

交叉回流两级微氧 EGSB 处理焦化废水运行效能

董春娟¹, 李宏伟², 孙亚全³, 汪艳霞¹

(1. 太原学院 环境工程系, 山西 太原 030032; 2. 河北唐山三友硅业有限责任公司, 河北唐山 063000; 3. 中国市政工程中南设计研究总院有限公司, 湖北 武汉 430010)

摘要: 为实现焦化废水中 COD、挥发酚、 SCN^- 、 CN^- 、 NH_3-N 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 TN 的同步高效去除, 采用两级微氧 EGSB 反应器, 对比研究了顺序回流和交叉回流时的运行效能。结果表明: 用两级微氧 EGSB 反应器 (EGSB I + EGSB II) 处理焦化废水, 当进水量为 1.0 L/h、回流量为 20 L/h 时, 顺序回流对 COD、挥发酚、 SCN^- 和 CN^- 的去除率分别高达 75.4%、99.9%、91.2% 和 89.3%, 对 NH_3-N 的去除率相对较低 (82.1%), 对 TN 的去除率则仍维持在很低水平 (24.5%)。交叉回流 (自身回流量为 11 L/h、交叉回流量为 9 L/h) 能够强化焦化废水中各种污染物的去除, 对 COD、挥发酚、 SCN^- 、 CN^- 、 NH_3-N 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 TN 的平均去除率分别为 75.8%、100%、97.3%、97.0%、91.8%、92.0% 和 68.1%; 出水 COD、挥发酚、 SCN^- 、 CN^- 、 NH_3-N 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 TN 的平均浓度分别为 196.8、0.65、0.06、3.1、5.8、36.3 mg/L。EGSB II 内高浓度 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 回流至 EGSB I 保证了 EGSB I 内 NH_3-N 和 SCN^- 的同步高效去除, 最终保证了两级微氧 EGSB 系统的高效稳定运行。

关键词: 焦化废水; 两级微氧 EGSB 反应器; 交叉回流; 顺序回流

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)07-0134-05

Operation Characteristic of Cross-recirculation Two-phase Anaerobic EGSB Reactor for Treating Coking Wastewater

DONG Chun-juan¹, LI Hong-wei², SUN Ya-quan³, WANG Yan-xia¹

(1. Department of Environmental Engineering, Taiyuan University, Taiyuan 030032, China; 2. Sanyou Silicon Industry Co. Ltd., Tangshan 063000, China; 3. Central and Southern China Municipal Engineering Design and Research Institute Co. Ltd., Wuhan 430010, China)

Abstract: Simultaneous removal of COD, volatile phenol, SCN^- , CN^- , NH_3-N , $\text{NO}_3^- - \text{N}$ and TN from coke production wastewater using two-phase anaerobic expanded granular sludge bed (EGSB) reactor was investigated, with two recycling methods—sequential-recirculation and cross-recirculation employed for comparison. The results showed that using two-phase anaerobic EGSB reactor with influent flow rate of 1.0 L/h and recirculation flow rate of 20 L/h, the sequential-recirculation had removal rates of COD, volatile phenol, SCN^- and CN^- at 75.4%, 99.9%, 91.2% and 89.3%, respectively. The removal rate of NH_3-N was relatively low (82.1%), and the TN removal rate was only 24.5%. The cross-recirculation (with a self recirculation flow rate of 11 L/h and a cross recirculation flow rate of 9 L/h) could enhance the removal of pollutants in the coke production wastewater, the average removal rates of COD, volatile phenol, SCN^- , CN^- , NH_3-N , $\text{NO}_3^- - \text{N}$ and TN were up to 75.8%, 100%, 97.3%,

97.0%, 91.8%, 92.0% and 68.1%, respectively, and the average concentrations of COD, volatile phenol, SCN^- , CN^- , $\text{NH}_3 - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ and TN in effluent were 196.8 mg/L, 0 mg/L, 6.5 mg/L, 0.06 mg/L, 3.1 mg/L, 5.8 mg/L and 36.3 mg/L, respectively. The high $\text{NO}_3^- - \text{N}$ concentration recycled from EGSB II to EGSB I could ensure simultaneous removal of $\text{NH}_3 - \text{N}$ and SCN^- in EGSB I, and provided efficient and stable operation of the two-phase anaerobic EGSB reactor system.

Key words: coking wastewater; two-phase anaerobic EGSB reactor; cross-recirculation; sequential-recirculation

高速反应器的出现给焦化废水的高效处理提供了新的思路。目前已经有研究者用 ABR、流化床、MBBR、MBR、EGSB 等高速反应器对焦化废水进行处理,效果明显^[1-5]。有研究者提出利用高速反应器并结合“厌氧(缺氧)/好氧一体化”的概念,以解决传统 A²/O 工艺中间代谢产物累积的问题^[6],进而提高各种污染物的去除效果。

结合 A^2/O^2 工艺的思路,考虑利用两级微氧 EGSB 系统处理焦化废水,并利用硅藻土和颗粒污泥的耦合作用实现了 COD、挥发酚、硫化物 (SCN^-)、氰化物 (CN^-)、氨氮的高效去除,但对 TN 的去除仍然有限,而且含硅藻土的剩余污泥的后续处理与处置也是需要重点考虑的一个问题^[7]。笔者期望利用单纯的两级微氧 EGSB 反应器实现焦化废水中 COD、氨氮、TN、挥发酚、硫化物、氰化物的同步高效去除。研究中提出了顺序回流(每级 EGSB 反应器出水的自身回流)和交叉回流(每级 EGSB 反应器出水的互相回流)的概念。首先考察两级微氧 EGSB 反应器顺序回流时对各种污染物的去除效果,稳定运行后将顺序回流改为交叉回流,对比考察交叉回流时两级微氧 EGSB 反应器的运行效果。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验中稳定串联运行两个微氧 EGSB 反应器 (EGSB I 和 EGSB II) 处理焦化废水。EGSB 反应器高均为 2.3 m, 有效容积均为 18 L。其中, 反应区高为 1.8 m, 内径为 10 cm, 有效容积为 12 L。具体工艺流程见图 1。进水和回流水分别采用蠕动泵加压, 二者合流进入 EGSB 反应器。回流水收集到曝气柱内, 通过给曝气柱内回流水曝气的方式来给颗粒污泥床供氧, 并通过控制曝气柱内曝气量来控制 EGSB 反应器内溶解氧量。对进出水氧化还原电位 (ORP) 进行监测以调节曝气量, 进而控制 EGSB 反

应器内的氧化还原状态。

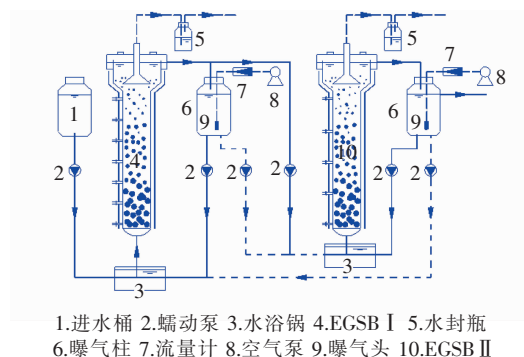


图 1 试验用 EGSB 反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of EGSB used in experiment

1.2 接种污泥

试验接种的颗粒污泥为实验室前期培养的颗粒污泥。其中,EGSB I 内 MLSS 为 38.6 g/L,MLVSS/MLSS 值为 0.69;EGSB II 内 MLSS 为 34.9 g/L,MLVSS/MLSS 值为 0.64。

1.3 试验用水

采用某焦化公司经蒸氨、隔油处理后的焦化废水,其 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、酚类、 CN^- 和 SCN^- 浓度分别为 651 ~ 2 163、35.4 ~ 102.7、5.37 ~ 352.5、0.03 ~ 5.93 和 205.5 ~ 539.9 mg/L, pH 值为 8.86 ~ 9.71。

1.4 分析项目与方法

COD、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、TN、酚类和 CN^- 采用国家标准方法测定; SCN^- 采用美国标准方法测定^[8]; pH 值采用雷磁 PHS-3C 酸度计测定。

1.5 试验方法

EGSB I、II 的进水量均为 1.0 L/h (HRT 均为 12 h), 回流柱内的曝气量分别为 10 000 和 8 000 mL/min。随后将 EGSB I 和 EGSB II 出水回流方式由顺序回流 (EGSB 出水回流至自身) 改为交叉回流 (EGSB I 出水回流至 EGSB I + EGSB II; EGSB II 出水回流至 EGSB II + EGSB I), 对比分析交叉回流前后的处理效果。其中, 顺序回流时 EGSB I 和

EGSB II 的出水回流量均为 20 L/h。交叉回流时 EGSB I 和 EGSB II 的出水回流到自身和另一级 EGSB 反应器的回流量分别为 11 和 9 L/h。试验过程中定期对 COD、挥发酚、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 SCN^- 和 CN^- 等进行测定,并同时观察进、出水 pH 值的变化情况。

2 结果与讨论

两级微氧 EGSB 反应器系统共运行 280 d,其中,顺序回流运行 200 d(启动期和稳定运行期),交叉回流运行 80 d。

2.1 顺序回流时的运行效能

顺序回流两级微氧 EGSB 反应器系统处理焦化废水,从启动期到稳定运行期,当进水 COD 平均浓度分别约为 1 500、2 000、1 500、1 000 mg/L 时,对 COD 的平均去除率分别为 72.5%、78.7%、75.7%、75.4%。整个顺序回流阶段对 COD 的平均去除率为 75.4%,其中 EGSB I 能保持高 COD 去除率,为 65.8%,EGSB II 的 COD 去除率仅为 29.1%。

顺序回流两级微氧 EGSB 反应器系统处理焦化废水,对挥发酚的去除率很高。进水挥发酚在 5.37~352.5 mg/L 之间大幅波动,而前期启动期的出水挥发酚浓度降至 0~1.56 mg/L,稳定运行期则始终为零。整个顺序回流阶段对挥发酚的平均去除率高达 99.9%,其中 EGSB I 的去除率为 96.3%、EGSB II 的去除率为 96.4%。

两级微氧 EGSB 对 SCN^- 的去除效果见图 2。

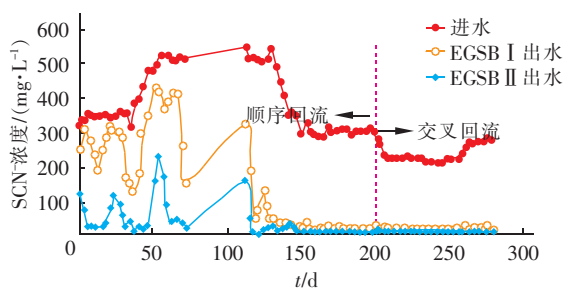


图2 两级微氧 EGSB 对 SCN^- 的去除效果

Fig.2 Removal of SCN^- by two-phase anaerobic EGSB reactor

顺序回流两级微氧 EGSB 反应器系统在稳定运行期能够保持较高的 SCN^- 去除效果。当进水 SCN^- 为 205.5~539.9 mg/L 时,前期启动期的出水 SCN^- 为 8.6~116.7 mg/L,平均去除率为 88.6%;稳定运行期出水 SCN^- 浓度为 1.3~24.1 mg/L,平

均去除率为 98.0%。整个顺序回流阶段对 SCN^- 的平均去除率为 91.2%,其中 EGSB I 的去除率为 62.1%、EGSB II 的去除率为 71.6%。

顺序回流两级微氧 EGSB 反应器系统对 CN^- 具有很好的去除效果。在启动期,进水 CN^- 为 0.10~0.72 mg/L,此时对 CN^- 的去除不稳定,去除率在 60%~90% 之间波动,平均去除率为 78.7%;稳定运行期,进水 CN^- 为 0.55~1.97 mg/L,对 CN^- 的去除率很稳定,为 90%~95%,出水浓度始终维持在很低水平(0.05~0.13 mg/L)。整个顺序回流阶段对 CN^- 的平均去除率为 89.3%,其中 EGSB I 的去除率为 78.8%、EGSB II 的去除率为 52.4%。

图 3 反映了顺序回流两级微氧 EGSB 反应器对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除情况。启动期到第 176 天时,EGSB I 和 EGSB II 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的平均去除率均为负值(-7.9%和-24.8%),系统对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的总去除率为-34.7%。但是 EGSB I 的去除率有逐渐降低的趋势(第 60、63、67、70、73 和 76 天时的去除率分别为 5%、-0.5%、-1.1%、-25.4%、-38.9%和-43.9%),EGSB II 的去除率有逐渐增加的趋势(第 73 天时为-1.8%,第 76 天时为 2.4%)。

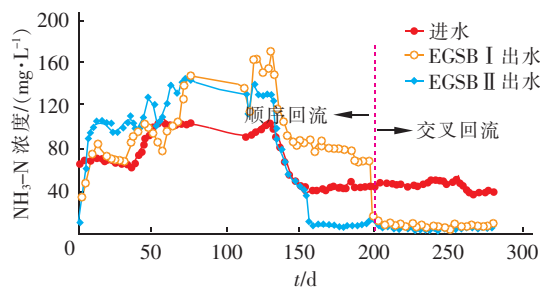


图3 两级微氧 EGSB 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果

Fig.3 Removal of $\text{NH}_3\text{-N}$ by two-phase anaerobic EGSB reactor

后续将近 40 d 反应器没有运行,第 113 天反应器重新运行,到第 154 天时,两级微氧 EGSB 反应器系统对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的总去除率仍为负值,但是有逐渐升高的趋势,平均去除率为-22.8%。EGSB I 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率仍为负值,且逐渐降低;但 EGSB II 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 始终保持正去除,去除率从 4.8% 稳步增至 56.6%。从第 154 天开始,两级微氧 EGSB 反应器系统获得稳定的氨氮正去除率,并且快速提高,第 154 天时为 12.0%,第 157 天时为 76.0%,第 160 天时为 84.3%,后续稳定在 82.1% 左右。

系统进水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 为零,出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的变化情况如下:0 ~ 125 d 为 0.1 ~ 1.5 mg/L,第 128 天时为 1.8 mg/L,第 139 天时增加到 12.4 mg/L,随后快速增加,到第 160 天时达到最大(72.3 mg/L),然后快速降低,到第 169 天时降到 11.7 mg/L,后续稳定在 4.0 mg/L 左右。进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为 97.2 ~ 198.4 mg/L,出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的变化情况如下:116 d 前在 6.2 ~ 50.2 mg/L 之间波动,119 ~ 157 d 稳定在 0 ~ 8.0 mg/L;第 160 天时提高到 12.7 mg/L,随后快速增加,到第 169 天时达到 69.2 mg/L,后续稳定在 70.8 mg/L 左右(65.3 ~ 75.9 mg/L)。

此阶段之所以逐渐获得稳定的高 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 去除率(82.1%),出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度的变化是关键。出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度的增加伴随着 $\text{NH}_3 - \text{N}$

去除率的提高,随后出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度先快速增加后快速下降,而 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度相应快速增加并保持稳定,最终保证了稳定的高 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 去除率。

顺序回流阶段两级微氧 EGSB 反应器系统虽然已经获得较高的 COD、挥发酚、 SCN^- 和 CN^- 去除率,但是 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 去除率相对较低(82.1%),尤其是 TN 去除率仍然很低(在 16.1% ~ 37.4% 之间,平均去除率仅为 24.5%)。针对 EGSB II 进水 COD 浓度低、出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度高,考虑通过交叉回流去除 EGSB II 累积的高浓度 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,进而实现高 TN 去除率。

2.2 交叉回流时的运行效能

顺序回流和交叉回流两级微氧 EGSB 反应器运行效能对比见表 1。

表 1 顺序回流和交叉回流两级微氧 EGSB 反应器运行效能对比

Tab. 1 Performance of two-phase anaerobic EGSB reactor with sequential- and cross-recirculation

项 目	进水浓度/(mg · L ⁻¹)		去除率/%					
	顺序回流	交叉回流	顺序回流			交叉回流		
			EGSB I	EGSB II	总去除率	EGSB I	EGSB II	总去除率
COD	824 ~ 2 163	651 ~ 970	65.8	29.1	75.4	72.1	13.1	75.8
$\text{NH}_3 - \text{N}$	37.6 ~ 102.4	35.4 ~ 48.8	-82.6	89.8	82.1	83.4	54.0	91.8
$\text{NO}_3^- - \text{N}$	97.2 ~ 198.4	62.6 ~ 97.6	90.8	-541.7	47.2	92.0	-3.4	92.0
TN	141.2 ~ 167.2	90.3 ~ 174.1	31.4	-10.0	24.5	73.7	-45.5	68.1
挥发酚	5.37 ~ 352.5	6.1 ~ 104.4	96.3	96.4	99.9	99.1	100	100
SCN^-	205.5 ~ 539.9	205.5 ~ 303.0	62.1	71.6	91.2	93.5	57.3	97.3
CN^-	0.10 ~ 1.97	0.87 ~ 5.93	78.8	52.4	89.3	92.4	62.5	97.0

从表 1 可以明显看出,交叉回流后,两级微氧 EGSB 反应器对污染物的去除率都得到提高。其中,对 COD、挥发酚、 SCN^- 和 CN^- 的去除率分别从 75.4%、99.9%、91.2%、89.3% 提高到了 75.8%、100%、97.3%、97.0%,出水挥发酚、 SCN^- 和 CN^- 浓度分别为 0、6.5、0.06 mg/L;对 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 TN 的去除率分别从 82.1%、47.2%、24.5% 提高到 91.8%、92.0%、68.1%,出水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 TN 浓度分别为 3.1、5.8、36.3 mg/L。可见,采用交叉回流两级微氧 EGSB 反应器系统能够同步实现 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和 TN 的高效去除。

采用交叉回流后 EGSB I 对 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的去除率由 -82.6% 提高到 83.4%,如此大幅度的提升,一方面是因为从 EGSB II 回流的高浓度的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与 EGSB I 内高浓度的 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 反应实现了厌氧氨氧化;另一方面是由于交叉回流后 EGSB I 内 SCN^- 和 CN^- 得到高效去除,为 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 降解菌的生长繁殖

提供了有利环境。

交叉回流后 EGSB I 内各种毒性污染物的同步高效去除是保证 EGSB I 内 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和 TN 高效去除的关键。焦化废水中挥发酚、 CN^- 和 SCN^- 均会对硝化菌产生抑制进而影响氨氮的去除,但由于挥发酚较易去除且试验用水中 CN^- 一直很低,所以重点关注 SCN^- 对 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 去除效果的影响。

前期研究表明, SCN^- 对硝化菌的抑制是其本身而不是所产生的氨氮^[7]。为此,前期研究在两级微氧 EGSB 反应器内添加 NaHCO_3 作为 SCN^- 降解菌的无机碳源,以强化 EGSB I 内 SCN^- 的降解去除;或者通过添加硅藻土强化 EGSB I 内 SCN^- 的去除,最终保证了 EGSB II 内低 SCN^- 浓度,从而在 EGSB II 内实现高 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 去除。而交叉回流方式在 EGSB I 内就实现了挥发酚、 CN^- 和 SCN^- 的同步高效去除,为 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和 TN 的高效去除创造了条件。

EGSB II 回流的高浓度 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 也为 SCN^- 高

效降解提供了有利条件。 SCN^- 是焦化废水中氨氮最主要的隐形来源(理论上,100 mg/L的 SCN^- 产生24 mg/L的 $\text{NH}_3 - \text{N}$)^[9],如此大量的 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 必须及时降解,否则 SCN^- 的降解就会受到抑制。所以,交叉回流同时保证了EGSB I内 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和 SCN^- 的高效去除,最终保证了系统高效稳定运行。

综上所述,交叉回流两级微氧EGSB反应器运行很稳定,当进水COD为651~970 mg/L、挥发酚为6.1~104.4 mg/L、 SCN^- 为205.5~303.0 mg/L、 CN^- 为0.87~5.93 mg/L、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 为35.4~48.8 mg/L、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为62.6~97.6 mg/L、TN为90.3~174.1 mg/L时,相应出水浓度分别稳定在153~268.0、4.2~9.2、0.03~0.13、0~9.0、2.3~9.2、16.7~70.7 mg/L,平均浓度分别为196.8、0、6.5、0.06、3.1、5.8、36.3 mg/L。

3 结论

采用两级微氧EGSB反应器处理焦化废水,进水流量为1.0 L/h,出水回流量为20 L/h。

① 采用顺序回流方式,两级微氧EGSB反应器能够获得相对较高的COD、挥发酚、 SCN^- 和 CN^- 去除率,分别为75.4%、99.9%、91.2%、89.3%,但对 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的去除率相对较低(82.1%),而TN去除率则维持在很低水平(24.5%)。

② 交叉回流方式能强化两级微氧EGSB反应器内污染物的去除。在EGSB I、EGSB II的HRT分别为12 h,总HRT为24 h的条件下,对COD、挥发酚、 SCN^- 、 CN^- 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和TN的平均去除率分别高达75.8%、100%、97.3%、97.0%、91.8%、92.0%和68.1%,相应出水平均浓度分别为196.8、0、6.5、0.06、3.1、5.8、36.3 mg/L。

③ 交叉回流后在EGSB I内同步实现了COD、挥发酚、 SCN^- 、 CN^- 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和TN的高效去除,去除率分别为72.1%、99.1%、93.5%、92.4%、83.4%、73.7%。EGSB II内高浓度 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 回流至EGSB I保证了EGSB I内 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和 SCN^- 的同步高效去除,最终保证了系统高效稳定的运行。

参考文献:

- [1] Gu Q Y, Sun T C, Wu G, *et al.* Influence of carrier filling ratio on the performance of moving bed biofilm reactor in

treating coking wastewater[J]. *Bioresour Technol*, 2014, 166:72-78.

- [2] Wang F, Hu Y R, Guo C, *et al.* Enhanced phenol degradation in coking wastewater by immobilized laccase on magnetic mesoporous silica nanoparticles in a magnetically stabilized fluidized bed[J]. *Bioresour Technol*, 2012, 110(4):120-124.
- [3] 赵国华, 陈长松, 陈健敏. 改良A/O工艺在大型焦化废水处理站的应用[J]. *中国给水排水*, 2015, 31(6):62-65.
- [4] 陆洪宇, 孙亚全, 董春娟, 等. 焦化废水中COD、挥发酚和硫氰化物同步高效去除[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(7):2848-2852.
- [5] 金涛, 陈迪勤, 冯卫强. 焦化废水处理工程优化改造及运行[J]. *中国给水排水*, 2015, 31(16):85-87.
- [6] Chan Y J, Chong M F, Law C L, *et al.* A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater[J]. *Chem Eng J*, 2009, 155(1/2):1-18.
- [7] 董春娟, 翟伟, 冯美荣, 等. 硅藻土/颗粒污泥协同处理焦化废水的研究[J]. *南京理工大学学报*, 2013, 37(5):766-771.
- [8] American Water Works Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater(22nd ed)[M]. Washington D C: American Public Health Association, 1999.
- [9] Huang H J, Feng C H, Pan X X, *et al.* Thiocyanate oxidation by coculture from a coke wastewater treatment plant[J]. *J Biomater Nanobiotechnol*, 2013, 4(2):37-46.



作者简介:董春娟(1970-),女,山西临汾人,博士,教授,研究方向为水污染控制。

E-mail:chunjuand@126.com

收稿日期:2016-08-12