

# DAF + MSBR 联合法处理煤焦化废水实验研究

朱玉高

(延安职业技术学院 陕西 延安 716000)

**摘要:** 为了使焦化废水  $\text{NH}_3 - \text{N}$  能够达标排放,采用气浮法 + 改良式序列间歇反应器(DAF + MSBR) 联合法处理榆林某焦化厂焦化废水。结果表明,进水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  平均质量浓度为 1490 mg/L,  $\text{NH}_3 - \text{N}$  平均质量浓度为 200 mg/L,挥发酚平均质量浓度为 176 mg/L,  $\text{CN}$  平均质量浓度为 17 mg/L,  $\text{SS}$  平均质量浓度为 580 mg/L, DAF 处理时间 3 h, MSBR 处理时间 9 h。经 DAF + MSBR 法处理后,出水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  浓度为 74.3 mg/L,  $\text{NH}_3 - \text{N}$  为 10 mg/L,挥发酚为 0.25 mg/L,  $\text{CN}$  为 0.09 mg/L,  $\text{SS}$  为 30 mg/L,去除率分别为 93.8%、95%、99.8%、99.4%、95% 达到《炼焦化学工业污染物排放标准》排放标准。

**关键词:** DAF; MSBR; 焦化废水;  $\text{NH}_3 - \text{N}$

中图分类号: TQ520.9 文献标志码: A 文章编号: 1006 - 6772(2014)06 - 0109 - 03

## Coking waste water treatment by combined method of DAF + MSBR

ZHU Yugao

(Yanan Vocational and Technical College Yanan 716000, China)

**Abstract:** In order to make the  $\text{NH}_3 - \text{N}$  content in coking waste water meet the discharge standards, taking the waste water in a coking plant in Yulin as research object, the author studied the treatment effects of DAF (dissolved air flotation) + MSBR (modified sequencing batch reactor) combined process. The results showed that the average concentration of influent  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{NH}_3 - \text{N}$ , volatile phenol,  $\text{CN}$ ,  $\text{SS}$  were 1490 mg/L, 200 mg/L, 176 mg/L,  $\text{CN}$  average concentration of 17 mg/L, 580 mg/L. The processing time of the DAF and MSBR was 3 and 9 hours. After treated by the DAF + MSBR process, the average concentration of influent  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{NH}_3 - \text{N}$ , volatile phenol,  $\text{CN}$ ,  $\text{SS}$  were 74.3 mg/L, 10 mg/L, 0.25 mg/L, 0.09 mg/L, 30 mg/L, so the removal rate was 93.8%, 95%, 99.8%, 99.4% and 94.8%. The pollutant in waste water met the Coking Chemical Industry Emission Standards.

**Key words:** dissolved air flotation; modified sequencing batch reactor; coking waste water; ammonia nitrogen

## 0 引 言

近年来,随着钢铁生产的快速增长,中国焦化产业取得了较大发展,中国在跃居世界焦炭第一生产大国的同时,炼焦产业也对环境造成了严重的污染<sup>[1]</sup>。陕西是中国煤炭三大省之一,陕北的煤炭在陕西煤炭产业中占有举足轻重的地位。作为煤炭产业链煤焦化产业发展速度迅猛<sup>[2]</sup>,伴随煤焦化产业的发展,煤焦化废水也大量产生。焦化废水是一种典型的难降解高  $\text{NH}_3 - \text{N}$  工业废水,成分复杂、较难处理<sup>[3]</sup>。通过对 GC - MS 检测发现,焦化废水中含有 118 种有机物,占总含量的

14.3%<sup>[4]</sup>。尤其是焦化废水中的化学耗氧量 ( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ) 与  $\text{NH}_3 - \text{N}$  处理是废水处理领域的一大难题。因此寻求一种能够有效去除焦化废水  $\text{NH}_3 - \text{N}$  与  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  含量的污水处理方法尤为重要。笔者通过气浮法 + 改良式序列间歇反应器(DAF + MSBR) 法室内实验研究,探索处理焦化废水的新工艺,以期焦化企业和水处理部门提供一种新焦化废水处理思路。

## 1 实验部分

### 1.1 实验水质与指标测定方法

实验焦化废水取自榆林某煤焦化厂,经过预处

收稿日期: 2014 - 08 - 25; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006 - 6772.2014.06.028

作者简介: 朱玉高(1982—),男,山东临沂人,讲师,硕士,从事煤化工生态环境保护方面的科研与教学工作。E-mail: hghxjwk@163.com

引用格式: 朱玉高. DAF + MSBR 联合法处理煤焦化废水实验研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(6): 109 - 111, 114.

ZHU Yugao. Coking waste water treatment by combined method of DAF + MSBR[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 109 - 111, 114.

理焦化废水各项指标见表1。

表1 某焦化厂预处理后焦化废水污染物含量和测定方法

污染物指标	质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	测定方法
悬浮物	420~840	重量法 <sup>[5]</sup>
COD <sub>cr</sub>	1000~2700	重铬酸盐法 <sup>[6]</sup>
NH <sub>3</sub> -N	120~240	纳式试剂分光光度法 <sup>[7]</sup>
pH值*	8.0~8.9	玻璃电极法 <sup>[8]</sup>
CN(氰化物)	7~22	容量法和分光光度法 <sup>[9]</sup>
挥发酚	83~210	4-氨基安替比林分光光度法 <sup>[10]</sup>

注: pH值除外

### 1.2 实验活性污泥

混合液悬浮固体 MLSS 质量浓度为 1816 g/L, 混合液挥发性悬浮固体( MLVSS) /MLSS 为 0.65。

### 1.3 实验流程

实验核心装置包括 DAF 污泥浓缩池, MSBR 污水处理装置, 装置容器均为有机玻璃制成。图1为 DAF + MSBR 法处理焦化废水工艺流程。图2为核心处理装置 MSBR 平面示意。实验废水经预处理后, 进入气浮法污泥浓缩池处理, 再进入 MSBR 污水处理装置。MSBR 工艺实质是 A/A/O( Anaerobic - Anoxic - Oxidic) 工艺与 SBR( Sequencing Batch Reactor) 工艺2个工艺系统的有机串联, 集合了 A/A/O 工艺与 SBR 优点<sup>[11]</sup>。MSBR 法无需二沉池和污泥回收系统, 具有占地面积小, 运行参数容易控制, 可连续进行缺氧、厌氧、好氧处理, 污泥龄长, 废弃污泥量少, 污泥活性高, 降解有机物能力强等特点, 能有效去除氮磷含量。

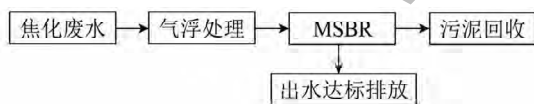


图1 DAF-MSBR法处理焦化废水工艺流程

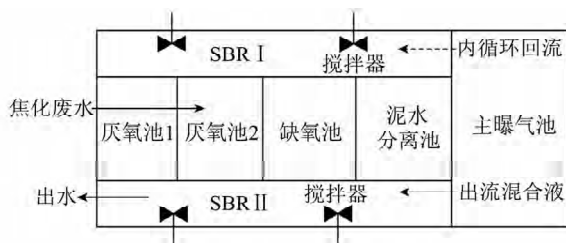


图2 MSBR平面示意

经45 d实验, 测定处理进、出水的 COD<sub>cr</sub>、NH<sub>3</sub>-N、pH值、CN、挥发酚的含量, 与 GB 16171—

2012《炼焦化学工业污染物排放标准》进行比较。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 对 COD<sub>cr</sub> 去除效果

对不同浓度的 COD<sub>cr</sub> 焦化废水进水进行实验研究。废水进水 COD<sub>cr</sub> 平均值为 1490 mg/L, 经 DAF 处理后对 COD<sub>cr</sub> 去除效果如图3所示。经 DAF 池后废水 COD<sub>cr</sub> 平均值为 1024 mg/L, 平均去除率 31.1%。由图3可知气浮法对 COD<sub>cr</sub> 的去除率在 18%~40%, 达不到排放标准。图4为经 DAF + MSBR 池处理后 COD<sub>cr</sub> 去除率。由图4可以看出, COD<sub>cr</sub> 去除率在 91%~97%, 平均去除率为 94.1%。出水中 COD<sub>cr</sub> 平均值为 74.3 mg/L, 对照表2可以看出, 出水达到了 GB 16171—2012《炼焦化工污染排放标准》排放标准。

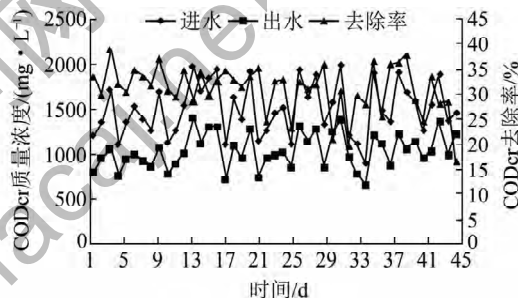


图3 DAF处理对 COD<sub>cr</sub> 去除效果

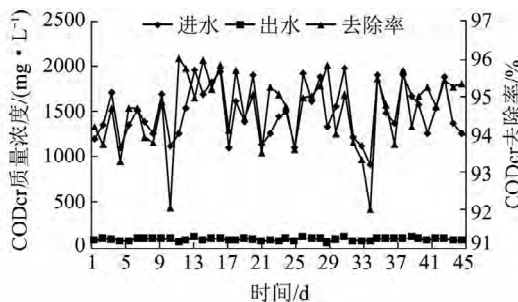


图4 DAF + MSBR 法对 COD<sub>cr</sub> 去除效果

表2 焦化企业水污染物排放限值<sup>[12]</sup>

质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )					pH值
悬浮物	COD <sub>cr</sub>	NH <sub>3</sub> -N	CN	挥发酚	
70	100	15	0.2	0.5	6~9

### 2.2 对 NH<sub>3</sub>-N 去除效果

分别对进水和通过 DAF 及 MSBR 装置的出水进行测定, 结果如图5、图6所示。从图5可以看出废水经过 DAF 处理后, NH<sub>3</sub>-N 的去除率在 1%~6%, 即 DAF 对氨氮处理效果不明显。但从图6中可以看出经过 DAF + MSBR 处理后, NH<sub>3</sub>-N 去除

率 88% ~ 98% ,平均为 95% ,说明 MSBR 装置对氨氮去除率效果显著。经 DAF + MSBR 处理后废水达到排放标准。

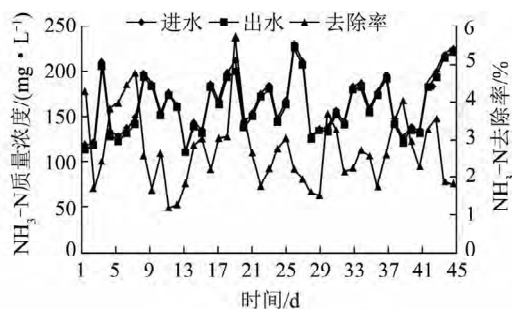


图 5 DAF 处理对  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除效果

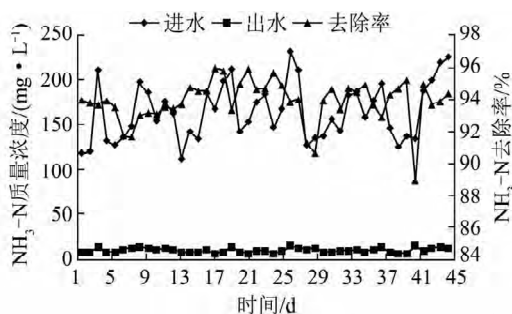


图 6 DAF + MSBR 处理对  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率

### 2.3 对 SS、CN、挥发酚处理效果

实验 45 d 后,取进水口废水、经 DAF 池处理后出水、经 DAF + MSBR 处理后出水,每天 1 次,测定固体悬浮物(SS)、CN、挥发酚含量,其中,进水平均值为 SS 580 mg/L,挥发酚 176 mg/L,CN 17 mg/L; DAF 出水平均值为 SS 60 mg/L,挥发酚 80 mg/L,CN 7 mg/L; DAF + MSBR 出水平均值为 SS 30 mg/L,挥发酚 0.25 mg/L,CN 0.09 mg/L。DAF + MSBR 处理后的去除率分别为 SS 94.8%,挥发酚 99.8%,CN 99.4%。

从以上数据可知:DAF 对 SS 的去除率效果显著,去除率达到 89% 以上,但对挥发酚和 CN 去除率一般;DAF + MSBR 不但对挥发酚和 CN 去除效果较好外,还对 SS 有很好的去除效果。

### 2.4 对 DAF + MSBR 法处理效果的影响因素分析

1) 温度。温度过高导致气浮池中气体含量减少,降低气浮效率。温度升高增加各种微溶悬浮物溶解,从而降低气溶效果;温度对去除效果的作用主要是因为影响了活性污泥中的微生物活性,温度过高微生物活性升高,但温度过高又不利于微生物的生长繁殖,合适的温度应该在 20 ~ 35 °C。当保持搅

拌器搅拌速度为 1000 r/min,温度小于 30 °C 时,挥发酚去除率随着温度的增加而迅速提高;当温度大于 30 °C,随着温度的增加,挥发酚去除率基本不再变化<sup>[13]</sup>,因此实验温度应该控制在 20 ~ 30 °C。

2) pH 值。生物脱氮需要在一定 pH 值条件下进行,pH 值可改变环境中营养物质的可利用性及有害物质的毒性,如能控制好 pH、溶解氧等条件可将焦化等高氮废水的硝化反应控制在亚硝化反应阶段<sup>[14]</sup>。pH 值对脱氮有显著影响,控制 pH 值在 8.5 以上,硝化反应完全,总氮去除率达 70%。

3) 气浮药剂。实验研究了加絮凝剂聚丙烯酰胺 PAM 和不加 PAM 时气浮法的处理效果,实验结果表明,不加 PAM 时  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率在 1% ~ 6%,而加 PAM,气浮法对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率上升到 30% 以上。PAM 投加量一般选取 10.0 mg/L 最佳<sup>[15]</sup>。

4) 反应区停留的时间。通常 MSBR 将一个运行周期分为 6 个阶段,每 3 个时段为一个半周期,在相邻的 2 个半周期内,除了 2 个 SBR 区运行方式不一样外其余各单元运行完全一样。MSBR 的运转半周期持续 4 h,各时段的持续时间为:时段 1 为 1 h,时段 2 为 2 h,时段 3 为 1 h。

5) 进水的污染物浓度。进水的各污染指标浓度对 DAF + MSBR 法去除效果有一定的影响,当进水污染物浓度较高时,去除率降低,实验表明出水口污染物浓度与进水口污染物浓度呈线性关系,即出水污染物浓度随着进口的污染物浓度的增大而增大,要控制出水的污染物浓度,就应该控制进口污染物浓度在一定范围内。

## 3 结 论

1) 单纯的 DAF 池处理,仅 SS 去除率达到 89.6%,其他指标  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、挥发酚、氰化物去除率均不理想,表明单纯 DAF 处理不能达到焦化企业废水排放要求。通过 DAF + MSBR 法处理后的焦化废水, $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、挥发酚、氰化物去除率均在 90% 以上,达到了 GB 16171—2012《炼焦化工污染排放标准》排放标准,证明该处理方法有效可行。

2) 实验分析了影响 DAF + MSBR 法的影响因素,通过分析,实验的最佳条件:温度为 20 ~ 35 °C、pH 值控制在 8.5 以上、反应停留时间为 4 h;通过加入气浮剂、控制污染物进口浓度等措施,最终达到焦化废水较处理好效果。

(下转第 114 页)

等造成腐蚀,使人类及动物中毒。油页岩热解残渣可作为脱除硫化氢的吸附剂。Shawabkeh等<sup>[8]</sup>对用油页岩灰渣吸附液化石油气中的 $H_2S$ 进行研究,结果表明对 $H_2S$ 的脱除有很好的效果,而且较其他的吸附剂如活性炭、金属氧化物、金属氢氧化物更有效。油页岩灰渣的粒度和水分、吸附温度、废气中 $H_2S$ 气体的含量都会影响脱除效果。总之,油页岩灰渣较大的比表面积、一定的水分、较低的吸附温度、较高的 $H_2S$ 气体含量都有利于油页岩灰渣对 $H_2S$ 的脱除。

### 3 存在问题

油页岩热解残渣在利用过程中存在利用方式单一化的问题,目前油页岩残渣的利用主要集中在建筑材料。但是,建筑材料的需求量依赖于工矿企业和居住用房的建设,受制于建筑行业。近年来,建筑材料需求量锐减,使残渣在制备建筑材料方面的应用受到限制。

页岩残渣中含有的大量重金属元素、微量放射性元素等会严重污染周围的水源和土地,从而危害居民健康<sup>[9]</sup>。因此作为农业肥料和土壤的改良剂时需深入考察残渣中有害物组成和含量。此外,油页岩残渣堆积物易吸热、自燃,并造成扬尘影响周围大气;油页岩废渣场的强酸性渗出水曾致使周围的农田及地下水受到严重影响。

### 4 发展方向

鉴于中国在提出建设环境友好型社会的目标,将油页岩热解残渣用作环保材料如吸附剂不失为一条很好的利用途径。目前,对于油页岩残渣用作吸附剂的研究主要集中在废水处理,而对于废气处理的研究很少。同时页岩残渣制备吸附剂工艺尚不成熟,油页岩残渣经过处理制备吸附剂,不仅吸附有害物质单一、吸附量有限,且吸附后吸附剂的再生困难,成本较高。在作为吸附剂使用时,多数情况下需要将油页岩残渣进行改性,而油页岩残渣中金属氧化物种类很多,这些金属氧化物可能对改性后的化学吸附过程具有催化作用或提高吸附剂的选择性,以扩大其使用范围。在研究油页岩渣对有害物质吸附性能的同时,对吸附剂再生的研究也应同步进行,再生方法应经济合理,适于工业化应用。总之,将油页岩热解残渣用作吸附剂前景十分广阔。

#### 参考文献:

- [1] 龚永昌,岳海东.与煤伴生可燃有机矿物的开发利用[J].矿产综合利用,2007(2):31-33.
- [2] 熊耀,马名杰,黄山秀,等.国内油页岩干馏炼油技术发展现状[J].现代化工,2013,33(8):40-44.
- [3] 何红梅,徐德平,张香兰.油页岩的开发与利用[J].洁净煤技术,2002,8(2):44-47.
- [4] 黄伟.某电厂燃煤锅炉掺烧油页岩的可行性分析[J].洁净煤技术,2007,13(4):54-69.
- [5] 刘艳辉,薛向欣,宋海.油页岩渣制备沸石及其吸附 $Cd^{6+}$ 性能[J].过程工程学报,2008,8(6):1108-1111.
- [6] 李海军,高焕芳,朱博麟,等.改性油页岩残渣对苯胺的吸附性能研究[J].环保与分析,2012,33(7):48-51.
- [7] Margit Koiva, Martin Liira, Ulo Mander. Phosphorus removal using Ca-rich hydrated oil shale ash as filter material - The effect of different phosphorus loadings and waste water compositions [J]. Water Research, 2010, 44: 5232-5239.
- [8] Shawabkeh R, Harahsheh A.  $H_2S$  removal from sour liquefied petroleum gas using Jordanian oil shale ash [J]. Oil Shale, 2007, 24(2): 109-116.
- [9] 张文忠,汤达祯,杨永毅,等.中国油页岩综合利用研究及工业前景[J].洁净煤技术,2007,13(6):5-9.

(上接第111页)

#### 参考文献:

- [1] 周长丽,薛士科.浅谈中国焦化废水处理技术进展及其应用[J].洁净煤技术,2007,13(4):79-81.
- [2] 冯宗宪,于璐瑶,俞炜华.资源诅咒的警示与西部资源开发难题的破解[J].西安交通大学学报:社会科学版,2007(2):7-18.
- [3] 潘碌亭,吴锦峰.焦化废水处理技术的研究现状与进展[J].环境科学与技术,2010,33(10):86-91.
- [4] 郭胜,王光华,李文兵,等.生物活性炭深度处理焦化废水的研究[J].洁净煤技术,2010,16(3):100-103.
- [5] GB 11901—1989 水质 悬浮物的测定[S].
- [6] GB 11914—1989 水质 化学需氧量的测定[S].
- [7] HJ 535—2009 水质  $NH_3-N$ 的测定[S].
- [8] GB 6920—1986 水质 pH值的测定[S].
- [9] HJ 484—2009 水质 氰化物的测定[S].
- [10] HJ 503—2009 水质 挥发酚的测定[S].
- [11] 杨殿海,顾国维.改进型MSBR工艺特点与运行效果[J].中国给水排水,2004,20(1):62-65.
- [12] GB 16171—2012 炼焦化工污染排放标准[S].
- [13] 成泽伟,苍大强.焦化废水中挥发酚光催化降解去除影响因素的研究[J].洁净煤技术,2008,14(6):88-91.
- [14] 朱守东,程建光,陈平.pH值和碱度对焦化废水中有机物的降解及氨氮去除效果的研究[J].洁净煤技术,2009,15(6):89-92.
- [15] 张水燕,胡攀,陈昌华,等.MASS高效气浮处理焦化废水的试验研究[J].水处理技术,2011(5):81-84,88.