉、蒽、其它芳香与稠环芳烃化合物以及煤焦油类物质, 属于比较难以处理的高浓度有机工业废水。目前, 焦化废水一般先经过稀释(COD < 3000 mg/L)再进行处理, 主要的处理方法有: 活性污泥法、生物膜法、活性炭-活性污泥法和两段曝气-吸附再生工艺等。但是由于焦化废水成分复杂和氨氮浓度较高, 所以绝大多数焦化废水经过处理后, COD 及氨氮仍难以达标^[1-3]。

虽然现今国内外处理焦化废水的工艺有很多, 但是能直接处理高浓度焦化废水而且运行成本低的工艺比较少^[4-7]。国外采用的湿式氧化技术对 COD 及氨氮的去除率都可达 99 % 以上, 但该技术的设备和安装费用很高, 不适合我国的国情。国内焦化厂广泛采用活性污泥法, 但是运行效果普遍不理想, 而且出水达不到排放标准。此外, 还有焚烧处理高浓度焦化废水的工艺, 然而其设备及运行成本也都很高。本文中把活性炭-H. S. B 菌种 (high solution bacteria, 高分解能力细菌) 生物处理法和 O-A-O

(曝气—厌氧—曝气) 处理工艺相结合, 考察了该工艺各阶段的处理条件对污水中 COD 去除率的影响。结果表明, 用这种新工艺可以直接处理高浓度的焦化废水, 处理效果好且运行成本低。

1 实验方法

1.1 实验材料

本实验所用废水为河北石家庄焦化厂废水, 其 COD 为 7440 mg/L; H. S. B 菌种购于北京嘉华派特环保科技有限公司; 活性炭购于唐山联合炭业科技有限公司; 重铬酸钾、硫酸亚铁铵、邻苯二甲酸氢钾及 1, 10-菲绕啉 (1, 10-phenanthroline monohydrate) 均为分析纯。

1.2 H. S. B 菌种的驯化

H. S. B 菌种的培养驯化, 目的是使菌种适应高浓度焦化废水体系。

在第一阶段驯化过程中, 进水的 COD 浓度为 1000 mg/L 左右, 向每升水中加入 100 mL H. S. B 菌液及 50 g 活性炭, 并加入适量的磷酸二氢钾以改变废水体系的 C、N 和 P 元素摩尔比, 以缩短驯化时间。在驯化过程中, 菌种会慢慢被吸附到活性炭上。定时对水中的 COD 进行监测, 当 COD 不再降低时, 该阶段的驯化结束, 进入驯化的下一阶段。在第二阶段中进水的 COD 浓度为 2500 mg/L 左右。在第三阶段中, 进水 COD 浓度约 4000 mg/L 左右。最后, 把经过这三个阶段驯化后的菌种 (活性炭) 分配到各个反应器中, 对菌种进行继续驯化使之最终适应 COD 浓度为 7440 mg/L 的焦化废水。

收稿日期: 2006-03-15

第一作者: 男, 1981 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: zhangpeng@mail.buct.edu.cn

1.3 O-A-O 工艺

该工艺以经驯化后 H. S. B 菌种为基础,把经过吸附该菌种的活性炭分配到各工艺阶段的反应器中。高浓度焦化废水首先进入初次曝气续批式反应 (sequencing batch reactor, SBR), 然后经过厌氧 SBR 工艺,最后进入二次曝气 SBR 工艺。经过三个工艺处理后的水一部分回流到厌氧 SBR 阶段另一部分作为终水排出^[7-10],高浓度焦化废水工艺流程如图 1 所示。

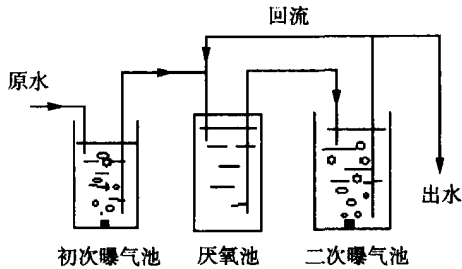


图 1 焦化废水处理流程图

Fig.1 Flow chart for the treatment of coking wastewater

1.4 分析检测方法

在处理后的酚、硫化物、氰化物等的含量都低于排放标准,因此在本试验中重点分析 COD。

COD 的测定采用重铬酸钾法^[11]。

2 结果与讨论

2.1 H. S. B 菌种的驯化

用 H. S. B 菌种直接处理 COD 浓度为 7440 mg/L 的焦化废水,实验处理效果极差。这是由于废水成分复杂,其中含有一些抑制细菌生长的物质,该菌种不能马上适应该体系,所以需要对菌种进行驯化。驯化方法是向低浓度的废水中投加一定量的活性炭和 H. S. B 菌液,驯化稳定后逐步提高废水浓度使之逐渐适应该体系。

驯化过程分为三个阶段,定时监测水的 COD 以便了解并控制驯化进度。由于磷酸二氢钾是一种生物生长促进剂,它可以促进微生物的生长,在驯化过程中向水中加入适量的磷酸二氢钾改变水中 C、N 和 P 元素摩尔比,可以缩短菌种的驯化时间。第一阶段驯化进水的 COD 浓度为 1063 mg/L,表 1 中的 1~3 号为此阶段。1 号样中不加磷酸二氢钾,2 号样中加入 1 g/L 的磷酸二氢钾,3 号样中加入 1.5 g/L 的磷酸二氢钾。第二阶段驯化进水的 COD 浓度为 2480 mg/L,表 1 中 4~6 号属此阶段。4 号样中

不加磷酸二氢钾,5 号样中加入 0.5 g/L 的磷酸二氢钾,6 号样中加入 1 g/L 的磷酸二氢钾。第三阶段驯化进水 COD 浓度为 3720 mg/L,表 1 中的 7~8 号为此阶段。7 号样中不加磷酸二氢钾,8 号样中加入 1 g/L 的磷酸二氢钾。驯化数据如表 1 所示。

表 1 驯化过程中水的 COD

Table 1 Variation in COD with time in the domestic process

编号	COD/ (mg/L)				COD 去除率/ %
	0	24 h	48 h	72 h	
1	1063	793	631	544	49
2	2038	590	433	248	88
3	2535	1147	738	282	89
4	2480	497	407	—	83
5	2967	556	486	—	84
6	3455	497	330	—	89
7	3720	835	583	—	84
8	4695	547	519	—	89

从表 1 中的 1~3 号可知,第一阶段驯化过程水的 COD 去除率的高低顺序依次为 3>2>1,说明在该阶段加入适量的磷酸二氢钾可以提高 COD 去除率。虽然在该阶段中 3 的 COD 去除率都比其他两个的高,但由于加入磷酸二氢钾的量比较大增加了水的 COD 浓度,并非实际的 COD 去除率最高,而实际上 2 的 COD 去除率最高。由此可知,向废水中加入一定量的磷酸二氢钾改变水的 C、N 和 P 元素摩尔比对菌种的驯化过程有比较大的促进作用;而磷酸二氢钾的加入量以 1 g/L 为宜,此时最终出水的 COD 最低。

由表 1 中的 4~6 号可知,驯化 48 h 后各个水样的 COD 均可降低到 500 mg/L 以下,驯化过程中磷酸二氢钾的投加量为 1 g/L 较好。第二驯化阶段最终出水的 COD 去除率均比第一阶段的高,说明经过第一阶段驯化后,H. S. B 菌种已经初步适应焦化废水体系。第二阶段驯化结果表明,不加磷酸二氢钾最终出水也可以达到较高的 COD 去除率。

从表 1 中的 7~8 号可以看出,两组水样的 COD 及其去除率均比较相近。综上所述,随着驯化阶段的推进,菌种降解的 COD 的速度明显提高,而不加磷酸二氢钾的组的 COD 去除率逐渐向加磷酸二氢钾的组的 COD 去除率接近。说明通过驯化,在不加磷酸二氢钾的情况下菌种也可以使废水的 COD 降解率达到较高的水平,这可以降低本工艺的

运行成本。

2.2 O-A-O 工艺

在单一的处理工艺中用驯化后的 H. S. B 菌种处理 COD 为 7440 mg/L 的焦化废水,废水的 COD 去除率不好。为了提高废水的 COD 去除率使出水 COD 达标,需要为这些菌种设计一套比较合适的运行工艺。根据好氧过程和厌氧过程对废水 COD 降解的不同作用,本实验中把两种工艺进行了合理搭配。

首先采用 6 h 的曝气 SBR 工艺,其目的是使 H. S. B 菌种中的好氧菌先降解除去废水中的部分难降解有机物,而且由于此废水偏碱性通过曝气可以吹脱除去部分的氨氮。然后是厌氧 SBR 工艺,在该阶段该菌种中的厌氧细菌可以分解大量的有机物降低 COD,它们也会把有机氮分解成氨氮。但是厌氧 SBR 过程还会产生一些难降解的小分子有机物,所以最后还需要增加一个曝气 SBR 工艺。在该阶段好氧菌继续降解那些在厌氧 SBR 过程中产生的难降解的小分子有机物,同时通过好氧菌和厌氧菌共同作用的同步硝化反硝化反应完成脱氮。

本文的三组工艺如表 2 所示,考察厌氧 SBR 工艺时间及二次曝气 SBR 工艺时间对 COD 去除率的影响,确定最佳的工艺时间,实验结果如表 3 所示。

表 2 各组工艺时间对比

Table 2 Duration of each step in the different treatment sequences

编号	SBR 工艺时间/h		
	一次曝气	厌氧	二次曝气
1	6	24	16
2	6	48	16
3	6	24	32

表 3 工艺中各阶段 COD 变化情况

Table 3 Variation in COD during the different sequences employed for the treatment of coking

编号	COD/(mg/L)			
	原水	一次曝气 SBR	厌氧 SBR	二次曝气 SBR
1	7440	3924	1354	996
2	7440	3924	1212	1194
3	7440	3924	1354	492

从表 3 中可以看出,1 号工艺中在一次曝气 SBR 工艺后出水 COD 的去除率为 47 %,厌氧 SBR

工艺出水的 COD 去除率为 82 %,二次曝气 SBR 工艺的最终出水的 COD 去除率为 87 %;2 号工艺的一次曝气 SBR 出水的 COD 去除率 47 %,厌氧 SBR 出水的 COD 去除率为 84 %,二次曝气 SBR 出水的 COD 去除率为 84 %;3 号工艺一次曝气 SBR 工艺及厌氧 SBR 工艺的出水的 COD 去除率与 1 号工艺相同,二次曝气 SBR 工艺出水的 COD 去除率为 93 %。从上面数据可以看出,在各组工艺中一次曝气 SBR 工艺和厌氧 SBR 工艺都可以使大量的 COD 得到降解,而二次曝气 SBR 工艺对降解 COD 的贡献相对比较较小。

1 号工艺在厌氧 SBR 工艺阶段出水 COD 的去除率与 2 号工艺的接近,说明废水经过 24 h 的厌氧 SBR 工艺处理后,增加该阶段时间对降低 COD 没有太大作用。这是由于 H. S. B 菌种中的厌氧菌在降解大量有机物的同时,把大分子有机物分解产生一些难降解的小分子有机物,使 COD 不能继续大幅度降低。为了降低运行成本,确定厌氧 SBR 工艺阶段时间为 24 h。

3 号工艺的二次曝气 16 h 时水的 COD 去除率约为 87 %,32 h 时出水的 COD 去除率可达到 93 %。可见,在该阶段好氧菌在后半阶段(即第 16 h ~ 32 h)降解的 COD 比前半阶段的多,这说明后半阶段是这个工艺的关键。本实验还发现,延长二次曝气 SBR 工艺时间(32 h 以上)不会使出水的 COD 继续降低,所以确定二次曝气 SBR 工艺时间为 32 h。在二次曝气 SBR 工艺阶段,H. S. B 菌种中的好氧细菌降解在厌氧 SBR 工艺中产生的难分解的有机物,由于这些物质比较难分解,适当增加曝气时间可以提高 COD 去除率。

3 结论

(1) O-A-O 工艺是以吸附 H. S. B 菌种的活性炭为基础的,在对菌种驯化后进行一次投加,在运行过程中不需要再次添加菌种和活性炭,所以该工艺运行成本低。

(2) 工艺所用的 H. S. B 菌种首先需进行驯化培养使之适应高浓度焦化废水体系,在驯化前期加入 1 g/L 的磷酸二氢钾以缩短驯化时间,之后逐步减少磷酸二氢钾的投加量直到不加。

(3) COD 为 7440 mg/L 的焦化废水经过 6 h 的曝气 SBR 工艺、24 h 的厌氧 SBR 工艺及 32 h 的二次曝气 SBR 工艺的处理后,最终出水的 COD 为 500

mg/L 以下(其 COD 去除率可达 93 % 以上)。

(4) 该工艺与传统的活性污泥法相比,不仅简化了工艺降低了运行成本,而且运行情况也比较稳定,更重要的是其可以直接处理高浓度的焦化废水使出水 COD 去除率达 90 % 以上。

参考文献:

- [1] 罗建中,徐鸣,雷育涛,等. 焦化废水处理新工艺研究[J]. 环境技术,2004,22(4):32 - 34.
- [2] 钱易,文一波. 焦化废水中难降解有机物去除的研究[J]. 环境科学研究,1992,5(5):1 - 4.
- [3] 沈晓林. 焦化废水处理全面达标的试验与探讨[J]. 上海金属,2002,24(1):42 - 45.
- [4] LARSON R A, WEBER E J. Reaction mechanism in environmental organic chemistry [M]. Boca Raton: Lewis Publishers,1994: 402 - 404.
- [5] TENNAKONE K. Photodegradation of visible light absorbing organic compounds in the presence of semiconductor for catalysts[J]. Photochem and Photobiol, 1992, 88:289 - 293.
- [6] MARGATER M T, XU Xiangyang, FENG Xiaoshan. Sequential biological removal of COD and ammonia nitrogen from coke plant wastewater[J]. 浙江大学学报:农业生命科学版,2000,26(3):241 - 246.
- [7] 赵建夫,钱易. 用厌氧法处理焦化废水的研究[J]. 环境科学,1990,11(3):30 - 33.
- [8] 曾高. AAO 法在焦化废水处理上的应用[J]. 湖南冶金,2003,31(3):39 - 43.
- [9] 张跃,蒋湿,王瑞平. A²/O 工艺技术处理焦化废水的工业应用[J]. 煤化工,2002(4):50 - 52.
- [10] 杨元林,周云巍. 高浓度焦化废水处理工艺探讨[J]. 机械管理开发,2001(4):41 - 42.
- [11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002.

Treatment of high concentration coking wastewater with high solution bacteria

HU ZhongHao LI Lin ZHANG Peng

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new process for the treatment of high concentration coking wastewater which uses high solution bacteria (H. S. B) and oxic-anoxic-oxic (O-A-O) processing in a sequential batch reactor (SBR) is described. The process is based on the ability of H. S. B. to decompose organic matter. The oxic-bacteria and anoxic-bacteria in H. S. B. fulfill different functions in the oxic-SBR and anoxic-SBR steps. The results showed that the COD was reduced by 47 % after coking wastewater with an initial COD of 7440 mg/L was treated for 6 h by oxic-SBR. COD reduction of the resulting effluent reached 78 % after a second 24 h anoxic-SBR step. After a final 32 h oxic-SBR step, the COD of the effluent was 492 mg/L, representing a reduction of over 93 %. The process provides a very economical and effective method of reducing COD.

Key words: SBR; coking wastewater; cultivation and domestication of bacteria; H. S. B