



Y1526285

分类号: TU99

10710-06290691



长安大学

硕士学位论文

焦化废水生物处理及其后续处理研究

张 军

导师姓名职称	关卫省 教授		
申请学位级别	工学硕士	学科专业名称	市政工程
论文提交日期	2008 年 10 月 15 日	论文答辩日期	2008 年 12 月 23 日
学位授予单位	长安大学		
答辩委员会主席	王志盈 教授		
学位论文评阅人	司全印 教高 高俊发 教授		

摘 要

我国是焦炭生产大国，每年年产焦炭 1.2 亿吨，占世界焦炭年总产量的 1/3 以上。近年来，随着国际市场对焦炭的需求大大增加，因此我国的焦炭产业也迅速发展。我国的焦化厂比较多，他们也生产煤气，但在生产焦炭或者煤气时会产生焦化废水。

焦化废水是属有毒、有害、难降解的高浓度有机废水，处理难度大。焦化废水中主要的有毒、有害成分是酚、氰等物质，酚是有毒的，氰是剧毒的，因此，人们把焦化废水又称酚氰废水。焦化废水中所含有机污染物不易降解、容易富集且有“三致”危险。所以焦化废水不达标排放对环境的破坏和人类健康影响很大。

本文针对首钢焦化厂调节池的焦化废水进行生化处理及物化处理研究，旨在能够使焦化废水达标排放，并期望能为实际焦化废水的处理提供一些参考。

焦化废水的生化处理采用 A1-A2-O 工艺，好氧段分别采用一体式膜生物反应器 and 传统活性污泥法处理，考察在选定工况条件下，反应器长期运行时处理效果的稳定性；比较两工艺在对氨氮、总氮、有机物处理效果上的差别。结果显示两反应器处理效果均相对稳定，膜生物反应器由于自身的特点，其处理效果比传统活性污泥法相对较好。本次实验条件下，生物处理首钢焦化厂焦化废水，有机物 COD_{Cr} 的去除率在 80%以上，氨氮的去除率在 99%左右，总氮的去除率在 65%以上。

研究考察了好氧一体式膜生物反应器与传统活性污泥反应器中混合液特性，比较混合液的物理特性，包括污泥浓度、污泥产泥率、污泥沉降性能、混合液粘度、污泥粒径分布；混合液生物特性，包括污泥活性，并比较了一体式膜生物反应器和传统活性污泥反应器中混合液的过滤特性；研究发现前者相比后者：污泥浓度高，粘度大，产泥率低，沉降性能差，污泥活性低，污泥平均粒径小，在相近浓度下混合液过滤阻力大。

针对生物处理出水未达标，后续采用活性炭吸附，混凝沉淀，Fenton 氧化处理。研究发现破碎炭处理效果优于柱状炭，但单一使用活性炭处理成本比较大；混凝沉淀和 Fenton 氧化经正交实验，确定最佳条件，但单独使用，未达到国家二级排放标准，结果显示将混凝沉淀与活性炭联用，可以大大降低处理成本，Fenton 氧化后续加入 PAM 絮凝，可以优化处理效果，达到国家二级排放标准。

关键词：焦化废水，生化处理，一体式膜生物反应器，传统活性污泥反应器，混合液特性，物化处理，正交实验

Abstract

China is the largest producer of coke , with an annual output of 120 million tons of coke, and the world's total output of coke, 1 / 3 more than in recent years. For the international market to greatly increase the demand for coke, China's coke industry is developing rapidly. There is a lot of coking plants in China , they produce coke and gas. Coking waste water produced when the plant producing coke and gas.

This paper study biological treatment and physical and chemical processing for co-king wastewater, which got from Shougang coking plant regulation pool. We designed to enable coking wastewater to reach the discharge standards, to provide a little bit of reference for actual coking wastewater treatment.

Coking biochemical treatment of wastewater by A1-A2-O technology, aerobic divided into one of the membrane bioreactor and traditional activated sludge process. A working conditions selected, to inspect the reactor's stability running at the long-term treatment ; Compare the two process's removal effect on ammonia, total nitrogen, and organic, the results showed that the two reactors's treatments are relatively stable. Membrane bioreactor, because of its characteristics and its removal effect is better than conventional activated sludge process. In the given conditions , the removal of CODcr nitrogen and total nitrogen of ShouGang coking plant waste water is more than 80%, 99% and 65%.

Research compared the mixture in submerged membrane bioreactor with the mixture in the traditional activated sludge. The physical properties of the mixture, including the concentration of sludge, sludge production rate, the settling capacity of sludge, the mixture viscosity, sludge particle size distribution; The biological properties of the mixture, including sludge activity, biological and metabolic production, different species . The study found that former compared to the latter, the high concentration of sludge, viscosity, low rate of sludge production, poor performance of the settlement, the low activity of sludge, small average size, similar to those in the concentration, it has large filtration resistance.

Biological treatment for non-standard water, and follow-up using activated carbon adsorption, coagulation, Fenton oxidation. The study found broken carbon is more effective than carbon column, but as a single use of activated carbon to deal with the cost is large; coagulation and Fenton oxidation by orthogonal experiments to determine the optimum conditions, but alone does not meet the national emission standards, for secondary showed the coagulation and activated carbon, can significantly reduce processing costs, Fenton oxidation

follow-up to join the PAM flocculation, the effect can be optimized to achieve the national emission standards.

Key words: Coking wastewater, biochemical treatment, submerged membrane bioreactor, the traditional activated sludge reactor, the characteristics of mixture, physical and chemical treatment , orthogonal experiment

论文独创性声明

本人声明：本人所呈交的学位论文是在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除论文中已经注明引用的内容外，对论文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本论文中不包含任何未加明确注明的其他个人或集体已经公开发表的成果。

本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：张军

2008年12月25日

论文知识产权权属声明

本人在导师指导下所完成的论文及相关的职务作品，知识产权归属学校。学校享有以任何方式发表、复制、公开阅览、借阅以及申请专利等权利。本人离校后发表或使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，署名单位仍然为长安大学。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

论文作者签名：张军

2008年12月25日

导师签名：吴文高

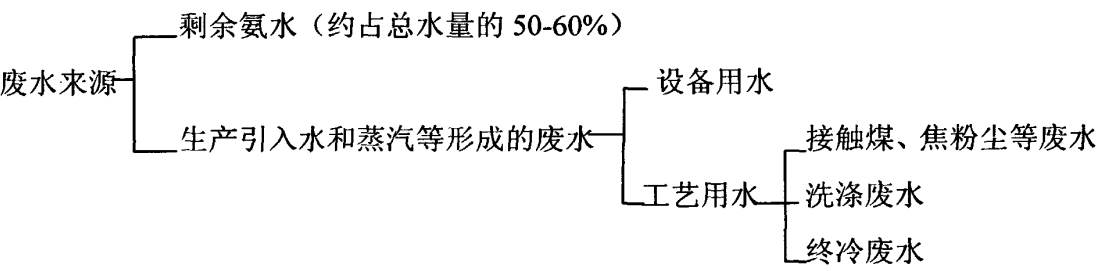
2008年12月26日

第一章 绪 论

1.1 焦化废水的来源、组成、特征及其危害

1.1.1 焦化废水的来源及其组成

煤在隔绝空气的条件下，加热到 950-1000℃时（称干馏或者炭化），分解为气态产物煤气、液态产物焦油和固态产物焦炭^[1]。焦化、制气工厂就是以煤为原料生产焦炭，煤气同时获得化工产品的工厂。焦化废水主要是炼焦煤中水分，是煤在高温干馏过程中，随煤气逸出、冷凝形成的。煤气中有成千上万种有机物，凡能溶于水或微溶于水的物质，均在冷凝中形成极其复杂的剩余氨水，这是焦化废水中最大的一股水。其次是煤气净化过程中，如脱硫、除氨和提取精苯、萘和粗吡啶等过程中形成的废水。再次是焦油加工和粗苯精制中产生的废水，这股废水数量不大但成分复杂^[2]。



由上可知焦化生产由原煤洗选、炼焦到煤气进化及焦化产品回收的生产中各种各样的废水，焦化废水是各工序、各阶段废水的汇合。所以各个生产阶段的工艺不同，产生的废水水量和水质都是不尽相同的。典型焦化废水的组成见表 1.1 所示。

表 1.1 焦化废水的组成^[3]

项目	水量	PH	污染物浓度/(mg/L)				
	%		挥发酚	氰化物	氨氮	COD	油类
剩余氨水	18	9	1567	15.6	4368	14356	497.3
黄血盐废水	60	6.5	37.61	33.05	56	250	23
粗苯分离水	4	7	50.1	150	50	1500	100

续表 1.1 焦化废水的组成^[1]

精苯分离水	4	6.5	25.1	100	20	1000	120
水封水	9	8	313	200	69	210	26
气柜水	5	6	0.37	0.18	48	5	5

1.1.2 焦化废水的特征与危害

焦化废水是属有毒有害、难降解的高浓度有机废水，污染物种类繁多，成分复杂，其特点是：（1）水量比较稳定，水质因煤质不同，产品不同及加工工艺不同而异，见表 1.2。（2）废水中有机物多，多环芳烃多，大分子物质多。有机物中有酚、苯类、有机氮类、萘、蒽类等。无机物中浓度比较高的： $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 SCN^- 、 Cl^- 、 S^{2-} 、 CN^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等。（3）废水中 COD 较高，可生化性差，其 BOD_5 与 COD 之比，一般为 28%—32%，属可生化较难废水，（一般废水可生化性评价参考值，见表 1.3）。（4）焦化废水中含 $\text{NH}_3\text{-N}$ 总氮较高，如不增设脱氮处理，难于达到规定排放要求^[2]。

表 1.2 国内一些企业焦化废水水质实例

焦化废水来源	COD	$\text{NH}_3\text{-N}$	挥发酚	氰化物	油类
大同煤矿集团煤气厂	2000—3000	1500	3000—4000	—	—
江西萍乡钢铁厂	1300—1800	400—700	120—250	40—60	400—600
黑龙江鸡西矿务局焦化厂	1761	179	525	20.8	—
安徽淮南化工集团焦化厂	2000—3000	300	2000—3000	8—10	—
山西临汾焦化厂	1000—1500	300	—	—	—
河南安阳钢铁集团公司焦化厂	4000—6000	1700	650—999	18—20	420—4500

续表 1.2 国内一些企业焦化废水水质实例

北京焦化厂	1000—1500	300	—	—	—
上海焦化厂	600—900	200—300	—	—	—
山东兖州矿区 焦化厂	1000	735	210	92.7	62.2

焦化废水的排放量与生产规模有关，不同生产规模其废水排放量则不相同。表 1.3 列出了不同焦化厂外排水量的情况。

表 1.3 不同规模焦化系统外排水量

排水点	工艺流程	废水量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$				备注
		年产焦炭 4 万 T	年产焦炭 10 万 T	年产焦炭 20 万 T	年产焦炭 60 万 T	
蒸氨后废水	硫氨流程	—	—	—	20	—
	氨水流程	5	12	24	60	—
终冷排污水	硫氨流程	—	—	—	34	按 15%排废 水量计算
精苯车间分 离水	连续流程	—	—	—	0.8	—
	间歇流程	0.24	0.5	—	—	—
焦油车间分 离水洗涤水	连续流程	—	—	—	0.5	—
	间歇流程	0.09	0.21	0.32	—	—
古马隆分离 水	间歇流程	—	0.17	0.36	1.0	—
化验室	—	3.6	3.6	3.6	3.6	—
煤气水封	—	0.2	0.2	0.2	0.4	—

煤气发生站采用的固体燃料的种类，对废水的水质影响很大。以焦炭，无烟煤作气化原料时，废水受污染的程度较低；但若以烟煤、褐煤，泥煤作气化原料，则废水中悬浮固体、焦油、酚类化合物及其他有机物的浓度都很高，COD 达 12000mg/l 以上，还会有硫化物与氰化物等有毒物质，成份复杂，下表 1.4 列举不同原煤气化所产生的废水水质。

表 1.4 煤气发生站废水成分

废水水质	焦炭	无烟煤	褐煤	石煤	泥煤	木材
颜色	褐色	褐色	微黄到暗棕	褐绿	红褐	暗棕
嗅味	—	硫化氢味	硫化氢味	焦油味	焦油、酸味	焦油、酸味
PH 值	—	—	7.0—8.55	8.65	5.6—8.5	3.9—5.5
悬浮固体	<0.1	1.2	0.1—1.5	0.11—0.36	0.1—1.5	0.1—1.5
干渣	5—10	5—10	1.5—11	—	10—40	1—20
BOD ₅	—	—	3.7—8.4	4.2—4.6	10—26	2.5—12
挥发酚	<0.1	0.25—1.80	0.5—6.0	0.4—3.2	3.5—10.8	0.56—5.5
不挥发酚	—	—	0.4—1.48	1.13	2—3	—
氰化物	<0.1	0.05—0.5	0.008—0.1	1.8—2.05	0.004—0.3	0
吡啶	—	—	0.01—0.7	—	0.04—2.70	—
丙酮	—	—	—	—	0.5	0.05—1.50
总硫	0.2—15	5—15	0.09—4.2	—	0.5—2.0	0.1—2.0
硫化物与硫化氢	<0.2	<0.2	0.01—1.5	<1.6	<2.0	0.4—1.6
焦油	0	痕迹	0.66—0.8	0.66	3—4	15—20

由上表我们看到不同种类煤作气化原料时产生水质的差别，但即使是同一煤种，不同产地煤的成分，含水率也不相同；煤气发生站工艺与运行管理上的差别也对废水的水质产生影响，从表 1.5 所列数据我们还能看到这一差别还是比较明显的。

表 1.5 以烟煤为原料的 6 座煤气发生站的废水水质

废水成分	甲厂	乙厂	丙厂	丁厂	戊厂	己厂
PH 值	7.5	8.0—8.5	7.5—7.7	8.2	8.0—8.2	6.5—7.5
不挥发酚	493.5	—	—	—	400—1000	—
挥发酚	561	298—1316	1425—1650	1400	1300—2000	1500—3200
总酚	1054	—	—	—	1700—3000	—
总固体	1692	3000—5444	—	4019	—	11000—15000
溶解性固体	1520	3134—4944	—	2805	—	—
悬浮固体	172	126—268	300—700	1214	2000—3000	550—1000
焦油	5827	60—820	2700—3181	643	1000—3000	900—1200
COD	—	2000—3000	19960—21840	6466	5500—10000	—

续表 1.5 以烟煤为原料的 6 座煤气发生站的废水水质

BOD ₅	646.5	1358	3800—4200	3465	—	—
氨氮	1572	683—1030	3750—4289	267	530—600	1700—2500
氰化物	8.0	0.5—10.0	1.6—7.0	—	15.0—25.0	2.0—20.0
硫化氢	15.1	155—499	—	—	—	—
磷酸根	—	—	183—227	—	—	—
吡啶碱	—	—	—	—	—	200—570

表 1.6 焦化废水处理可生化性评定参考数据

BOD ₅ /COD	>0.45	>0.3	0.3-0.2	<0.2
可生化性	生化性能好	可生化	较难生化	不宜生化

上面提到焦化废水的 BOD₅/COD 为 0.28—0.32，由上表可以看出它属于较难生化的废水，焦化废水的以上特性给环境带来了较大危害。高的有机物浓度容易造成水体缺氧，危害水生生物，其中的酚类物质可引起蛋白质变性，直接毒害细胞，其中不少多环芳烃和杂环化合物是已经确定的三致物质^[4]；高的 NH₃-N 浓度容易形成富营养化，其中的游离氨浓度大于 0.02mg/L 会对鱼类等水生生物产生毒害作用^[5]。焦化废水中多环芳烃类污染物是复杂的多成分的混合物，在煤焦油与沥青挥发物等存在的多环芳烃中有不少量是致癌物、促癌剂与刺激剂等，加之焦化废水中很多有机物性质都是比较稳定、不易降解转化、在环境中停留时间长、容易富集，所以其对环境造成的危害是相当大的，并通过食物链累积和其他传递对人体健康也能造成三致危害。

1.2 焦化废水的处理方法

1.2.1 焦化废水的预处理

物化预处理主要有溶剂萃取脱酚、蒸汽脱酚、吸附脱酚、离子交换脱酚、直接蒸氨、复式蒸氨、化学氧化、催化氧化、湿式氧化、隔油沉淀、气浮、过滤及活性炭吸附等。目前广泛采用的是把溶剂萃取脱酚和蒸氨来作为生物法的预处理，其目的主要是回收氰、酚、氨等物质，同时去除废水中对微生物有抑制甚至毒害作用的高浓度有机物，保证后续生物处理的效率。

1.2.2 焦化废水的物化处理

近年来出现了混凝沉淀，吸附法，催化湿式氧化、Fenton 氧化法、类 Fenton 氧化

法、超声波辐照氧化法、超临界水氧化法、光催化氧化等高级氧化处理方法。夏畅斌等人用热电厂粉煤灰制得了集物理吸附和化学混凝为一体的混凝剂，使废水中 SS、COD、色度和酚的去除率分别为 95%、86%、96%和 92%^[6]。吴健等人在原生物脱酚设备的基础上，用向二沉池中投加絮凝剂和新增焦炭、活性炭吸附塔等设备的方法对焦化废水进行深度处理，使废水中的 COD 去除率达 80%~90%^[7]。催化湿式氧化法是在高温高压条件及催化剂的作用下，用空气或氧气将污水中高浓度的 COD、TOC、氨及氰等污染物经催化氧化转变成 CO_2 、 N_2 和 H_2O 等无害成分以达到净化的目的^[8]。

1.2.3 焦化废水的生物处理

焦化废水的生物处理可简单地分为好氧生物处理，厌氧生物处理，厌氧—好氧生物处理。

好氧生物处理是应用最早，采用最广泛的生物处理方法。我国 80%以上的大中型焦化厂均建造了活性污泥处理系统。但限于处理效果的有限性研究者又相继开发了多种强化处理效果的改进措施。表 1.4 为首钢焦化厂进行生物处理实验的结果^[9]

表 1.7 各种强化处理方法结果之比较

方 法	活 性 污 泥 + 生 物 铁 + PAC	活性污泥+PAC（粉 末活性炭）	活 性 污 泥 + 生 物 铁	活 性 污 泥 + PC （焦炭粉）	活 性 污 泥
出水 TOC (mg/l)	81	102	94	111	157
TOC 去除 率 (%)	62	55	54	51	48

尽管活性污泥法采取了许多改进措施，还是不能达到目前排放标准的要求，且所投加的药剂也在一定程度上增加了运行费用。完全氧化焦化废水中的硫氰酸盐、氨及部分难降解有机物需要长达几十个小时的曝气时间，能耗很大。近年来，生物膜法以其方便、稳定的操作和较低的费用日益受到人们的重视。针对酚、氰的去除，特别是对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除，生物膜法在焦化废水中得到了广泛的研究，象生物转盘、流化床、固定床等。

缺氧—好氧工艺，其主要工艺路线是缺氧在前，好氧在后，泥水单独回流，缺氧池进行的反硝化反应，好氧池进行硝化反应，焦化废水先流经缺氧池后进入好氧池。其工艺特征是：将脱氮池设置在去碳硝化过程的前部，一方面使脱氮过程能直接利用进水

的有机碳源而可省去外加碳源；另一方面，通过硝化池回流而使其中的 NO_3^- 反硝化。A—O 法工艺参数见下表。

表 1.8 A—O 法工艺参数

工艺参数	变化范围
池容比	一般情况下，缺氧：好氧体积比按 1：2 考虑
污泥回流比（R）	一般控制在 30%—100%
硝化混合液回流比（r）	一般控制在 1—5，过高时动力消耗大
泥龄（SRT）	一般 SRT 大于 8—10d，甚至 30d 以上
污泥质量浓度（MLSS）	一般控制在 2000—4000mg/l 为宜
水温	应在 5—30℃，低于 15℃时硝化和反硝化效果明显降低
PH 值	硝化过程 PH 值控制在 7.5—9.0，反硝化过程 PH 值控制在 7.0—8.0 故 A—O 系统 PH 值控制在 7.5—8.5 为宜
碳氮比（BOD/TN）	一般应大于 5，当小于 3 时需补充有机碳源，如甲醇、醋酸等易被微生物降解的含碳有机物
碳磷比（BOD/TP）	一般应大于 10
溶解氧（DO）	缺氧段 DO 小于 0.5mg/l，好氧段大于 1.5—2.0mg/l
BOD 负荷	一般在 0.15—0.7kgBOD/（kgMLSS·d）
总氮负荷	一般在 0.02—0.1kgTN/（kgMLSS·d）

厌氧水解酸化是近年来出现的一种新的废水处理工艺，它可以保持较大的生物量和维持较长的 SRT，从而缩短水力停留时间，提高 COD 容积负荷和去除 COD 能力；它不仅能改善废水的可生化性，还可去除一定量的有机物，因而在废水处理尤其是有毒难降解废水处理领域逐渐得到了广泛的应用。对厌氧微生物群，按最简单的分类方法可划分为产甲烷菌和不产甲烷菌两大类。许多研究结果表明焦化废水中难降解的酚类物质对于其分解菌的抑制程度比对产甲烷菌的抑制程度高，除酚类物质以外，焦化废水中还存在着其它对产甲烷菌抑制作用更强的物质。Blum 等人对焦化废水中各组分的厌氧处理进行了全面的烧瓶试验研究，其结果如表 1.9，1.10^[10]。

表 1.9 对厌氧降解有抑制作用的物质及其浓度（基质为酚，污泥经酚富集培养）

物 质	起始产气速率受到 50%抑制时的物质浓度（mg/l）
-----	----------------------------

续表 1.9 对厌氧降解有抑制作用的物质及其浓度（基质为酚，污泥经酚富集培养）

苯 酚	1000-2000
邻苯二酚	<500
对-甲酚	125-250
吡 啶	>240
2-萘满醇	>50
苯 胺	>30
1-萘酚	>20

表 1.10 可厌氧生物降解的组分及其最高浓度

物 质	可降解的最高浓度 (mg/l)	产气率 (与理论产气量之比) (%)
苯 酚	1000	91
间苯二酚	500	83
邻苯二酚	1000	47
对甲酚	500	80
吡 啶	250	53
苯甲酸	2000	66
4-甲基邻苯二酚	150	36
3-乙基酚	500	19
己 酸	2000	45

厌氧-好氧法(A-O 法)是利用自氧型硝化菌在好氧条件下将废水中的氨氮转化为硝

态氮(硝化阶段); 异氧型反硝化菌在厌氧的条件下将硝态氮转化为 N_2 而放入大气(反硝化阶段, 从而解决氨氮的污染问题, 使废水中的难降解有机物也得到有效的去除。由于好氧生物处理易受有毒物质抑制及冲击负荷影响使运行不稳定从而导致处理效果下降。赵建夫^[20]在对鞍山化工总厂废水的小试研究中得到的结论是: 厌氧处理可将焦化废水中难以好氧降解的多环芳烃及杂环化合物开环, 继而剪断长链化合物, 提高后续 COD 的去除率。赵建夫^[11]在对北京焦化厂废水摇瓶实验中发现 6 小时的厌氧酸化处理, 可使 12 小时的曝气段 COD 去除率增加 40% 左右。厌氧-好氧生物脱氮工艺中, 无论硝化菌还是反硝化菌, 都有一段时期处于受抑制状态, 不能高效地发挥作用。针对这一问题并结合焦化废水的特点, 刘俊新等又开发了膜法 A-O 工艺^[12]。膜法 A-O 工艺与普通 A-O 工艺相比, 在回流方面作了改进。在缺氧段内加入半软性填料, 好氧污泥采用内循环, 以使硝化和反硝化菌都处于各自的最佳活性状态。山东薛城焦化厂的生产试验显示, 该工艺对氨氮和其它有机污染物都具有很好的去除效果。

厌氧-缺氧-好氧系统和厌氧-好氧-好氧均是在缺氧-好氧系统的基础上发展起来的。前者在抗冲击负荷能力, 运行的稳定性上以及最终的处理效果方面都还是可以的。后者可节省反硝化过程需要的碳源, 缩短了水力停留时间, 降低碱消耗, 需氧量和污泥产量。

1.3 焦化废水的处理现状与新技术发展

1.3.1 焦化废水的处理现状

美国美联钢的加里公司炼焦厂将生产的焦化废水收集后, 再用等量的湖水稀释, 经生化处理后用于湿法熄焦。生化处理系统采用厌氧反硝化系统并通过一体化的净化器进行硝化反硝化。美国 CHESTER 公司研制的生物脱氮工艺流程, 不仅可使焦化废水全面达标排放, 而且具有除氟, 脱苯胺、硝基苯、吡啶的功能。日本大部分焦化废水使用活性污泥法, 由于日本特有的排海优势, 因此在焦化废水处理时, 首先考虑降低废水中有毒物质, 在调节池中先加 3-4 倍稀释水, 以降低 NH_3-N 、COD。经曝气处理, 沉淀稀释后排海。国外生化处理焦化废水情况可参见表 1.11^[2]。有些处理厂在活性污泥法处理后出水再进行混凝沉淀、砂滤和活性炭吸附。

表 1.11 活性污泥法处理含酚焦化废水的效果

国 别	厂 名	进水含酚的质量浓度 (mg/l)	出水含酚的质量浓度(mg/l)	去除率 (%)

续表 1.11 活性污泥法处理含酚焦化废水的效果

美 国	菲尔玛焦化厂	900-5000	—	99.8
美 国	伯利恒焦化厂	900-5000	0.1	99.9
英 国	CWM 焦化厂	750	4	99.2
俄罗斯	顿巴斯焦化厂	1000-2000	—	99.8-99.9
俄罗斯	卡捷耶夫焦化厂	1000-2000	0.5-3	—
日 本	加古川炼铁厂焦 化车间	640-2400	<0.5	—
日 本	三井公司焦化厂	1030-1904	0.23-0.78	99.74-99.9

目前,国内大多数焦化厂废水处理系统都是采用一级处理和二级处理工艺,也有不少采用三级处理的。一级处理是将高浓度污染物回收利用,其工艺包括氨水脱酚、氨水蒸馏、终冷水脱氰等。二级处理主要是活性污泥法,还包括生物强化法,投加生长素法,强化曝气等。三级处理即深度处理,其主要是指活性炭吸附、炭-生物膜、混凝沉淀、氧化塘处理、和高级氧化等。宝钢经一期、二期改造和三期工程采用 A-O 法和 O-A-O 法。

蔡建安等人^[13]在三相气提升循环流化床处理焦化废水的研究中,使用不加稀释的焦化污水原水,以 NaH_2PO_4 为外加磷源,通过控制饲入流量来改变 AILR(内循环侧边沉降式三相气提升流化床反应器)的处理负荷。当 COD 进水负荷由 $2.75\text{kg}/(\text{m}^3/\text{d})$ 增至 $13.04\text{kg}/(\text{m}^3/\text{d})$ 时,出水酚质量浓度为 $0.43\sim 1.57\text{mg}/\text{L}$,去除率在 $99.5\%\sim 99.8\%$,在高质量浓度酚、氰和 COD 冲击下亦能保持良好的相对稳定性,曝气量约为活性污泥法的 $1/4\sim 1/3$,在国内很多焦化厂处于设计、建设、运行中。

Paul M.Sutton 等人^[14]用流化床反应器(FBR)对加拿大 Algome 钢厂焦化废水的应用处理进行了研究,其中废水流量 $40\text{m}^3/\text{h}$,含酚质量浓度为 $1000\text{mg}/\text{L}$,并加入等量的稀释水以控制水温。二周后,流化床反应器出水中酚的去除率达 99% ;五周后,硫氰酸盐的质量浓度降至 $5\text{mg}/\text{L}$ 以下。

吴立波等人^[15]用多孔陶粒吸附自固定化混合硝化菌种来处理焦化废水,比较了自固

定化前后菌种活性的变化。结果表明,附着相和悬浮相菌种的硝化活性相近,但当外界条件变化或毒性物质存在时,附着相微生物的抗耐性明显强于悬浮相。

朱柱等人^[16]在固定化细胞技术处理含酚废水的研究中,通过同一菌种在固定状态和游离状态降解含酚废水的实验对比,证明红砖是一种优良的载体材料,并对两种状态下的细胞降解苯酚的过程进行了动力学分析。结果表明,在两种情况下,该菌种降解苯酚的过程均符合 Monod 模型。

全向春等人^[17]在固定化皮氏伯克霍而德氏菌降解喹啉的研究中,从焦化污泥中通过富集培养筛选到 1 株以喹啉为唯一碳源和氮源的菌种,鉴定为皮氏伯克霍而德氏菌。采用固定化凝胶小球和纱布-聚乙烯醇(PVA)复合载体固定化,对两种方法降解喹啉的效果进行了比较,并就纱布-PVA 复合载体固定化微生物进行了其降解喹啉的动力学研究。在喹啉质量浓度为 50、100、300、500mg/L 时,降解动力学方程遵循零级反应,降解速率常数随着喹啉初始浓度的升高而增加。

孙艳等人^[18, 19]从北京焦化厂排放的含酚废水中分离纯化一种降解苯酚的细菌,驯化后采用海藻酸钠对菌种进行包埋。处理结果表明,与游离细胞相比,最大反应速度分别为 8.3mg/(L·h)和 83.3mg/(L·h),底物饱和常数分别为 200mg/L 和 285.7mg/L。由此可见,固定化细胞在降解有毒物质方面应用潜力巨大。

黄霞等^[20]采用性质稳定、具有多孔结构的聚丙烯无纺布与 PVA 的复合载体包埋固定化优势菌种,来降解含有喹啉、异喹啉和吡啶的焦化废水,3 种难降解有机物经处理 8h 后降解率均在 80%以上。

Min Zhang 等人^[21]对 A-A/O 固定床生物膜系统处理焦化废水进行了研究。试验结果表明,该系统能稳定有效地去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 COD_{Cr} 。当系统总的水力停留时间(HRT)为 31.6h 时,出水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 COD_{Cr} 的质量浓度分别为 3.1mg/L 和 114mg/L,去除率分别为 98.8%和 92.4%。间歇测试结果表明,厌氧处理不同于缺氧处理,与缺氧处理相比,厌氧处理中酚的去除率较低,而复杂的大分子有机物的去除率较高,其生物降解能力比缺氧处理高。

HanqingYu 等人^[22]用 SBR 工艺处理焦化废水。结果表明,采用曝气段前后各进行一段缺氧处理的方式比采用其他方式(前置反硝化和后置反硝化)脱氮效果更好。4h 的缺氧处理可使进水中的一些基质储存在生物体中,从而导致在第二次缺氧阶段进行反硝化。在以上条件下, $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 COD_{Cr} 的去除率分别为 82.5%和 65.2%。进水中一些易于生物降解的有机物,例如酚和甲酚被用作反硝化阶段的碳源。16h 的曝气显著降低了

甲酚、3, 4-二甲酚和 2-喹啉乙醇的浓度, 但喹啉、异喹啉、吲哚和甲基喹啉的去除不明显。

Min Woo Lee 等人^[23]以醋酸钠作为外加碳源, 研究了用 SBR 工艺完全脱除焦化废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的可行性。结果表明, 外加碳源的添加速率能显著影响反硝化的效率, 其最佳速率由反硝化阶段的 COD 与 $\text{NO}_x\text{-N}$ 的比值决定。在生物脱氮系统中, 废水中可溶解污染物的总去除率大于 95%。

为了彻底解决焦化废水的污染问题, 殷广谨等人^[24]采用一种与生化法截然不同的处理技术, 即利用烟道气处理焦化剩余氨水或全部焦化废水。该技术已获发明专利, 且在江苏淮钢集团焦化剩余氨水处理工程中获得成功应用。在锅炉烟道气处理焦化剩余氨水工艺中, 废水在喷雾塔中与烟道气接触并发生物理化学反应。废水全部汽化, 烟道气中 SO_2 和废水中的 NH_3 及塔中的 O_2 发生化学反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。吸附在烟尘上的有机污染物在高温焙烧炉或锅炉炉膛内进行无毒化分解, 从而整个过程实现了废水的零排放, 并对大气环境不构成污染。该工艺“以废治废”, 不仅处理效果好, 还具有投资省、运行费用低的优点。

1.3.2 焦化废水处理的新技术发展

当前, 国内外对焦化废水处理实验做了很多研究, 有的技术进入了工业性实验阶段, 并在不断总结、完善、提高。

(1) 新物化法处理焦化废水, 所谓新物化法是指在常温下利用焦化废水中有害物质与专门为其开发的药剂(污水灵)发生反应。经过 4 次不同加药处理过程和处理设施来实现达标排放。该专利技术已完成实验室试验, 拟近期在某钢铁公司工程中试用。该技术的最大缺陷是焦化废水中有毒有害物质只是形态的转移, 不象 A—O 法、A—A—O 法、SBR—A—O—O 法, 利用生物作用达到无害化, 此外该技术的成熟性还需要不断的完善。

(2) HSB 法处理焦化废水, HSB 是高分解菌群的英文缩写。据报道该菌群是由 100 种以上种菌组成的高效微生物菌群, 其中 47 种已经中国台湾经济部标准局专利认可, 专门用于污水处理。目前国内已经进行实验, 个别企业进行中试。其初步结论是 HSB 耐受焦化废水中有毒有害物质好, 处理污泥少, 色度好, 运行费用低。但对菌种特性, 生存条件、净化功能尚未完全了解, 有待于进一步研究与实践。

(3) 脉冲放电等离子体氧化法, 超窄脉冲电晕放电产生的非平衡等离子体, 是一种很好的无需辐射屏蔽的高能电子源, 其电子具有形成自由基所需要的能量; 超窄脉冲

电晕由于上升时间短,其能量主要是作用在自由电子上,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。江白茹、张瑜^[25],用脉冲放电等离子处理焦化废水,主要是对焦化废水中的氰化物和氨氮的脱除,经过多次的放电,废水中的氰化物氧化分解为 CNO^- 、 NH_4^{+} 、和 N_2 ,氨氮氧化产生 NO_3^- ,多环芳烃最终氧化生成 CO_2 和 H_2O 。

(4) 固定化细胞技术,简称 IMC 它是通过采用化学或物理的手段将游离细胞或酶定位于限定空间区域内,使其保持活性并可反复利用的方法。固定化微生物技术,是国际上从 20 世纪 60 年代后期开始迅速发展的一项技术,它是通过化学或物理手段将游离的微生物固定在载体上使其高度密集,并使其保持活性反复利用的方法。最初主要用于工业微生物发酵生产,20 世纪 70 年代后期开始应用于废水处理。固定化微生物技术目前国内还没有统一的分类标准,主要有结合固定化、交联固定化、包埋固定化和自身固定化等几种方法固定化细胞技术充分发挥了高效菌种或遗传工程菌在降解有机物中的降解潜力,该技术特点是细胞密度高,反应迅速,微生物流失少,污泥产量少,容易产物分离和控制反应过程,可去除氮和高浓度有机物或某些难降解物质。

(5) 电化学技术是利用外加电场作用,在特定的电化学反应器内,通过一系列的化学反应、电化学过程或物理过程,氧化降解有机物的一种高级氧化技术。电化学方法处理化工、农药、印染、制革等多种不同类型的有机废水,由于其特有的优越性,一直是国内外学者研究的热点。王强、李捍东^[26]等,选用 $\text{Ti}/\text{Ir}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ 为阳极、C-PTFE 气体扩散电极为阴极降解模拟含酚焦化废水。电解 100 min 苯酚的去除率达 100%,COD 去除率达 78%。Lichoung Chiang 等人^[27]采用 PbO_2/Ti 作为电极,对电化学氧化法处理焦化废水进行了研究。结果表明,电解 2h 后,废水中 COD 由 2143mg/L 降到 226mg/L,去除率为 89.5%。废水中约为 760mg/L 的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 也被同时去除。研究中发现,电极材料、氧化物浓度、电流密度和 pH 值对 COD 的去除率和电化学氧化过程中电流的效率有显著影响。另外,电解过程产生的氯化物/高氯化物,能引起非直接氧化,这种氧化在去除焦化废水中污染物的过程中具有重要作用。

(6) 微波与超声波处理技术,微波是指波长在 0.001—1M,频率为 300—300000MHz 的电磁波。就液体而言,微波仅对其中的极性分子起作用,微波电磁场能使极性分子高速旋转碰撞而产生热效应,降低反应活化能和化学键强度;在微波场中,剧烈的极性分子震荡,能使化学键断裂,故可使污染物降解。近年来微波辐射技术被用于降解各类污染物,如土壤中多氯联苯、磺基水杨酸、活性艳蓝 KN—R 染料、二甲苯、二氯乙烯、萘及其碳氢化合物等有机物降解,均取得良好效果。

(7) 纳米处理技术, 应用于水处理的纳米材料主要是金属氧化物, 其光催化机理 (以纳米 TiO_2 为例) 当光子以能量大于或等于 TiO_2 的带隙能 (3.2eV) 的光波 ($\lambda \leq 387.5\text{nm}$) 辐射 TiO_2 时, 处于半导体价带上的电子吸收光能被激发到导带上, 因而在导带上产生带负电的高活性的电子, 在价带上的产生带正电荷的空穴, 形成氧化-还原体系。溶解氧和水分别与电子和空穴作用, 最终产生具有高活性的羟基自由基, 它具有很强的氧化性, 可以氧化很多难降解有机物。纳米材料独特的功能使它在超微化、高密度、灵敏度、高集成的发展中发挥巨大作用。纳米超微粒催化剂不仅具有高的活性, 优良的选择性和使用寿命, 而且在催化剂的生产中不使用酸、碱、盐等有毒有害物品, 也就是它不会有三废的排放, 对环境无污染, 符合严格的环保要求, 是一种环境友好的催化剂。根据目前纳米技术的发展, 该技术是集催化、提高生物活性、促进有机物降解以及消毒、除垢、絮凝、过滤等效能于一体的高新技术, 具有深远的发展前景。

1.4 课题研究目的和内容

1.4.1 课题研究的目的和意义

我国是焦炭生产的大国, 每年生产焦炭 1.2 亿。占世界焦炭年总产量的 1/3, 这几年国际市场对焦炭的需求的增加促使了焦炭产业的迅速发展。素有“煤乡”之称的山西其焦炭产量占全国总产量的 50%以上。

然而, 焦炭产业产生的焦化废水对环境的危害是十分严重的。正如前面提到的焦化废水中含有大量有毒有害的难降解有机物, 还有高浓度的氨氮。它们对自然生态环境和人体健康构成了威胁。国家颁布的《污水综合排放标准》(GB 8976-1996) 对焦化行业的废水提出了排放要求。但是目前国内大部分企业焦化废水的排放色度超标, COD 超标; 即使有的排放达标其处理的成本也是很高。所以找到一个运行稳定且又经济的工艺已迫在眉睫。

1.4.2 课题研究的内容

(1) 在相对稳定的运行参数条件下, 考察反应器在一段时间内运行的稳定性。并比较一体式膜生物反应器 (Submerged Membrane Bioreactor) 和传统活性污泥法 (Conventional Activated Sludge Process) 对焦化废水的氨氮、总氮以及有机物的处理效果及其处理能力。

(2) 考察比较一体式膜生物反应器 (SMBR) 与传统活性污泥法 (CAS) 混合液特性, 包括混合液物理特性, 混合液生物特性, 混合液过滤阻力。处理生活污水的小试

混合液与水厂实际运行混合液作了过滤阻力比较。进行过滤阻力比较的主要原因一方面为考察膜生物反应器的膜污染提供依据，另一方面为剩余污泥的处理提供一定参考，不过这两点最终还是回归到为处理焦化废水和剩余污泥的经济性上服务。

(3) 针对焦化废水生物出水 COD 和色度未达国家二级排放标准，进行了物化后续处理。分别单独使用活性炭吸附，混凝沉淀和 fenton 氧化进行后续处理，并将之进行组合处理，一方面能把各自的优点结合起来，另一方面旨在降低处理成本。

第二章 焦化废水的生物处理

2.1 实验装置与测定方法

2.1.1 实验流程图

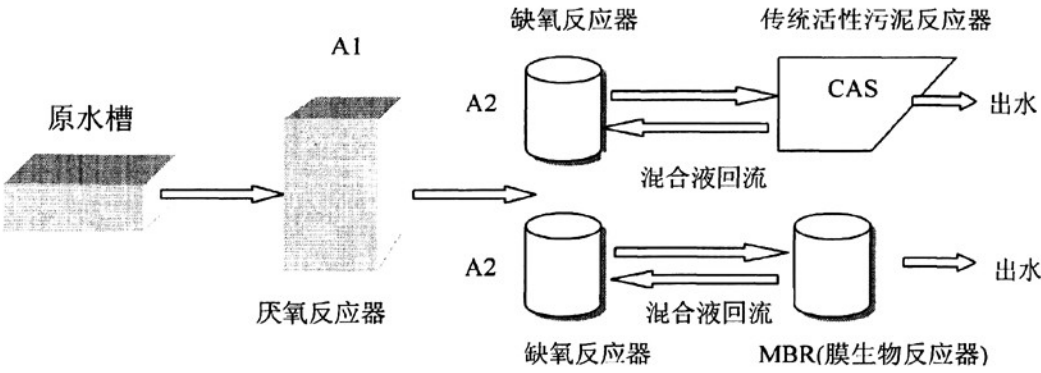


图 2.1 焦化废水生物处理装置流程图

2.1.2 实验装置实物图

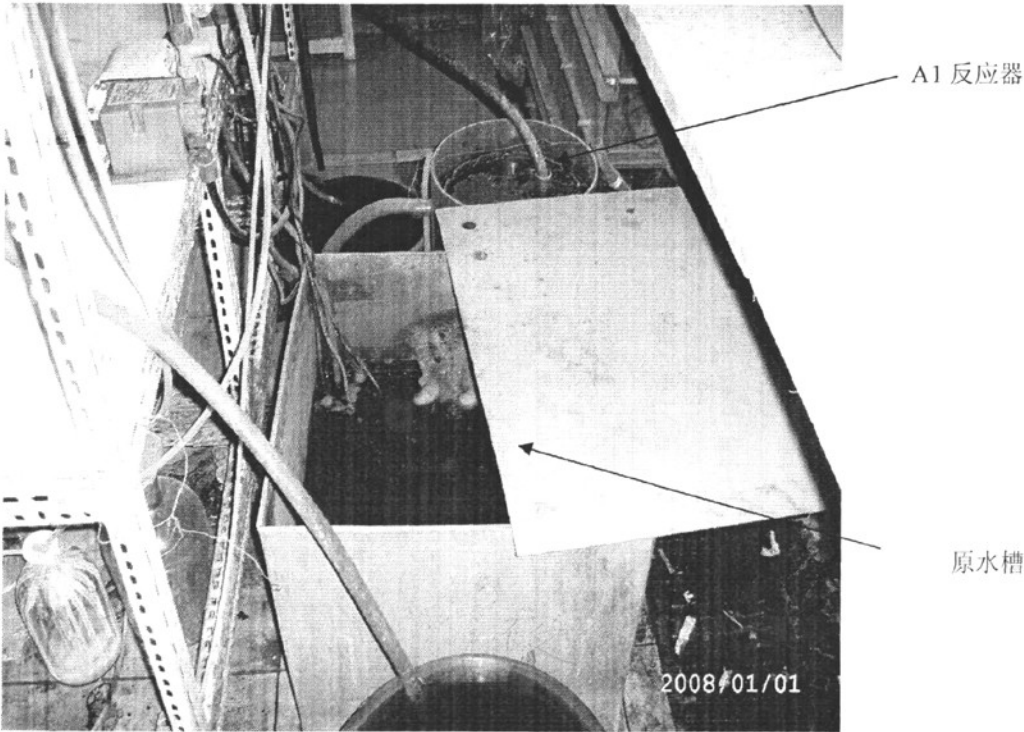


图 2.2 焦化废水生物处理装置流程图

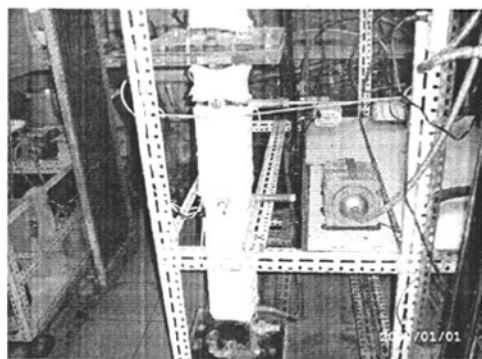


图 2.3 厌氧保温柱

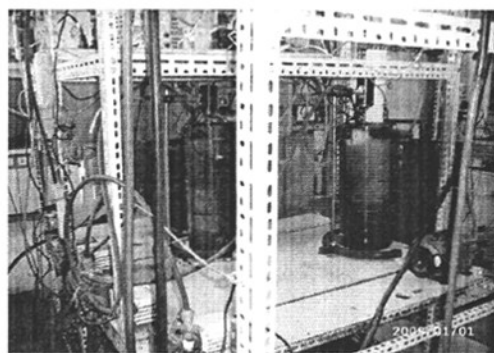


图 2.4 A2(缺氧反应器)

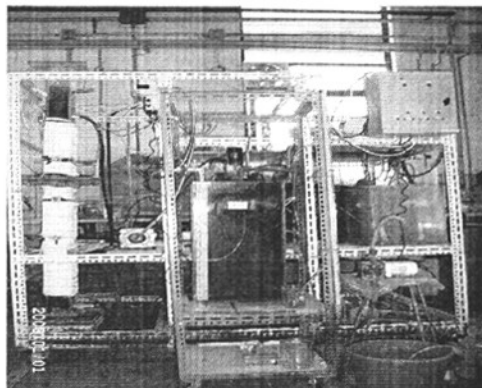


图 2.5 MBR(膜生物反应器)

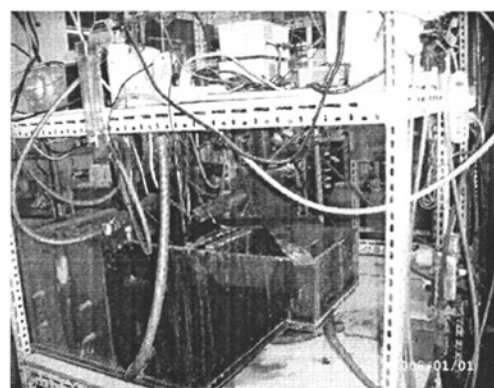


图 2.6 CAS(普通活性污泥反应器)

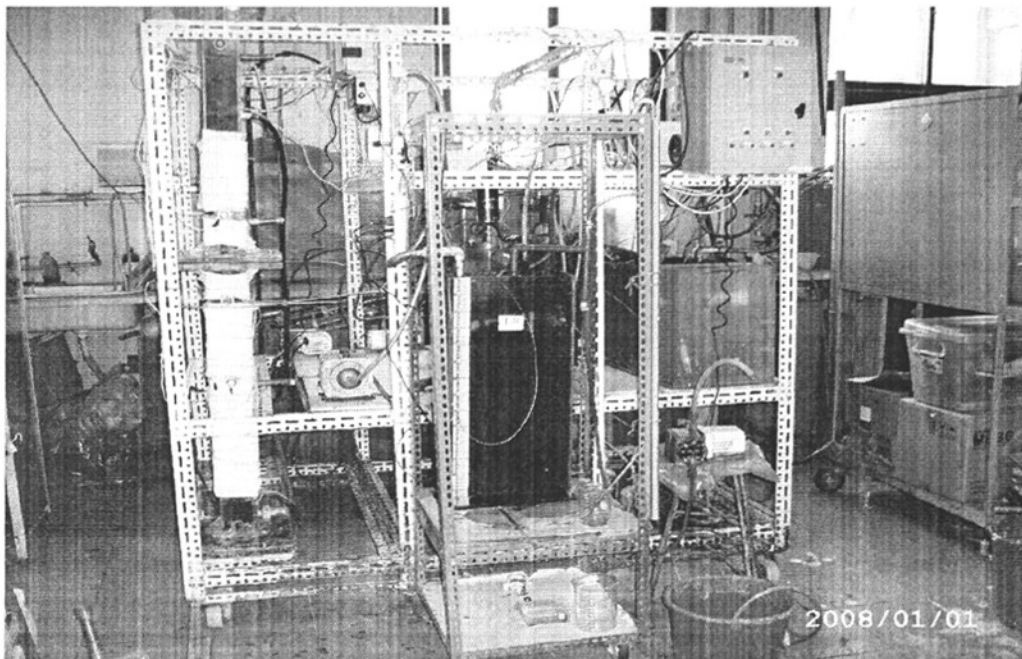


图 2.7 整体实验装置图

2.1.3 测定方法

污泥浓度(SS/VSS)的测定时,前期先把所取混合液放入医用真空抽吸器,除去滤液,然后放入 105℃烘箱烘干 4 小时(至恒重),然后按国标继续后面步骤;测定缺氧反应器、膜反应器上清液总氮和有机物时,先将 15ml 污泥混合液放入离心管,然后放入离心机采用 4000r/min 离心 10min,倒出上清液,最后用 0.45μm 滤膜过滤后用国标方法测定。实验过程中各项参数的测定方法见表 2.1

表 2.1 参数测量方法

参 数	测量方法	参 数	测量方法
温 度	溶氧仪	亚硝氮	N-(1-萘基)-乙二胺法
溶解氧	溶氧仪	氨 氮	水杨酸法
PH	PH 在线测定仪	总 氮	碱性过硫酸钾氧化法
SS/VSS	称重法	COD _{cr}	重铬酸钾氧化法

2.2 生物处理过程中各项工况参数的监测

A₁-A₂-O 工艺多了厌氧(A₁)反应器,主张 A₁-A₂-O 工艺的是基于焦化废水经厌氧酸化处理后,杂环、脂环、多环芳香化合物开环,形成长链脂肪族化合物,提高废水可生化性。

耿艳楼^[28]非同时运行中试结果认为 A₁ 对系统的 COD 和 NH₃-N 去除都有显著的作用,是 A₂ 所不能代替的。

张敏^[29]通过 GC/MS 发现, A₁ 厌氧处理可将大分子化合物如萘基腈 C₅ 烷基屈、C₂ 烷基环苯并喹啉、萘和吡啶 100%地转化,难降解物质浓度有所下降,而酚等易降解物质所占比例则有所增加,提高了废水的可生化性能,表现在:

- (1) 强化了系统对 COD 的去除;
- (2) 消除了某些有毒物质对硝化细菌的抑制作用,使硝化反应顺利进行,使 NH₃-N 去除率较高;
- (3) 改善了废水中碳源质量,使缺氧反硝化能力增加,反硝化速率加快。

下表是国内 A₁-A₂-O 工艺运行条件和 COD、NH₃-N 的处理效果。

表 2.2 国内 A₁-A₂-O 工艺运行及处理情况

研究者	运行条件及参数						进水 (mg/l) /出水 (mg/l) /去除率 (%)
	处理系统	HRT (h)	PH	T (℃)	回流比 R	好氧段 DO	

续表 2.2 国内 A₁-A₂-O 工艺运行及处理情况

文一波 [30]	A ₁ -A ₂ -O 活性污泥 法小试 (A ₁ 为膜 生物反应 器工艺)	A ₁ : 4.8 A ₂ : 8.6 O: 25	7-8	A ₁ : 32 A ₂ : 28-30 O: 28-30	3.4	5mg/l	COD: 1245.2/75/93.9 NH ₃ -N: 245.9/4.9/98
耿艳楼 [28]	A ₁ -A ₂ -O A ₁ A ₂ 填 料床 O: 内循环式 流化床	A ₁ : 9 A ₂ : 5 O: 7.2	A ₁ : 7-9 A ₂ : 7-8.5 O: 6.5-7.5	23-27	6	4.8-8	COD: 2429/127.2/94.76 NH ₃ -N: 391.2/15.6/96.01
吕富润 [31]	A ₁ -A ₂ -O A ₁ 流化床 A ₂ 滤池 O: 活性污 泥	A ₂ : 18 O: 52	A ₁ : 8 A ₂ : 7-7.7 O: 8.1-8.3	—	30	—	NH ₃ -N: 550/1.5/99.7
张敏 ^[29]	A ₁ -A ₂ -O 固定床小 试	A ₁ : 8.3 A ₂ : 10 O: 13.3	A ₁ : 7.2-7.5 A ₂ : 6.7-7 O: 6.4-6.7	A ₁ : 35 A ₂ : 29 O: 29	7	A ₂ ≤0.75 O: 5-8	COD: 1406/114/92.4 NH ₃ -N: 251.6/3.09/98.8
陈斌 ^[32]	A ₁ -A ₂ -O 固定床小 试	32.8	A ₁ : 6.4-7.2 O: 6.7-7.2	A ₁ : 35-37 A ₂ , O: 25-28	3.45	4-4.7	COD: 1065/190/82.2 NH ₃ -N: 253.09/9.04/96.4

参考上表工况及前期实验，我们选取了一定的工况参数。本次实验 A₁-A₂-O 工艺小试（A₁ 为厌氧生物反应器工艺），O 分成传统活性污泥法（CAS）和一体式膜生物反应器工艺（SMBR）平行处理并比较处理效果（膜生物反应器中使用的膜是日本三菱公司的中空纤维式微滤膜）。总进水量 300ml/10min，HRT：A₁(7h)，A₂(13h)，O(20h)，PH 值通过 PH 在线控制维持在 7，温度和溶解氧（DO）监测的平均值如下：

表 2.3 反应器运行过程中温度和溶解氧监测结果平均值

(第一阶段 7.17-11.25)	温度(℃)/DO(mg/l)	(第二阶段 11.26-12.26)	温度(℃)/DO(mg/l)
M-A ₂	30.7/0.14	M-A ₂	30.2/0.46

续表 2.3 反应器运行过程中温度和溶解氧监测结果平均值

M-O	30.8/5.97	M-O	30.0/6.60
C-A ₂	30.1/0.15	C-A ₂	30.2/0.44
C-O	31.0/4.11	C-O	32.5/4.55

附注：M-A₂为膜生物反应器前的缺氧反应器；M-O 为好氧膜生物反应器（SMR）

C- A₂为活性污泥反应器前的缺氧反应器；C-O 为普通活性污泥反应器（CAS）

反应器在排泥条件下运行，努力分别将 M-A₂、M-O 和 C- A₂、C-O 反应器内污泥浓度维持在各自一定范围。

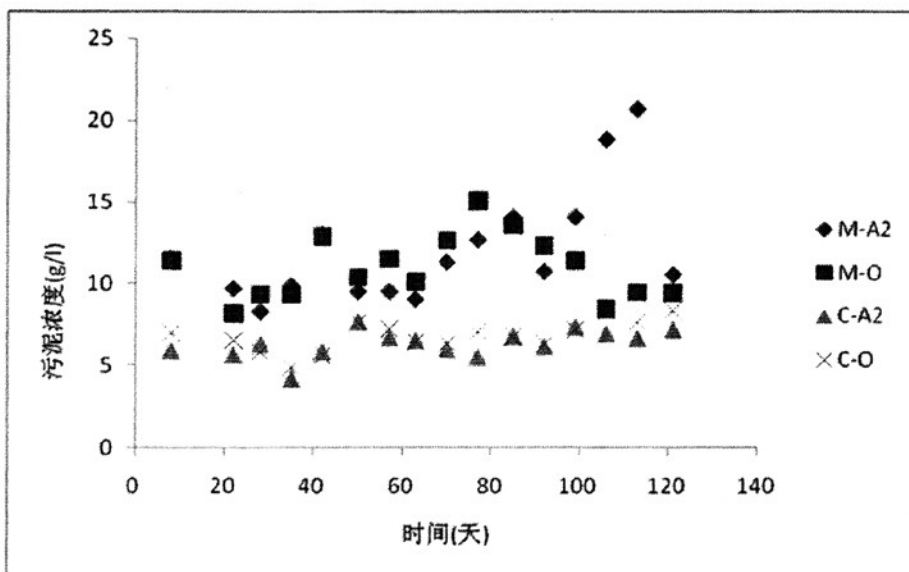


图 2.8 第一阶段（7.17-11.25）反应器内的污泥浓度

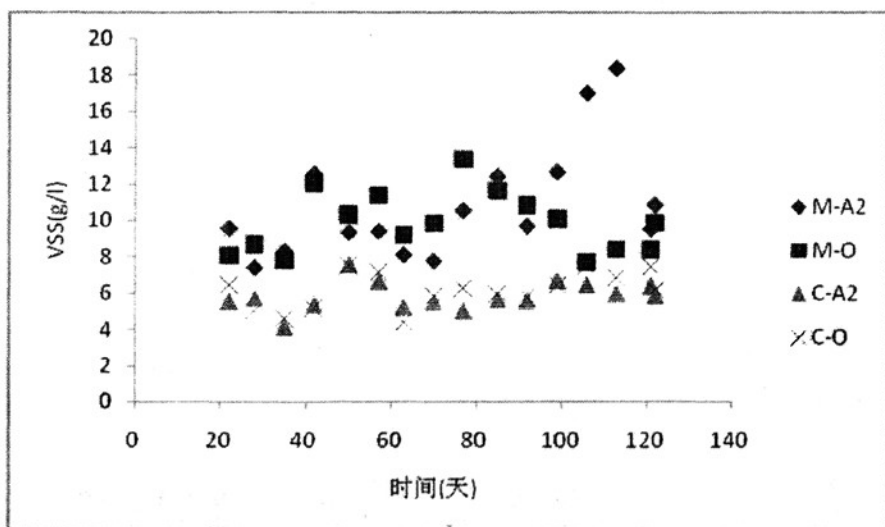


图 2.9 第一阶段（7.17-11.25）反应器内的 VSS 浓度

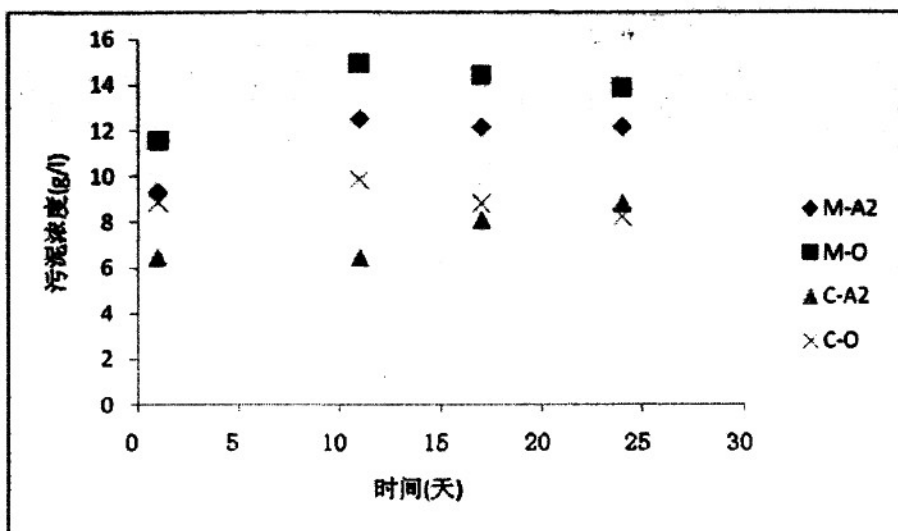


图 2.10 第二阶段（11.26-12.26）反应器内的污泥浓度

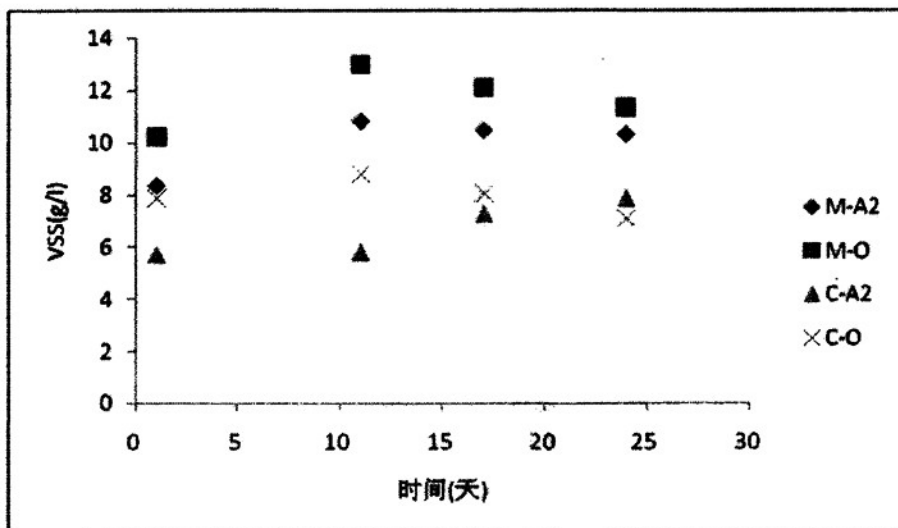


图 2.11 第二阶段（11.26-12.26）反应器内的 VSS 浓度

第一阶段 M-A₂ 平均污泥浓度为 12.079g/l、平均 VSS 浓度为 10.857g/l，M-O 平均污泥浓度为 10.969g/l、平均 VSS 浓度为 9.857g/l，C-A₂ 平均污泥浓度为 6.324g/l、平均 VSS 浓度为 5.837g/l，C-O 平均污泥浓度为 6.800g/l、平均 VSS 浓度为 6.170g/l；第二阶段 M-A₂ 平均污泥浓度为 11.511g/l、平均 VSS 浓度为 9.991g/l，M-O 平均污泥浓度为 13.713g/l、平均 VSS 浓度为 11.637g/l，C-A₂ 平均污泥浓度为 7.449g/l、平均 VSS 浓度为 6.660g/l，C-O 平均污泥浓度为 7.929g/l、平均 VSS 浓度为 6.660g/l。第二阶段污泥浓度比第一阶段高，反应器有一周出故障了，为了保证处理效果不增加污泥负荷，排泥量减少了。两阶段污泥活性（VSS/SS）对比见下表：

表 2.4 两阶段反应器内污泥活性对比

反应器	第一阶段 VSS/SS (%)	第二阶段 VSS/SS (%)
M-A ₂	89.88%	86.80%
M-O	89.86%	84.86%
C-A ₂	92.30%	89.41%
C-O	90.74%	84.00%

第二阶段虽然污泥浓度高，但污泥活性不如第一阶段高，这里污泥浓度相差不多，可能是反应器坏了一周导致污泥活性降低，也有可能是反应器长期运行有毒有害物质积累导致污泥活性低，或者两者皆有。

2.3 焦化废水中氮和有机物的处理效果考察及分析

2.3.1 焦化废水中氮的去除与分析

焦化废水原水即反应器进水取自北京首钢焦化厂调节池。焦化废水中氮的主要形式包括无机氮和有机氮两部分。

(1) 无机氮 主要是 NH₃-N, SCN⁻, CN⁻

(2) 有机氮 焦化废水中各种含氮有机物如吡啶、苯胺、喹啉、吡嗪、吡咯等

本实验去除焦化废水的氨氮方法是：蒸汽脱氨（首钢完成）+生物脱氮，生物脱氮基本原理如下图所示。

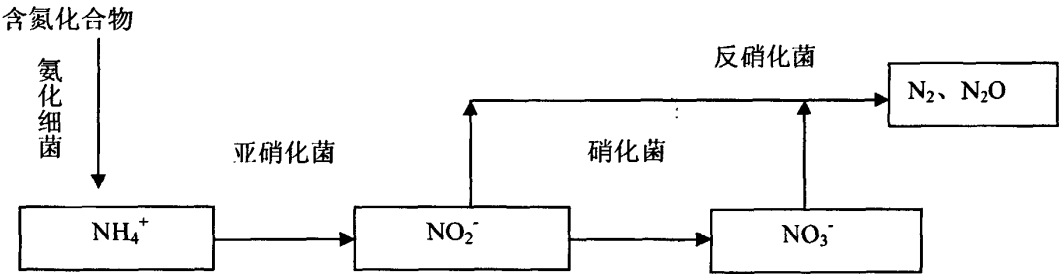
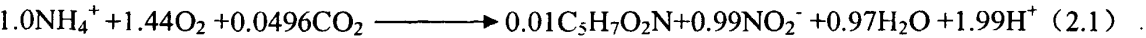


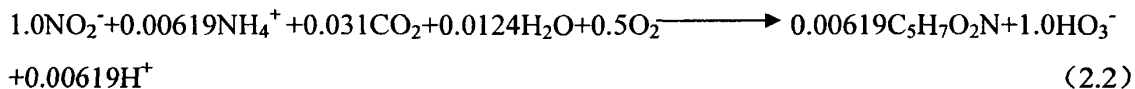
图 2.12 生物脱氮过程

由上图可以看出生物脱氮过程将焦化废水中氨氮转变成 N₂、N₂O 除去，脱氮过程包括硝化和反硝化两个过程。硝化过程中硝化反应是自养菌在有氧条件下，将 NH₄⁺ (NH₃) 转化为亚硝酸盐 (NO₂⁻) 和硝酸盐 (NO₃⁻) 的过程。硝化菌有亚硝酸菌 (Nitrosomonas) 和硝酸菌 (Nitrobacter)，亚硝酸菌包括亚硝化单胞菌属、亚硝化螺菌属、亚硝化球菌属；硝化菌包括硝化杆菌属、硝化螺菌属和硝化球菌属两大类。发生硝化反应时细菌能量来源 NH₄⁺ 的氧化，碳源来自无机碳化合物，其硝化反应方程式如下：

亚硝酸菌



硝酸菌



总方程:



(注: 上式是按亚硝酸菌和硝酸菌的比产率系数分别为 0.08gVSS/g NH₃-N 和 0.05 gVSS/gNH₃-N 得到的)

从理论上讲, 氧化 1mg NH₄⁺ 需要消耗的碱度按 CaCO₃ 计大约为 7.14mg; 事实上, 由于一部分 NH₄⁺ 没有被氧化而是通过同化作用转化为细胞物质, 因此 1mgNH₄⁺ 实际消耗的 CaCO₃ 碱度为 7.07mg 左右。另一方面, 1mg NO₃⁻ 通过反硝化作用可以产生 3.57mg CaCO₃ 碱度, 大致为硝化作用消耗碱度量的一半。因此, 试验中通过 PH 在线控制器控制加碱泵投加 Na₂CO₃ 溶液, 补充碱度。Na₂CO₃ 主要有两方面的作用: 第一, 提供同步硝化反硝化反应中硝化部分消耗和反硝化部分产生的碱度差额; 第二, 为硝化过程中的自养亚硝酸菌和硝酸菌提供无机碳源。

国内外焦化废水在脱氮方面有很大进展。Junxin Liu^[33]等采用 A/O 浸没生物膜—活性污泥 (SBF-AS) 复合系统处理焦化废水, 试验中采用高的有机负荷和 NH₃-N 负荷, 相对较短的 HRT, 试验结果表明 NH₃-N 的去除率在 94%—99.9% 之间。Hanqing Yu^[34]等用 SBR 工艺处理焦化废水。结果表明, 采用曝气段前后各进行一段缺氧处理的方式比采用其他方式 (前置反硝化和后置反硝化) 脱氮效果更好。4h 的缺氧处理可使进水中的一些基质储存在生物体中, 从而导致在第二次缺氧阶段进行反硝化脱氮效果更好。4h 的缺氧处理可使进水中的一些基质储存在生物体中, 从而导致在第二次缺氧阶段进行反硝化。在以上条件下, NH₃-N 去除率分别为 82.5%。刘廷志^[35]等采用高效微生物 (HSB 菌种) 结合 O—A—O 处理工艺处理焦化废水。在不外加碳源情况下将废水中的 NH₃-N 从 600-800mg/L 降到 15mg/L 以下, NH₃-N 去除率为 95%-98%, 总脱氮率>80%。

此反应处理焦化废水的实验, 在运行到 100 天左右时, 反应器出现异常, PH 电极接连坏掉, 好氧反应器内基本不发生硝化反应, 导致硝化细菌生长不良, 从而影响整个有机物的去除率, 通过稀释进水并更换质量好的 PH 电极, 让反应器慢慢恢复了正常运行, 下列图表反映的是各项指标在整个试验过程中的测量值, 并分析反应器在正常运行时对氨氮、总氮、有机物的去除。

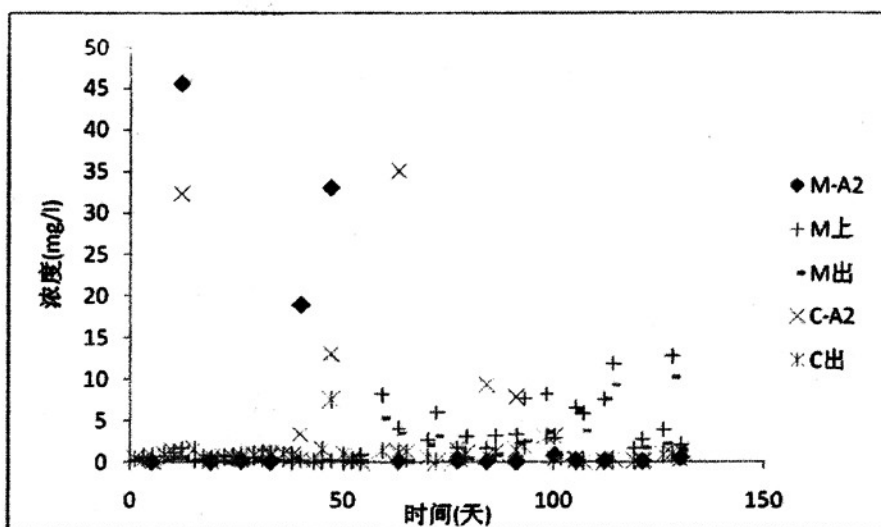


图 2.13 第一阶段 (7.17-11.25) 各反应器亚硝氮变化图

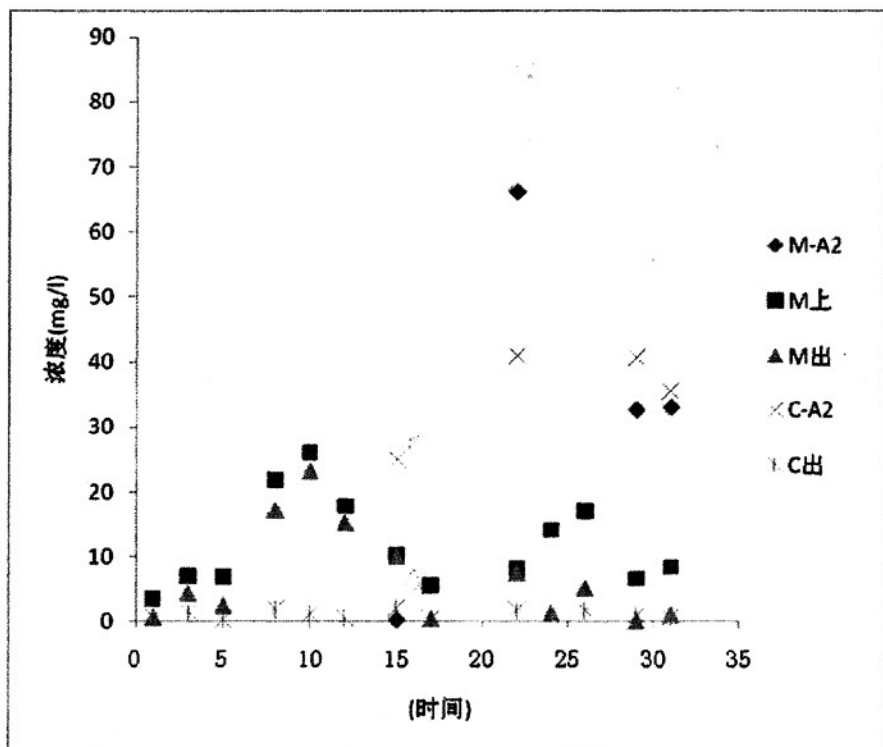


图 2.14 第二阶段 (11.26-12.26) 各反应器亚硝氮变化图

硝化类细菌对 pH 十分敏感, 其最适的 pH 范围为 7.2-8.0 之间^[36], 而反硝化的最适 pH 值为 7-8 之间^[37]

由上图看出, 第一阶段和第二阶段都出现了亚硝氮的积累, 考查其原因是 PH 电极坏了, 导致 PH 在线控制失效、加碱不及时, 使得好氧反应器内由于发生硝化反应使 PH 值过低, PH 值过低时硝化菌受抑制, 从而导致硝化反应产物亚硝氮的积累。此实验考

察亚硝氮浓度目的是考察一下其对 COD_{cr} 测定有没有大的影响。



根据式 2.4 亚硝氮最高积累浓度是在缺氧反应器中, 为 66.18mg/l , 此时需消耗 COD_{cr} 的 23.02mg/l , 各反应器正常运行时亚硝氮浓度均在 3mg/l 以下, 按 3mg/l 时需消耗 COD_{cr} 1.04mg/l , 所以基本不会使测定有机物时的测量值偏高。

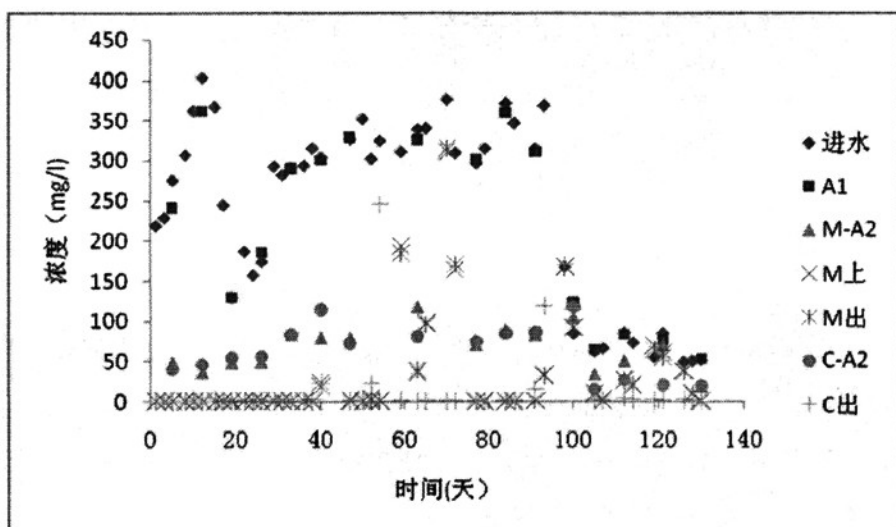


图 2.15 第一阶段 (7.17-11.25) 各反应器氮氮变化图

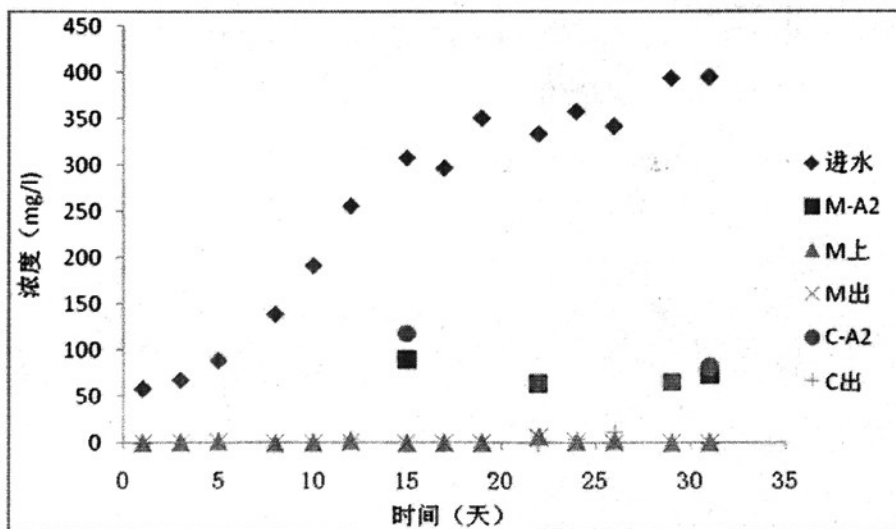


图 2.16 第二阶段 (11.26-12.26) 各反应器氮氮变化图

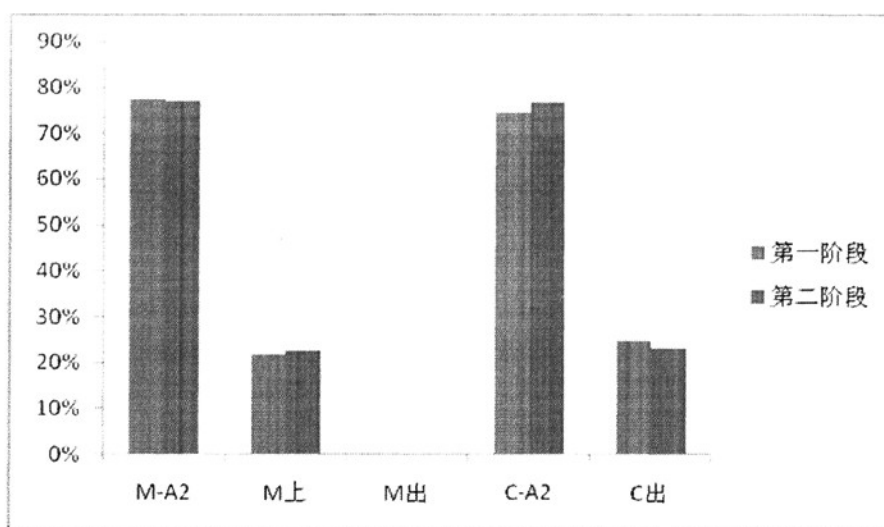


图 2.17 两个阶段各反应器氨氮去除率

在保证一定温度、溶解氧 (DO)、PH 值 (见表 2.3)，反应器对氨氮去除效果还是比较理想的。上面图表的值反映了反应器整个运行过程的处理情况，包括反应器坏的一段时间，当反应器运行到 100 天左右时 PH 电极坏了，基本不发生硝化反应，致使硝化菌生长不良，采用稀释进水，降低负荷让反应器缓慢恢复。反应器在正常运行时，第一阶段进水氨氮平均浓度 286.43mg/l，膜生物反应器上清液氨氮浓度平均 0.68mg/l，膜出水平均 0.20mg/l，氨氮去除率 99.93%；传统活性污泥法出水氨氮浓度平均 1.75 mg/l，氨氮去除率 99.39%。第二阶段氨氮进水平均浓度 312.76 mg/l，膜生物反应器上清液平均 1.91mg/l，膜出水平均 1.12mg/l，氨氮去除率 99.64%；传统活性污泥法出水氨氮浓度平均 2.09mg/l，氨氮去除率 99.33%。由图 2.17 看出两阶段各反应器去除率变化不大，对氨氮的去除主要发生在缺氧反应器中，当硝化效果好时，反硝化很容易发生，回流比是 300%，它在保证缺氧段溶解氧 $<0.5\text{mg/l}$ 、不增加动力消耗、碳源充足下使好氧反应器中硝氮最大的去除，保证缺氧反应器有较好的氨氮去除率。两阶段 SMBR 与 CAS 对氨氮去除效果在反应器正常运行时均比较理想，膜的截留作用使反应器内具有较高的污泥浓度，也使世代时间较长的硝化菌逐渐在系统中积累，从而减弱了异养菌对 DO 的竞争，有利于硝化反应的进行，保证了系统对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 良好的去除效果，表现出他比传统的活性污泥法 (CAS) 去除效果略好一些，有一点需说明的是在抗冲击负荷上膜生物反应器 (SMBR) 确实比传统活性污泥法 (CAS) 好，这一点从图表上看不是很明显，但从数据上可以看出，当提高进水氨氮浓度时，SMBR 出水氨氮没有变化，而 CAS 出水氨氮略有提高，表现相对敏感，而且同样提高进水氨氮浓度，CAS 先出现出水氨氮浓度

升高。虽然由上图看到氨氮浓度上升到 400mg/l 左右时，出水氨氮浓度变化不大，均能达标，后面的实验说明氨氮浓度提高到 500mg/l 左右时，反应器承受不了这个高负荷，出水氨氮不能达标，出水水质也变坏。另外由于 SMBR 用的膜是微滤膜，对氨氮几乎没有去除，所以膜反应器上清液中氨氮和膜出水氨氮几乎没有差别。

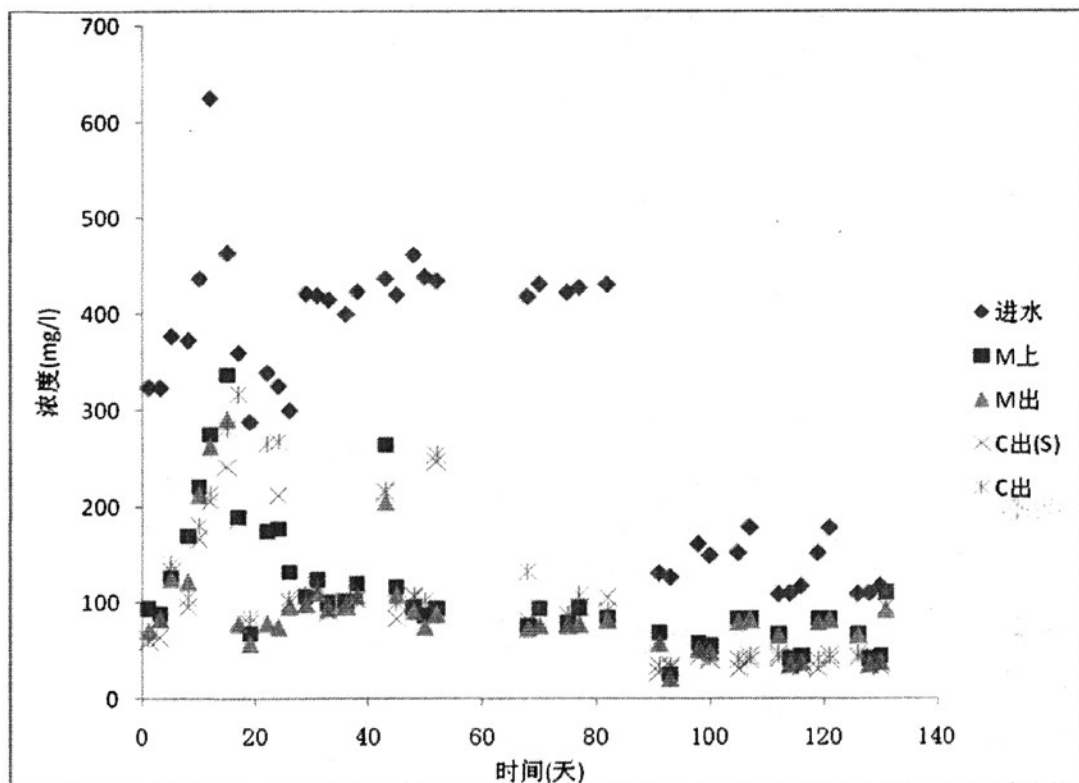


图 2.18 第一阶段（7.17-11.25）各反应器总氮变化图

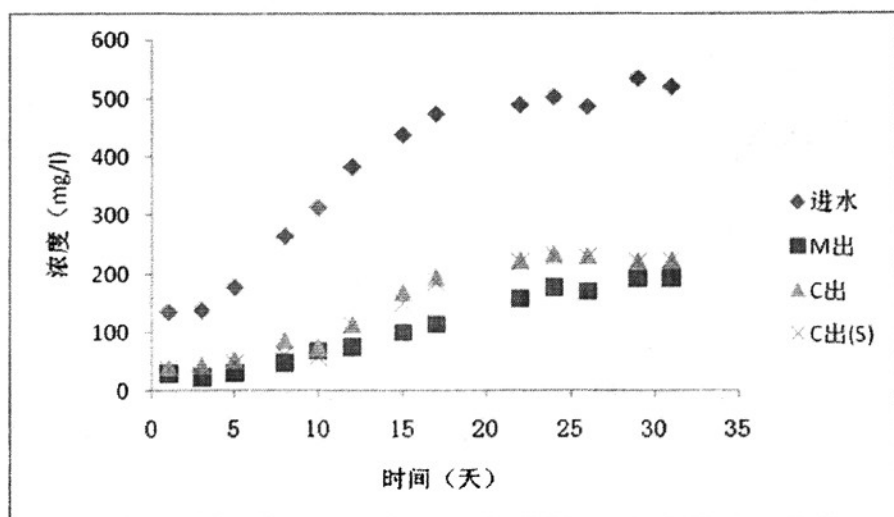


图 2.19 第二阶段（11.26-12.26）各反应器总氮变化图

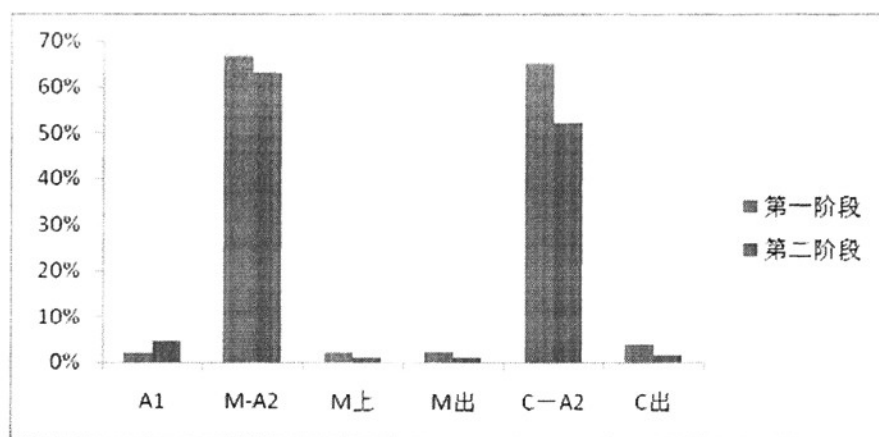


图 2.20 两个阶段各反应器总氮去除率

反应器第一阶段在正常运行时进水总氮平均浓度 405.40mg/l, 膜出水平均总氮浓度 111.65mg/l, 去除率 72%, 传统活性污泥法出水 C 出平均总氮浓度 145.88 mg/l, C 出(S) 平均 126.89mg/l, 去除率 69%; 第二阶段反应器进水总氮平均浓度为 458.24 mg/l, 膜出水平均总氮浓度 137.27mg/l, 去除率 70%, 传统的活性污泥法出水 C 出平均总氮浓度 185.48 mg/l, C 出(S) 176.49 mg/l 去除率 61%。由图可以看出, 当进水总氮浓度提高时, 出水的总氮浓度也相应提高了, 且膜对总氮的去除率随进水总氮浓度的提高有明显提高, 膜的出水总氮去除效果优于传统活性污泥法的去除效果, 这从图 2.19 更加明显的可以看出。膜生物反应器工艺对总氮的去除效果好于传统活性污泥法, 即使把传统活性污泥法出水过滤以后, 即上面所提到的 C 出(S), 都不及膜生物反应器的出水效果好, 这可以说明膜生物反应器的处理不仅靠简单的物理筛滤, 还有更多复杂的机理。两个阶段, 就总氮去除率而言, 膜生物反应器是传统活性污泥反应器的 1.09 倍。从图 2.20 得出总氮主要由缺氧反应器经反硝化去除, 膜的截留对总氮有去除, 两阶段缺氧反应器平均 C/N 为 8.77 和 8.34, 碳源充足且经厌氧处理后碳源可被利用, 所以反硝化效果很好, 总氮去除率很好。

2.3.2 焦化废水中有机物的去除与分析

有机物生物降解性能与物质本身结构特征具有相关性。何苗等人^[38]对杂环化合物的好氧生物降解性能与其化学结构的关联性进行了深入研究, 试验结果表明, 吡啶是六元单环杂环化合物, 在化学结构上属于缺 π 电子结构物质, 氧从分子中难以获得电子使其好氧生物降解性能大为降低, 为难降解有机物。吡啶、喹啉是与苯环稠和的双环杂环化合物, 均属难降解物质。分析其原因在于: ①苯环的增加增大了分子空间体积, 使分子难以接近酶的活性中心; ②苯环的增加降低了苯环上的电荷密度, 使生物氧化反应酶的

亲电子攻击受阻；③苯环的增加增强了物质的疏水特性，使物质难以接近亲水性酶分子的表面。降解特性：何苗等人^[39]考察了焦化废水中有机物的厌氧降解性能，指出多环芳烃类有机物最易进行厌氧降解，其次是与苯环稠和的双环杂环化合物——喹啉、吲哚，而单环杂环化合物吡啶则表现出较差的降解性能，最不易进行厌氧酸化转化。降解过程：李咏梅等人^[40]研究了几种含氮杂环化合物的厌氧降解情况，其中喹啉浓度在最初 2 h 内因厌氧污泥的吸附作用而快速下降；之后，喹啉缓慢降解，经 60 h 后其浓度显著降低，说明只要反应时间足够，喹啉是可以厌氧降解的。吡啶和吲哚并没有在反应初始阶段出现浓度迅速降低的情况，吡啶经 36h 的反应后其浓度明显降低，但反应至 60 h 后仍维持在较高浓度，为厌氧难以降解物质；吲哚在反应 6h 后浓度显著下降，并在 60 h 内完全降解，说明好氧条件下难降解的吲哚易于进行厌氧降解。

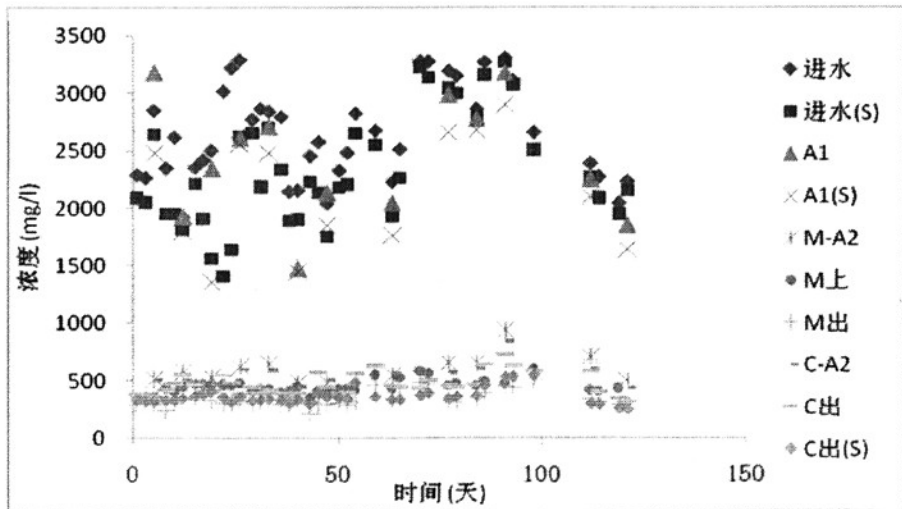


图 2.21 第一阶段（7.17-11.25）各反应器 COD_{cr} 变化图

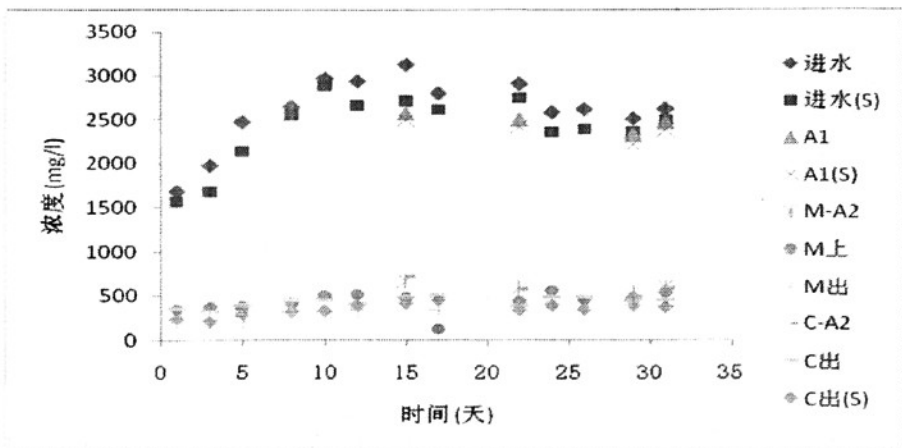


图 2.22 第二阶段（11.26-12.26）各反应器 COD_{cr} 变化图

反应器第一阶段在正常运行时进水 COD_{cr} 平均浓度 2682mg/l，过滤后进水平均浓度

COD_{Cr}2328 mg/l, 悬浮物占进水 COD_{Cr} 的 13.2%, 膜出水平均 COD_{Cr} 浓度 331mg/l, 去除率 87.6%, 传统活性污泥法出水 C 出 COD_{Cr} 平均 458 mg/l, 去除率 82.9%, C(S) 平均 359mg/l, 去除率 86.6%; 反应器第二阶段在正常运行时进水 COD_{Cr} 平均 2760mg/l, 过滤后进水 COD_{Cr} 平均 2542mg/l, 悬浮物占进水 COD_{Cr} 的 7.9%, 膜出水平均浓度 359mg/l, 去除率 87.0%, 传统活性污泥法出水 C 出平均 454 mg/l, 去除率 83.5%, C(S) 平均 372mg/l, 去除率 86.5%。由上图可以看出, 进水 COD_{Cr} 波动时, 出水的 COD_{Cr} 变化不大, 反应器坏了以后进水稀释的阶段除外。所以可以看出系统具有一定的稳定性, 有一定的抗冲击负荷能力。

表 2.5 各反应器在两个阶段正常运行时的有机物去除率

运行时间	A ₁ 去除率	M-A ₂ 去除率	M-O 去除率	C-A ₂ 去除率	C-O 去除率
第一阶段	8.6%	68.5%	10.3%	70.4%	3.6%
第二阶段	9.9%	68.1%	9.4%	68.2%	5.4%

从表中可以得出两个阶段, 除缺氧活性污泥反应器外, 其他反应器对有机物的去除率有微小变化。比较一体式膜生物反应器工艺 (SMBR) 和传统活性污法 (CAS), 当进水有波动时, 出水基本没有波动 (上图已提到), 所以当第二阶段进水有机物浓度相比第一阶段稍高时, 厌氧反应器的去除率提高了, 传统好氧活性污泥反应器去除率提高最明显, 确保了其出水的 COD_{Cr}, 跟这段时间反应器污泥浓度维持的高可能也有关系。第一阶段膜生物反应器工艺是传统活性污泥法对有机物的去除率的 2.86 倍, 第二阶段膜生物反应器工艺是传统活性污泥法对有机物去除率的 1.74 倍, 二阶段好氧膜生物反应器经常出现异常, 所以推测当反应器维护良好时, 反应器去除率随进水浓度提高而提高。两阶段都显示缺氧段是去除有机物的关键段, 一方面经厌氧处理后有机物较容易处理, 缺氧反应器中兼性菌对有机物去除, 另一方面反硝化利用经厌氧处理后提供了较好质量的碳源, 反硝化时充分利用这部分碳源进行反硝化, 使有机物得以较好去除, 当然这跟硝化效果好有密切关系。

2.4 本章小结

整个反应器在两阶段运行时虽然故障了一段时间, 总体来说两套反应器的运行还是相对稳定的, 且反应器正常运行时对氨氮、总氮和有机物的去除效果相对比较理想。两阶段平均进水氨氮浓度为 299.60mg/l, 膜出水氨氮平均浓度为 0.66 mg/l, 平均去除率是 99.79%; 传统活性污泥法的出水氨氮平均浓度为 1.92 mg/l, 平均去除率是 99.36%, 膜生物反应器工艺比传统活性污泥法略好一点, 抗冲击符合也符合这一规律。两阶段的平

均总氮进水浓度 431.82 mg/l, 膜出水总氮平均浓度为 124.46 mg/l, 平均去除率为 71%; 传统活性污泥法的出水总氮平均浓度为 165.58 mg/l, 平均去除率为 65%。膜出水有机物去除率平均为 87.3%, 传统活性污泥法出水有机物去除率平均为 83.2%。在整个正常运行过程中膜生物反应器工艺对氨氮、总氮和有机物的去除效果均优于传统活性污泥法。

(1) 在反应器 PH 电极故障的时候, 硝化后没能及时补充碱度, 使得 PH 值过低, 导致硝酸菌受抑制, 使亚硝氮产生积累, 从而使氨氮处理效果比较差, 也影响了整个有机物的处理效果, 在连续坏了几天后, 试验得出结论, 稀释进水降低负荷可以使其缓慢恢复, 所以反应器维护和恢复在实验过程中也极为重要。

(2) 氨氮的去除在整个反应器正常运行时, 都是比较好的, 对反应器进行了半年的运行监测, 以上主要分析了两个阶段五个多月的运行情况, 正常情况下运行稳定, 膜生物反应器对氨氮的去除效果略高一点, 这跟膜生物反应器污泥龄长, 使硝化菌积累并占有优势有关, 但膜对氨氮基本没有去除。

(3) 两个阶段, 就总氮去除率而言, 膜生物反应器是传统活性污泥反应器的 1.09 倍。而且把传统活性污泥反应器出水经过过滤后, 出水效果也没有膜生物反应器好。两个阶段对总氮的去除, 主要发生在缺氧反应器中, 这与厌氧处理后提供高质量的碳源, 以供反硝化有关, 且 C/N 比在 8 以上, 碳源数量充足。

(4) 两套反应器中对有机物的去除, 膜生物反应器比传统活性污泥反应器去除效率高, 前者的去除率平均是后者的去除率的 2.3 倍。两个阶段有机物的去除, 也主要发生在缺氧反应器中, 主要与厌氧处理后, 有机物易于降解和反硝化时充分利用碳源有关。

(5) 在反应器正常运行情况下, 对氨氮、总氮和有机物的处理效果上, 膜生物反应器都优于传统活性污泥反应器, 这与膜生物反应器自身特点密切相关。膜生物反应器污泥龄长, 可以维持较高污泥浓度, 生物相丰富等等, 使得它在处理焦化废水时表现出比传统活性污泥反应器更好的去除效果。

第三章 SMBR 与 CAS 混合液特性比较

3.1 实验装置和实验方法

3.1.1 实验装置

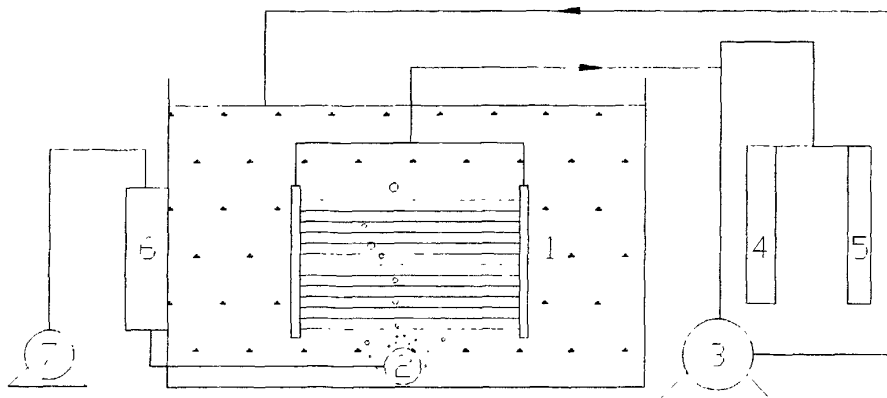


图 3.1 小膜抽滤装置

1—中空纤维膜；2—曝气头；3—抽吸泵；4—水压差计；5—水银压差计；
6—气体流量计；7—曝气泵

3.1.2 实验方法

(1) 温度 采用温度计试验开始及结束各测一次

(2) 粘度 粘度仪型号 DV-I+ISCOMETER (BROOK FIELD) 读取在 100RPM 下的值

(3) 粒径 激光衍射法 MICRO 系列 MICRO-PLUS 型激光粒度分析仪

3.2 SMBR 与 CAS 混合液物理特性比较

3.2.1 混合液的污泥浓度、产泥率和沉降性能

膜组件不仅替代了二沉池，大大提高了系统固液分离的能力，从而使系统出水水质和容积负荷大幅度提高^[41]。

由于膜分离的作用其工艺可以维持很高的污泥浓度，并具有较长或很长的泥龄，尤其是对于好氧 MBR，表现出容积负荷相对高的延时曝气的运行特征，这使得其污泥混合液的特性不同于传统工艺中的污泥混合液的特性，并主要体现在污泥浓度、产泥率、沉降性能，当然还包括粘度、颗粒分布、污泥活性等。膜的截留使污泥浓度富集。但是

MLSS 的增加，污泥更容易在膜表面沉积，加快了膜污染，导致过滤阻力的增加，从而也会使膜通量降低。所以好氧膜生物反应器 MLSS 一般在 10—20g/l。一般来说，对于处理生活污水和类似于生活污水等易降解废水的 MBR，其污泥浓度高于处理有毒或难降解工业废水的 MBR 的污泥浓度，这是由于工业废水的水质影响的结果。从生物学观点来讲，如果污泥浓度高，则生物反应器可以在高容积负荷、低污泥负荷下运行，于是污泥的产量低，而有机物去除率高，这正是 MBR 系统的特点。

MBR 系统相比 CAS 系统的优点之一就是 MBR 的污泥产率低。但当微生物缺乏营养时，内源呼吸作用突出，底物基本用于维持细胞本身的高能量需求，而不用于合成自身物质（即许多研究者所说的“维持”理论），此时反应器达到了好的处理效果，而污泥产量不多，大大减少了污泥的产量。目前已经有许多研究者已经证明 MBR 工艺具有污泥产率低的特点。Davies^[42]等发现，在污泥龄为 45 天条件下，产泥系数为 0.26kgSS/kgBOD，剩余污泥的排放体积占处理水量体积的比为 0.41‰，而 CAS 工艺的产泥系数为 0.48 kgSS/kgBOD，剩余污泥的排放体积占处理水量体积的比为 1.53%，即由于污泥的自我消解，使产泥量仅占 CAS 工艺的 30%，这对后续的污泥处理非常之有利，经过污泥浓缩，所需污泥消化池的体积减少 70%，并节约了投资和运行费用；Winnen 等^[43]的研究发现泥龄为 30 天时产泥系数为 0.32 kgSS/kgCOD，略高于 CAS 工艺产泥系数的下限（0.3—0.5 kgSS/kgCOD）。邢传宏等^[44]对泥龄从 5—30 天的 MBR 工艺所求得的产泥系数为 0.16—0.38 kgVSS/kgCOD，而 CAS 工艺该系数为 0.4 kgVSS/kgCOD。因此 MBR 工艺比 CAS 工艺产泥系数要低。MBR 工艺与其他生物处理工艺污泥产量比较见下表^[45]：

表 3.1 不同废水处理工艺的污泥产量

处理工艺	污泥产量 (kg/kgCOD)	处理工艺	污泥产量 (kg/kgCOD)
SMBR	0.0—0.3	CAS	0.6
好氧生物滤池（固定载体）	0.15—0.25	好氧生物滤池 （粒状载体）	0.63—1.06
生物滴滤池	0.3—0.5	—	—

桂萍等^[46]用 SMBR 处理生活污水时不同 SSRT 条件下的污泥理论产率系数 Y 和内源呼吸系数 b，结果如下表所示

表 3.2 不同污泥龄时产率系数和内源呼吸系数值

SRT/d	Y/(gVSS/gCOD)	b/d ⁻¹	SRT/d	Y/(gVSS/gCOD)	b/d ⁻¹
5	0.37	0.32	40	0.33	0.09
10	0.38	0.17	80	0.28	0.05
15	0.35	0.18	—	—	—

随污泥龄提高, 污泥产率系数下降, 内源呼吸系数降低更快, SRT 短时污泥浓度低, 氧气传递效果好, 内源呼吸好, 内源呼吸系数大, SRT 长时, 污泥浓度高, 氧气传递受到限制, 内源呼吸也受限制。

刘锐^[47]用 SMBR 法处理人工配置生活污水, 在不排泥的情况下得到的理论产泥系数 (Y) 和内源呼吸系数 (b) 比 CAS 法最低值还要低 18% 和 54%, 并认为是污泥浓度增高后氧传递和扩散降低的造成的, 得出通过增加系统 SRT 和降低污泥负荷可减少反应器内污泥产量。本人在实验过程中比较了稳定运行的 SMBR 和 CAS 处理焦化废水的污泥产量见表

表 3.3 SMBR 和 CAS 处理焦化废水的污泥产量

反应器	去除 COD (mg/l)	每天排泥 (ml)	污泥浓度 (g/l)	产泥产量 kgVSS/kgCOD
SMBR	316	200	9	0.26
CAS	246	900	5	0.847

膜生物反应器中的膜可以类似沉淀池, 起到泥水分离的作用。由于 MBR 系统中污泥浓度高, 污泥的沉降性能比 CAS 系统的污泥差很多。Yamamoto^[48]在序批式 MBR 处理制革废水的研究中发现, 当污泥浓度达到 10g/l 时, 污泥几乎不能沉降。李春杰等^[49]在 SMSBR 工艺处理焦化废水的研究中, 详细考察了在 600 天污泥龄下运行时的污泥沉降性能。容积负荷为 0.45 kgCOD/(m³·d) SV 平均为 25.1%, SVI 平均为 46ml/g; 当容积负荷开始增加到 0.67kgCOD/(m³·d)再到 0.83 kgCOD/(m³·d)时 SV 和 SVI 开始上升, 到容积负荷为 0.53 kgCOD/(m³·d)时 SV 为 80.3%, SVI 为 137.7ml/g, 由于膜分离实现泥水分开, 该系统运行不受污泥沉降性能的影响。在 CAS 工艺中, 污泥沉降性能变差将直接导致出水水质下降。而对于传统的 SBR 工艺来讲, 在相同污泥浓度下 SVI 值直接影响周期进水量, 即当 MLSS 为 2 000 mg/L、SVI 为 100 时, 进水量可为反应器有效容积的 80%, 若 SVI 提高到 200 时, 则只能进 60%的水量;当 MLSS 为 5 000 mg/L、SVI 为 100 时, 只能进 50%的水量,若 SVI 提高到 200 时, 反应器不能运行^[50]。在处理焦化废水实验过程中 SMBR 和 CAS 工艺的 SV 和 SVI 见下图:

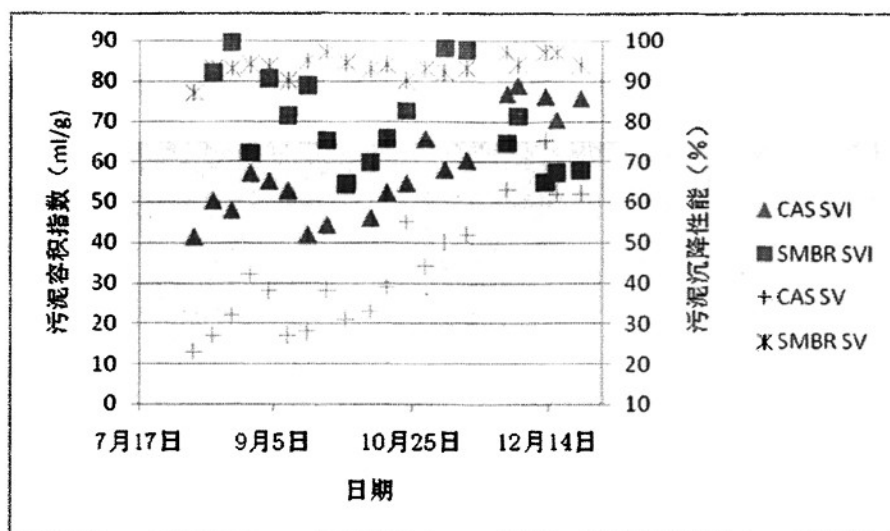


图 3.2 SMBR 与 CAS 污泥的 SV 和 SVI

CAS 反应器中污泥的 SV (沉降比) 平均值为 41.4%, SVI (污泥容积指数) 平均值为 57.95ml/g, SMBR 中污泥的 SV (沉降比) 平均值为 93.6%, SVI (污泥容积指数) 平均值为 82.80ml/g。为由上图可见 SMBR 工艺中污泥的沉降比是 CAS 工艺污泥沉降比的 2.26 倍; 污泥容积指数是 CAS 的 1.43 倍, 处理相同焦化废水的 CAS 反应器中污泥其沉降性能远大于 SMBR 中的污泥。

3.2.2 混合液污泥粘度和反应器出水粘度

流体力学告诉我们除了理想液体, 一般液体都是有粘度的。活性污泥中由于微生物的存在增加了活性污泥混合液的粘度。这主要是因为微生物生长代谢会产生大量的蛋白质、多聚糖等粘性物质。MBR 由于污泥浓度高, 其粘度也与传统活性污泥法 (CAS) 的污泥不同, 一般均比传统的活性污泥法高。已经有许多研究证明, SMBR 中污泥粘度对膜污染有着重要的影响, 会影响膜的稳定运行, 污泥粘度的增大引起膜污染的加剧, 恶化膜生物反应器的运行。因此 SMBR 中的污泥粘度也是一个重要的物理特性。虽然两个反应器在相同温度下运行, 混合液温度是相同的, 但是粘度测量是在做混合液过滤特性时测得的, 温度会有所偏差。由于粘度与温度有关, 所以利用公式(3.1)通过插值法将测量得到的粘度均统一换算成 20℃ 温度下的粘度 (其中 20℃ 水的粘度为 1.0mPa*s)。

$$\mu_w = \mu_w(20^\circ\text{C}) \exp(0.0239(20-T)) \quad (3.1)$$

考察两个系统在不同污泥浓度、相同温度下的污泥粘度, 发现在相似浓度下, SMBR 系统的污泥粘度均大于 CAS 中的污泥粘度。但是 SMBR 出水平均粘度为 1.53mPa*s, CAS 中为 1.61mPa*s, 我认为是由 SMBR 混合液特性决定的, 一些产生粘度的物质更

利于被膜截留，从而降低了出水的粘度。实验过程中还测定了处理生活污水的超滤膜和微滤膜的出水粘度，分别为 1.22mPa*s 和 1.35mPa*s，表明截留率大的超滤膜截留了更多大分子物质降低了出水的粘度。

两个系统中混合液粘度和污泥浓度的关系，SMBR 在高污泥浓度时成线性，CAS 中成指数，均呈现较好的相关性，如图 3.3 所示。

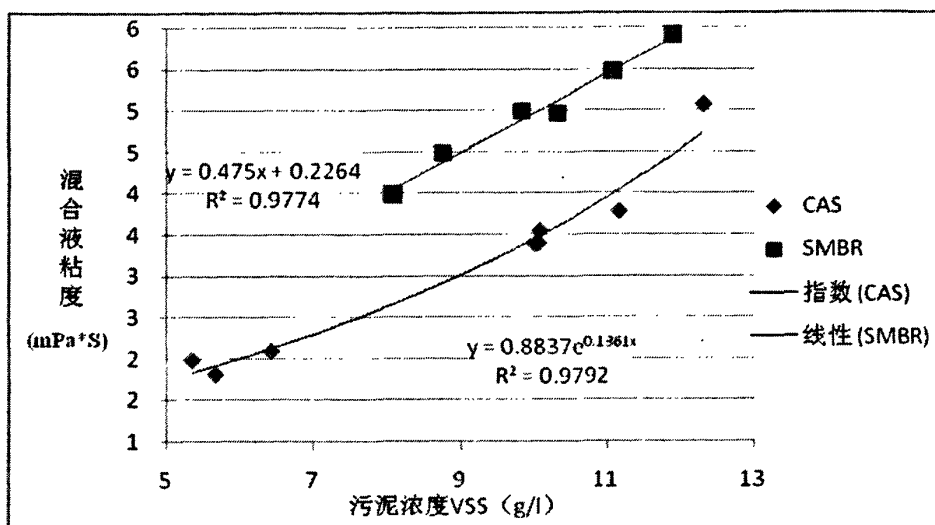


图 3.3 混合液粘度与污泥浓度的关系

由此可见反应器内污泥浓度过高，相应的污泥粘度就越大，扩散系数就低，影响氧的转移效率，为了维持反应器内足够的 DO，常常需要较大的气水比。所以从能耗上看污泥浓度也不能太大。考察相同处理流程的处理生活污水的实验室小试装置（SMBR）和实际运行清河污水厂中的（CAS 和 SMBR）污泥粘性。稳定运行的实验室 SMBR 中污泥浓度（VSS）为 3.468g/l，混合液粘度为 3.384 mPa*s，VSS 为 8.798g/l，混合液粘度为 5.600mPa*s，比处理焦化废水相同污泥浓度下混合液粘度高；清河水厂 CAS 反应器中 VSS 为 4.302g/l，混合液粘度为 3.537 mPa*s，SMBR 中 VSS 为 3.403 g/l，混合液粘度为 3.176 mPa*s，均比相同污泥浓度下处理焦化废水的 CAS 反应器和 SMBR 中的混合液粘度高。由此可见污泥经过驯化均已运行稳定但相同污泥浓度下处理生活污水的活性污泥比处理焦化废水的活性污泥混合液粘度高，当然污泥粘度与微生物相和污泥龄也有关，但这我认为还与我们处理的焦化废水本身成分有关，焦化废水不同于生活污水含有许多有毒有害并对生物有毒性的物质，致使处理焦化废水活性污泥不如处理生活污水的活性污泥生长良好。

3.2.3 污泥颗粒粒径分布

MBR 中的污泥混合液与传统活性污泥混合液的颗粒分布有明显的差别。许多研究者曾对 MBR 和传统的活性污泥系统 (CAS) 的污泥颗粒分布进行了研究和比较。Muller 等研究指出 MBR 中的污泥是由密集悬浮的游离细胞、小的絮体 ($<50\mu\text{m}$) 和絮体碎片组成的, 而 CAS 中的污泥的尺寸范围在 $100\text{—}1000\mu\text{m}$ 之间^[51]。Shimizu 等^[52]对 20 种活性污泥的颗粒分布进行了比较, 其中有 7 种为处理城市污水的 MBR, 其平均粒径在 $31.6\text{—}83.8\mu\text{m}$ 之间; 4 种为处理生活污水的间歇曝气 MBR 其平均粒径在 $28.3\text{—}79.4\mu\text{m}$ 之间; 5 种为处理城市污水厂的 CAS 其平均粒径在 $21.7\text{—}66.8\mu\text{m}$ 之间; 一般的, 大部分污泥絮凝体尺寸是以最小尺寸形式存在, 因此, 污泥絮凝体尺寸分布集中在小尺寸区域, 尽管不同 MLSS 浓度下测定有一定变化, 但污泥絮凝体分布具有很好的重现性。所以测定了两反应器正常运行时的污泥粒径分布如图 3.4。SMBR 污泥平均粒径为 $28.55\mu\text{m}$, 污泥密度为 4.72 g/cm^3 , CAS 污泥平均粒径为 $33.52\mu\text{m}$; 污泥密度为 0.1 g/cm^3 。Boran Zhang 等对多种 MBR 工艺与 CAS 工艺中颗粒分布比较结果得出颗粒尺寸随着污泥浓度变化而变化, 低浓度下集中在较小尺寸范围内, 平均尺寸在 $20\text{—}40\mu\text{m}$ 而 CAS 的颗粒分布随污泥浓度变化不大, 平均尺寸在 $80\text{—}100\mu\text{m}$ 之间或更大^[53]。SMBR 中较小的污泥粒径为加强传质提供了适宜的环境, 因此有可能提高系统的有机物去除速率和抗冲击负荷能力^[54]。

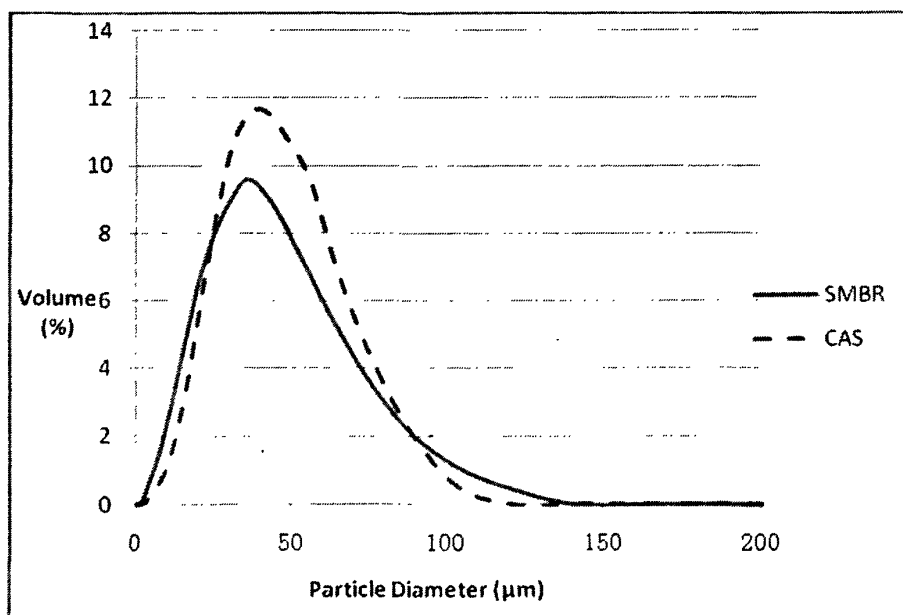


图 3.4 污泥粒径分布图

Mikkelsen 等^[55]的研究发现活性污泥中颗粒成双峰分布:初级颗粒($0.5\sim5\mu\text{m}$)和絮凝

物(25~1000 μm)，此外污泥粒径对膜污染也有一定关系 Wisniewski^[56]等研究发现膜通量下降主要是由于 2 μm 左右颗粒引起的，而 Lahoussine 等^[57]通过试验得出 0.2 μm 的颗粒引起膜污染速度最快。另外 Sethi 等^[58]通过多级颗粒错流过滤的瞬态通量模型，认为 0.4 μm 左右的颗粒是最不利粒径尺寸。经过测定的数据看出正常运行处理焦化废水的 SMBR 污泥颗粒粒径在 0.2-0.4 μm 的所占体积为 0；污泥颗粒粒径在 2 μm 左右的所占体积为 0.05%左右。所以正常运行处理焦化废水的 SMBR 就其污泥粒径而言不会很快引起膜通量下降。

3.3 SMBR 与 CAS 混合液生物特性比较

3.3.1 污泥活性

MBR 工艺由于其泥龄长、污泥浓度高和污泥负荷低的特点，使得污泥活性成为关注的焦点，国内外进行了很多 MBR 与 CAS 污泥活性的比较试验。影响污泥活性的因素是多方面的，除基本的工艺参数外，对 MBR 还由于膜分离对无机物质的截留以及膜分离本身对污泥的作用。污泥活性的描述也是多方面的，如污泥的(活性)成分、比去除速率、比耗氧速率以及酶的活性等。比去除速率是指单位重量污泥对底物的降解速率。E.B.Muller 等^[51]在廊道式活性污泥 MBR 处理生活污水研究中，考察了不排泥条件下污泥的硝化活性，并和低负荷下的传统活性污泥系统的硝化活性做了比较。研究了运行条件，并通过单位质量的污泥对氨氮以及亚硝态氮的去除能力来表征硝化菌的活性，结果如表 3.4 所示。

表 3.4 膜生物反应器 and 传统生物反应器中污泥对氨氮和亚硝氮的硝化能力

工艺 (30℃下)	运行时间/d	硝化能力	
		$\text{mmolNH}_4^+-\text{N}/(\text{gMLSS} \cdot \text{h})$	$\text{mmolNO}_2^--\text{N}/(\text{gMLSS} \cdot \text{h})$
膜生物反应器	43-82	0.18	0.19
	93-112	0.25	0.19
	163-220	0.22	0.2
传统生物处理	43-82	0.17	0.26
	93-270	0.23	0.17

由上表看出，在 30℃ 时，MBR 和 CAS 工艺对氨氮和亚硝态氮的氧化能力都维持在 0.2 $\text{mmolN}/(\text{gMLSS} \cdot \text{h})$ 左右，二者对氮的去除能力都差不多。好氧处理中有机物降解和硝化是需要氧的。Boran Zhang 等^[62]在考察膜生物反应器污水回用处理中微生物活性随季节变化并和 CAS 比较时发现：CAS 的 OUR 要比 MBR 中的大，MBR 的微生物菌属中好氧微生物的比例较低，其原因在于 MBR 中高的污泥浓度导致好氧条件不充分。脱

氢酶由活的生物体产生，能酶促有机物脱氢反应，可以反映废水生物处理中活性微生物量及其对有机物的降解活性。测定脱氢酶的方法很多，目前较为常用的是氯化三苯基四氮唑(TTC)法，该法主要选用无色的 TTC 做人为受体，受氢后生成红色的三苯基甲(TF)，通过检测单位污泥量在单位培养时间内生成的 TF 量 $[\mu\text{gTF}/(\text{mgMLSS} \cdot \text{h})]$ 来表征脱氢酶活性。Boran Zhang 等^[53]认为在 MBR 中微生物脱氢酶活性比 CAS 中更高可能是由于来自餐馆和食品生产废水的进水中油浓度较高，需要进行高度氧化从而导致脱氢酶活性增加。

污泥活性简单和最常用的表示方法是 VSS/SS。在 MBR 处理城市和生活污水的研究中，很多报道的该比例一般在 0.6—0.8 之间。影响该比例的因素是无机成分的多少。对于一些废水，如果其中无机物含量较高，这些无机成分就被膜截留在生物反应器内，且只有通过排泥才能得到排放。但对于无机成分是否会严重累积和是否会对去除率产生影响还没有明确的定论。在排泥问题上有学者研究了膜生物反应器在不排泥条件下的运行，且情况良好；而另有学者认为一定要排泥。李红兵等^[59]利用中空纤维膜生物反应器处理生活污水，通过测定污泥的 VSS/SS 比来评价 MBR 的污泥活性。结果如下：MBR 运行第 1d，取自曲阳污水厂回流泵房的污泥 MLSS 和 MLVSS 比值是 0.786；运行到第 58d 和 59d 时，MLSS/MLVSS 分别为 0.6433 和 0.6428，明显低于初始污泥时候的值。该研究中，曲阳污水厂污水经曝气沉砂池后的水引进到一个贮水箱，在贮水箱中无机颗粒可以充分沉淀下来，而 MBR 处理水来自贮水箱，排除了由于进水无机颗粒进入 MBR 曝气池而使灰分大量增加的可能性，由此得出 MBR 污泥活性低于 CAS 污泥活性。

下图为反应器正常运行期间 VSS/SS 的值，SMBR 该值的平均值为 0.878；CAS 该值的平均值为 0.89。由图也可以看出 CAS 总体污泥活性略高于 SMBR。笔者在实验期间考察了稳定运行时 CAS 反应器连续几周污泥流失量，平均一周流失 7.443g，其中 VSS 为 7.217g，也就是可以大致认为 CAS 反应器每天流失无机物 0.032g。所以 SMBR 污泥活性相对低主要是惰性物质及无机物由于反应器长时间运行在其中产生了积累；加之污泥负荷相对低死亡的细胞数量比 CAS 多，但是由于 MBR 整体污泥浓度高表现污泥活性也不是很低；所以单位体积的污泥活性不一定比 CAS 低，有时甚至更高。

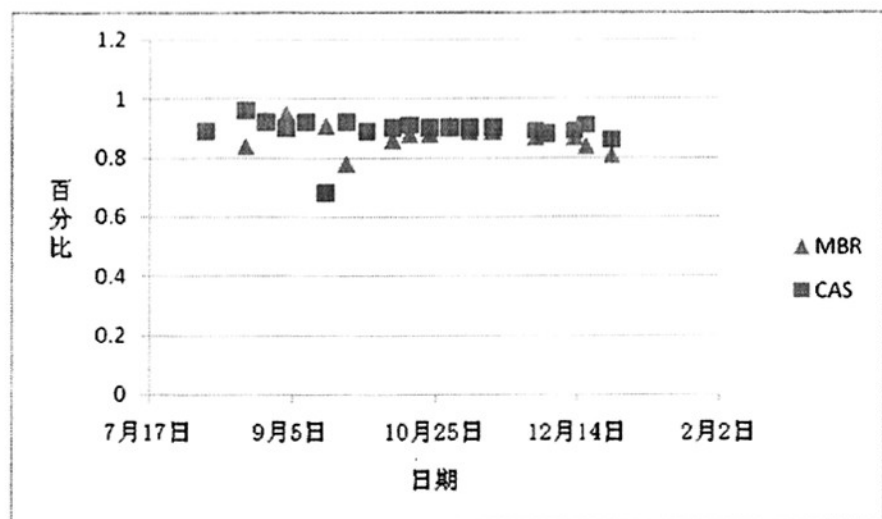


图 3.5 污泥活性 (VSS/SS)

3.3.2 生物种类及污泥代谢生成产物

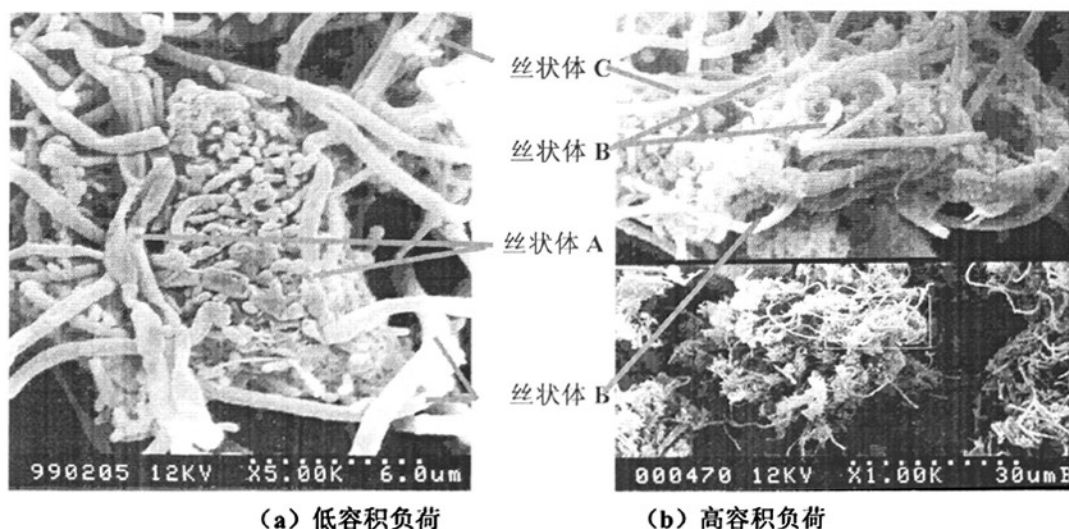


图 3.6 运行条件对微生物相组成的影响

活性污泥中的微生物是生物反应器中降解污染物的主体，污泥的表现特征及微生物相组成是表征污泥特性的重要指标。上图 3.6 是刘锐^[34]在低进水有机负荷时用扫描电镜观察到菌胶团的特征菌体，分别为：

- (1) 球菌、杆菌是很多球菌和杆菌分泌出的微生物产物形成细丝，这些细丝象蜘蛛网一样把个体微小的球菌和杆菌紧密连接成一个整体。
- (2) 念珠菌是直径在 5—10 μm ，缠绕在絮体周围，加固絮体结构。

(3) 丝状体种类较多。大致分为三类。A 类直径在 6—10 μm ，分节，每节长 20—52 μm 体内显得较空；B 类与念珠藻的粗细差不多，但不分节，外面有外壳；C 类较细，只有 1—2 μm 。它们在菌胶团中占有相当大比重。

(4) 真菌—有酵母菌等真菌，个别酵母菌保留着出芽生殖的痕迹。

上述菌体相互作用形成菌胶团。其中球菌和杆菌紧密结合形成菌胶团的主体。丝状体和念珠藻一方面穿插于絮体当中或包裹于絮体周围加固了污泥絮体的强度，使之更为紧密牢固；另一方面作为架桥增大了微小污泥絮体单元之间的关联程度。

王世明^[60]用摇瓶试验同时测定本试验 CAS 和 MBR 污泥对氯代苯甲酸的降解效果，发现 MBR 污泥驯化期短，降解能力强。这从侧面表明 SMBR 污泥中可能菌种更丰富些。膜的无选择性的分离作用为各种微生物。如生长较慢的菌种、不易沉淀的菌种（如丝状菌）等在生物反应器中的停留和大量生长创造了条件，从而丰富了生物反应器中的微生物相，提高了污泥对难降解物质的驯化速率，缩短了驯化周期^[56]。

刘锐等^[57]在 SMBR 处理人工配制的生活污水的研究中考察了 SMBR 和 CAS 的生物相如下图所示。

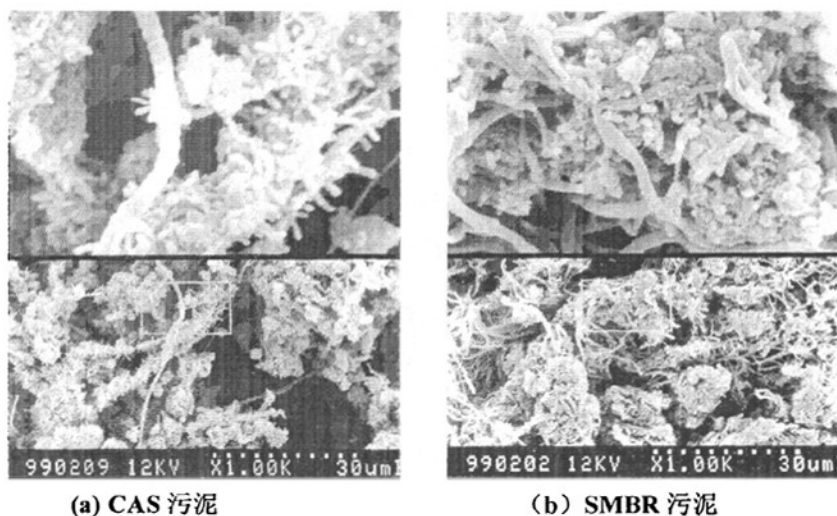


图 3.7 SMBR 和 CAS 的污泥电镜照片

发现 CAS 污泥絮体主要是球菌和短杆菌为主，丝状菌很少；MBR 污泥中丝状菌和真菌占有相当大的比重。球菌和杆菌附着在这些状体上形成球状菌胶团。形成絮体松散污泥平均粒径也小于 CAS。

微生物产物是由菌体细胞排出的或分泌的物质，能够在不破坏菌体细胞的情况下

与微生物相分离，且离开该物质菌体细胞仍能存活^[61]。

根据其存在状态不同可进一步分为胞外多聚物（Extracellular Polymeric Substances，简称 EPS）和溶解性微生物产物（Soluble Microbial Products，简称 SMP）。EPS 以凝胶态存在于活性污泥絮体中的微生物细胞周围；SMP 以溶解态存在于生物反应器上清液中。如图 3.8 所示，这两类微生物产物主要产生于基质的微生物分解过程和内源呼吸过程。在这两个过程中产生的 SMP 通常分别被称为 UAP（Substrate Utilization Associate Products）基质利用过程中的代谢产物和 BAP（Biomass Associated Products）内源呼吸过程中的代谢产物，而产生的 EPS 在下图中分别用 EPS_1 和 EPS_2 表示。

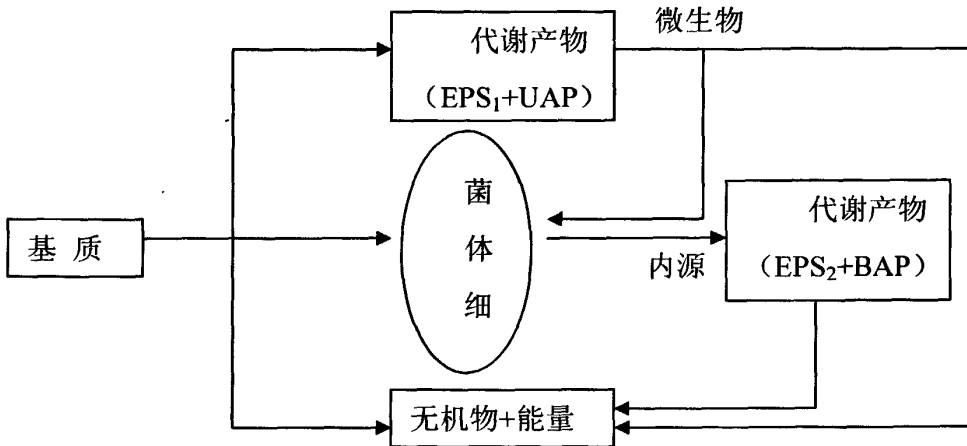


图 3.8 基质利用及其代谢过程

EPS 可以占到活性污泥 SS 的约 15%，占活性污泥中有机部分的 50%~60%，而细胞体仅占 2%~20%^[62] EPS 除包括细胞分泌的粘液和荚膜还包括废水中基质的微生物分解和水解产物、噬菌体以及吸附的废水中的一些有机物，具体成分有蛋白质、糖类、核酸、脂类、腐殖酸、糖醛酸、氨基酸以及一些无机成分^[63]其中蛋白质和多糖是 EPS 的主要成分；SMP 组成非常复杂，是腐殖质、多糖、蛋白质、核酸、有机酸、抗生素和硫醇等多种物质的混合体。EPS 存在表面负电荷性、吸附絮凝性、亲水疏水性，它的这些性质影响了生物处理的效果^[64]。最近研究发现 EPS 中的蛋白质、腐殖酸和尿酸等提供疏水性的主要成分，而糖类则是提供亲水性的成分，EPS 的疏水性与污泥的沉降性能的相关性最好，疏水性愈强，泥水分离性愈好^[65]近年来，许多研究认为 EPS 是膜污染最重要的生物因素。In-SoungChang 等人认为 EPS 是膜阻力的主要贡献者^[66-67]。序批式试验结果表明正常活性污泥中泥饼层阻力 R_c 占膜总阻力 R_t 的 54.8%，而污泥膨胀的条件下 R_c/R_t 为 99%。SRT 增加， R_t 下降了 71%，而 R_c/R_t 由 77%下降至 30%。EPS 浓度与膜污

染程度之间存在线性关系^[68]。MBR 污泥浓度很高时,黏度和溶解性物质(包括 SMP)就成为膜通量下降的主要因素,而 EPS 可能就是造成混合液黏度增加的主要原因。T.Ueda 发现黏度的增加导致抽吸压力急剧上升,最终可以导致 MBR 系统运行停^[69-70]

3.4 SMBR 与 CAS 混合液过滤阻力特性比较

用 CAS 工艺处理废水时,剩余活性污泥过滤性能的好坏直接关系到整个活性污泥系统的优劣。虽然剩余活性污泥的体积不足整个废水处理量的 1%,但用于处理剩余活性污泥的费用常达整个系统运行费用的 25%~50%^[71]。

MBR 中混合液的过滤特性也极其重要。大量实验证明,膜污染主要受到三个因素的影响,即活性污泥的性质、操作条件和膜材料本身的性质。

(1) 活性污泥的性质主要包括活性污泥浓度、污泥颗粒尺寸分布、混合液粘度,活性污泥组成(处理水各种组分,不同微生物菌种,微生物代谢产物)。

(2) 对膜污染直接产生影响的运行条件包括(膜通量、操作压力、错流流速、水力停留时间、固体停留时间和运行温度)。

(3) 膜的性质一般是指膜材料、膜孔径大小、孔隙率、亲水性、表面能、电荷性质、粗糙度等。

上述活性污泥性质和运行条件都是与混合液过滤特性相关的,如果混合液过滤性差,膜就容易受污染,这就势必影响 MBR 长期经济并稳定的运行。为了比较两个工艺的混合液过滤特性,实验在相同焦化废水进水、PH 值、溶解氧、膜通量、曝气强度等因素下进行。从连续运行的小试系统中取混合液约 3.3L 放在图 3-1 所示的小膜抽滤装置中进行抽滤。测定累计滤液量随运行时间的变化及压差计读数。

$$J_t = \frac{Q_t - Q_{t-1}}{\Delta t \cdot A} \quad (3.2)$$

式中: Q_t , Q_{t-1} — t 和 $t-1$ 时刻的累计出水量, m^3

Δt — t 与 $t-1$ 时刻的时间间隔, S

A —膜过滤面积, m^2 。本试验中 $A=0.048 m^2$

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J} \quad (3.3)$$

式中: J—膜通量, $m^3/(m^2 \cdot s)$

ΔP —膜过滤压差, (TMP) (KPa)

R_m —膜固有阻力, m^{-1}

μ —清水粘度, $mPa \cdot s$

试验开始时即在膜未污染前先测清水流量,并记录压力值。把测得的清水通量和压力对膜固有阻力进行估算。新膜清水平均流量 $29ml/2min$, 利用式 (3.2) 得通量 $5E-6 m^3/(m^2 \cdot s)$ 过滤压差 $0.8KPa$, μ 为 $1.34mPa \cdot s$ 利用式 (3.3) 计算得出纯膜阻力 R_m 为 $1.2E+5 m^{-1}$ 。

$$R_t = \frac{\Delta P_t}{\mu \cdot J_t} \quad (3.4)$$

其中:

ΔP_t — Δt 时段内的平均膜过滤压差, Pa

μ — 过滤液粘度, $Pa \cdot S$

J_t — Δt 时段内的平均膜通量, $m^3/(m^2 \cdot s)$

进一步由式 (3.4) 计算 Δt 时段内的平均膜过滤阻力 $R_t(m^{-1})$, 图 3.9 为 CAS 混合液经抽滤试验得到的膜过滤阻力 R_t 的时间变化。由该图可见, 在抽滤前 10min 膜过滤阻力呈线性快速增长, 而后增长速度逐渐减慢, 大约第 20min 后增长速度趋于缓慢。因此, 这里用过滤 20min 时膜过滤阻力值 R_{20} 作为衡量混合液过滤性能的指标。

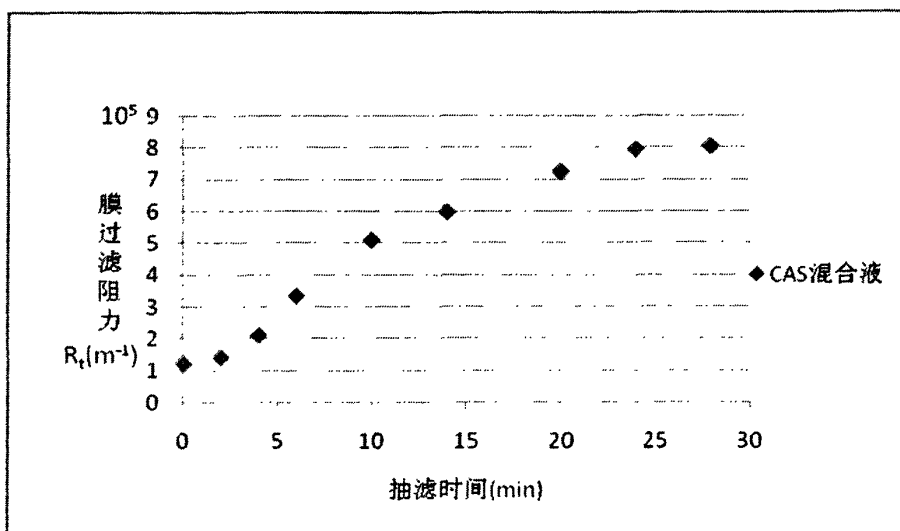


图 3.9 膜过滤阻力随抽吸时间的变化

通过多次实验把两反应器内各自相近污泥浓度下 (CAS $5g/l$, SMBR $10g/l$) 测得的各项数值进行平均, 利用公式 (3.5) 求解 20min 时膜过滤阻力 R , R 由两部分组成: 膜固有阻力 R_m 和污染层阻力 R_c ,

$$R_c = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J} - R_m \tag{3.5}$$

式中： R_c —污染层阻力(m^{-1})；

表 3.5 CAS 和 SMBR 中混合液的总阻力（R）和污染层阻力（R_c）

混合液类别	ΔP 平均值 (KPa)	μ 平均值 (mPa·S)	J 平均值 (10 ⁻⁶ m ³ / (m ² ·s)	R (10 ⁵ m ⁻¹)	R _c (10 ⁵ m ⁻¹)
CAS 混合液	10.564	1.61	4.96	13.2	12.0
SMBR 中混合液	73.482	1.57	4.74	98.7	97.5

实验结果表明在 CAS 工艺中，沉积层阻力(极化阻力与外部污染阻力之和)占总阻力 90.90%；MBR 工艺中沉积层阻力占总阻力的 98.78%；由此可见，2 种工艺的污泥混合液在过滤阻力分布上有共性，沉积层所产生的阻力占总阻力的比例大。而 SMBR 工艺中混合液比 CAS 工艺中混合液过滤阻力大得多。Laure 等^[72]试验结果表明，悬浮物、胶体和溶解性分子对过滤阻力的相对影响分别为 65%，30%和 5%。所以 SMBR 中混合液阻力大是由于其污泥浓度大、粒径小，EPS 在膜生物反应器中长期积累造成的。实验还分别从相同反应器中取混合液（稳定运行的处理生活污水的试验室小试和实际运行水厂），用同样方法进行试验。得到结果如下表：

表 3.6 不同样品的总阻力和污染层阻力值

混合液类别	ΔP (KPa)	μ (mPa·S)	J (10 ⁻⁶ m ³ / (m ² ·s)	R (10 ⁵ m ⁻¹)	R _c (10 ⁵ m ⁻¹)
1#	8.76	1.41	4.69	13.2	12
2#	10.3	1.47	4.77	14.8	13.5
3#	16.6	1.29	4.65	27.7	26.5
4#	18.7	1.22	4.69	32.6	31.5

附注 1：1#、2#为试验室处理生活污水 SMBR 中混合液，VSS 分别为 3.468g/l，8.798g/l；3#、4#为清河水厂处理生活污水的 CAS 和 SMBR 中混合液 VSS 分别为 4.302g/l,3.403g/l。

同样也说明了以上现象，不过 SMBR 中相近污泥浓度下处理焦化废水的混合液比处理生活污水混合液过滤性能差，主要跟处理焦化废水混合液中悬浮物有关，经相同 4000r/min 离心 5min 后处理焦化废水的混合液上层有明显的悬浮液，而处理生活污水的混合液上层透明澄清，底部为污泥絮体，分层很明显。

3.5 本章小结

(1) SMBR 中混合液比 CAS 中混合液污泥浓度高，污泥产率低，沉降性能相对差，这跟两个系统本身的特性有关。

(2) 在高浓度段 SMBR 中污泥浓度和粘度成线性关系, CAS 中污泥浓度整体上与混合液的粘度成指数关系, 由于 SMBR 中污泥浓度比 CAS 中污泥浓度大, 其混合液粘度也高于 CAS 中混合液。由于膜的截留作用膜出水粘度比 CAS 出水粘度低。

(3) SMBR 中污泥平均粒径小于 CAS 中污泥平均粒径, 较小的污泥粒径为加强传质效果, 提供了适宜的环境。从前一章结果得出 SMBR 法比 CAS 法去除率和抗冲击负荷能力大, 这跟较小的污泥粒径加强传质后提高系统的有机物去除速率和抗冲击负荷能力分不开。

(4) SMBR 中污泥活性比 CAS 中污泥活性低, 但其污泥浓度高, 表现的单位体积污泥活性不一定低; SMBR 反应器中污泥种类丰富, 跟其污泥龄长是分不开的。

(5) SMBR 中混合液过滤阻力大于 CAS 中混合液阻力, 除了跟污泥浓度有关外, 还跟粒径和膜反应器中 EPS 积累有关。处理焦化废水的混合液比处理生活污水混合液过滤阻力大, 是由其混合液悬浮物多引起的。

第四章 焦化废水膜生物反应器出水的后续处理

4.1 焦化废水生物出水现状和后续处理方法

焦化废水由于其本身的难生物降解性，使得焦化废水生物出水的 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 都不是很理想。焦化废水生化处理出水中的 COD 为 $200\text{-}380\text{ mg/L}^{[73]}$ ，残留了长链烃、苯系物、间甲苯酚、杂环化合物、胺类等难降解有机物^[74]。据国家冶金行业权威机构的统计，我国 90% 以上的焦化企业对焦化废水的处理效果不理想。下表为国内部分焦化厂生物出水的情况^[75]。

表 4.1 国内部分焦化厂生物出水污染物浓度和去除率

厂名	生产规模 (m^3/h)	COD 浓度/ (mg/l)	COD 去除率	$\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度/ (mg/l)	$\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率
鞍钢化工总厂	420	388	86.8	191	14.6
攀钢焦化厂	200	516	62.7	551	19.4
太钢焦化厂	160	666	83.6	607	12.7
山西焦化集团	100	264	75.4	—	—
马钢焦化厂	300	397	56.0	—	—
武钢焦化厂	300	369	78.1	296	20.7
平顶山焦化厂	173	270	64.6	—	—

目前焦化废水生物出水的处理技术主要包括：吸附法、混凝沉淀、高级氧化、混凝沉淀+催化氧化、炭-生物膜法、折点加氯法等。以下针对本章内容简单讲述前三者在国内应用情况。

(1) 吸附法主要有活性炭吸和粉煤灰吸附。仇雁翎^[76]用 A/A/O 生物膜系统处理焦化废水的实验研究表明：用高浓度活性炭（大于 20g/l ）经长达 10h 的吸附，可使焦化废水达到较好的处理效果。上海市公用事业研究所采用 ZWL 炭质吸附剂对焦化废水进行深度处理，通过 ZWL 炭质吸附剂物理吸附、化学吸附可有效除去酚、氰、硫，降低 COD 使焦化废水达标排放^[77]。

(2) 焦化废水常用的混凝剂有铝系和铁系两大类。聚合硫酸铁（PFS）适用更广 PH 值、温度，不潜在二次污染使其应用更广。卢建杭等人针对上海宝钢集团下属焦化厂的 A/O 生化沉淀池出水，开发的 M180 辅以 SD-101 氧化脱色，可使宝钢焦化废水 COD、氨氮、色度、氟化物等全面稳定达标^[78]。该药剂主要成分是一种高度聚合的复合无机混凝剂，并含有大量的能与各种有机官能团相络合的金属阳离子形态，作用过程中能与有

机污染物分子结构中的-OH-、-O-、-NH₂-、-NR-、-CO-等基团发生络合反应，形成了结构复杂的大分子络合物，降低其水溶性，使其聚集程度加大而被混凝沉淀下来，同时M180 混凝过程中形成的大量氢氧化物絮体沉淀，有很强的吸附能力，通过絮体吸附作用从而来降低废水中的有机物浓度。

(3) 刘红，周志辉^[79]采用 Fenton 试剂氧化联合聚硅硫酸铝混凝沉降的方法，对气浮加隔油后的焦化废水进行了试验研究，获得了良好的效果，为该工艺实际处理焦化废水提供了科学依据。试验证明，在最佳处理条件下，废水的 COD 值可由 1173.0mg/L 降至 38.2mg/L，符合国家一级排放标准，COD 去除率达到 96.7%。

本章针对焦化废水膜生物出水采用活性炭吸附、硫酸铁混凝沉淀、Fenton 氧化的静态试验，进行陈述。考查处理效果和影响处理效果的各个因素。

4.2 活性炭吸附处理

4.2.1 吸附概念与机理

吸附是由于物理或化学作用的力场，某种物质的分子能够吸附着或结合在两相界面上的浓度与两相不同的现象，即发生在界面上的增浓现象。吸附现象与原子或分子之间在界面上那种不对称或不平衡的力有关。根据吸附力的本质，可将其分为物理吸附和化学吸附。

物理吸附是吸附剂表面与吸附质分子之间的范德华力产生的，是一种无选择性的吸附，是一个可逆过程。

化学吸附则是由吸附剂与吸附质间的化学键力引起的，是一种有选择性的、不可逆的吸附，其本质是吸附剂表面与吸附质之间形成了化学键。

活性炭是一种具有发达孔隙结构的吸附剂，被广泛应用于气体液体的分离精制、资源回收等各个方面，特别是在环境保护领域有着广阔的发展空间^[80]。美国卡尔冈炭素公司所生产的活性炭有 53%被应用于废水处理、空气净化等环保领域。由于国内目前还没有商业性活性炭再生服务，并且缺少一套简易有效的活性炭选型和应用技术，这些都影响了活性炭的使用效益^[81-82]

4.2.2 试验器材、方法和处理效果

试验器材：HZQ-F160 全温度振荡培养箱，250ml 锥形摇瓶，50ml 比色管，BP830—950 净水煤质破碎活性炭，BP816-950 净水柱状活性。

方法：用去离子水清洗后在 105℃下干燥 12h，两种活性炭按一定量投加，25℃条

件下以 100r/min 的速率恒温摇晃 12h，取水样用 0.45 μ m 滤膜过滤，用重铬酸钾氧化法和稀释倍数法测定 COD_{cr} 和色度。

为了确定活性炭吸附平衡的时间，参考了一些文献，按如下条件试验：较高投加量 14g/l（为了保证活性炭吸附充分），温度 25℃，振荡培养箱速度 100r/min。先测定膜出水的 COD_{cr}，然后隔一段时间取经上述条件吸附后水样的 COD_{cr}，结果绘制如下：

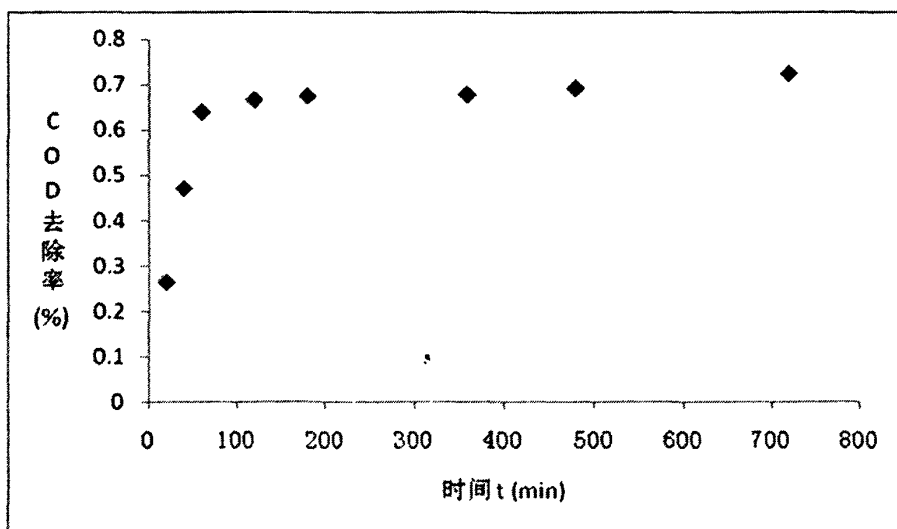


图 4.1 吸附量随时间变化图

由上图可知，活性炭在前一个小时吸附量比较大，吸附速度快，COD_{cr} 去除率比较快，一小时后 COD_{cr} 去除率增加很少，到 12 小时时可以近视认为 COD_{cr} 没有去除，活性炭吸附达到平衡。由以上得出结论取一定量水样，分别投入前面提到的 2 种活性炭，投加量与 COD_{cr} 和色度变化如图 4.2 所示。

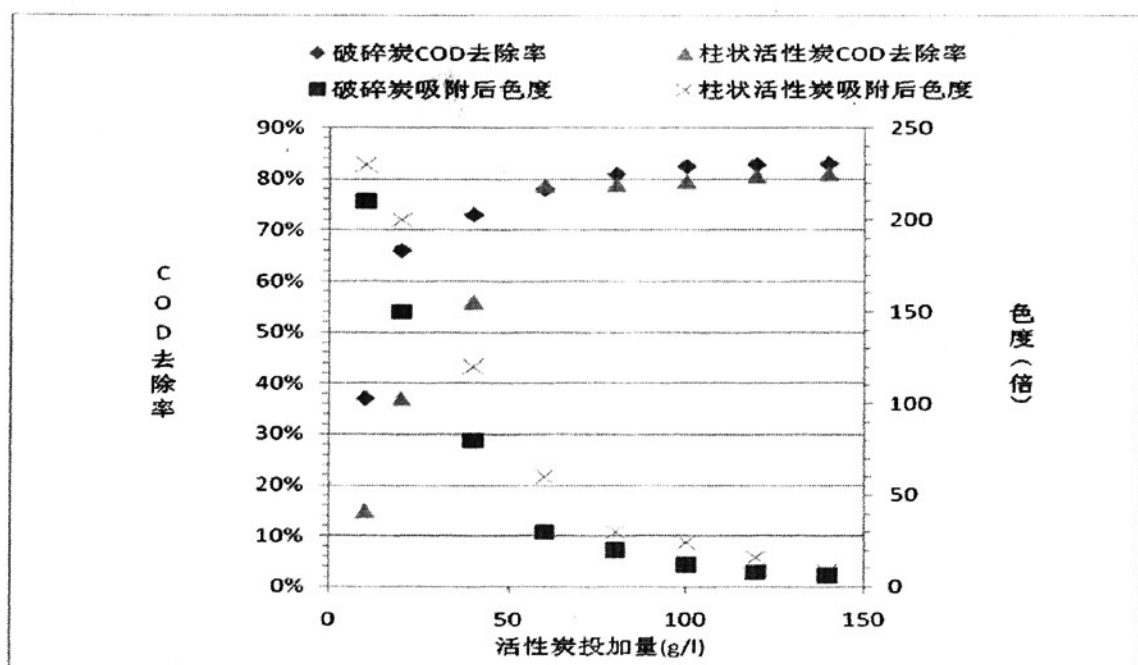


图 4.2 活性炭投加量与 COD_{cr} 去除率与色度的关系

根据上图我们看出相同投加量下破碎炭比柱状炭的 COD_{cr} 去除率高，而且处理后色度低。其原因是破碎炭比表面积比柱状炭大，吸附容量也大。若原膜出水 COD_{cr} 在 400mg/l 时破碎炭在投加量为 40g/l 时，经吸附处理后 COD_{cr} 为 138mg/l ，色度为 80 倍，达国家二级排放标准；不考虑活性炭再生的话，处理费在 45 元/吨左右。

4.3 混凝沉淀处理

4.3.1 混凝机理、实验药品及实验方法

废水处理技术从很大程度上说是固液分离的技术，因为废水中多数污染物是以颗粒或胶体的状态存在，而且溶解性的污染物也是通过转化为颗粒状态后从废水中去除的。依据废水污染物颗粒大小可将废水中污染物粗略分为溶解态、胶体态、超胶体态和固体悬浮态，分布范围从小于 0.001 微米到大于 100 微米，这些颗粒物质也是废水污染主要特性指标，如 COD_{cr} 、 BOD_5 、TP、TN、重金属、有毒有害有机污染物、悬浮物等的贡献者。不同尺度的颗粒物在水中具有不同的理化及生物特性，如吸附沉淀、凝聚絮凝、氧化还原、生物降解等，以及不同的动力学反应速率，如吸附、凝聚、扩散、传质速率及生化反应速率等。而废水这些基本特性与反应速率又是决定各种废水处理效率的决定性因素。例如，废水处理单元中重力沉降能够非常稳定的去除大于 50 微米的颗粒污染物质；混凝过程的效率取决于使用药剂的化学性能、搅拌的强度和颗粒碰撞的几率，

这些因素都与颗粒物质的尺寸有很密切的关系，在混凝形成聚集体过程中，有效碰撞的次数与颗粒尺寸的立方成正比关系，化学混凝过程能够聚集废水中 0.1-10 微米的成分；生物处理过程中，废水中有机物的尺寸起了很重要的作用，颗粒态物质和高分子不能透过细胞膜，只有通过吸附在细胞表面和包裹在微生物絮体内部被去除。只有分子量小于 1000 的分子能被细菌直接吸收，小分子的生物降解速率由分子结构决定。

强化絮凝机理至今仍未完全清楚，因为它涉及很多因素如水中杂质的成分和浓度、水温、水的 PH 值、碱度、絮凝剂的性质及混凝条件等。目前对强化絮凝机理主要有压缩双电层机理（DLVO 理论）、吸附架桥机理、专属作用，卷扫（网捕）絮凝。以前二者解释较多。

20 世纪 30-40 年代苏联物理化学家 B.Deriagnih, L.Lahdan 和荷兰物理学家 E.Verway, T.Overbeek 研究胶体稳定性时提出了 DLVO 理论，DLVO 理论认为胶体质点间同时存在着相互吸附作用和因质点带电形成的扩散双电层交联时产生的静电排斥作用，此二作用均与质点间距离有关。吸引能与排斥能的计算公式如下以球形微粒为例，该理论认为导致凝聚作用的主要是高价金属离子压缩双电层作用的结果^[83]。以球形微粒为例：

$$V_{\text{吸引}} = - \frac{A a}{12 H} \quad (4.1)$$

其中 A 称为 Hamaker 常数，a 为球形微粒的半径，H 是两球之间的最短距离。

计算排斥能的最简单的方法是 Langmuir 法，在距离远大于 1，且重叠程度很小时，两球形微粒间的排斥能为：

$$V_{\text{排斥}} = \frac{64n_0 K_n T}{k^2} \pi \alpha \gamma_0^2 e^{-k_n} \quad (4.2)$$

式中， k_n 为双电层厚度，k 为离开表面的距离， n_0 为溶液中的离子浓度。

有机高分子的吸附架桥理论是由 Lamer 等^[84]人提出的。该理论着重讨论了各种电荷的高分子絮凝剂对胶体颗粒的化学吸附架桥作用。伸展在水中的线性聚合高分子链上的化学基团与胶体颗粒表面通过氢键结合，或静电引力、离子键及配位键结合，通过架桥方式将多个胶体颗粒随意地束缚在聚合物分子的活性链节即尾端活性基团上，从而形成桥联状粗大絮体颗粒。即使胶体间的静电斥力阻碍其有效碰撞结合，但只要聚合物分子链超过胶体颗粒间的有效排斥距离，就会产生凝聚絮凝作用。

所谓“专属作用”是指非静电性质的作用，如氢键、表面络合、范德华力等。通过

加入反离子影响表面电荷起作用，加入适量反离子可以絮凝，反离子过多时出现胶体再稳。

卷扫（网捕）絮凝是在水处理中投加水解金属盐类絮凝剂进行絮凝时，若投量很大，则可能产生大量的水解沉淀物，在这些沉淀物迅速沉淀的过程中，水中的胶粒会被这些沉淀物所卷扫或网捕而发生共沉降，这种絮凝作用称为卷扫絮凝。这种作用基本上是一种机械作用，所需絮凝剂量与原水胶体粒子浓度成反比，胶体粒子浓度小，则需要投加较多的水解金属盐类，若胶体粒子浓度大，则需要较少的水解金属盐类。

试验器材：85-2A 磁力搅拌机、精密 PH 计、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、聚丙烯酰胺(PAM)、NaOH, HCL。

试验方法：试验开始 3 分钟 150r/min；后 50 r/min 静沉 60 分钟取上部水样用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤测 COD_{cr} 和色度。

4.3.2 混凝效果及结果分析

取膜生物反应器出水，室温下 PH 值在 7 左右。逐渐提高 Fe^{3+} 投加量，按上述方法绘制得到图 4.3 。

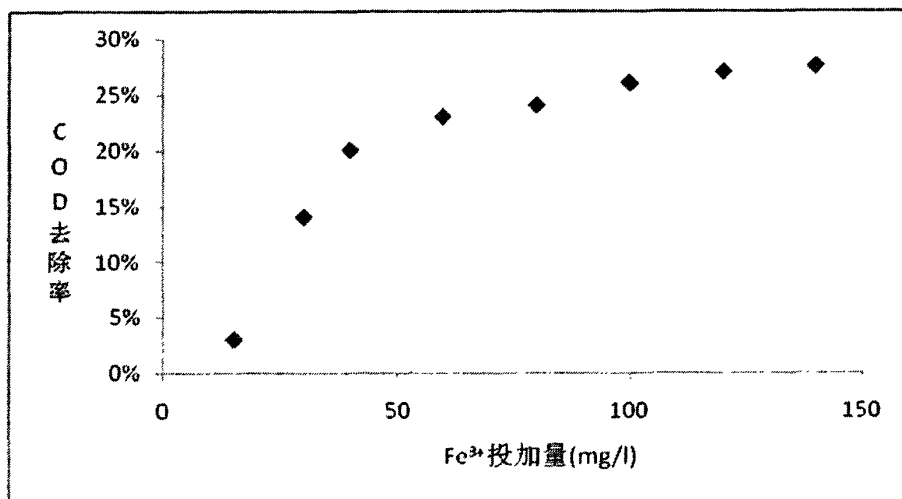


图 4.3 Fe^{3+} 投加量与 COD_{cr} 去除率关系

由上图可以看出，COD 去除率随 Fe^{3+} 投加量的增加先很快上升，然后缓慢上升。取投加量为 120mg/l 左右时，COD 去除率在 25%左右。再根据下图焦化废水生物出水的分子量分布^[85]。

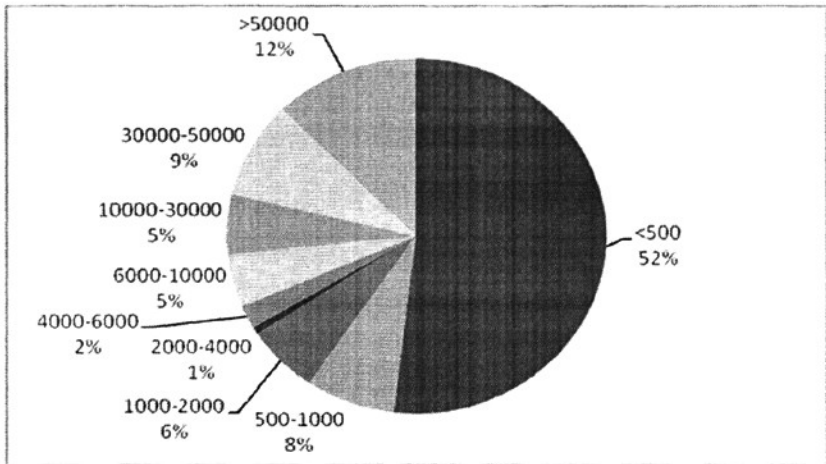


图 4.4 焦化废水膜生物出水相对分子量分布

出水中含有 21%高分子，考虑加入絮凝剂，它与混凝剂的复配作用可以提高 COD 去除率，并调节 PH 值，找到最佳投加量组合和反应的 PH 值。硫酸铁、PAM、PH 做正交试验，每个因素取 3 个水平。如下表：

表 4.2 正交实验因素水平

因素	水平		
	1	2	3
硫酸铁（A）	100mg/l	120mg/l	140mg/l
PAM （B）	0.6mg/l	0.8mg/l	1mg/l
PH 值 （C）	5	7	9

3 个因素，3 种水平，不考虑交互作用，选用 $L_9(3^4)$ 正交表，正交实验结果及方差分析见下表 4.3 和 4.4

表 4.3 混凝沉淀去除焦化废水膜生物出水 COD_{Cr} 和色度正交实验结果

试验号	A	B	C	试验值（去除率） COD_{Cr} /色度	试验值平方
1	1	1	1	0.10/0.64	0.0100/0.4096
2	1	2	2	0.30/0.46	0.0900/0.2116
3	1	3	3	0.33/0.50	0.1089/0.2500
4	2	1	2	0.28/0.52	0.0784/0.2704
5	2	2	3	0.26/0.50	0.0676/0.2500
6	2	3	1	0.16/0.68	0.0256/0.4624
7	3	1	3	0.26/0.54	0.0676/0.2916
8	3	2	1	0.31/0.70	0.0961/0.4900
9	3	3	2	0.35/0.60	0.1225/0.3600

续表 4.3 混凝沉淀去除焦化废水膜生物出水 COD_{cr} 和色度正交实验结果

K ₁	0.73/1.60	0.64/1.70	0.57/2.02	2.35/5.14	0.6667/2.9956
K ₂	0.70/1.70	0.87/1.66	0.93/1.58		
K ₃	0.92/1.84	0.84/1.78	0.85/1.54		
U	0.6231/2.9452	0.6240/2.9380	0.6374/2.9828	0.6136/2.9355	
Q	0.0095/0.0097	0.0104/0.0025	0.0238/0.0473	—	

硫酸铁、PAM、PH 单因素对焦化废水膜生物出水 COD_{cr} 和色度的去除率的描述见下图（4.5，4.6，4.7）

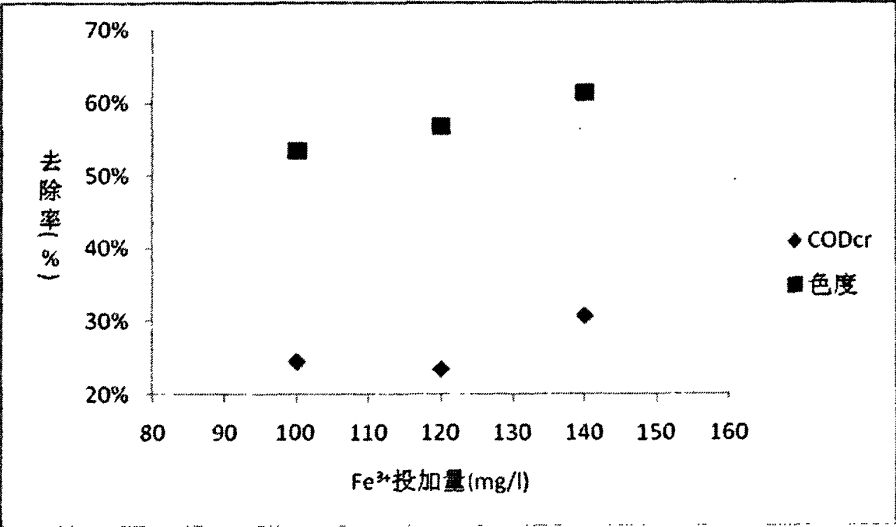


图 4.5 硫酸铁对焦化废水膜生物出水 COD_{cr} 和色度的去除率

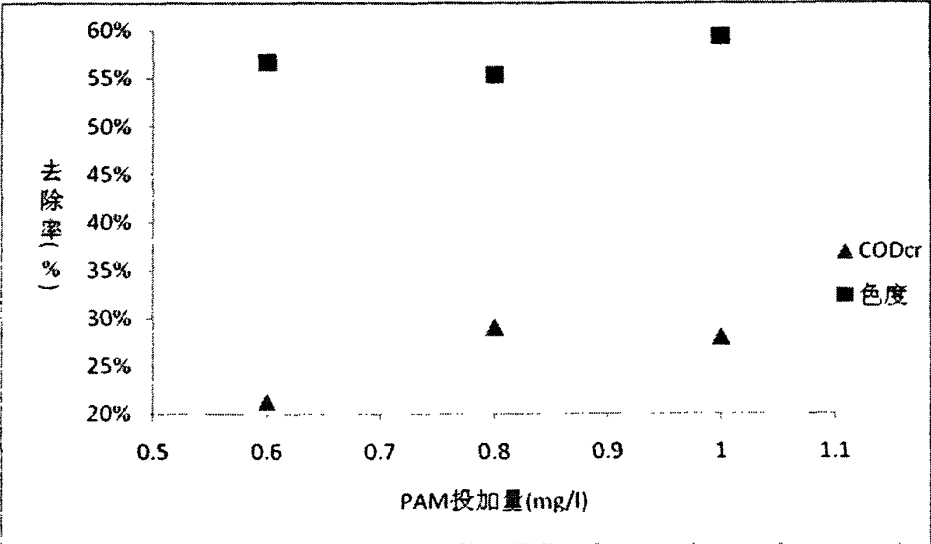


图 4.6 PAM 对膜生物出水 COD_{cr} 和色度的去除率

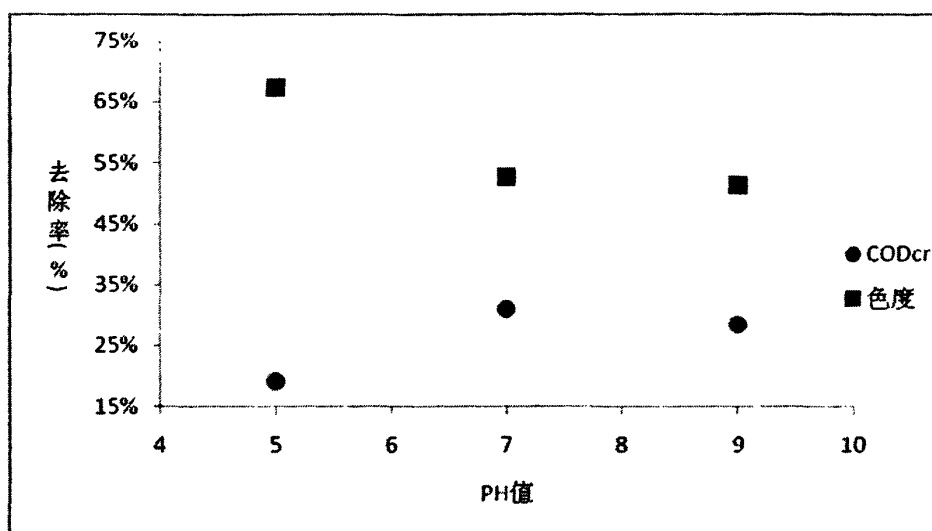


图 4.7 PH 对焦化废水膜生物出水 COD_{cr} 和色度的去除率

由上可知对出水 COD_{cr} 硫酸铁、PAM、PH 值三个因素极差分别是 0.073、0.077、0.120，所以 PH 值对 COD_{cr} 去除率影响最大，PAM 影响其次，硫酸铁影响最小，这和前面（图 4.3）硫酸铁的投加量在这段范围内增加对 COD_{cr} 去除率提高不大有关；对色度去除率各单因素极差分别是 0.08、0.04、0.16，所以对出水色度的去除 PH 值影响最大，硫酸铁次之，PAM 影响最小。所以对焦化废水膜生物出水的混凝试验看出 PH 值对于去除 COD_{cr} 和色度影响都很大，硫酸铁投加量在此次投加范围内没表现出较大影响，而 PAM 对于去除 COD_{cr} 比去除色度影响大，推测色度并非主要由那些大分子物质官能团产生而有可能还有部分小分子官能团产生。

表 4.4 混凝沉淀去除焦化废水膜生物出水 COD_{cr} 与色度正交实验分析

来源	离差	自由度	均方离差	F 值
A	0.0095/0.0097	2	0.0048/0.0049	1.0213/16.3333
B	0.0104/0.0025	2	0.0052/0.0013	1.1064/4.3333
C	0.0238/0.0473	2	0.0119/0.0237	2.5319/79
误差	0.0094/0.0006	2	0.0047/0.0003	—
总和	0.0531/0.0601	8	—	—

对给定 $\alpha=5\%$ ，查表得 $F_{\alpha}(2, 2)=19$ 。由此可见选择的数据对于去除焦化废水生物出水的 COD_{cr} F_A 、 F_B 、 F_C 均小于 19，表明硫酸铁、PAM、PH 三个因素都没有显著影响；而对于焦化废水生物出水色度的去除，PH 值对其有显著影响。试验最优组合与结果为：Fe³⁺（140mg/l）、PAM（1mg/l）、PH（7），最终 COD_{cr} 为 200mg/l，色度为 200 倍。未达到二级排放标准。考虑与活性炭连用，即混凝沉淀加活性炭吸附。根据前

面活性炭实验, 用 BP830—950 破碎炭 5g/l 可使出水 COD_{Cr} 达国家二级排放标准, 25g/l 可使色度也达到国家二级排放标准。活性炭价格是比较贵的, 此次选用了 2 种活性炭和硫酸铁混凝单独试验, 并把最优效果进行联合试验。混凝+活性炭不仅使焦化废水膜生物出水达标, 而且活性炭使用量可减少 37.5%, 大大降低了处理成本。

4.4 Fenton 氧化法

4.4.1 Fenton 氧化机理、实验药品及实验方法

Fenton 试剂是亚铁离子和过氧化氢的组合, 与其基本过程相似的称类 Fenton, 包括 UV/ H_2O_2 、UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$ 、UV/Fenton、Fenton/ O_2 、UV/Fenton/ O_2 等。它们都是通过 $\cdot\text{OH}$ 作用把有机物氧化成二氧化碳和水, 又称作高级氧化工艺简称 AOPs(Advanced-Oxidation Processes)。高级氧化主要是 $\cdot\text{OH}$ 自由基与有机物中大分子反应, 从而破坏分子结构, 达到去除有机物的目的, 实现高效的氧化处理。与其它氧化法相比, 高级氧化过程具有以下特点:

(1) 产生大量非常活泼的 $\cdot\text{OH}$ 自由基, $\cdot\text{OH}$ 是反应的中间产物, 可诱发后面的链反应^[86];

(2) 反应速率常数大, $\cdot\text{OH}$ 自由基非常活泼, 与大多数有机物反应的速率常数在 $106\sim 1010\text{mol}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[87]; $\cdot\text{OH}$ 无选择直接与水中的有机污染物反应将其降解为二氧化碳、水和无机盐, 不会产生二次污染;

(3) 由于它是一种物理—化学处理过程, 很容易加以控制, 以满足处理需要;

(4) 它既可作为单独处理, 又可与其它处理过程相匹配, 如作为生化处理的前、后处理, 可降低处理成本。

Glaze 等^[88]指出, 一旦 $\cdot\text{OH}$ 在溶液中生成, 它会无选择地与溶液中各种污染物反应, 将其氧化为二氧化碳和水或者其他无害物, 自由基反应速率很快, 处理费用很低, 它是一种很有发展前途的高级氧化技术。而且 $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力很强见下表。

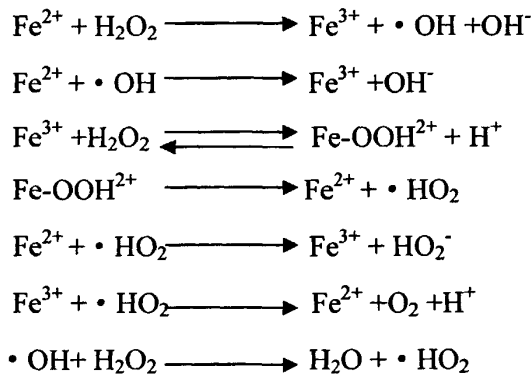
表 4.5 各种强氧化剂的氧化还原电位

氧化剂	氧化还原电位/V
F_2	3.06
$\cdot\text{OH}$	2.80
H_2O_2	1.77
ClO_2	1.50
$\cdot\text{HO}_2$	1.70

续表 4.5 各种强氧化剂的氧化还原电位

O ₃	2.07
----------------	------

从上看到·OH的氧化能力仅次于F₂，而且远比其他氧化剂氧化能力强。Fenton 氧化反应速率很快，其链式反应如下^[89]



从上述反应方程式可以看出，Fenton 试剂能产生大量·OH和少量的·HO₂，加上原有的H₂O₂和O₂，溶液中就存在了很多氧化物质。又以·OH氧化电位高于其他离子，所以反应中主要考虑它对有机物的氧化能力。对于多元醇、淀粉、蔗糖、葡萄糖之类碳水化合物，·OH可以发生脱H反应，使C-C键开裂最后氧化成CO₂和水；对于水溶性高分子（聚乙烯醇、聚丙烯酰胺等），·OH加成到C=C键上，使双键断裂然后氧化；对于有色物质·OH可以直接攻击发色基团，打开发色官能团的不饱和键来达到去除效果^[90]。

近年来 Fenton 试剂已经在国内外的废水处理中得到了广泛的应用。徐向荣等^[73]用 Fenton 氧化处理酸性媒介漂蓝废水时，色度和和 COD 去除率分别达 98.6%和 80.1%。Ming-Chun Lu 等人^[91]用 Fenton 试剂处理废水中敌敌畏，降解效率达 98%以上。所以本实验采用 Fenton 试剂处理焦化废水生物出水，期望能达到良好的处理效果。

试验器材：Fe₂SO₄·6H₂O、85-2A 磁力搅拌机、精密 PH 计、30%的 H₂O₂、聚丙烯酰胺(PAM)、NaOH，HCL。

试验方法：试验开始 2 分钟 100r/min；后 20 min30 r/min 静沉 30 分钟取水样用 0.45μm 滤膜过滤测 COD_{Cr}和色度(参见 Kaptan, D. 2002Toxicity reduction in textile industry wastewater. M. Sc. Thesis, ITU Institute of Sciences (in Turkish))

4.4.2 Fenton 氧化效果及结果分析

参考资料选择合适数据，通过正交试验能够找到影响 Fenton 反映的主要影响因素

并选一个最好的处理效果。反应时间、 $\text{Fe}^{2+}/\text{COD}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ 、反应温度、PH 值做正交试验，每个因素取 4 个水平如下表^[92]：

表 4.6 正交实验因素水平

因素	水平			
	1	2	3	4
反应温度 (A)	20℃	30℃	40℃	50℃
反应时间 (B)	30 min	60 min	90 min	120 min
PH 值 (C)	3	4	7	8
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}_{\text{cr}}$ (D)	0.2	0.4	0.6	0.8
$\text{Fe}^{2+}/\text{COD}_{\text{cr}}$ (E)	0.05	0.1	0.2	0.4

5 个因素，4 种水平，不考虑交互作用。选用 $\text{L}_{16}(4^5)$ 正交表，正交实验结果及方差分析见下表 4.7

表 4.7 Fenton 氧化去除焦化废水膜生物出水 COD_{cr} 和色度正交实验结果

试验号	A	B	C	D	E	试验值(去除率) COD_{cr} /色度	试验值平方
1	1	1	1	1	1	0.14/0.64	0.02/0.41
2	1	2	2	2	2	0.39/0.68	0.15/0.46
3	1	3	3	3	3	0.46/0.76	0.21/0.58
4	1	4	4	4	4	0.41/0.60	0.17/0.36
5	2	1	2	3	4	0.10/0.70	0.01/0.49
6	2	2	1	4	3	0.42/0.82	0.18/0.67
7	2	3	4	1	2	0.26/0.76	0.07/0.58
8	2	4	3	2	1	0.51/0.68	0.26/0.46
9	3	1	3	4	2	0.52/0.76	0.27/0.58
10	3	2	4	3	1	0.53/0.80	0.28/0.64
11	3	3	1	2	4	0.56/0.72	0.31/0.52
12	3	4	2	1	3	0.43/0.60	0.18/0.36
13	4	1	4	2	3	0.44/0.80	0.19/0.64
14	4	2	3	1	4	0.29/0.70	0.08/0.49
15	4	3	2	4	1	0.40/0.72	0.16/0.52
16	4	4	1	3	2	0.40/0.76	0.16/0.58
K_1	1.40/2.78	1.60/2.90	1.52/2.94	1.12/2.70	1.58/2.84	6.26/11.50	2.70/8.34
K_2	1.29/2.96	1.63/3.00	1.32/2.70	1.90/2.88	1.57/2.96		
K_3	2.04/2.88	1.68/2.96	1.78/2.90	1.49/3.02	1.75/2.98		
K_4	1.53/2.98	1.75/2.64	1.64/2.96	1.75/2.90	1.36/2.72		

续表 4.7 Fenton 氧化去除焦化废水膜生物出水 COD_{cr} 和色度正交实验结果

U	2.53/8.42	2.78/8.29	2.48/8.28	2.54/8.28	2.47/8.28	2.4492/8.2656
Q	0.081/0.154	0.331/0.024	0.031/0.014	0.091/0.014	0.021/0.014	—

反应温度、反应时间、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{COD}$ 、PH 值单因素对焦化废水膜生物出水 COD_{cr} 和色度的去除率的描述见下图 (4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12)

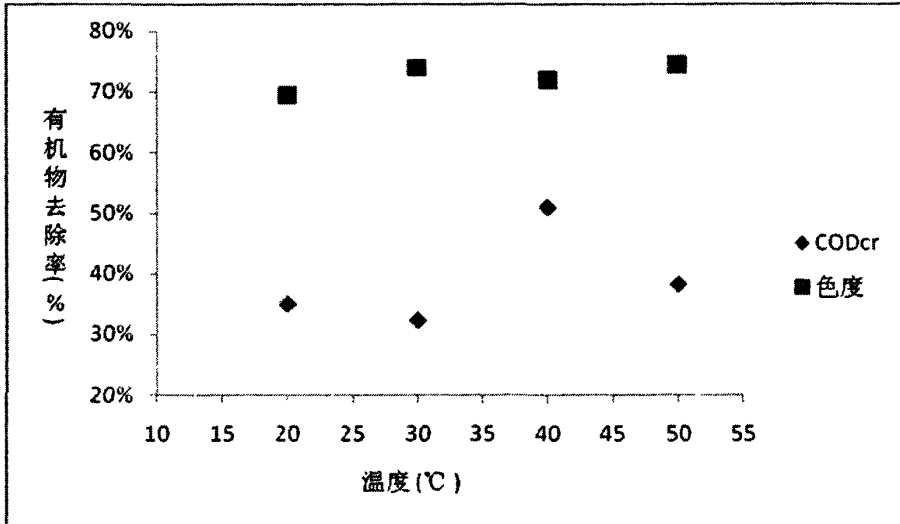


图 4.8 反应温度对焦化废水膜生物出水 COD_{cr} 和色度的去除率

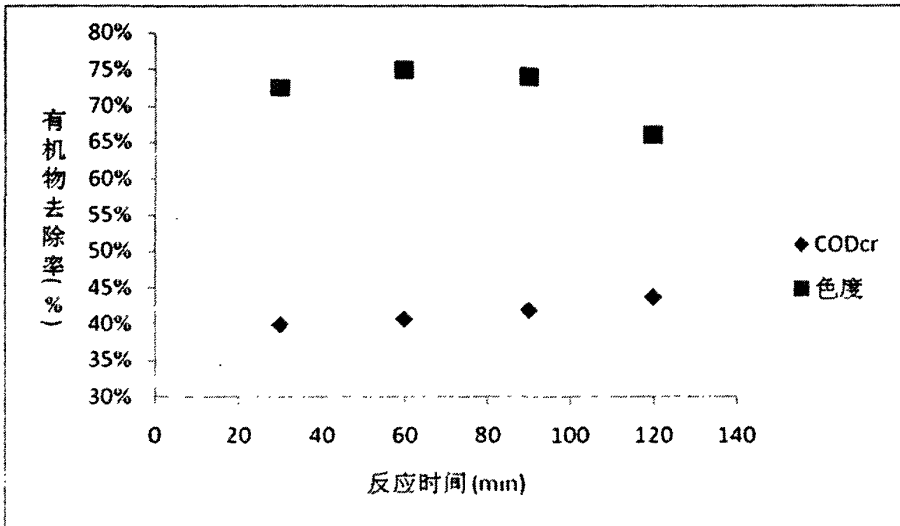


图 4.9 反应时间对焦化废水膜生物出水 COD_{cr} 和色度的去除率

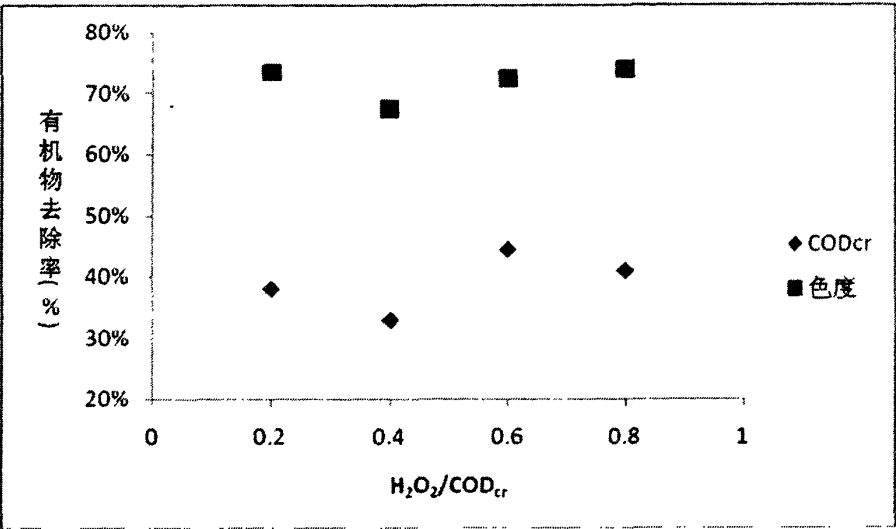


图 4.10 H_2O_2/COD_{cr} 对焦化废水膜生物出水 COD_{cr} 和色度的去除率

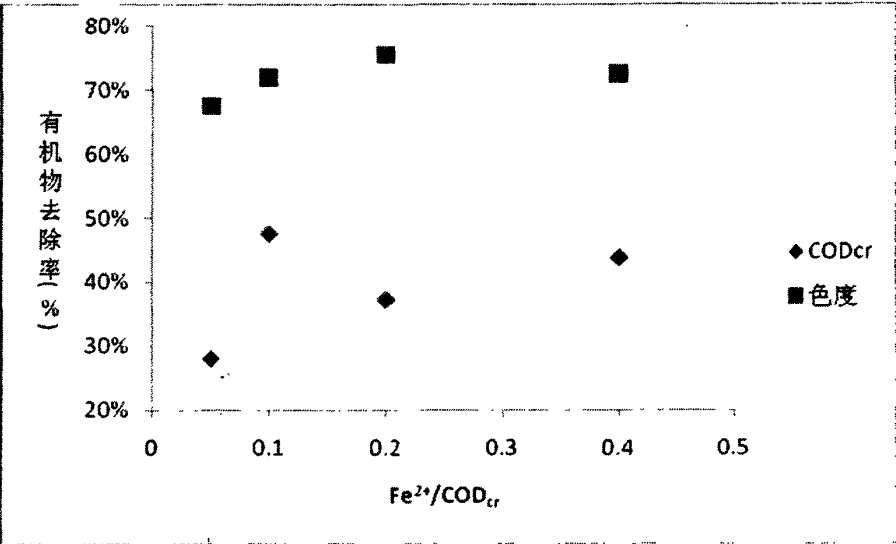


图 4.11 Fe^{2+}/COD_{cr} 对焦化废水膜生物出水 COD_{cr} 和色度的去除率

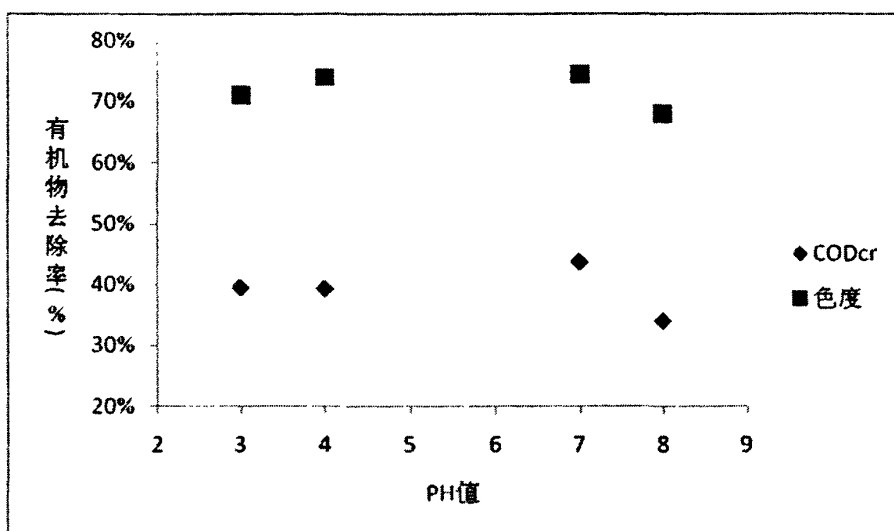


图 4.12 PH 值对焦化废水膜生物出水 COD_{cr} 和色度的去除率

由上可知对出水 COD_{cr} 反应温度、反应时间、PH 值、H₂O₂/COD_{cr}、Fe²⁺/COD_{cr} 五个因素极差分别是 0.19、0.04、0.12、0.20、0.10 所以 H₂O₂/COD_{cr} 值对 COD_{cr} 去除率影响最大，反应温度影响其次，PH 值影响次之，然后是 Fe²⁺/COD_{cr}，而反应时间影响最“小”，这跟许多文献中涉及到的 Fenton 反应的反应时间采用半小时是比较一致的；对色度去除率各单因素极差分别是 0.05、0.09、0.06、0.08、0.07，所以对出水色度的去除各因素影响差别不大，前面的混凝试验推出产生色度的可能有很多是小分子，所以这里推测 Fenton 反应对于处理这些小分子是比较容易的。此次 Fenton 氧化最优组合效果是 33124 即温度 40℃、时间 90min、PH3、H₂O₂/COD_{cr} 0.4、Fe²⁺/COD_{cr} 0.4 处理结果是 COD_{cr} 149mg/l 色度 140 倍，没有达到国家二级排放标准。考虑此时溶液中含有铁离子，且 PH 为 3 需要调整 PH 至中性，所以考虑加入聚丙烯酰胺（PAM）可以有混凝沉淀作用，即 Fenton 氧化与混凝联合处理。当加入 3.5mg/l PAM 时，沉淀去除 COD_{cr} 和由铁离子产生的色度和焦化废水的残余的部分色度，可使 COD_{cr} 和色度降为 134mg/l 和 64 倍，达到国家二级标准，此时 COD_{cr} 降的不是很多，所以推测色度很大一部分由铁离子产生。这一方法的好处是能使焦化废水达标排放，但缺点也是存在的。焦化废水膜生物出水的 PH 值在 7 左右，通过这样方法处理，需要调节两次 PH 值，这给实际操作带来了一定的麻烦。

4.5 本章小结

(1) 活性炭处理焦化废水膜生物出水时，破碎炭比柱状炭效果好，说明破碎炭比柱状炭比表面积大，吸附容量大；用破碎炭处理可以达到国家二级排放标准，但成本极高。

(2) 混凝沉淀处理焦化废水膜生物出水时, 硫酸铁、PAM、PH 三因素经正交实验分析时, 在此次实验中均无显著影响; 影响因素由大到小依次是 PH、PAM、硫酸铁, 最优组合的结果未能达到国家二级排放标准, 但其后与活性炭联用可以达到国家二级排放标准, 且可以大大减少活性炭量, 从而降低处理成本。

(3) Fenton 氧化的正交实验得出 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 影响最大, 温度次之, PH 再次, 最后是 $\text{Fe}^{2+}/\text{COD}_{\text{Cr}}$, 反应时间只需半小时就可以了, 因为它的影响很小。正交实验的最优组合处理也未达国家二级排放标准, 但是通过调节 PH 值并加入 PAM 可以达到国家二级排放标准; 不足之处是需要调节两次 PH 值, 这样的处理在实际工程应用中, 会给操上带来一定麻烦。

第五章 结论与建议

5.1 结论

通过对焦化废水的生物处理实验,对一体式膜生物反应器和传统活性污泥反应器混合液特性的考察和对焦化废水膜生物反应器出水的物化后续处理,得到如下结论。

(1) 当硝化反应进行时必须及时补充碱度,否则会使 PH 过低,影响硝化效果,使亚硝氮产生积累,从而影响到反硝化和有机物的去除;在运行过程中,反应器发生故障,其恢复短则 2-3 天,严重时需 2-3 周,所以加强反应器的维护对生物处理非常重要。

(2) 反应器正常运行时,氨氮和有机物的去除效果都比较好,在整个处理流程中,氨氮、总氮和有机物的去除主要发生在缺氧反应器中;这也与厌氧反应器有关,焦化废水经厌氧反应器处理后,难降解有机物开环、断链以后变得相对容易降解,这也提供了反硝化所需要的质量相对较好的碳源,C/N 比在 8 以上,碳源充足,所以总氮和有机物在缺氧反应器中去除效果比较好。

(3) 不同时期两个阶段,反应器正常运行时,对氨氮、总氮和有机物的去除上讲,膜生物反应器的处理效果比传统活性污泥反应器处理效果好。其中膜生物反应器的对氨氮去除效果比传统活性污泥反应器略好一点;对总氮去除,膜生物反应器是传统活性污泥反应器的 1.09 倍;两阶段膜生物反应器对有机物的去除是传统活性污泥反应器的 2.3 倍,即使把传统活性污泥反应器的出水过滤后,总氮和有机物的效果还是比膜出水差,而且在运行过程中膜生物反应器表现得比传统活性污泥反应器更加稳定。

(4) SMBR 中混合液比 CAS 中混合液污泥浓度高,污泥产率低,沉降性能相对差,这跟两个系统本身的特性有关。

(5) 在高浓度段 SMBR 中污泥浓度和粘度成线性关系,CAS 中污泥浓度整体上与混合液的粘度成指数关系,由于 SMBR 中污泥浓度比 CAS 中污泥浓度大,其混合液粘度也高于 CAS 中混合液。由于膜的截留作用,膜出水粘度比 CAS 出水粘度低。

(6) SMBR 中污泥平均粒径小于 CAS 中污泥平均粒径,较小的污泥粒径为加强传质效果,提供了适宜的环境。从前一章结果得出 SMBR 法比 CAS 法去除率和抗冲击负荷能力大,这跟较小的污泥粒径加强传质后提高系统的有机物去除速率和抗

冲击负荷能力分不开。

(7) SMBR 中混合液过滤阻力大于 CAS 中混合液阻力,除了与污泥浓度有关外,还与粒径和膜反应器中 EPS 积累有关。处理焦化废水的混合液比处理生活污水混合液过滤阻力大,是由其混合液悬浮物多引起的。

(8) 活性炭处理焦化废水膜生物出水时,破碎炭比柱状炭效果好,说明破碎炭比柱状炭比表面积大,吸附容量大;用破碎炭处理可以达到国家二级排放标准,但成本极高。

(9) 混凝沉淀处理焦化废水膜生物出水时,硫酸铁、PAM、PH 三因素经正交实验分析时,在此次实验中均无显著影响;影响因素由大到小依次是 PH、PAM、硫酸铁,最优组合的结果未能达到国家二级排放标准,但其后与活性炭联用可以达到国家二级排放标准,且可以大大减少活性炭量,从而降低处理成本。

(10) Fenton 氧化的正交实验得出 H_2O_2/COD_{Cr} 影响最大,温度次之,PH 再次,最后是 Fe^{2+}/COD_{Cr} ,反应时间只需半小时就可以了,因为它的影响很小。正交实验的最优组合处理也未达国家二级排放标准,但是通过调节 PH 值并加入 PAM 可以达到国家二级排放标准,然而需要调节两次 PH 值,这样的处理在实际工程应用中,操作会上会相对麻烦一点,实施起来不方便。

5.2 建议

(1) 在反应器能承受高负荷氨氮下,让反应器在高氨氮负荷条件下运行,通过反硝化是否可以提高有机物去除率,进一步降低出水的 COD_{Cr} 和色度。

(2) 可以考察膜生物反应器与传统活性污泥反应器运行时的经济性,膜生物反应器虽然去除效果好,但膜生物反应器的微滤膜会污染,污染后过膜阻力会增加,需提高动力能耗,而且在污染到一定程度后需加以清洗;膜生物反应器的在排泥条件下运行时,污泥过滤性能差,所以处理剩余污泥时能耗也较大,所以考察两反应器运行的经济性在实际工程中有指导意义。

(3) 针对膜生物反应器的特点,膜生物反应器污泥龄长,微生物种类丰富,可以考察膜生物反应器不同种类的生物相;并在膜污染后,可以做电镜、红外、物质、官能团等分析,分析处理焦化废水时膜污染的成因和致使膜污染的物质,并通过不同的清洗方法,对比清洗后膜通量的恢复效果。

(4) 针对膜生物反应器处理焦化废水后过膜压差的上升,通过测定膜生物反应器混合液中 TOC、污泥浓度、粘度、膜面曝气强度和运行时间,建立数学模型,最后推得

(5) 在对焦化废水生物出水物化处理时应该尝试更多的高级氧化处理, 比如紫外+臭氧, 紫外+双氧水, 紫外+臭氧+双氧水, TiO_2 +紫外+双氧水氧化处理; 还可以试用电化学处理, 最终找到能降解焦化废水的经济有效的处理方法, 为研究焦化废水处理提供参考。

参考文献

- [1] 章非娟. 工业废水污染防治[M]. 上海: 同济大学出版社, 2001: 154-155
- [2] 王昭文, 钱雷, 秦华, 等. 焦化废水无害化处理与回用技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 3-3
- [3] 石晓风. 焦化厂废污水自净度分析[J]. 煤矿环境保护, 2000, 14(1): 50-52
- [4] 吴立波. 微生物自固定化技术处理难降解有机物及其机理研究[D]. 北京: 清华大学环境科学与工程系, 1999
- [5] 顾夏声. 废水生物处理数学模型[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993: 202-203
- [6] 夏畅斌, 何湘柱. 酸浸粉煤灰对焦化厂含酚废水处理的研究[J]. 工业水处理, 2000, 20(4): 20-24
- [7] 吴健, 辛国章. 焦化废水深度处理的工业实验[J]. 燃料与化工, 1996, 27(6): 318-319
- [8] 孙佩石. 高浓度有机废水的催化湿式氧化处理实验研究[J]. 环境污染与防治, 1999, 21(1): 4-6
- [9] 许万欣. 以吸附混凝及强化活性污泥法改善焦化废水处理系统的研究[D]. 北京: 冶金部建筑研究总院环保所, 1986
- [10] Blum, D. J. W. , et al. Anaerobic treatment of coal conversion wastewater constituents, Biodegradability and toxicity[J]. J. WPCF, 1986, 58(2): 34-37
- [11] 赵建夫. 焦化废水中有机物生物降解性能的研究[D]. 北京: 清华大学环境科学与工程系, 1989
- [12] 刘俊新, 李伟光. 生物膜—活性污泥工艺处理焦化废水[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1997, 30(3): 50-53
- [13] 蔡建安等. 三相气提升循环流化床处理焦化废水[J]. 水处理技术, 1997, 23(2): 110-114
- [14] Paul M Sutton, Jim Hurvid, Martio Hoe Ksema. Biological Fluidized Bed Treatment of Waste Water from Byproduct Coking Operations: Full-Scale Case History[J]. Water Environ. Res. 1999, 71(1): 5-9
- [15] 吴立波, 王建龙, 黄霞等. 自固定化高效菌种强化处理焦化废水研究[J]. 中国给水排水, 1999, 15(5): 1-4
- [16] 朱柱, 李和平, 郑泽根. 固定化细胞技术处理含酚废水的研究[J]. 重庆环境科学,

2000, 22(6): 64-67

- [17] 全向春, 韩力平, 王建龙等. 固定化皮氏伯克霍而德氏菌降解喹啉的研究[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 74-76
- [18] 孙艳, 谭立扬. 固定化细胞性能改进的研究[J]. 环境科学研究, 1998, 11(1): 59-62
- [19] 孙艳, 李京, 谭立扬. 一株耐酚菌种及其固定化细胞降解含酚废水性能的比较研究[J]. 环境科学研究, 1999, 12(1): 1-9
- [20] 黄霞等. 固定化优势菌种处理焦化废水中几种难降解有机物的实验研究[J]. 中国环境科学, 1995, 15(1): 1-4
- [21] Zhang Min, Tay Joo Hwa, Qian Yi Qi, et al. Coke Plant Waste Water Treatment by Fixed Biofilm SYStem for COD and NH₃-N Removal[J]. Water Res., 1998, 2(2): 519-527
- [22] Yu Hanqing, Gu Guowei, Song Leping. Posttreatment of Effluent from Coke P-lant Waste WaterTreatment System in Sequencing Batch Reactors[J]. Environ Engr., 1997, 123(3): 305-308
- [23] Lee Min Woo, Park Jong Moo. Biological Nitrogen Removal from Coke Plant Waste Water With External Carbon Addition[J]. Water Environ. Res., 1998, 70(5): 1090-1095
- [24] 殷广谨, 程志久, 杨丽琴等. 利用烟道气处理焦化剩余氨水或全部焦化废水[J]. 冶金环境保护, 1999, 4(4): 1-5
- [25] 江白茹, 张瑜. 脉冲放电等离子体处理焦化废水技术研究[J]. 工业安全与环保, 2005, 31(1): 16-18
- [26] 王强, 李捍东, 田禹, 等. 电化学降解含酚焦化废水的研究[J]. 科技情报开发与经济, 2005, 15(3): 191-193
- [27] Chiang-Li Choung, et al. Electro Chemical Oxidation Process for the Treatment of Coke Plant Waste Water[J]. J. Environ. Sci. Health, 1995, 30(4): 753-771
- [28] 耿艳楼. 简捷硝化-反硝化系统处理焦化废水的研究[D]. 北京: 清华大学, 1992
- [29] 张敏. 固定床生物膜生物反应器工艺处理焦化废水的研究[D]. 北京: 清华大学, 1993
- [30] 文一波. 降解焦化废水 COD、氨氮生物处理新工艺[D]. 北京: 清华大学, 1989
- [31] 吕福润. 煤气化废水的生物除氮[J]. 化工环保, 1988, 3(5): 12-14
- [32] 陈斌. 采用 A₁-A₂-O 与 A-O 工艺处理焦化废水的对比研究[D]. 北京: 清华大学, 1993
- [33] Junxin Liu, Baozheng Wang, Weiguang Li, et al. Removal of Nitrogen from Coal

- Gasification and Cokeplant Wastewater in A/O Submergen Biofilm-ActivatedSluge (SBF-AS) Hybrid System[J]. Wat.Sci.Tech. 1996, 34(10) : 17-24
- [34] Yu Hanqing, Gu Guowei, Song Leping, et al. Postttreatment of Effluent from Coke-Plant Wastewater Treatment System in Sequencneing Batch Reactor[J]. J.of E-nviron.Emgr. 1997, 123(3): 305-308
- [35] 刘廷志, 田胜艳. 高效微生物/O—A—O 工艺处理焦化废水[J].中国给水排水, 2005, 21(4) : 79-81
- [36] Halling-Sorensen ,S. E. Jorgensen. The Removal of Nitrogen Compounds from Wastewater[M]. Elsevier Science Publishers B. V. 1993
- [37] B. G Tchobanoglous and F. L. Burton, Eds. Wastewater engineering treatment, disposal and reuse. New York, McGraw-Hill, Inc. 1991
- [38] 何苗,张晓健,瞿福平,等.杂环化合物好氧生物降解性能与其化学结构相关性的研究 [J].中国环境科学, 1997, 17(3): 199-202
- [39] 何苗,张晓健,瞿福平,等.杂环化合物及多环芳烃厌 氧酸化降解性能的研究[J].中国给水排水, 1997,13 (3): 13-16
- [40] 李咏梅,赵建夫,顾国维.含氮杂环化合物在厌氧和缺氧条件下的降解研究[J].上海环境科学, 2003,22(2): 86-88
- [41] 黄霞等.膜生物反应器废水处理工艺的研究进展[J].环境科学研究,1998,11(1): 40-44
- [42] Davies W J et al. Intensified activated sludge process with submerged membra-ne microfiltration[J]. Wat. Sci. Tech, 1998, 38(4): 421-428
- [43] Winne Het al. Effectivencas of the membrane bioreactor in the biodegradation of high molecular weight compounds[J]. Wat. Sci. Tech, 1996, 34(9): 197-203
- [44] 邢传宏等. 管式膜生物反映器处理城市污水的工艺设计[J]. 环境科学, 1999, 15(1):1-4
- [45] 顾国维, 何义亮. 膜生物反应器在污水处理中的研究和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 198-199
- [46] 桂萍. 一体式膜—生物反应器污水处理特性及膜污染机理研究[D]. 北京: 清华大学环境工程系, 1999
- [47] 刘锐. 一体式膜-生物反应器的微生物代谢特性及膜污染控制[D]. 北京: 清华大学环境工程系, 2000
- [48] Yamamoto K et al. Tannery wastewater treatment using sequencing bath membrane reactor[J]. Wat. Sci. Tech. 1991, 23(9): 1639-1648
- [49] 李春杰, 朱南文, 顾国维. 处理焦化废水的污泥特性[J].中国给水排水.2002, 18(2):

- [50] 张自杰.环境工程手册—水污染防治卷[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996: 20-21
- [51] Muller E B et al. Aerobic domestic waste water treatment in a pilot plant with complete sludge retention by crossflow filtration[J]. Water Research, 1995, 29(4): 1179-1189
- [52] Shimizu Y et al. Effect of particle size distributions of activated sludges on cr-ossflow microfiltration flux for submerged membrane[J]. Ferment Bioeng, 1997, 83(6): 583-589
- [53] Boran Zhang et al. Floc size distribution and bacterial activities in membrane separation activated sludge processes for small-scale wastewater treatment[J]. Wat.Sci. Tech. 1997, 35(6): 37-44
- [54] Zhang B.and Yamamoto K. (1997) Floc size distribution and bacterial activities in membrane separation activated sludge processes for small-scale waste water treatment/reclamation[J]. Wat.Sci.Tech.,1997, 35 (6), 37-44
- [55] Mikkelsen L.H.,Keiding K. Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludgeswith implications to dewatring[J]. Wat.Res.,2002, 36(5): 2451-2462
- [56] Wisniewski C , Grasmick A and Cruz AL. Critical particle size in membrane bioreactors case of a denitrifying bacterial suspension[J]. Journal of Membrane Science 2000,178(12): 141-150
- [57] Lahoussine-Turcaud V.Fouling in tangential-flow ultrafiltration. The effect of co-lloid size and coagulation pretreatment[J]. Journal of Membrane Science 1990,52(2): 173-190
- [58] Sethi S and Wiesner M R. Modeling of transient permeate flux in cross-flow membrane filtration incorporating multiple particle transport mechanisms. Journalof Membrane consequences for membrane fouling. [J] Conolas and Surtaces A-physicochemical and Engineering Aspects 1998,138(23): 403-411
- [59] 李红兵. 中空纤维膜生物反应器处理生活污水的特性[J]. 环境科学, 1999, 20(2): 53-56
- [60] 王世明. 几种氯代苯甲酸生物降解性能的研究[D]. 北京: 清华大学环境工程系
- [61] Gehr R. and Henry J.G. (1983) Removal of extracellular material . Techniques and pifalls[J]. Wat. Res., 1983,12(5):1743-1748
- [62] Frlund B, Palmgren R, Keiding K,et al. Extraction of extracellular polymers fr-om activated sludge using a cation exchange resin [J]. Wat Res, 1996, 30(8) : 1749-1750
- [63] Delia Teresa Sponza. Extracellular polymer substances and physicochemical pro-perties of flocs in steady-and unsteady-state activated sludge systems [J]. Process biochemistry, 2002, 37: 983-998

- [64] 徐红亮, 武小鹰, 郑平. 胞外多聚物及其对废水生物处理的影响[J]. 环境科学与技术, 2005, 28 (6): 121-124
- [65] Jahn A, Nielsen P H. Cell biomass and exopolymer composition in sewer biofilms [J]. Water Science and Technology, 1998, 37(1): 17-24
- [66] LEE W, LANG S, SHIN H. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 216: 217-227
- [67] CHANG In S, LEE CH. Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling[J]. Desalination, 1998 (120): 221-233
- [68] 李绍峰, 崔崇威, 黄君礼. 胞外聚合物 EPS 对 MBR 膜污染的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39 (2): 266-269
- [69] UEDA T, HATAK, KIKUOKA Y. Treatment of domestic sewage from rural settlements by a membrane bioreactor[J]. WatSciTech, 1996, 34(9): 189-196
- [70] 张科杰, 邢国平, 张云霞. 污泥浓度对膜生物反应器运行效果的影响分析[J]. 环境保护科学, 2004, 30(2): 19-20
- [71] Low E W, Chase H A. Reducing production of excess biomass during waste water treatment[J]. Water Research, 1999, 33(5): 1119-1132
- [72] Laure D, Michel Y, Jaffrin B G. Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling[J]. Bioresource Technol, 2000, 73(2): 105-112
- [73] Chao Y M, Tseng I C, Chang J S. Mechanism for sludge acidification in aerobic treatment of coking wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(3): 1781-1787
- [74] 任源, 韦朝海, 吴超飞, 等. 生物流化床 A / O 工艺处理焦化废水过程中有机组分的 GC / MS 分析 [J]. 环境科学学报, 2006, 26(11): 1785- 1791
- [75] 徐云. 焦化废水优势菌的分离及其降解特性研究[D]. 西安建筑科技大学, 环境与市政工程学院, 2004
- [76] 仇雁翎, 赵建夫, 李咏梅, 等. A₁-A₂-O 生物膜系统处理焦化废水实验中好氧段影响因素的研究[J]. 环境科学, 2001, 23(6): 16-19
- [77] 上海市公用事业研究所. ZWL 炭质吸附剂的实质及其在焦化废水深度治理中的应用[R]. 南昌, 城市煤气学术委员会气源学组, 1985

- [78] 卢建杭,王红斌,刘维屏.焦化废水中有机污染物的混凝去除作用机理探讨[J]. 工业水处理, 2000, 20(6): 20-22
- [79] 刘红,周志辉,吴克明. Fenton 试剂催化氧化—混凝法处理焦化废水的实验研究[J].环境科学与技术,2004, 27(2): 71-73
- [80] Clair N S, Perry L M, Gene F P.Chemistry for Environmental Engineering and Science[M].北京:清华大学出版社,2004: 9-9
- [81] 应维琪,常启刚,张巍.简易水处理活性炭的选择和应用方法[J].环境污染与防治,2005, 27(6): 430-439
- [82] Ying Weichi, Edward A D, George C W.Adsorptive capacities of activated carbon for organic constituents of wastewaters[J]. Environmental Progress, 1990, 9(1): 21-27
- [83] 常青. 水处理絮凝学[M]. 北京,化学工业出版社, 2003: 26-65
- [84] Lamwer,V.K. Coagulation Symposium introduction [J]. J.Collid Science, 1964, 19:291
- [85] 左晨燕,何苗,张彭义,等. Fenton 氧化/混凝协同处理焦化废水生物出水的研究[J].环境科学, 2006, 27(11): 2201-2205
- [86] Venkantadri R, Peters R W. Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis[J]. Hazard Waste Hazard, 1993, 10: 107-109
- [87] EsplugasS ,GimenezJ ,ContrerasS ,etc.Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation[J]. Water Res.,2002,36: 1034-1042
- [88] Glaze W.H., Kang J.W. Advanced oxidation processesdescription of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in a queous media with ozone and hydrogen peroxide in asemi-batch reactor[J]. Ind.Eng.Chem.Res.,1989,28(8): 1573-1575
- [89] 左晨燕. 焦化废水生物出水后处理工艺的试验研究[D]. 清华大学,环境科学与工程系, 2005
- [90] 徐向荣,王文华,李华斌,等. Fenton 试剂处理难降解有机废水及其应用[J]. 水污染防治, 2001, 27(6): 11-14
- [91] Ming C L, Jong N C, Chen P C. Oxidation of dichlorvos with hydrogen pero-xide using ferrousion as catalycast[J]. Journal of hazardous materials, 1999, 65: 277-288
- [92] 汪荣鑫. 数理统计[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2006: 158-160

致 谢

本论文的顺利完成和导师关卫省教授的悉心指导是分不开的。关老师治学严谨、学识渊博，平易近人，并具有丰富的教学经验，这对于我们来说，真是受益匪浅；恩师深厚的学术造诣令我敬佩，高效严谨的工作作风和待人宽厚的处事风格将使我终身受益。

我也很感激黄霞教授的教导，她的循循善诱把我带入学术殿堂，这里请允许我向您致以最崇高的敬意和最诚挚的感谢！

在完成论文及学业的过程中，感谢赵文涛师兄，雷霆和刘晓明同学；也感谢在三年的学习、生活中给予我诸多关心与帮助的曾斌、岳文清、仲维政、于丹、龚珑聪、任义、林舒等同学。

也感谢家人对我学习和生活上给予的帮助和支持，谢谢你们这么多年对我的培养与支持！