

SH-A工艺处理煤焦油加工废水的研究

Research on Treatment of Coal Tar Processing Wastewater by SH-A Method

杨庚涵, 单明军, 曹天宇, 刘 辉
(辽宁科技大学化工学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘 要: 采用“SH-A 节能型强化生物脱氮除碳工艺”进行煤焦油加工废水处理的研究, 讨论了各个处理环节的运行情况和处理效果。经该工艺对煤焦油加工废水进行处理后, COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和矿物油的去除率均可达到 98%, 色度和酚的去除率均可达到 99%, 氰的去除率可达到 95%, 各项指标均可达到国家《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 一级。

关键词: 煤焦油加工废水; SH-A 工艺; 脱氮除碳

中图分类号: X703

文献标识码: A

Abstract: The research studied the treatment of coal tar processing wastewater by the SH-A energy-saving method of enhanced biological nitrogen and carbon removal. The operation conditions and treatment result at various sections were discussed in detail. After the treatment, removal rates of COD_{Cr} , $\text{NH}_3\text{-N}$ and mineral oil could reach about 98%, of chrominance and phenol could reach 99%, of cyanide could reach 95%. All the indexes of the wastewater could meet the first grade of national sewage effluent discharge standards (GB8978-1996).

Key words: Coal Tar Processing Wastewater; SH-A Method; Nitrogen and Carbon Removal

CLC number: X703

煤焦油精加工可得到多种化工产品, 随着石油价格的不断攀升, 煤焦油在煤化工方面越来越体现出其潜在的价值。煤焦油加工过程中会产生大量的废水, 该类废水为高含氮、高有机物废水, 组成复杂, 毒性大。其中无机化合物主要有氨氮、硫氰化物、硫化物、氰化物等。有机化合物主要是单环或多环芳香族化合物, 如高浓度的酚、萘、苯胺、苯并芘等, 是公认的难处理工业废水之一。

1 实验研究

1.1 处理工艺

实验采用“SH-A 节能型强化生物脱氮除碳工艺”处理河南某化工厂煤焦油加工过程中产

生的废水。短程硝化厌氧氨氧化工艺 (SHARON-ANAMMOX 工艺, 简称 SH-A 工艺) 是目前最简捷的强化脱氮工艺。该工艺源于 1995 年, Mulder 等^[1]在流化床反应器处理含氮废水过程中, 随着氨氮和亚硝酸盐氮同时减少有产生氮气现象, 进而发现一种新型脱氮菌即厌氧氨氧化菌, 在此基础上经过诸多学者的实验研究, 提出很多废水处理工艺。短程硝化是指将硝化产物控制在亚硝酸盐阶段, 抑制亚硝酸盐进一步氧化成硝酸盐的过程。厌氧氨氧化是指在厌氧条件下, 以氨氧化菌为代表的微生物直接利用 NH_4^+ 为电子供体、 NO_2^- 为电子受体, 将 NH_4^+ 、 NO_2^- 转化成 N_2 的生物氧化过程^[2]。该技术无需外加碳源, 节省药剂耗量, 而且不需硝化液的回流, 节省动

收稿日期: 2012-06-24

作者简介: 杨庚涵 (1984-), 男, 助理工程师。研究方向: 工业污水处理站设计、调试及运营。

通讯作者: 单明军 (1962-), 男, 教授、博士。

力消耗,降低运行成本。

荷兰率先将SHARON-ANAMMOX组合工艺应用在生活污水处理中,具有良好的脱氮效果。我国开展SH-A工艺的研究起步较晚,最早出现“SHARON-ANAMMOX组合”工艺报道是2001年以后。2004年,辽宁科技大学分别采用生物膜法和悬浮污泥法对鞍钢化工总厂炼焦和化产回收过程中产生的废水进行实验室小试,摸索并改进SH-A脱氮工艺对处理焦化废水的最

佳运行参数。2006年,单明军等^[3]采用部分亚硝化厌氧氨氧化工艺对丹东万通焦化有限公司的焦化废水处理站进行了改造,并取得了工业试验的成功。

1.2 实验所用水质

实验所用煤焦油加工废水取自河南某化工厂蒸氨脱酚处理出水,该水样呈黑褐色,静置后轻、重油分层明显,水质指标见表1。

表1 废水水质指标

COD _{Cr} /mg · L ⁻¹	NH ₃ -N /mg · L ⁻¹	色度 /倍	pH	酚 /mg · L ⁻¹	氰 /mg · L ⁻¹	油 /mg · L ⁻¹
7 500~8 000	360~440	5 000~5 600	8.0~10.0	150~180	7.5~9.0	500~550

该废水水质成分复杂,含有大量无机化合物、多环芳香族化合物及杂环化合物,可生化性很差。

1.3 工艺流程

煤焦油加工废水处理工艺流程见图1。

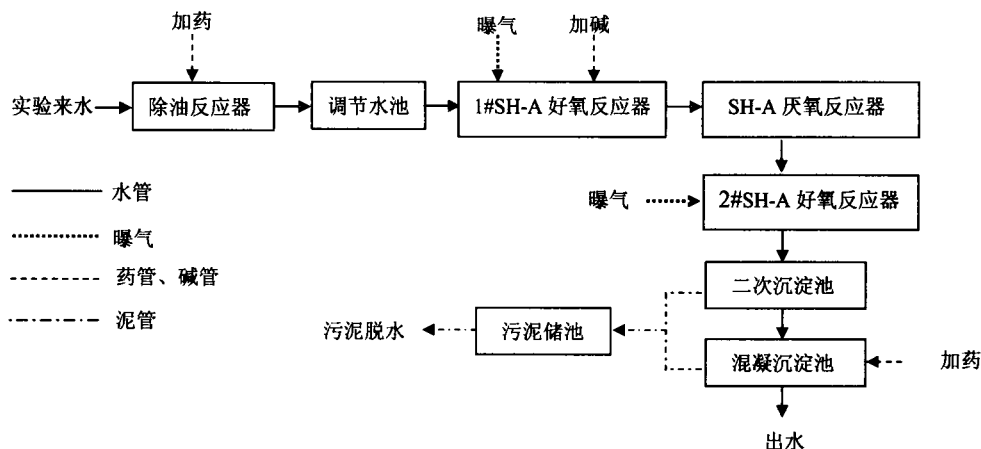


图1 煤焦油加工废水处理工艺流程

2 SH-A生化系统活性污泥的启动与驯化

生化系统所需的好氧活性污泥取自鞍山盛盟煤气化焦化厂污水处理站污泥储池,取回后先对污泥进行闷曝处理,闷曝过程中保持水中BOD:N:P比例100:5:1左右,营养不足时及时补充碳源、磷盐。污泥恢复活性后接种实验室硝化菌种缩短驯化时间,然后逐步提高污染负荷,随着好氧污泥中指示微生物活跃,当污泥负荷0.3 kg/(kg · d)左右时,污泥驯化完成。

厌氧污泥与好氧活性污泥同样取自浓缩池污泥,厌氧微生物驯化较慢,至少需要3个月时间。其间除了保持活性污泥生长所需的必要营养之外,微生物培养过程中温度要尽量保持30℃以上、pH值7.5左右。适当调节厌氧反应器内中

亚硝酸盐和氨氮比例,逐渐提高氨氮负荷直到厌氧反应器表面有氮气泡产生。这时厌氧反应器出水亚硝酸盐氮和氨氮指标明显下降,随着厌氧氨氧化菌的出现,厌氧活性污泥培养完成。

3 结果及分析

3.1 预处理运行结果与分析

煤焦油加工废水污染物浓度过高,无法直接进入生化系统,需采用预处理去除部分油类和COD_{Cr}。

聚硅硫酸铁(PFSS)在最近的十几年内受到了污水处理领域技术人员的高度重视,也成为了混凝药剂中新的开发热点。作为硅酸与铁盐复合共聚的产物,新型的无机高分子药剂具有较好的吸附架桥等作用,比传统混凝药剂混凝性能更好。

具有研究表明^[4-8], PFSS不但除油效果较好, 同时也可去除废水中的部分有机物。混凝过程对COD_{Cr}的去除主要是通过混凝剂在废水中水解生成的相对分子质量较大的多核羟基络合物对有机物的吸附卷扫而除去, 与聚合氯化铝(PAC)相比, PFSS中的硅酸使水解产物相对分子质量更大, 吸附架桥及卷扫能力更强, 因而对废水中的悬浮颗粒和大分子有机物的去除效率更高。此外, PFSS混凝过程适应的pH值范围较广, 无需对煤焦油加工废水调节pH值。本实验拟采用PFSS对煤焦油加工废水进行预处理, 以去除废水中大量的矿物油和COD_{Cr}, 为生化处理创造优良运行环境。

将煤焦油加工废水水浴恒温至30℃, 烧杯加入Fe/Si摩尔比为1:1的PFSS^[4], 将350 mL煤焦油加工废水投入500 mL的烧杯中, 在快速搅拌下投加PFSS 7 mg。投加PFSS浓度为20 mg/L(以铁计), 保持150 r/min的转速快速搅拌3 min, 使水样静置沉降50 min, 从各烧杯液面下1~2 cm处取水样。煤焦油加工废水经预处理后COD_{Cr}和矿物油去除率见图2。

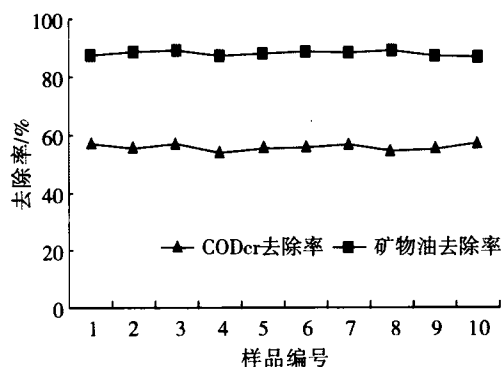


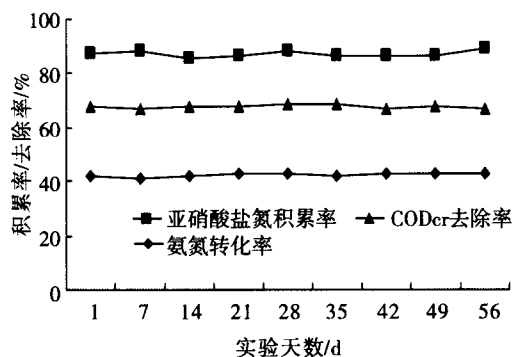
图2 预处理后COD_{Cr}和矿物油去除率

图2看出, 其中COD_{Cr}去除率在55%以上; 矿物油的去除率超过88%。基本达到预处理要求。

3.2 1[#]SH-A好氧反应器出水结果分析

预处理后的煤焦油加工废水经过调节池1:1配水进入SH-A生化处理系统。在1[#]SH-A好氧反应器内亚硝化菌与硝化菌共存, 为了使氨氮转化为亚硝酸盐氮的富集超过硝酸盐氮, 在本反应器启动过程中, 控制短程硝化1[#]SH-A好氧反应器: pH值为(8.0±0.5)、温度为(35±1)℃、DO为2.0 mg/L左右。短程硝化是反应器内的主导

反应。1[#]SH-A好氧反应器出水COD_{Cr}去除率、氨氮转化率及亚硝酸盐氮累积率见图3。



亚硝酸盐氮累积率=(亚硝酸盐氮-硝酸盐氮)/亚硝酸盐氮; 氨氮转化率=(亚硝酸盐氮+硝酸盐氮)/氨氮

图3 1[#]SH-A好氧反应器COD_{Cr}去除率、氨氮转化率及亚硝酸盐氮累积率

图3看出1[#]SH-A好氧反应器内COD_{Cr}去除率可达68%, 氨氮转化率可达41%, NO₂⁻-N累积率可达86%。

3.3 SH-A厌氧反应器出水结果分析

SH-A厌氧反应器采用底部进水方式, 反应器内主要以厌氧氨氧化脱氮为主, 并伴随少量反硝化脱氮反应。SH-A厌氧反应器还可以使部分长链有机化合物水解酸化, 改善废水的可生化性, 使剩余有机污染物在2[#]SH-A好氧反应器中得到更好去除。SH-A厌氧反应器的脱氮率和COD_{Cr}去除率见图4。

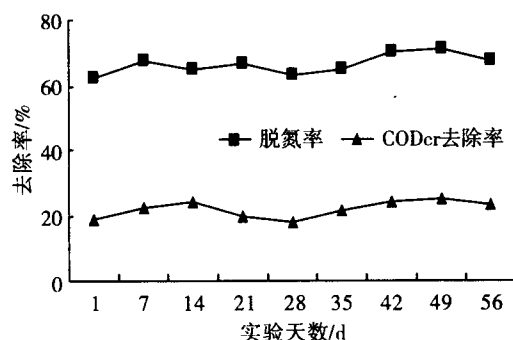


图4 SH-A厌氧反应器脱氮率和COD_{Cr}去除率

如图4所示, SH-A厌氧反应器脱氮率可超过60%, COD_{Cr}的去除率较低仅为20%左右。

3.4 2[#]SH-A好氧反应器出水结果分析

2[#]SH-A好氧反应器进一步去除SH-A厌氧反应池出水中的残留的有机污染物, 并将剩余少量亚硝酸盐氮和氨氮转化为硝酸盐氮, 避免了其对受纳水体的污染。经过2[#]SH-A好氧反应器处理的煤焦油加工废水, 除COD_{Cr}和色度外, 其他污

染指标均能达到国家《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级。2[#]SH-A好氧反应器氨氮转化率和COD_{Cr}去除率见图5。

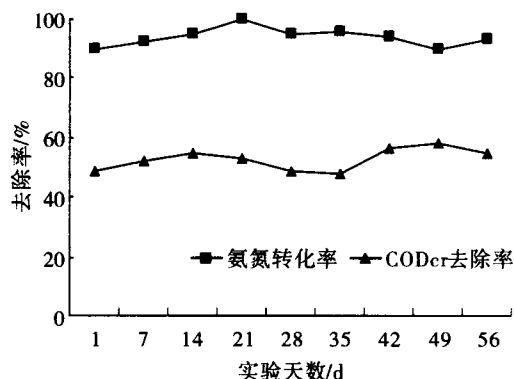


图5 2[#]SH-A好氧反应器氨氮转化率和COD_{Cr}去除率

图5看出, 2[#]SH-A好氧反应器中氨氮转化率达到85%以上。COD_{Cr}的去除率也可以达到45%左右, 出水COD_{Cr}和色度仍就无法达标排放, 应该进行混凝沉淀实验对不达标的污染指标进行后续处理。

3.5 后续处理结果分析

采用混凝沉淀法进一步去除废水中难降解的有机物作为生化处理的后续处理, 从而去除

表2 出水水质

COD _{Cr} /mg · L ⁻¹	NH ₃ -N /mg · L ⁻¹	色度 /倍	pH	酚 /mg · L ⁻¹	氰 /mg · L ⁻¹	油 /mg · L ⁻¹
100	10	50	6~9	0.5	0.5	10

从表2中可以看出煤焦油加工废水通过总工艺流程后, 其出水COD_{Cr}、NH₃-N等各项污染指标稳定达到国家《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级。

4 结论

(1) 本研究所使用的活性污泥取自焦化厂废水污泥储池, 通过培养发现该种污泥能很快适应环境的变化并恢复活性, 表现出较强的处理能力, 适合煤焦油加工废水的处理。

(2) 预处理、后续处理两级物化环节投加药剂用量较少, 去除矿物油、悬浮物及色度处理效果明显。

(3) 煤焦油加工废水经过本工艺流程后, 出水水质稳定, 各项指标均可达到国家《污水综合

COD_{Cr}、悬浮物、色度等污染指标。

2[#]SH-A好氧反应器的出水经过二次沉淀池沉淀后进入加药反应池, 在加药反应池中投加次氯酸钙, 设置搅拌机转速为150 r/min, 搅拌反应15 min。之后在次氯酸钙氧化后的出水中投加絮凝剂(聚合氯化铝: 聚丙烯酰胺为8: 1), 出水进入混凝沉淀池。后续处理COD_{Cr}去除率和色度去除率见图6。

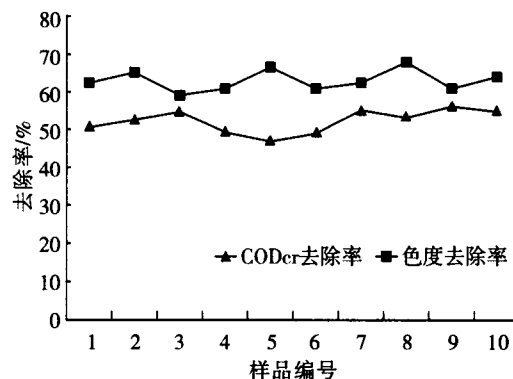


图6 后续处理COD_{Cr}和色度去除率

从图6中可以发现, 在这10次的平行实验中, 其出水水质稳定。COD_{Cr}去除率在47%~56%之间。色度的去除率在60%~65%之间, 色度可降至45以下。处理后出水水质见表2。

排放标准》(GB8978-1996一级), COD_{Cr}、NH₃-N和矿物油的去除率均可达到98%, 色度和酚的去除率可达到99%, 氰的去除率可达到95%。

参考文献

- [1] Mulder A, van de Graaf A A, Robertson L A, et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor[J]. FEMS Microbiol. Ecol., 1995, 16(3): 177-183.
- [2] 袁怡, 黄勇. 厌氧氨氧化细菌的筛选实验研究[J]. 苏州科技学院学报: 工程技术版, 2004, 17(4): 6-10.
- [3] 单明军, 吕艳丽, 丛蕾. 焦化废水处理技术[M]. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 2007: 127-128.
- [4] 颜家保, 张为洋. 聚硅硫酸铁的制备及在炼油废水处理中的应用[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(9): 70-72.
- [5] 姜忠群, 许霞, 于水利, 等. 酸性介质对于聚硅酸铁混凝性能的影响[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(7): 28-30.
- [6] 张文艺, 郑明东, 李琴, 等. 聚铁改性絮凝剂的合成与水处理试验[J]. 水文地质工程地质, 2005, 5: 6-8.
- [7] 陈玉苗, 陈均志. 改性聚硅酸铝铁絮凝剂的研制及其性能研究[J]. 净水技术, 2010, 29(3): 34-38.
- [8] 付英, 于水利, 卢艳. 聚硅酸铁及其氧化改性剂的表征与性能分析[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2006, 30(4): 98-103.