



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202104025

中图分类号 X703

文献标识码 A

孙晓雪, 韦聪, 罗培, 等. OHO-MBR 组合工艺处理实际焦化废水的可行性[J]. 环境工程学报, 2021, 15(8): 2759-2769.

SUN Xiaoxue, WEI Cong, LUO Pei, et al. Feasibility test of OHO-MBR combined process for actual coking wastewater treatment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(8): 2759-2769.

OHO-MBR 组合工艺处理实际焦化废水的可行性

孙晓雪¹, 韦聪¹, 罗培¹, 杨兴舟¹, 叶国杰¹, 韦朝海^{1,2}, 彭亚环³, 邱光磊^{1,2,*}, 平武臣⁴

1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006

2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006

3. 宝武集团韶关钢铁股份有限公司, 韶关 512123

4. 广州润达环保科技有限公司, 广州 511455

第一作者: 孙晓雪(1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: 焦化废水膜处理技术。E-mail: sunxx1121@126.com

*通信作者: 邱光磊(1984—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 污水膜/生物处理技术。E-mail: qiugl@scut.edu.cn

摘要 焦化废水因其生物毒性强、高腐蚀性及高 COD/TN 比的特点, 对传统生物处理工艺提出了更高的挑战, 故新型生物工艺的探索对于特殊水质达标可行性及工艺经济性具有重要意义。为此, 构建了新型好氧-水解-好氧(OHO)-膜生物反应器(MBR)组合工艺用于焦化废水处理, 利用实际焦化废水开展了现场小试研究, 考察了焦化废水中典型污染物的去除效果, 结合工艺运行参数和水质指标测定结果, 解析了典型污染物在 OHO-MBR 工艺中的转化规律。在稳定运行情况下, 焦化废水经 OHO-MBR 工艺处理的实际运行结果表明: 当总停留时间设定为 56 h 时, 进水 COD、TN、NH₄⁺-N、SCN⁻-N 的平均值分别为 3 063、146、27.3、85.1 mg·L⁻¹ 的条件下, 组合工艺即使在环境温度偏低(10~20 ℃)的情况下仍能实现对 COD、TN、NH₄⁺-N、SCN⁻-N 平均 85.9%、65.4%、95.1%、98.6% 的去除; 在膜通量为 20 L·(m²·h)⁻¹ 的条件下, 工艺运行 90 d, 跨膜压差维持在 10 kPa 以内, 表明组合工艺处理实际焦化废水的初步可行性; 在 OHO 的 O₂ 反应器中添加膜组件可去除焦化废水中的悬浮物及胶体组分, 有效截留和富集常规工艺中不易增殖的特种功能微生物, 提高反应器处理负荷与抗冲击力。以上结果表明, 在无需对建设施进行大规模改造的前提下, OHO-MBR 可以作为现有工艺提升出水水质的改进技术选择。

关键词 焦化废水; OHO; 生物处理; 膜生物反应器; 生物富集; 脱氮

焦化废水是炼焦工业中煤气净化及焦化产品制作回收等环节产生的混合工业废水^[1]。焦化废水水质属性复杂多变, 含有大量氨氮、苯酚、氰化物、硫氰化物等特征污染物, 并且具有难降解、生物毒性强及生化性差等特点^[2-3]。工业水处理中常用的生物工艺有缺氧/好氧(A/O)工艺、厌氧/缺氧/好氧(A²/O)工艺^[4-6]等, 但这些工艺在处理焦化废水等高毒性的工业废水时, 时常出现硝化失败的情况, 其除碳脱氮效果不理想, 出水水质不稳定^[7-9]。针对上述问题, 迫切需要开发更加先进高效的除碳脱氮工艺应用于毒性高的工业废水处理。

收稿日期: 2021-04-05; 录用日期: 2021-06-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51808297, U1901218); 广东省科技计划项目(2018A050506009, 2015B020235005); 广州市科技计划项目(202002030340); 广东省自然科学基金资助项目(2021A1515010494); 广东省珠江人才计划项目(2019QN01L125)

好氧-水解-好氧 (OHO) 作为一种新型脱氮工艺, 其原理方面的研究以及工业应用已经证明, 该工艺可以很好地解决传统生物工艺除碳脱氮效果不理想、出水水质不稳定的问题^[10-12]。OHO 工艺具有功能明确的组成单元, 与传统工艺相比, 采用流化床的三泥法运行模式可以选择性富集微生物群落, 并可实现良好的工艺稳定性, 突破了高毒性及高 COD/TN 比废水处理的负荷瓶颈, 而且节能降耗。OHO 工艺采用基于流化床的三污泥法运行模式, 通过回流与超越操作手段, 可以实现污泥生物量的富集与微生物功能/丰度调控, 活性污泥与焦化废水中的污染物完全混合并充分接触, 高效的混合与传质克服了毒性抑制问题。O1 单元中好氧微生物氧化去除氰化物、硫氰酸盐、硫化物、苯酚等还原性物质, 可大幅度削减废水毒性, 为后续工艺单元提供良好的水质条件。毒性降低的焦化废水在 H 单元进行高效的反硝化脱氮。H 单元采用长时间停留, 具有容纳毒性负荷的能力, 超越比例的控制以 H 单元中的微生物活性不受进水抑制为基础, 与传统工艺相比, 降低了厌氧单元的毒性负荷, 表现出 OHO-MBR 工艺的先进性。潘建新^[13]发现, 异养菌在 O1 单元富集, 自养硝化菌在 O2 单元富集, O1 单元中相对丰度最高的菌属 *Comamonas* 贡献有机物的去除, O2 单元中 AOB 菌也具有相当高的相对丰度, 贡献了 O2 单元的硝化, 体现了 OHO 工艺在稳定处理焦化废水时具有的差异化优势。

随着我国污/废水排放标准要求的不断提高, 为实现废水零排放的目标, 对焦化废水的有效处理、达标排放提出了更加严峻的挑战。膜生物反应器 (membrane bioreactor, MBR) 是生物处理与膜分离的有机结合, 其优质的生物出水水质为后续的脱盐等深度处理营造了优越、稳定的水质条件, 成为现有活性污泥处理工艺升级改造、实现废水零排放所优先考虑的生物处理工艺^[14-15]。SUN 等^[16]采用厌氧-缺氧-好氧膜生物反应器 (A²O-MBR) 处理纺织助剂废水, 在内循环比为 1.5 时, COD、NH₄⁺-N 和 TN 的平均去除率分别约为 87%、96% 和 55%。WANG 等^[17]开发了实验室规模的 A²O-MBR 系统处理煤气化废水, COD、NH₄⁺-N 和酚类物质的最大去除率分别为 97.4%、92.8% 和 99.7%。ZHAO 等^[18]采用实验室规模的厌氧-缺氧-好氧膜生物反应器 (A²O-MBR) 系统处理高负荷、高毒性的焦化废水, 其结果表明, A²O-MBR 系统在污染物和急性毒性降低方面比传统的厌氧-缺氧-好氧系统更有效和更可靠。以上所实现的单污泥工艺结合膜生物反应器虽然对污染物去除效果较好, 但因负荷高而产生严重的膜污染, 对富集硝化菌也不利, 需要的停留时间没有明显缩短。

基于上述研究结果, 本研究以 OHO 新型生物处理工艺为基础^[11], 在二级好氧池内加装膜组件, 构建了 OHO-MBR 组合工艺, 研究了其处理实际焦化废水的可行性; 通过分析工艺对 COD、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N 和 TN 等水质指标的转化关系及去除效果, 考察了 OHO-MBR 工艺处理焦化废水的效能, 分析了组合工艺的特点以及可能的技术应用方向。

1 材料与方法

1.1 实验废水

本研究的 OHO-MBR 系统进水采用宝武集团广东韶关钢铁有限公司焦化厂混凝预处理后的实际焦化废水。系统进水耗氧有机物 (以 COD 计) 质量浓度为 2 600~3 477 mg·L⁻¹, 进水 BOD 为 1 025~1 440 mg·L⁻¹, 进水 SCN⁻-N 质量浓度为 53~156 mg·L⁻¹, 进水 TN 质量浓度为 56~144 mg·L⁻¹, 进水 NH₄⁺-N 质量浓度为 12~39 mg·L⁻¹, 进水 NO₃⁻-N 质量浓度为 0.10~5.22 mg·L⁻¹, 进水 NO₂⁻-N 质量浓度为 0.12~2.66 mg·L⁻¹。预处理采用混凝/吸附的物化工艺, 去除废水中的大部分油分、悬浮颗粒、酚类、硫化物及氰化物等污染物, 降低生化单元的处理负荷, 减轻毒性物质对微生物活性的抑制作用。焦化废水水质组分复杂, 进水水质指标随厂区运行情况存在一定波动。

1.2 OHO-MBR 系统装置

实验所用连续流 OHO-MBR 小试装置如图 1 所示。OHO-MBR 反应器槽体为矩形结构, 尺寸为

814 cm×250 cm×500 cm, 总有效容积为 56.8 L。该实验系统由 O1、H、O2 单元组成, 采用连续流进水模式。其中 O1 为一级好氧单元, 有效容积 20.4 L, 分离区 5.3 L, 通过进水泵调节进水流量, 控制进水平衡, 设置曝气装置, 保证曝气量在 2~3 L·min⁻¹; H 为水解单元, 有效容积为 18.4 L, 分离区为 5.0 L, 通过机械搅拌及水流提升作用, 均匀单元水质, 维持厌氧环境; O2 为二级好氧膜分离单元, 有效容积为 18.0 L, 分离区为 4.7 L, 调节进气口曝气器保证混合液均匀充氧, 膜组件采用浸没式平板膜, 有效膜面积为 0.10 m², 孔径为 0.10 μm, 额定膜通量为 20 L·(m²·h)⁻¹。各单元主要运行参数见表 1。

OHO-MBR 反应器运行模式可以为推流、超越与回流及其结合的模式。33% 的进水经蠕动泵抽取超越至 H 单元, 回流泵从 O2 分离区吸取上清液至 H 单元, 回流比 R₂ 为 0.66。O1/H 组合形成高效除碳氨化单元, 焦化废水进水经 O1 好氧单元充分去除有机污染物, 有机氮、氰化物和硫氰化物等的含氮化合物均被氧化降解释放出氨氮, 随后进入 H 单元, 在水解酸化作用下提升反应器内残余有机污染物的可生化性。H/O2 形成一个高效生物脱氮体系, 在反硝化作用下, 降低废水中的总氮, MBR 膜组件对好氧曝气处理后的废水污泥混合液进行高效固液分离, 生物单元处理后的废水经膜组件过滤后排出。分别从 O1、H、O2 单元中定时采集水样, 简单沉淀后, 取上清液进行检测分析, 分析 COD、NH₄⁺-N、TN 及特征污染物在各单元中的去除及转化特征, 进而考察组合工艺处理实际焦化废水的可行性。

1.3 分析检测

选取 SCN⁻-N、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、TN 和 COD 作为主要监测指标。SCN⁻-N 的测定采用硫氰酸铁分光光度法 (GB/T 6609.15-1986); NH₄⁺-N 的测定采用纳氏试剂分光光度法 (HJ 535-2009); NO₃⁻-N 的测定采用紫外分光光度法 (HJ/T 346-2007); NO₂⁻-N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法 (GB 7493-1987); TN 的测定采用过硫酸钾氧化紫外分光光度法 (HJ 636-2012); COD 的测定采用重铬酸钾消解滴定法 (HJ 828-2017)。

2 结果与讨论

2.1 OHO-MBR 对 SCN⁻-N 的去除效果

图 2 和图 3 反映了 OHO-MBR 反应系统 3 个处理单元中 SCN⁻-N 质量浓度及各单元对污染物去除的贡献情况。在 OHO-MBR 的进水 SCN⁻-N 质量浓度为 53.1~156 mg·L⁻¹, 除进水波动、DO 不足的情况之外, 系统出水 SCN⁻-N 质量浓度在 1.00 mg·L⁻¹ 以下, 表明系统对 SCN⁻-N 具有高效的转化效率。

进水 SCN⁻-N 在一级好氧单元 O1 中经微生物作用氨化降解为 NH₄⁺-N。SCN⁻-N 占 TN 比例从 58.7% 下降为 20.6%, NH₄⁺-N 占 TN 比例由 18.6% 上升到 64.6%。在 1~17 d, 反应环境较为稳定, 进水 SCN⁻-N 为 63.0~81.7 mg·L⁻¹, O1 单元对 SCN⁻-N 去除的贡献率平均为 59.6%。在 37~39 d, O1 单元对 SCN⁻-N 去除贡献率降至 6.16%, 这是由于 O1 单元内 DO 含量下降至 0.74 mg·L⁻¹, SCN⁻-N 的好

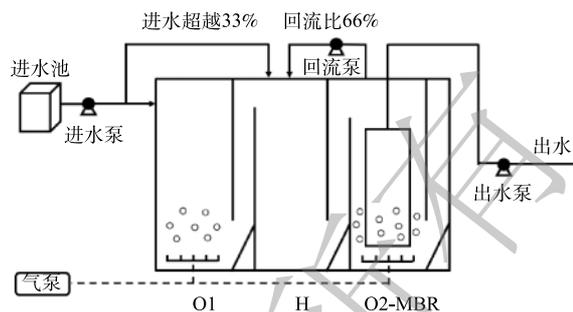


图 1 OHO-MBR 装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of OHO-MBR device

表 1 OHO-MBR 各单元主要运行参数

Table 1 Main operating parameters of OHO-MBR.

工艺单元	HRT/h	SRT/d	MLSS/(mg·L ⁻¹)	pH	DO/(mg·L ⁻¹)
O1	20	20	4 000~6 000	8.0~8.5	4~6
H	18	90	3 000~5 000	7.4~8.1	<0.2
O2-MBR	18	50	4 000~5 000	7.9~8.2	4~6

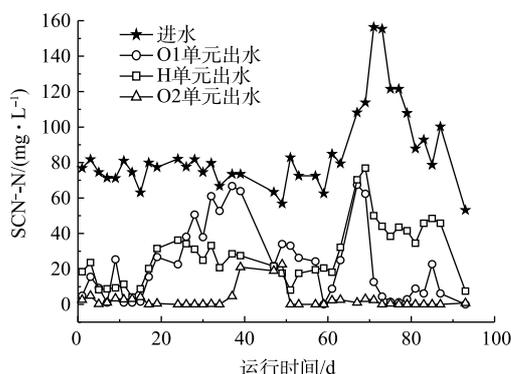


图2 OHO-MBR反应装置中 SCN^- -N随时间运行效果
Fig. 2 Operation effect of SCN^- -N concentration over time in OHO-MBR reactor

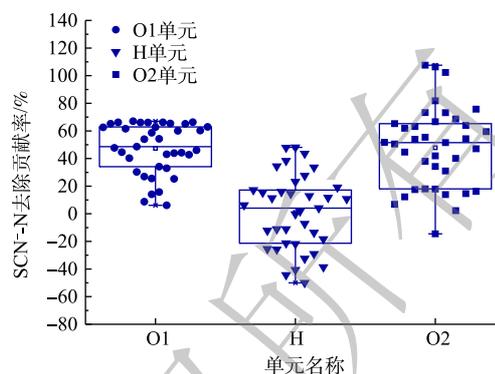


图3 OHO-MBR中各单元对 SCN^- -N去除的贡献情况
Fig. 3 Contribution of each unit in OHO-MBR to SCN^- -N removal

氧降解受到抑制。调节O1单元DO至 $5.75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, SCN^- -N去除效果得到改善, O1单元 SCN^- -N出水质量浓度由 $63.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $21.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在67~79 d, 进水 SCN^- -N质量浓度剧增, 其中在67~69 d, O1单元对 SCN^- -N去除的贡献率下降至25.2%, 这是因为O1单元进水负荷增大, 超过好氧降解能力的范围, 但在70~79 d, O1单元平均去除贡献率上升至64.8%, 展现出了O1单元对于 SCN^- -N良好的去除能力及抵抗高负荷进水的力量。

在水解单元H中, 缺氧条件下, SCN^- -N在水解酶的作用下完全降解。H单元中 SCN^- -N来源于O1单元出水和超越至H单元的进水之和, 由于O2单元回流硝化液会稀释H单元进水中 SCN^- -N的质量浓度。在58~87 d, 由于进水 SCN^- -N质量浓度大幅增加, 导致超越至H单元的 SCN^- -N质量浓度增加, 在回流体积不变的条件下, H单元中 SCN^- -N质量浓度出现峰值。在系统进水负荷降低后, H单元出水 SCN^- -N质量浓度由 $45.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $7.49 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

二级好氧单元O2中, NH_4^+ -N及超越至H池的进水中的 SCN^- -N被氧化为 NO_3^- -N。在57~93 d, 前序单元对 SCN^- -N去除效果不佳的情况下, O2单元出水 SCN^- -N平均质量浓度为 $0.79 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 最低可至 $0.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在OHO-MBR运行期间, O2单元对 SCN^- -N有很好的降解效果。由于膜的截留作用, O2单元内活性污泥MLSS保持在 $4\ 000\sim 5\ 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 单元内硝化效率有所提高。

SCN^- -N作为还原性物质在废水COD值测定中产生1.10的当量贡献, 高浓度 SCN^- -N为焦化废水的主要耗氧有机物(以COD计)来源, 常与酚类和硫化物被称为焦化废水COD三大主要来源之一, 故 SCN^- -N去除效果直接影响出水水质^[19-20]。有研究^[21]表明, 焦化废水中 SCN^- -N有 COS^- 和 CNO^- 2种生物降解途径, 在不同菌属的作用下降解为相同的最终产物。黄会静^[22]发现, 20%接种量下 SCN^- -N降解速率最为合适, 且微生物降解难降解污染物均有一个适应期, 适应期的长短与污染物的初始浓度、菌种驯化周期、菌量及培养条件有关。这也解释了在系统启动初期O2单元出水 SCN^- -N平均质量浓度为 $2.76 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的原因。总体而言, SCN^- -N主要在OHO-MBR的好氧单元被转化, 在稳定运行情况下, SCN^- -N平均去除率为98.5%, 基本不构成对生物脱氮的毒性抑制。

2.2 OHO-MBR对 NH_4^+ -N的去除效果

图4反映了OHO-MBR反应系统3个处理单元中 NH_4^+ -N质量浓度的变化情况。稳定运行情况下, OHO-MBR的进水 NH_4^+ -N为 $14.0\sim 39.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, O2单元出水质量浓度为 $0.00\sim 16.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均去除率高于95%。

在好氧条件下, 焦化废水中的 NH_4^+ -N经微生物的硝化作用去除。在一级好氧单元O1, 焦化废水中有机氮化合物、氰化物及硫氰化物被大量降解, 释放出 NH_4^+ -N, 导致O1单元出水中 NH_4^+ -N质

量浓度升高, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 表现为净生成。在 7~17 d, O1 单元出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均质量浓度高达 $104 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其原因是 O1 单元内 DO 含量过低 ($0.85 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 而 DO 含量充足是保证氨化反应顺利进行的必要条件之一, 当 DO 调节至 $4.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水质量浓度下降至 $63.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

水解单元 H 中, 有机氮化合物、氰化物及硫氰化物发生水解氨化作用, 有利于后续生物脱氮的进行。稳定运行情况下, H 单元 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均增加量 $8.94 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中 $\text{SCN}^-\text{-N}$ 氨化对应的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 增加量为 $6.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 有机氮化合物、氰化物等其他物质水解对应的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 增加量为 $2.91 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。H 单元中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的变化趋势与 O1 单元基本相同, 这是因为 O2 单元的回流液稀释了 H 单元中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的质量浓度。

前序单元进水中残留的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在 O2 单元实现完全去除。在 48~58 d, 由于 O1 单元出现了 DO 降低及换泥的情况, 导致进入 O2 单元的有机物浓度负荷升高, 系统 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果较差。在 61~71 d, 系统 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进水质量浓度从 $14.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高至 $39.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 但是 O2 单元仍能将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均出水质量浓度维持在 $1.76 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右的水平, 这是因为废水经 O1 和 H 单元处理后, 毒性大大削减。此外, O2 单元中膜组件对污泥的截留作用, 保障了增殖较慢的硝化细菌在反应器内的有效增殖, 使得硝化反应可以充分进行。OHO-MBR 工艺中 O1、O2 双好氧单元的设置, 即使在前置好氧单元 O1 受到进水负荷冲击的条件下也可以有效保障 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的高效去除。

总体而言, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 主要在 OHO-MBR 工艺的 O1、O2 单元中经硝化作用去除。稳定运行情况下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率最高可达 99.4%。好氧单元中硝化细菌为自养微生物, 其生长速率较低, MBR 可以在更长的 SRT 条件下运行, 可以保留生长缓慢的硝化细菌^[23]。因此, 可通过延长 SRT 减少污泥的流失从而提高氨氮的硝化率。在工艺参数进一步优化的条件下, 各单元去除效能仍有较大提升潜力。

2.3 OHO-MBR 中对 NO_x^- 的去除效果

图 5、图 6 反映了 OHO-MBR 反应系统 3 个处理单元中 $\text{NO}_x^- \text{-N}$ ($\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$) 的质量浓度变

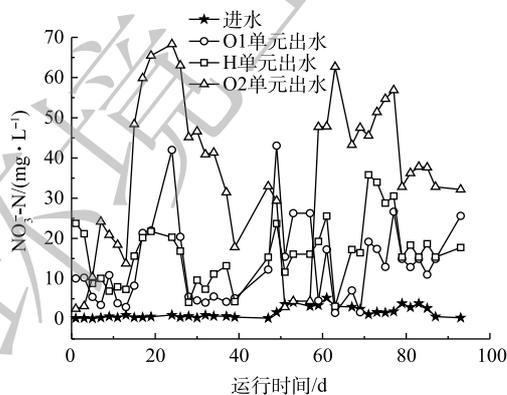


图 5 OHO-MBR 反应装置中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 随时间运行效果

Fig. 5 Operation effect of $\text{NO}_3^- \text{-N}$ concentration over time in OHO-MBR reactor

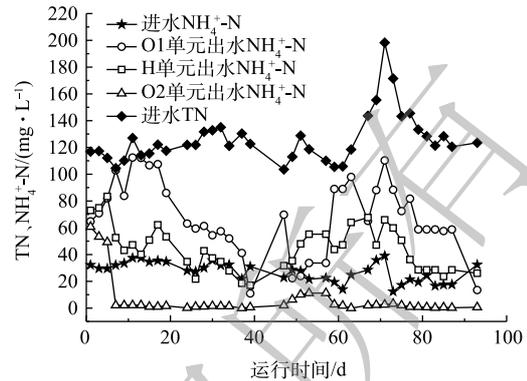


图 4 OHO-MBR 反应装置中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 随时间运行效果

Fig. 4 Operation effect of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration over time in OHO-MBR reactor

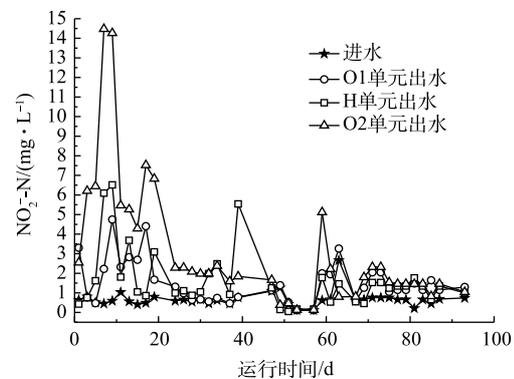


图 6 OHO-MBR 反应装置中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 随时间运行效果

Fig. 6 Operation effect of $\text{NO}_2^- \text{-N}$ concentration over time in OHO-MBR reactor

化情况。在稳定运行情况下, OHO-MBR 的进水 NO_3^- -N 质量浓度在 $0.10\sim 4.12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, O2 单元出水质量浓度在 $2.50\sim 48.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。进水中几乎不含 NO_2^- -N。焦化废水中的 NO_3^- -N 在厌氧环境中经微生物的反硝化作用还原为 N_2 , 从而实现脱氮。33% 进水超越至 H 单元, 66% 的进水推流进 O1 单元。在 1~93 d, O1 单元中进水 NO_3^- -N 质量浓度为 $0.10\sim 5.22\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 出水 NO_3^- -N 质量浓度维持在 $1.49\sim 45.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, O1 单元中部分 NH_4^+ -N 发生了硝化反应, 转化为 NO_3^- -N。

水解单元 H 是发生反硝化脱氮的主要场所。O1 单元出水和 O2 单元回流液汇入 H 单元, 为 H 单元提供了 NO_3^- -N, 而超越至 H 单元的原水为反硝化提供了碳源或电子供体, 反硝化菌在缺氧条件下将 NO_3^- -N 还原为 N_2 。在 71~77 d 的运行过程中, H 单元出水 NO_3^- -N 质量浓度上升至 $60.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其原因可能是, 好氧单元进水混合液中含有残留毒性污染物, 对反硝化作过程产生抑制作用, 因此, 出水中 NO_3^- -N 质量浓度升高。

O2 是好氧硝化单元, 废水中残余氰化物、硫氰化物、氨氮等污染物在好氧环境中充分降解。在 1~3 d 内, 处于反应器启动初期, 污染物在 O1 中即完成硝化作用, 因此, O2 单元出水中 NO_3^- -N 质量浓度低于 O1 单元出水。在 51~57 d 内, 由于 O1 单元更换污泥, 在 O1 单元具有较好的生物活性, 保证了硝化反应的进行, 因此, O2 单元出水中 NO_3^- -N 质量浓度较低。

NO_2^- -N 是硝化与反硝化过程的主要中间产物。 NO_2^- -N 在硝化与反硝化过程中积累的现象也常见于一些文献报道^[10,24]。本工艺中, O1、H、O2 单元中均检测到 NO_2^- -N, 即存在 NO_2^- -N 积累的情况。H 单元出水 NO_2^- -N 平均质量浓度低于进水平均质量浓度, 表观上看, H 单元中 NO_2^- -N 积累主要来源于不完全硝化过程。在整个工艺运行周期内, NO_2^- -N 积累在 90% 的运行时间内是由不完全硝化过程造成的, 在剩余 10% 的运行时间内, H 单元中不完全反硝化过程贡献了 NO_2^- -N 的积累。硝化作用分为 2 个阶段, 由氨氧化细菌 (AOB) 和亚硝酸盐氧化细菌 (NOB) 驱动, 它们分别将 NH_4^+ -N 氧化为 NO_2^- -N 和将 NO_2^- -N 氧化为 NO_3^- -N^[25]。HUNG 等^[26] 的研究也表明, SCN^- -N 对硝化的 2 个阶段均有抑制作用, 不完全硝化导致 NO_2^- -N 在池体内的积累。在 1~9 d 内, O2 单元出水 NO_2^- -N 平均质量浓度系统达到 $8.79\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其原因是, SCN^- -N 及残余有毒污染物对于亚硝酸盐氧化过程的抑制作用, 造成了 O2 单元内 NO_2^- -N 的积累。

反硝化是一个涉及到多种酶参与、电子传递及能量转化的过程。本研究中 O2 到 H 单元的回流比为 66%, 可通过提高回流比 R_2 的方式提高 OHO-MBR 工艺中的 TN 去除。

2.4 OHO-MBR 对 TN 的去除效果

图 7 和图 8 反映了 OHO-MBR 反应系统 3 个处理单元中 TN 质量浓度及各单元对污染物去除的贡献情况。本研究中采用了较低的 O2 硝化液回流比 (66%); 但即使在低回流比条件下, TN 平均去

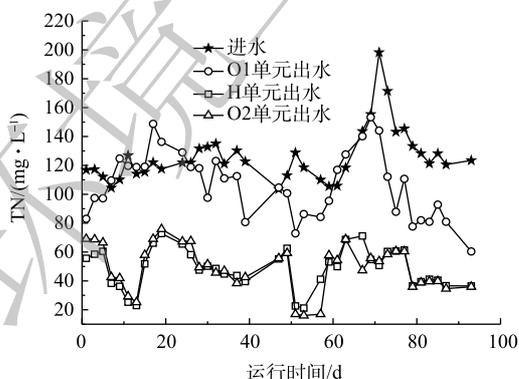


图 7 OHO-MBR 反应装置中 TN 随时间运行效果

Fig. 7 Operation effect of TN concentration over time in OHO-MBR reactor

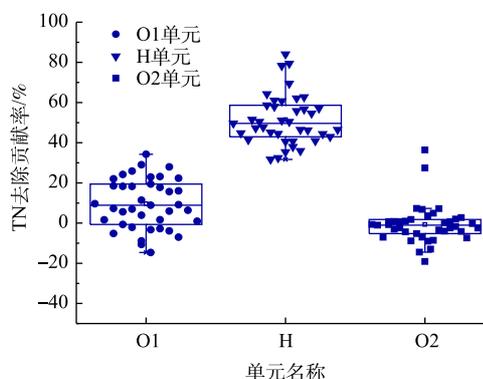


图 8 OHO-MBR 中各单元对 TN 去除的贡献情况

Fig. 8 Contribution of each unit in OHO-MBR to TN removal

除率仍可达到 65.4%。

TN 的去除途径有微生物同化作用和硝化-反硝化作用。好氧单元 O1 及 O2 去除 TN 在于微生物的同化作用；H 单元去除 TN 在于反硝化作用，反硝化的程度决定了 OHO-MBR 工艺对的 TN 去除性能。一级好氧单元 O1 中， SCN^- -N 降解为 NH_4^+ -N，同时有机含氮化合物降解释放出部分氨氮，碳元素以 CO_2 形式释放(观察到大量的泡沫)，氮的存在形式发生转化， NH_4^+ -N 是 TN 的主要来源。在 O1 单元中 TN 的去除主要源于微生物代谢活动中氮素的消耗。

水解单元 H 中，回流的好氧硝化液在此单元内经反硝化作用达到脱氮的目标。稳定运行条件下，H 单元对去除 TN 的贡献最高为 84.05%。 SCN^- -N、 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N 在 TN 中平均占比分别为 31.3%、48.8%、18.1%。其中 NO_3^- -N 作为反硝化作用的底物占比过少，导致反硝化程度较低，从而限制了系统的脱氮性能。

在稳定运行状态下，二级好氧单元 O2 出水中 TN 平均质量浓度为 $47.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，表明 OHO-MBR 工艺出水中仍含有一定量的 TN。O2 单元出水中 NO_3^- -N 在 TN 中平均占比为 73.1%。好氧单元中微生物的同化作用对 TN 的去除能力较弱。O2 单元内以硝化反应为主，在硝化菌的作用下，含氮化合物的存在形式主要是由 NH_4^+ -N 转化为 NO_3^- -N，为 H 单元反硝化作用的进行提供条件。作为初步的可行性探索，本研究采用的 O2 硝化液回流比为 66%，即使在低回流比条件下，OHO-MBR 工艺的 TN 去除率最高也达到了 84.1%。若运行以 TN 去除为目标的工艺，则需要通过提高硝化液回流比或投加电子供体以实现更高的 TN 去除率。

2.5 OHO-MBR 对 COD 的去除效果

图 9 和图 10 反映了 OHO-MBR 反应系统 3 个处理单元中 COD 的变化和各单元对 COD 的去除贡献。在稳定运行状态下，OHO-MBR 的进水 COD 为 $2\ 711\sim 3\ 477 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，O2 单元出水 COD 最低为 $297 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。焦化废水耗氧有机物(以 COD 计)来源于水中的易生物降解物质和难生物降解物质。COD 主要通过好氧条件对还原性物质的氧化及反硝化过程中对有机物的利用来去除。一级好氧单元 O1 在稳定运行条件下，O1 单元出水中 COD 平均值为 $491 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，O1 单元对 COD 平均去除贡献为 84.1%。进水中耗氧有机物(以 COD 计)主要由有机污染物、酚类、硫氧化物、氰化物、硫化物构成，易降解耗氧有机物(以 COD 计)在 O1 单元去除，削减了水中的 COD。COD 的去除率取决于污泥浓度、溶解氧与进水有机负荷。

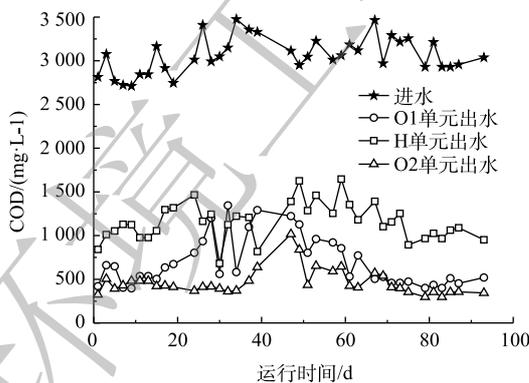


图 9 OHO-MBR 反应装置中 COD 随时间运行效果

Fig. 9 Operation effect of COD concentration over time in OHO-MBR reactor

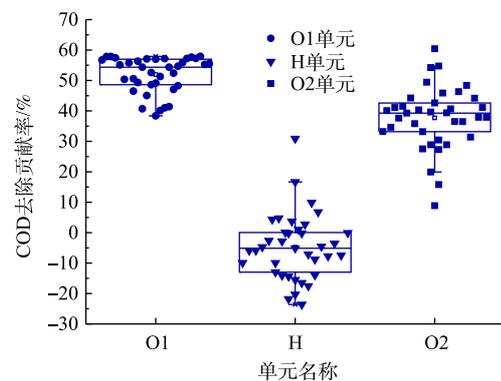


图 10 OHO-MBR 中各单元对 COD 去除的贡献情况

Fig. 10 Contribution of each unit in OHO-MBR to COD removal

H 单元通过反硝化过程中对碳源的利用实现对 COD 的去除。O1 单元出水及超越至 H 单元的进水提供了反硝化所需碳源，O2 单元好氧硝化液回流提供 NO_3^- -N。H 单元将难降解有机物水解转

化为易降解形态, 废水 B/C 值由 0.1 左右提升到 0.25~0.28, 为后续的好氧降解提供了有利条件。H 单元出水 COD 高于 O1 单元出水, 这是因为进水超越 33% 带来一部分的复杂有机物在水解单元被降解, 进而表现为 COD 升高。

二级好氧单元 O2 在稳定运行条件下, 进水 COD 平均值为 $1\ 135\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 出水平均值为 $435\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, O2 单元对 COD 去除贡献平均为 38.1%。O2 单元接纳 H 单元出水, 进一步氧化焦化废水中残留的有机物和还原性物质, 从而实现 COD 的去除。在 47~49 d 内, O2 单元出水 COD 上升至 $1\ 016\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 这是因为 O1 单元 DO 不足, 导致对有机物的降解能力下降, 超出 O2 单元的 COD 接纳负荷。MBR 作为出水单元可去除悬浮组分及胶体组分, 有效截留单元内的活性污泥。WEI 等^[27]发现, 在焦化废水生物处理出水平均残余 COD 为 $168.8\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 采用膜过滤 ($0.45\ \mu\text{m}$) 工艺深度处理后的出水平均 COD 降为 $95.1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 膜过滤对生物处理出水 COD 的平均去除率为 43.7%。在稳定运行状态下, 经过 OHO-MBR 工艺处理后, 出水 COD 最低为 $297\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 对 COD 的最高去除率为 89.8%。残余 COD 主要由可溶性有机物构成^[28], 可采用混凝沉淀、臭氧氧化或吸附等后物化处理工艺进一步去除, 实现出水的排放标准或达到脱盐的入膜水质要求。

2.6 OHO-MBR 工艺效能比较

表 2 所示为不同处理工艺对焦化废水的处理效能对比, 其中 AO、A²O、A²O-MBR 为实验室规模, OHO-MBR 为小试装置, OHO 为工程应用。OHO 设置双好氧单元, 可以有效消除或减轻焦化废水的毒性抑制作用, 以保证硝化反硝化反应的顺利进行, 提高工艺脱氮效率。传统生物工艺如 AO 和 A²O 工艺虽然通过前置厌氧单元去除部分有机物, 但高浓度的 CN⁻、SCN⁻以及苯酚会严重抑制有机物的利用, 在焦化废水的实际工程中表现为极度不稳定且难以控制, 且受冲击后恢复时间较长等问题。结合 OHO 的 MBR 反应器可有效截留和富集不易增殖的微生物, 解决稳定性问题。SAHARIAH 等^[31]采用 A²O 工艺处理焦化废水, 实验结果表明, A 单元对 COD 的去除率仅为 2%。本工艺在稳定运行状态下, O1 单元对 COD 平均去除贡献率可达 84.1%。本研究作为 OHO-MBR 工艺的可行性初探, 即使在偏低的硝化液回流 (0.66) 及低环境温度 (10~20 °C) 条件下, 仍可实现对污染物的良好去除, 说明工艺处理效能有可进一步拓展提升的空间。

表 2 不同工艺对焦化废水的处理性能

Table 2 Treatment performance of coking wastewater by different processes

运行工艺	进水 COD/(mg·L ⁻¹)	HRT/h	回流比	去除率/%				来源
				COD	NH ₄ ⁺ -N	TN	SCN ⁻ -N	
AO	1 500~2 600	16.7	5	85	97	83	100	[29]
A ² O	960~1 400	46	5	86.5	97.9	—	—	[30]
OHO	5 000~6 000	64	3	94.6	89.4	88.7	100	[31]
A ² O-MBR	2 000~4 200	48	3	97.4	92.8	79	—	[32]
OHO-MBR	2 600~3 477	56	0.66	85.9	95.1	65.4	98.6	本研究

3 结论

1) OHO-MBR 工艺能够稳定降解焦化废水中的有机物及毒性物质, 实现脱氮除碳的目标。在总 HRT 为 56 h、进水 COD、TN、NH₄⁺-N、SCN⁻-N 的平均质量浓度分别为 3 063、146、27.3、85.1 mg·L⁻¹ 的条件下, 对 COD、TN、NH₄⁺-N、SCN⁻-N 的平均去除率分别达到 85.9%、65.4%、95.1%、98.6%。

2) O1 单元可实现有机物质及毒性污染物的降解; H 单元在反硝化脱氮的同时, 亦可水解焦化废水中难降解有机物; O2 单元实现完全硝化的同时, 亦可实现对残余有机物及还原性无机物的最终氧化去除。

3) OHO-MBR 作为生物处理与膜分离的有机结合工艺, 可有效截留和富集特种功能微生物, 提高工艺污泥负荷和出水的分离效率, 对焦化废水表现出良好的脱氮除碳效果, 同时系统具备抵抗冲击负荷的能力, 可为后续的脱盐等深度处理营造优越、稳定的水质条件。OHO-MBR 可作为负荷增强、提高水质的备选技术, 在不增加新的构筑物条件下, 可用于现有工程的升级改造。

参 考 文 献

- [1] MAITI D, ANSARI I, RATHER M A, et al. Comprehensive review on wastewater discharged from the coal-related industries-characteristics and treatment strategies[J]. *Water Science and Technology*, 2019, 79(11): 2023-2035.
- [2] PARK D, LEE D S, KIM Y M, et al. Bioaugmentation of cyanide-degrading microorganisms in a full-scale cokes wastewater treatment facility[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(6): 2092-2096.
- [3] TYAGI M, KUMARI N, JAGADEVAN S. A holistic Fenton oxidation-biodegradation system for treatment of phenol from coke oven wastewater: optimization, toxicity analysis and phylogenetic analysis[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101475.
- [4] PAL P, KUMAR R. Treatment of coke wastewater: A critical review for developing sustainable management strategies[J]. *Separation and Purification Reviews*, 2014, 43(2): 89-123.
- [5] FELFÖLDI T, NAGYMÁTÉ Z, SZÉKELY A J, et al. Biological treatment of coke plant effluents: From a microbiological perspective[J]. *Biologia Futura*, 2020, 71(4): 359-370.
- [6] 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.
- [7] KIM Y M, PARK D, LEE D S, et al. Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(3): 915-921.
- [8] SHI L, WANG D, CAO D, et al. Is A/A/O process effective in toxicity removal? case study with coking wastewater[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 142: 363-368.
- [9] 李媛媛, 潘霞霞, 邓留杰, 等. A/O1/H/O2工艺处理焦化废水硝化过程的实现及其抑制[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(6): 1231-1237.
- [10] MA J D, WU H Z, WANG Y X, et al. Material inter-recycling for advanced nitrogen and residual COD removal from bio-treated coking wastewater through autotrophic denitrification[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 121616.
- [11] WEI C H, LI Z M, PAN J X, et al. An oxic-hydrolytic-oxic process at the nexus of sludge spatial segmentation, microbial functionality, and pollutants removal in the treatment of coking wastewater[J]. *ACS Environmental Science & Technology Water*, 2021, 1(5): 1252-1262.
- [12] 吕鹏飞, 刘雷, 吴海珍, 等. 焦化废水中总氮的构成及在生物工艺中的转化[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(10): 4789-4796.
- [13] 潘建新. 废水处理脱氮自调节模式[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [14] ZHENG X, ZHANG Z X, YU D W, et al. Overview of membrane technology applications for industrial wastewater treatment in China to increase water supply[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2015, 105: 1-10.
- [15] YEO B J, GOH S, ZHANG J, et al. Novel MBRs for the removal of organic priority pollutants from industrial wastewaters: A review[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(11): 1949-1967.
- [16] SUN F Q, SUN B, HU J, et al. Organics and nitrogen removal from textile auxiliaries wastewater with A²O-MBR in a pilot-

- scale[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286: 416-424.
- [17] WANG Z X, XU X C, GONG Z, et al. Removal of COD, phenols and ammonium from Lurgi coal gasification wastewater using A²O-MBR system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 235-236: 78-84.
- [18] ZHAO W T, HUANG X, LEE D. Enhanced treatment of coke plant wastewater using an anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor system[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 66(2): 279-286.
- [19] 张玉秀, 尹莉, 李海波, 等. 焦化废水处理厂活性污泥对硫氰化物的降解机制[J]. *环境化学*, 2016, 35(1): 118-124.
- [20] 潘霞霞, 李媛媛, 黄会静, 等. 焦化废水中硫氰化物的生物降解及其与苯酚、氨氮的交互影响[J]. *化工学报*, 2009, 60(12): 3089-3096.
- [21] PAN J X, WEI C H, FU B B, et al. Simultaneous nitrite and ammonium production in an autotrophic partial denitrification and ammonification of wastewaters containing thiocyanate[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 252: 20-27.
- [22] 黄会静. 焦化废水处理的硫氰化物降解功能菌特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [23] MOHAN S M, NAGALAKSHMI S. A review on aerobic self-forming dynamic membrane bioreactor: Formation, performance, fouling and cleaning[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101541.
- [24] LI Z M, WEI C H, CHEN Y, et al. Achieving nitrification in an aerobic fluidized reactor for coking wastewater treatment: Operation stability, mechanisms and model analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126816.
- [25] IM J, JUNG J, BAE H, et al. Correlation between nitrite accumulation and the concentration of AOB in a nitrification reactor[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 72(1): 289-297.
- [26] HUNG C, PAVLOSTATHIS S G. Aerobic biodegradation of thiocyanate[J]. *Water Research*, 1997, 31(11): 2761-2770.
- [27] WEI C, WU H Z, KONG Q P, et al. Residual chemical oxygen demand (COD) fractionation in bio-treated coking wastewater integrating solution property characterization[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246: 324-333.
- [28] 曹臣, 韦朝海, 杨清玉, 等. 废水处理生物出水中COD构成的解析: 以焦化废水为例[J]. *环境化学*, 2012, 31(10): 1494-1501.
- [29] KIM Y M, PARK D, JEON C O, et al. Effect of HRT on the biological pre-denitrification process for the simultaneous removal of toxic pollutants from cokes wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(18): 8824-8832.
- [30] ZHANG M, JOO H T, YI Q, et al. Comparison between anaerobic-anoxic-oxic and anoxic-oxic systems for coke plant wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1997, 123(9): 876-883.
- [31] 易欣怡, 韦朝海, 吴超飞, 等. O/H/O生物工艺中焦化废水含氮化合物的识别与转化[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(9): 2190-2198.
- [32] WANG Z X, XU X C, GONG Z, et al. Removal of COD, phenols and ammonium from Lurgi coal gasification wastewater using A²O-MBR system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 235: 78-84.
- [33] SAHARIAH B P, ANANDKUMAR J, CHAKRABORTY S. Treatment of coke oven wastewater in an anaerobic-anoxic-aerobic moving bed bioreactor system[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57: 14396-14402.

(责任编辑: 曲娜)

Feasibility test of OHO-MBR combined process for actual coking wastewater treatment

SUN Xiaoxue¹, WEI Cong¹, LUO Pei¹, YANG Xingzhou¹, YE Guojie¹, WEI Chaohai^{1,2}, PENG Yahuan³, QIU Guanglei^{1,2,*}, PING Wuchen⁴

1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China

2. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China

3. Baowu Group Guangdong Shaoguan Iron & Steel Co. Ltd., Shaoguan 512123, China

4. Guangzhou Runda Environmental Protection Technology Co. Ltd., Guangzhou 511455, China

*Corresponding author, E-mail: qiugl@scut.edu.cn

Abstract Coking wastewater poses a higher challenge to traditional biological treatment processes due to its strong biological toxicity, high corrosiveness, and high COD/TN ratio. The exploration of new biological processes is of great significance to the feasibility of meeting special water quality standards and the economy of the process. Based on these considerations, this study constructed a new type of Aerobic-Hydrolysis-Aerobic (OHO)-Membrane Bioreactor (MBR) combined process for coking wastewater treatment. The actual coking wastewater was used to carry out an on-site small test study and investigate the treatment effect of typical pollutants in the coking wastewater. Combining the measurement results of process operating parameters and water quality indicators, the conversion characteristics of typical pollutants in the OHO-MBR process were analyzed. Under stable operation conditions, the actual operation results of coking wastewater treated by OHO-MBR process showed that, under the conditions of HRT = 56 h and the average influent COD, TN, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{SCN}^-\text{-N}$ of 3 063, 146, 27.3 and 85.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, the average removal rates of COD, TN, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{SCN}^-\text{-N}$ achieved by the combined process were 85.9%, 65.4%, 95.1% and 98.6% even at low ambient temperatures (10~20 °C), respectively. After 3 months running of the process with the membrane flux of 20 $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ for the membrane module, the transmembrane pressure maintained below 10 kPa, which showed the preliminary feasibility of the combined process to treat actual coking wastewater. The potential direction of the process to further improve the effect of pollutant treatment was clarified. The existence of the membrane module in the O₂ reactor of OHO could remove the suspended solids and colloidal components in the coking wastewater, effectively intercepted and enriched the special functional microorganisms that were not easy to proliferate in the conventional process. The loading rate and shock resistance capability increased for the process without the need for large-scale transformation of infrastructure facilities, and it can be used as an improvement technology option for the existing process to improve the quality of the effluent.

Keywords coking wastewater; OHO; biological treatment; membrane bioreactor; bioaccumulate; nitrogen removal