

焦化废水处理技术进展与发展方向

夏立全^{1,2,3,4}, 陈贵锋^{2,3,4}, 李文博^{2,3,4}, 高明龙^{2,3,4}

(1. 煤炭科学研究总院, 北京 100013; 2. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013;

3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室, 北京 100013; 4. 煤基节能环保炭材料北京市重点实验室, 北京 100013)

摘要: 焦化作为传统煤化工产业发展迅速, 而我国焦化企业大多分布在相对较缺水的华北地区, 所以焦化废水的有效处理对焦化行业的持续稳定发展具有重要作用。从焦化废水的来源与水质特点着手, 论述了焦化废水处理技术的研究进展, 指出目前焦化废水处理技术存在的不足, 并对其发展方向进行展望。焦化废水具有产生量大、有机污染物浓度高、处理难度大等特点, 是典型的难处理工业废水。国内焦化企业对预处理工段重要性的认识相对比较淡薄, 目前传统的预处理技术仍占主导地位, 效率低、能耗高、二次污染等问题突出, 但磁分离技术在今后的预处理工段会得到进一步应用; 生化处理工段主要沿用 20 世纪发展成熟的厌氧、缺氧、好氧技术, 其发展成熟且效果理想因此被普遍采用, 但生化处理技术对水质要求较高, 尤其废水中的碳氮比(C/N)、有机碳源浓度等因素更是决定了生化处理的最终效果, 生物强化技术及膜生物反应器未来将会有较大的发展与突破, 厌氧技术因其能量利用率高再次引起广大学者关注, 厌氧技术的应用有利于构建理想型的现代废水处理工厂; 深度处理工段主要解决生化出水不达标的问题, 在“零排放”工艺中对过膜水质有较高要求, 所以深度处理工段为更精细、更针对性地降解一些有机物, 高级氧化技术作为新兴的处理技术发展迅速且逐渐被更多焦化企业采用。研究表明, 将多种处理技术进行优化耦合产生的协同作用可进一步加强处理效果而使焦化废水达到排放或满足回用标准; 随着环保政策的日益严格、废水“零排放”的普及、企业可接受的处理成本以及焦化废水的水质特点等因素共同决定了以高级氧化技术、膜分离技术等相对成熟的深度处理技术的耦合连用将是今后发展的重点方向; 提高资源回收利用率、提高处理能力与效率、降低能耗与运营成本将成为焦化废水处理的发展趋势。在焦化废水处理过程中膜分离技术得到广泛应用的同时会产生高浓度的含盐废水, 含盐废水的有效处理关系到分盐产品的纯度, 若不能有效处理浓盐水中的有机污染物会增加后续工段的处理成本甚至产生污染环境的危废, 所以对高浓盐水的有效处理也是科研界亟待解决的焦点问题。

关键词: 焦化废水; 预处理; 生化处理; 深度处理; 技术耦合

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2020)04-0056-08

Progress and perspectives of coking wastewater treatment technology

XIA Liquan^{1,2,3,4}, CHEN Guifeng^{2,3,4}, LI Wenbo^{2,3,4}, GAO Minglong^{2,3,4}

(1. China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 2. Coal Chemical Branch of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

3. Energy State Key Laboratory of Coal Efficient Utilization and Energy saving Emission Reduction, Beijing 100013, China;

4. Beijing Key Laboratory of Coal Based Carbon Materials, Beijing 100013, China)

Abstract: Coking, as a traditional coal chemical industry, has developed rapidly, and most of coking enterprises are distributed in North China where there is relatively little water. Therefore, the effective treatment of coking wastewater plays an important role in the sustainable and stable development of coking industry. In this paper, the research progress of coking wastewater treatment technology was discussed based on the source and water quality characteristics of coking wastewater. The shortcomings of the current coking wastewater treatment

收稿日期: 2019-06-03; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.19060301

基金项目: 中国煤炭科工集团有限公司科技创新创业资金专项资助项目(2018MS002)

作者简介: 夏立全(1994—), 男, 安徽五河人, 硕士研究生, 从事煤化工废水处理研究工作。E-mail: 331958435@qq.com。通讯作者: 陈贵锋, 研究员, 从事现代煤转化技术研发和洁净煤技术经济等研究工作。E-mail: chen@cct.org.cn

引用格式: 夏立全, 陈贵锋, 李文博, 等. 焦化废水处理技术进展与发展方向[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(4): 56-63.

XIA Liquan, CHEN Guifeng, LI Wenbo, et al. Progress and perspectives of coking wastewater treatment technology [J].

Clean Coal Technology, 2020, 26(4): 56-63.



移动阅读

technology were pointed out, and its development direction was prospected. Coking wastewater is a typical industrial wastewater, which is difficult to be treated because of its characteristics such as large amount of production and high concentration of organic pollutants. Domestic coking enterprises have relatively weak understanding about the importance of pretreatment section, at present the traditional pretreatment technology is still dominant, and the problems such as slow efficiency, high energy consumption and secondary pollution are outstanding, but the magnetic separation technique in the pretreatment section can be of further application. The anaerobic, anoxic and aerobic technology developed in the 20th century are mainly used in the biochemical treatment section, which are mature and have been widely used. But the biochemical treatment technology has higher requirements for water quality, especially the wastewater carbon nitrogen ratio (C/N) and the concentration of organic carbon source determine to the final effect of biochemical treatment. Microorganism technology and the development of membrane bioreactor in the future will have great development and breakthrough, and anaerobic technology because of its high energy utilization has attracted the attention of many scholars, and the application of anaerobic technology is helpful to build the ideal type of modern wastewater treatment plants. Deep processing section mainly solves the problem of biochemical effluent substandard, and in the "zero emissions" process, there are higher requirements for the water quality of the membrane, so the depth of processing section is to degrade some organic matters more precisely and specifically, and advanced oxidation technology as a new processing technology is developing rapidly and is gradually adopted by more coking enterprises. The results show that the synergetic effect of the optimization coupling of several treatment technologies can further enhance the treatment effect and make the coking wastewater meet the discharge or reuse standards. With the increasingly strict environmental protection policy, factors such as the popularization of "zero discharge" of wastewater, the acceptable treatment cost of enterprises and the water quality characteristics of coking wastewater jointly determine that the coupling and combination of relatively mature deep treatment technologies such as advanced oxidation technology and membrane separation technology will be the key direction of future development. The development trend of coking wastewater treatment in the future is to improve the utilization rate of resources, improve treatment capacity and efficiency, and reduce energy consumption and operating cost. In the process of coking wastewater treatment, membrane separation technology is widely used and at the same time, it can produce high concentrations of saline wastewater. The effective treatment of saline wastewater is related to the points and the purity of salt products, and if the organic pollutants in concentrated brine can not be effectively treated, the treatment cost of the follow-up section will be increased and even the hazardous waste of environmental pollution will be produced. Therefore, the effective treatment for high concentration brine is also the focus of the research community urgent problem.

Key words: coking wastewater; pretreatment; biochemical treatment; deep processing; technology coupling

0 引言

焦化作为煤直接利用的重要领域,在生产各工段都会产生废水,存在污染物浓度高、成分复杂、处理难度大等问题。焦化废水主要来源有原煤热解时析出的化合水形成的水蒸汽在初冷工段形成的冷凝水、煤气加工净化过程产生的洗涤废水、回收利用焦油及粗苯等化工产品过程中产生的废水。无机污染物主要包括硫氰根、金属离子及其化合物、氨、氰类化合物等,采用 GC-MS 分析焦化废水发现,有机污染物主要为各种大分子有机化合物及酚类等芳香族化合物^[1]。焦化废水的典型特征是产生的水量大、成分复杂、COD 和氨氮含量高且含有大量长链及环状有机化合物等,因此焦化废水属于污染物浓度高、不易处理且含大量有毒有害物质的工业废水。焦化废水不经处理直接排放会造成环境污染,在水资源短缺的华北地区直接排放还造成水资源浪费,不利于循环经济、绿色经济的发展。

目前工业上常采用预处理-生化处理-深度处理的三级工艺进行废水处理,预处理工艺主要是对

可回收利用的物质进行回收精制,技术发展较成熟,工业应用也较普遍;生化处理工艺主要利用生物对有机物进行消耗降解,目前技术发展比较成熟,今后将在生物反应器、生物强化技术方面进一步发展;深度处理技术主要处理生化处理不达标的尾水,具体应用技术也因要求不同而有差异。本文对现有工艺进行分析总结,论述焦化废水处理技术可能的发展方向,旨在为工业应用提供技术参考。

1 焦化废水处理技术

鉴于焦化废水污染物浓度高、难处理、有毒有害物质含量高水质特点,按处理工序顺序及工艺特点大体可划分为预理工段、生化处理工段、深度处理工段的三级处理工艺。

1.1 预处理技术

混凝沉降目前的处理技术可大致分为重力自然沉降法和混凝法,前者主要借助沉降池实现,混凝沉降技术包括絮凝和沉淀 2 个过程^[2]。目前国内焦化厂采用的混凝剂主要成分为聚合硫酸铁(PFS),并添加一定量的聚丙烯酰胺(PAM)作为助凝剂。

Zhao等^[3]通过模拟海洋生物海葵(Actinia)研发了一种新型仿生纳米胶束絮凝剂,通过仿生技术制备的新型絮凝剂大大提升了沉降效果,显著降低成本。Balta等^[4]等研究发现以硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)为絮凝剂,不仅可以有效去除焦化废水中的悬浮物,还可提高COD去除率、油和悬浮物的分离效率。唐纲等^[5]对超导磁分离技术进行研究,考察磁种、絮凝剂、搅拌时间等因素对混凝沉降结果的影响,结果表明以 CaCl_2 、PAC、PFS、 FeCl_2 、PAFS等常见水处理药剂为絮凝剂,通过超导磁分离技术COD的去除率最高可达90%左右。

对于酚的回收,目前工业上处理焦化废水的主要方法有溶剂萃取法、蒸汽吹脱法及吸附脱酚法。蒸汽吹脱法是利用高温蒸汽与废水进行换热使废水温度升高,从而使废水中的挥发酚与水蒸气以气态混合物的形式逸出液相体系,由于酚在水中的平衡浓度比气相中小,因此含酚废水与水蒸气发生对流传质,酚立即转入水蒸气,再用氢氧化钠洗涤含酚蒸汽,回收含酚蒸汽再经酸化处理即得较纯净的酚,该方法适用于酚含量较单一的挥发酚回收,很少处理焦化废水^[6]。吸附脱酚利用较大比表面积的多孔材料对酚进行吸收,再进行脱吸实现回收利用,目前焦化废水处理领域应用较多的是活性焦、活性炭等多孔材料。张宁^[7]从动力学角度对有机膨润土与天然膨润土的吸附特性进行研究,结果表明,经改性的有机膨润土具有更优的性能。溶剂萃取法利用酚在水与萃取剂中分配系数的不同实现物质分离提纯,Chen等^[8]对液液三相平衡体系的脱酚效果进行深入研究,最终得出甲基异丁基酮萃取剂对苯酚的效果要优于甲基丁基酮,其对挥发酚的去除率97%以上,本实验室前期研究工作表明:MK络合萃取剂对工业高浓度含酚废水进行络合萃取处理,发现其对多元酚与单元酚均具有较好效果^[9]。

若废水中的氨含量过高会抑制硝化细菌作用导致除氮效果不佳,出水氨氮值超高,氨的回收也有利于资源的回收利用。目前氨回收主要方法为水蒸汽汽提-蒸氨工艺与蒸汽吹脱工艺,蒸汽吹脱工艺的主要原理是根据 NH_4^+ 与 NH_3 之间存在动态平衡,在碱性条件下将气体通入废水中,使气液两相充分接触,由于氨在气液两相中存在分压差会提供传质推动力,溶解在水中的游离氨即会穿过气液界面向气相转移,从而达到除去氨氮的目的。水蒸汽汽提-蒸氨工艺将焦化废水与水蒸气充分换热,温度升高,氨在水中的溶解度下降,大量氨随水蒸气挥发,对挥发出来的氨进行蒸馏、分离等实现氨的回收利

用^[10]。根据加热源——水蒸汽是否直接与废水接触又可分为间接加热法与直接加热法,后者在国内外焦化废水治理中应用更广泛。但目前国内焦化废水治理过程中鲜见回收氨,绝大多数利用生化法将其转化为 N_2 排除,造成了资源浪费。

废水中含有油类物质时,由于油的较大吸附性会黏附在菌胶团表面,阻碍水中有机物进入菌体细胞壁,此外,油类较轻的密度使大量活性污泥随油污附在水体表面,不能充分与废水接触^[11]。一般工艺均要求生化进水的含油量不超过50 mg/L,经处理控制到20 mg/L以下。目前工业中常用的工艺有隔油池除油与气浮池除油。隔油池除油的主要原理是利用油与水的密度差异通过自然沉降与上浮实现油水分离,上浮的轻油由刮油板送至存储装置,下沉的重油由底排管定期排除,可实现油的分级利用;气浮除油主要是利用油气之间的表面张力小于油水之间的表面张力,油类物质具有很强的疏水性,会吸附到微小气泡的表面上浮至水的表面而实现分离,利用同样的方法将重油与轻油分别从底部用泵排出、从表面用刮油板清除^[12]。

1.2 生化处理

A/O及 A^2/O 工艺在国内外污水处理中应用广泛,技术也比较成熟,目前绝大多数焦化废水的处理应用此工艺。厌氧(Anaerobic)工艺(简称A工艺)主要是利用厌氧生物进行新陈代谢进而降解有机物的工艺^[13]。但在实际应用中,单独使用A工艺有很多不足,如厌氧生物降解需要的水力停留时间较长,COD去除率仅为45%左右,出水pH为碱性,且色度较大^[14]。好氧(Oxidation)工艺(简称O工艺)主要利用好氧生物的新陈代谢作用对有机物进行降解。A/O工艺是将A工艺与O工艺进行串联的工艺流程, A^2/O 工艺是将厌氧-缺氧-好氧进行串联组合的工艺。该工艺技术成熟,且随着好氧颗粒污泥技术的发展,由于其结构紧凑致密、沉降性能好、生物量较高以及具备多种微生物功能、剩余污泥量较少等优势在水处理中得到广泛关注^[15]。

移动床生物膜是在生物接触氧化与流化床的基础上发展而来的移动床生物膜工艺(MBBR),因其具有生物接触氧化和生物流化床的优点,且具有耐冲击负荷大、泥龄长等特点,在国外80多座污水处理厂应用^[16],国内焦化废水治理中也有部分应用。Xu等^[17]等采用微波催化氧化(MCO)与MBBR工艺相结合的新型生化预处理鲁奇煤气化废水处理系统,结果表明,在 MOs/SAC (含锰氧化物的污泥基活性炭)催化剂的催化下,MCO通过生成 $\cdot\text{OH}$ 、中心

点 O^{-2} 和孔洞,对生物难降解化合物具有较好的去除效果。

序批式活性污泥工艺是借助间歇曝气方式的活性污泥污水处理技术,一般运用时间分割的操作方式来替代空间分割,实现稳态生化反应^[18]。SBR 工艺具有占地面积小、处理有机物效果好兼具除磷的效果、对进水冲击负荷具有较强的抵抗能力、设备操作简单等优点,对于占地面积要求较高或需设置污水处理装置的企业具有较高的适应性。但由于该工艺处理能力较低,不适用焦化废水治理。目前关于该工艺与生物强化技术结合的研究较多,两者结合可综合 SBR 与生物强化技术的优势实现菌种继续培养、改善活性不足又可提高 SBR 的处理能力。

厌氧生物技术是一种利用厌氧生物进行新陈代谢而降解有机物的工艺,目前比较成熟工业化的工艺有上流式厌氧污泥床(UASB)、膨胀颗粒污泥床(EGSB)、内循环(IC)等。该工艺最大优点是低处理成本与能源回收利用有效结合,降解有机物的同时产生的沼气可以再次利用而产生经济价值,使其成为集环境保护和能源生产于一体的重要污水处理工艺^[19]。短程硝化反硝化技术是通过控制硝化过程,使硝化过程停留在 NO_2^- 再进行反硝化的过程,最终将有机氮、氨氮等转化为 N_2 排除实现了生物脱氮,该技术具有能耗小、不需外加碳源与碱液、可防止出现二次污泥等优势。Du 等^[20]利用高浓度硝酸盐废水与城市废水按照一定配比进行脱氮处理,结果表明总氮脱除效率达 98% 以上,对 COD 也有很好的处理效果。但该工艺对焦化废水这类低 C/N 废水处理效果不佳,所以很少采用。

生物活性炭技术中的吸附法主要利用活性炭、树脂等多孔材料对水中的有机物分子进行吸附,进而实现水的净化。生物活性炭将活性炭的物理吸附与细菌的生物降解过程进行耦合,与常规处理方法相比生物活性炭技术在低浓度、难降解的有机废水处理方面有较大优势^[21]。刘雪琴^[22]将不同种类的 6 株高效菌以 1:1:1:1:1:1 比例混合成为高效复合菌,结果显示出水 COD 小于 60 mg/L,脱除率可达 75% 以上;出水 UV254、出水色度等指标均有较好。但活性炭价格较高,在实际应用中受限,以粉煤灰制备高孔隙率的多孔吸附材料近来得到广泛关注。Yu 等^[23]以锅炉底灰为吸附剂对经 A/O 和零价铁处理后的焦化废水进行处理,结果显示,废水中 COD 的去除随底灰粒径的减小而增加,随底灰剂量的增加而增加。

生物强化技术(bioaugmentation)主要是为解决

传统生化技术对难降解有机物降解能力差的问题,生物强化技术又称为生物增强技术,通常是在废水生物处理过程中,向系统中投加具有特定降解能力的菌种,达到增强处理系统对特定污染物的降解能力,提高降解速率的效果^[24]。生物强化技术应用较多的主要有固定化技术、膜生物反应器、生物强化剂、直接或间接投入高效菌种等,其在焦化废水处理方面需要解决优化的问题主要有:培养筛选出更具有针对性的高效菌种、提高菌种在实际应用时的活性、应用生物分子工程手段对菌种的生长及失活机理进行深入研究。纳米材料的应用将为生物强化技术的应用提供优良的载体材料,但纳米材料会对水体造成二次污染。虽然该技术目前基本处于实验室研究阶段,但发展迅速,在未来焦化废水生化法治理中必将占有重要地位^[25]。

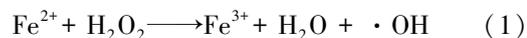
生物倍增技术是生物强化技术应用比较成熟的技术,主要利用大回流比提高系统的生物浓度,混合液悬浮固体浓度 MLSS 可达 5~8 g/L,具有较高的处理效率。生物倍增技术采用一体化装置可节约用地,利用软管曝气可大幅度降低处理能耗,高效的沉淀系统降低了分离成本^[26]。

1.3 深度处理

焦化废水的生化出水 COD 与色度等指标难以达标,深度处理主要解决二级生化出水不达标或不满足循环水要求的问题,进一步提高出水水质。

1.3.1 高级氧化法

Fenton 氧化中的芬顿试剂是由 Fenton^[27]于 1894 年发现,将 Fe^{2+} 与 H_2O_2 在酸性环境下接触会表现出很强的氧化性,反应机理见式(1)。Fenton 技术包括常规 Fenton、非均相 Fenton 和电 Fenton 技术以及光 Fenton 技术,芬顿氧化技术不仅可去除有机物,还能通过 $\cdot OH$ 氧化和 Fe^{2+} 与氰根的反应去除氰化物^[28]。



Guclu 等^[29]分别采用常规法和改进的芬顿法处理焦化废水,结果表明,在初始 pH = 7.8、反应 60 min,化学需氧量(COD)及苯酚的去除率高达 86%、99.5%,降解效果远好于一般现行工艺。研究证明不同水质与处理工艺的芬顿氧化技术, Fe^{2+} 与 H_2O_2 最佳比例区别很大,为了优化处理工艺往往会将用于焦化废水深度处理的 Fenton 技术与其他技术联用,如 Fenton-混凝、Fenton-吸附、Fenton-BAF、Fenton-微波、Fenton-超声、微电解-Fenton 等。

超声氧化法是一种高效无公害、反应条件温和、降解速率快的绿色处理技术,但处理能力低、前期投

入及运营成本高等缺点使其仍处于研发探索阶段^[30]。微波处理废水有3种方式:直接微波辐射、微波诱导催化氧化、微波辅助高级氧化。后2种方式在焦化废水深度处理中应用较多,主要研究方向为微波-活性炭和微波-Fenton技术。Horikoshi等^[31]通过微波驱动等离子液体处理废水,相比传统UV光解、UV辅助光催化TiO₂法、NaClO法等具有更高的处理效率。Huang等^[32]通过微波技术处理焦化废水中的氨氮,最终TAN去除率约88%。曲晓萍等^[33]采用微波-活性炭技术处理焦化废水生化出水,结果表明:有机物的去除主要通过活性炭吸附-微波诱导催化的协同作用实现而非单纯的活性炭吸附作用。

光催化氧化技术一般以TiO₂为载体负载不同的金属作为催化剂在光源激发的作用下半导体催化剂发生电子跃迁,双氧水或臭氧捕获电子后分解产生·OH。目前焦化废水处理行业主要技术有UV/TiO₂、UV/TiO₂/H₂O₂以及光催化与其他技术的联用。Zhang等^[34]对光催化氧化焦化废水进行研究,发现C-N共掺杂后的TiO₂在测试中较单纯TiO₂表现出更优催化效果。此外,Gao等^[35]合成的TiO₂-TiO₂ nanorod arrays (TTNAs)对焦化废水的COD降解率达到了89.8%。Zhang等^[36]研发了免分离C₃N₄/SiO₂对有机污染物也表现出较高的降解率,C₃N₄/SiO₂水凝胶可连续使用在实际工业应用中具有重要意义。未来焦化废水处理研究中,光催化氧化将具有重要地位,但紫外处理成本较高,降低处理成本、提高光利用率将成为今后研究内容。

Kumar等^[37]采用单独臭氧氧化工艺处理焦化废水生化出水,GC-MS分析表明:原水中主要含有芳香烃、长链烷烃、杂环化合物、邻苯二甲酸酯类有机物,经臭氧氧化被分解为中间产物或无机小分子,废水可生化性大大提高。臭氧高级氧化主要是区别于单独臭氧氧化,在焦化废水深度处理研究中涉及的臭氧高级氧化技术包括O₃/H₂O₂技术和催化臭氧氧化技术。催化臭氧氧化按照催化剂与水体是否均相可分为均相和非均相2种情况。工业应用中主要以非均相催化臭氧氧化技术为主要研究方向,该工艺的核心技术在于高效催化剂的制备。

电化学氧化直接阳极氧化即污染物直接在阳极上失去电子被氧化,间接氧化是通过电极反应产生具有氧化性的活性物质(如过氧化氢、·OH等)来氧化污染物。Zhu等^[38]以掺杂硼的钻石为阳极材料,与普通的SnO₂、PbO₂等常规电极研究焦化废水中COD的脱除效果,发现以BDD为阳极材料会大

大提高COD及氨氮的脱除率;He等^[39]采用Ti/RuO₂-IrO₂为阳极、铂丝为阴极对焦化废水进行深度处理得到较好的脱除效果;Ma等^[40]通过热分解和电沉积法制备了Ti/SnO₂-Sb/PbO₂阳极,重点研究了其在降解焦化废水中氨氮方面的效果,经60 min处理氨几乎全部去除,达到我国排放标准。对于有机污染物,采用BTDR进行深度处理,可完全去除12种有机污染物,11种有机污染物的去除率在13.3%~70.3%。Zhang等^[41]以含碳金属球作为填充粒子研究三维电极处理焦化废水,出水COD、NH₃-N、酚类等污染物脱除效果良好。Zhang等^[42]通过自制Ti/RuO₂-IrO₂电极构建了复极性三维电极反应器(BTDR),以较廉价的焦炭粉末作为颗粒电极,COD脱除率可达72%。

超临界水氧化(SCWO)是指在水的超临界状态下,氧化剂和溶解于超临界水中的有机物之间不存在相界面,在极短时间内有机物迅速、彻底发生氧化反应,生成CO₂、H₂O等小分子物质,该技术适用于高浓度废水的治理^[43]。夏前勇等^[44]以COD废水为处理对象,利用超临界水氧化技术进行COD降解试验,结果表明:COD为183~437 g/L、质量流量20.83~104.17 kg/h时,可以完全依体系能量稳定运行且COD具有较好的降解效果。但目前该工艺主要处于实验室研究阶段,对于系统稳定性、设备腐蚀严重等问题还需要进一步研究。

1.3.2 膜分离技术

膜分离是以具有选择性透过功能(如孔径大小)的薄膜为分离介质,通过在膜两侧施加一种或多种推动力,使原料中的某组分选择性透过。焦化废水处理中超滤(UF)-反渗透(RO)双膜法应用最为广泛,UF用于去除废水中直径较大的悬浮物、胶体和一些大分子有机物,RO主要用于去除水中的无机离子,经UF-RO处理后的出水可直接用做循环冷却水,但膜分离技术存在成本高、处理能力低等问题,在实际应用中限制较多。王立东^[45]将超滤、纳滤和反渗透三类膜工艺串联使用,焦化废水处理后的出水指标完全满足其循环使用需求。膜蒸馏技术在废水处理行业得到广泛关注,对于解决焦化废水中的高浓盐水问题提供了有效途径,但产生的固体废弃物的合理利用及处理成本偏高问题成为膜蒸馏技术应用的制约因素。

近年来,随着无机膜技术的发展,更多的无机膜被应用于焦化废水治理。He等^[46]综述了陶瓷基膜在废水处理方面的研究现状和发展前景,指出目前应用较广泛的无机膜主要有氧化铝、氧化锆、二氧化

钛、二氧化硅、沸石等常用陶瓷薄膜。由于焦化废水具有浓度高、水质复杂等特点,需在无机膜防污染堵塞、降成本、延长使用寿命等方面进行大量研究。

1.3.3 其他处理新技术

低温等离子体水处理技术是一种集活性自由基氧化、臭氧氧化、紫外光辐射、冲击波等效应于一体的新型高级氧化技术,由于其环境友好以及卓越的氧化能力,被认为是最具前景的高级氧化技术之一^[47]。该技术是基于一定电化学技术发展起来的废水深度处理技术,用于焦化废水处理的主要理论依据:超窄脉冲电晕放电产生的非平衡等离子体是一种很好的高能电子源,高能电子所带能量可促进自由基的生成;超窄脉冲电晕存在时间极端上升速度快,对产生自由基无用的离子加速迁移方面基本不需要消耗能量,但将绝大部分能量作用在自由电子上使其获得充足的能量,促进激发裂解或电离,达到产生自由基的目的,此法利用放电产生的高能电子、紫外线以及气体放电所产生的臭氧,从而形成高能电子、紫外线、臭氧等多效应综合作用^[48]。影响该工艺的主要技术参数有放电电压、工作气体、初始浓度、pH、电导率、处理时间等工艺参数,但实际应用较少,后续将集中在氧化机理、运行稳定性、与其他技术联用等方面研究。

此外,纳米材料作为21世纪发展最迅速的材料在各领域得到广泛应用,其中石墨烯在焦化废水治理过程中极具代表性,纳米材料在焦化废水治理过程中主要用作催化剂载体、吸附材料等^[49]。

2 焦化废水处理存在问题及发展方向

2.1 存在问题

研究表明,以预处理—生化处理—深度处理为主要工艺的三级处理技术是目前应用最广泛的工业技术,但焦化废水处理技术存在的主要问题有:①影响生态环境。普遍采用的混凝沉降工艺在处理过程中会加入大量药剂、残留金属离子等造成水体二次污染;粉末活性炭等难以回收再利用的吸附剂增加成本的同时忽视了环境友好;电絮凝、电化学氧化均为高能耗处理工艺,生态文明建设落后^[50]。②技术相对落后,水质达标难。目前单纯的处理工艺很难达到排放要求,且各工艺效果参差不齐,加之各地排放标准有差异,在一定程度上加大了监管难度。③高能耗换取高水质。目前绝大多数焦化企业的废水处理都面临着高额的处理成本,与废水处理厂前期建设投入巨大和后期运营能耗成本高有关。目前,国内焦化废水处理成本大部分均在25元/t以

上,有的甚至高达50元/t以上,高成本运营不利于企业发展和环保政策的有效实施。④资源回收率低。我国目前的处理工艺对资源回收率极低,国内污水处理过程中普遍采用好氧处理工艺,造成资源浪费的同时还可能导致二次污染。

2.2 发展方向

1)高级氧化、膜分离等深度处理技术将是今后发展的重点方向。高级氧化、膜处理等技术相对成熟,在市场竞争中占优势。高级氧化工艺今后将进一步优化,在催化剂选择与制备、可见光催化等方向进行大量研究与技术开发。

2)提高资源回收利用率、提高处理能力与效率、降低能耗与运营成本将是发展趋势。由于环保政策日益严格、我国原煤质量下降,使得焦化废水处理行业压力增大;绿色经济、“零排放”、循环经济等对资源的回收利用提出了更多要求。今后降低焦化废水处理成本也是一个重要课题。

3)多种处理技术的优化耦合将是提高处理效果的有效途径。目前除了常见的三级处理工艺还引入了超临界氧化技术、微波氧化技术、等离子体处理技术、辐照废水处理技术、超声波废水处理技术等,新工艺与传统成熟工艺的结合将大大提高处理效果。

3 结 语

焦化废水的水质特点决定了焦化废水具有成分复杂、危害大、处理难度大等特点,是典型的难处理工业废水。由于工艺条件不完善、环保排放要求日益严格等外部因素导致焦化废水处理成本居高不下;同时其资源回收率低、能耗大、处理水质难达标等问题难以解决。以预处理—生化处理—深度处理为主要工艺的技术路线不断优化升级,使出水能达到回用或排放等要求。焦化废水的合理回用既可以实现焦化废水零排放,又克服了水资源污染的难题,为焦化行业的健康稳定发展提供重要保障。随着膜技术的广泛应用,污水处理技术不断完善但由此产生的高浓盐水有效处理成为整个处理流程的重要环节。未来,随着高级氧化+膜处理技术的不断完善,有利于促进焦化废水的有效处理,维护焦化产业的健康稳定发展。

参考文献(References):

- [1] ZHU Hao, HAN Hongjun. Overview of the state of the art of processes and technical bottlenecks for coal gasification wastewater treatment[J]. Science of the Total Environment, 2018, 637: 1108

- 1126.
- [2] XIONG Rihua, WEI Chang. Current status and technology trends of zero liquid discharge at coal chemical industry in China [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2017(19): 346-351.
- [3] LIU Jinwei, CHENG Shihan, CAO Na, et al. Actinia-like multi-functional nanocoagulant for single-step removal of water contaminants [J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(2): 191-191.
- [4] VLAD M, CHIRIAC A, CONSTANTINESCU S, et al. Removal of the pollutants from wastewater through coagulation-flocculation process [J]. *Journal of Environmental Protection & Ecology*, 2011, 12(3A): 1517-1524.
- [5] 唐纲, 杨平, 王吉白, 等. 超导磁分离过程的混絮凝影响因素 [J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(7): 60-64.
- TANG gang, YANG Ping, WANG Jibai, et al. Factors influencing flocculation in superconducting magnetic separation process [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 41(7): 60-64.
- [6] 钱宇, 杨思宇, 马东辉, 等. 煤气化高浓酚氨废水处理技术研究进展 [J]. *化工进展*, 2016, 35(6): 1884-1893.
- QIAN Yu, YANG Siyu, MA Donghui, et al. Research progress of coal gasification high concentration phenolic ammonia wastewater treatment technology [J]. *Progress of Ohemical Industry*, 2016, 35(6): 1884-1893.
- [7] 张宁. 有机改性膨润土和介孔碳的制备及其对废水中酚类物质吸附性能和吸附机理的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- ZHANG Ning. Preparation of organically modified bentonite and mesoporous carbon and their adsorption properties and mechanism for phenols in wastewater [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [8] CHEN Yun, WANG Zhuo, LI Libo. Liquid-liquid equilibria for ternary systems: Methyl butyl ketone+phenol+water and methyl butyl ketone+hydroquinone+water at 298 [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59(9): 2750-2755.
- [9] 陈贵锋, 高明龙. MK型络合萃取剂萃取脱酚实验研究 [J]. *煤化工*, 2018, 46(2): 54-57.
- CHEN Guifeng, GAO Minglong. Experimental study on extraction and dephenolization of MK complexing extractor [J]. *Coal Chemical Industry*, 2008, 46(2): 54-57.
- [10] QIN Mohan, LIU Ying, LUO Shuai, et al. Integrated experimental and modeling evaluation of energy consumption for ammonia recovery in bioelectrochemical systems [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 924-931.
- [11] 吴限. 煤化工废水处理技术面临的问题与技术优化研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- WU Xian. Problems and technological optimization of coal chemical wastewater treatment technology [D]. Harbin: Harbin University of Technology, 2016.
- [12] DELFORNO Tiago P. Comparative metatranscriptomic analysis of anaerobic digesters treating anionic surfactant contaminated wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 6(49): 482-494.
- [13] 孙国鹏. 零价铁-厌氧生物耦合处理印染废水作用及调控机理研究 [D]. 济南: 山东大学, 2011.
- SUN Guopeng. Study on the effect and regulation mechanism of zero-valent iron-anaerobic biological coupling process for treatment of printing and dyeing wastewater [D]. Jinan: Shandong University, 2011.
- [14] YANG Bo, WANG Qing, YE Jinshao, et al. Performance and microbial protein expression during anaerobic treatment of alkali-decrement wastewater using a strengthened circulation anaerobic reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 273: 40-48.
- [15] REN Y, FERRAZF M, YUAN Q. Biological leachate treatment using anaerobic/aerobic process: Suspended growth-activated sludge versus aerobic granular sludge [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018, 15(11): 2295-2302.
- [16] CAPODICI M, COSENZA A, TRAPANI D D, et al. Treatment of oily wastewater with membrane bioreactor systems [J]. *Water*, 2017, 9(6): 412-420.
- [17] XU Peng, MA Wencheng. A novel integration of microwave catalytic oxidation and MBBR process and its application in advanced treatment of biologically pretreated Lurgi coal gasification wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 177: 233-238.
- [18] VAZQUEZ I, MARANON E. Treatment of coke wastewater in a sequential batch reactor (SBR) at pilot plant scale [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 4192-4198.
- [19] BAI Yaohui, WEN Donghui, ZHAO Cuiet al. Bioaugmentation treatment for coking wastewater containing pyridine and quinoline in a sequencing batch reactor [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 87(5): 1943-1951.
- [20] DU Rui, CAO Shenbin, PENG Yongzhen, et al. Combined partial denitrification (PD)-anammox: A method for high nitrate wastewater treatment [J]. *Environment Interanational*. 2019, 126: 707-716.
- [21] ZIMMERMAN J R, LUTHY R G, GHOSH U, et al. Addition of carbon sorbents to reduce PCB and PAH bioavailability in marine sediments: Physicochemical tests [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(20): 5458-5464.
- [22] 刘雪琴. 基于高效复合降解菌系的生物活性炭技术深度处理焦化废水的研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2013.
- LIU Xueqin. Advanced treatment of coking wastewater by biological activated carbon technology based on high efficiency compound degrading bacteria [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2013.
- [23] SUN W L, QU Y Z, YU Q, et al. Adsorption of organic pollutants from coking and papermaking wastewaters by bottom ash [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/2/3): 595-601.
- [24] DUEHOLM M S, MARQUES I G, KARST S M, et al. Survival and activity of individual bioaugmentation strains [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 186: 192-199.
- [25] HERRERO M, STUCKEY D C. Bioaugmentation and its application in wastewater treatment: A review [J]. *Chemosphere*, 2015, 140: 119-128.
- [26] 周成金. 生物倍增工艺处理低碳氮比城市污水脱氮效能的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.

- ZHOU Chengjin. Study on denitrification efficiency of low carbon nitrogen ratio urban sewage treated by biological multiplication process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [27] FENTON H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron [J]. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1894, 65: 899-910.
- [28] TYAGI M, RANA A, KUMARI S, et al. Adsorptive removal of cyanide from coke oven wastewater onto zero-valent iron: Optimization through response surface methodology, isotherm and kinetic studies [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 20 (178): 398-407.
- [29] GUCLU D, SIRIN N, SAHINKAYA S, et al. Advanced treatment of coking wastewater by conventional and modified fenton processes [J]. *Environmental Process & Sustainable Energy*, 2013, 32(2): 176-180.
- [30] HASSAN H B, HAMEED H. Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(3): 912-918.
- [31] HORIKOSHI Satoshi. Microwave-driven in-liquid plasma in chemical and environmental applications. III: Examination of optimum microwave pulse conditions for prolongation of electrode lifetime, and application to dye-contaminated wastewater [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2019, 39: 1, 51-62.
- [32] HUANG Haiming. Highly efficient recovery of ammonium nitrogen from coking wastewater by coupling struvite precipitation and microwave radiation technology [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(7): 3688-3696.
- [33] 曲晓萍. 活性炭-微波辐射深度处理焦化废水 [J]. *华中科技大学学报(城市科学版)*, 2005, 22(4): 83-85.
- QU Xiaoping. Activated carbon-microwave radiation advanced treatment of coking wastewater [J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Urban Science Edition)*, 2005, 22(4): 83-85.
- [34] WU Yongmei, ZHANG Jinlong, ZHANG Jinlong, et al. Gel-hydrothermal synthesis of carbon and boron co-doped TiO₂ and evaluating its photocatalytic activity [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(1): 368-374.
- [35] GAO Min Jiang, WANG Xi Dong. Contrast on COD photo-degradation in coking wastewater catalyzed by TiO₂ and TiO₂-TiO₂ nanorod arrays [J]. *Catalysis Today*, 2011, 174(1): 79-87.
- [36] ZHANG Mo, ZHU Yongfa. Separation free C₃N₄-SiO₂ hybrid hydrogels as high active photocatalysts for TOC removal [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 105-110.
- [37] KUMAR A, SENGUPTA B, KANNAUJIYA M C, et al. Treatment of coke oven wastewater using ozone with hydrogen peroxide and activated carbon [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2017, 69: 352-365.
- [38] ZHU Xiuping, NI Jinren, LAI Peng, et al. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes [J]. *Water Research*, 2009, 43(17): 4347-4355.
- [39] HE X, CHAI Z, LI F, et al. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using Ti/RuO₂-IrO₂ electrodes [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2013, 88(8): 1568-1575.
- [40] MA X, WANG R, GUO W, et al. Electrochemical removal of ammonia in coking wastewater using Ti/SnO₂+Sb/PbO₂ anode [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(7): 6012-6024.
- [41] ZHANG Chunhui, ZHANG Wenwen. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by a bipolar three-dimensional electrode reactor [J]. *Environmental Technology*, 2013, 34(16): 2371-2376.
- [42] ZHANG C, LIN H, CHEN J, et al. Advanced treatment of biologically pre-treated coking wastewater by a bipolar three-dimensional electrode reactor [J]. *Environmental Technology*, 2013, 34(16): 2371-2376.
- [43] 廖玮, 朱廷凤, 廖传华, 等. 超临界水氧化技术在能量转化中的应用 [J]. *水处理技术*, 2019, 45(3): 14-17.
- LIAO Wei, ZHU Tingfeng, LIAO Chuanhua, et al. Application of supercritical water oxidation technology in energy conversion [J]. *Water Treatment Technology*, 2019, 45(3): 14-17.
- [44] 夏前勇, 郭卫民, 申哲民, 等. 化工废水的超临界水氧化研究 [J]. *安全与环境工程*, 2019, 28(2): 83-93.
- XIA Qianrong, GUO Weimin, SHEN Zhemin, et al. Supercritical water oxidation of chemical wastewater [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2019, 28(2): 83-93.
- [45] 王立东. 焦化废水深度处理与回用研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2017.
- WANG Lidong. Research on advanced treatment and reuse of coking wastewater [D]. Shanghai: East China University of Technology, 2017.
- [46] HE Zeming, LU Zhiyang, GU Qilinet al. Ceramic-based membranes for water and wastewater treatment [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 578: 1-20.
- [47] 马可可, 周律, 辛怡颖, 等. 低温等离子体技术用于废水处理的研究进展 [J]. *应用化工*, 2019, 48(1): 145-150.
- MA Keke, ZHOU Lyu, XIN yiyang, et al. Research progress of low-temperature plasma technology for wastewater treatment [J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(1): 145-150.
- [48] 段丽娟. 沿面放电等离子体降解焦化废水及提高其可生化性的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- DUAN Lijuan. Degradation of coking wastewater by surface discharge plasma and improvement of its biodegradability [D]. Dalian Dalian University of Technology, 2013.
- [49] CHELLA Santhosh, VENUGOPAL Velmurugan, GEROGE Jacob, et al. Role of nonmaterials in water treatment applications: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 1116-1137.
- [50] PAL Parimal, KUMAR Ramesh. Treatment of coke wastewater: A critical review for developing sustainable management strategies [J]. *Separation and Purification Reviews*, 2014, 43(2): 89-123.