

## AO/OAO/Fenton 两级生物法处理工业园区内焦化废水

韩小刚<sup>1,2</sup>, 韩立辉<sup>3</sup>, 陈星<sup>1,4</sup>, 高迎新<sup>1,2</sup>, 杨敏<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 唐山中科格润环境技术有限公司, 河北 唐山 063000; 4. 合肥工业大学工业装备与技术研究院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:** 针对某市工业园区 5 000 m<sup>3</sup>/d 焦化废水处理出水水质难以稳定达标的问题, 首次采用“前端各厂 AO 预处理—后端园区 OAO + Fenton 深度处理”的工艺模式, 极大地提高了系统抗冲击能力, 保障工业园区内焦化厂熄焦用水稳定达标。工程调试运行表明, 两级生物处理模式解决了焦化废水生物系统易冲击问题, 最终出水 COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N、TN 分别降至 20 ~ 30、< 2、< 10 mg/L, 去除率分别高达 99%、98%、95%。同时, 出水 COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N、TN、TP、氰化物、硫化物、挥发酚、油类均优于《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012) 直排标准, 并达到膜前标准, 为焦化废水零排放奠定了基础。

**关键词:** 焦化废水; 两级生物处理; 硝化反硝化; 抗冲击能力

**中图分类号:** TU993 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000 - 4602(2019)02 - 0053 - 05

## Design of Coking Wastewater Treatment by Two-stage Biological Process of AO + OAO + Fenton in Industrial Park

HAN Xiao-gang<sup>1,2</sup>, HAN Li-hui<sup>3</sup>, CHEN Xing<sup>1,4</sup>, GAO Ying-xin<sup>1,2</sup>, YANG Min<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Tangshan Zhongke Green Environmental Technology Co. Ltd., Tangshan 063000, China; 4. Institute of Industry and Equipment Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** According to the problem that effluent of 5 000 m<sup>3</sup>/d coking wastewater treatment process could hardly reach the standard in industrial park, the process mode of “front-end plant pre-treatment with AO – back-end park treatment with OAO + Fenton advanced treatment” was adopted for the first time. As a result, the impacting resistance of the process was enhanced greatly, and the quality standard of water for coke quenching was reached steadily. The operation of project showed that the two-stage biological treatment mode had solved the problem that traditional coking wastewater biological treatment technology was impacted easily. The final effluent indexes such as COD, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N and TN were reduced to 20 - 30 mg/L, < 2 mg/L and < 10 mg/L, respectively. The removal rates were up to 99%, 98% and 95% respectively. Meanwhile, effluent COD, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N, TN, TP, cyanides, sulfides, phenols and oils were considerably lower than the direct discharge criteria specified in the *Emission*

基金项目: 中国科学院 STS 区域重点项目

通信作者: 高迎新 E-mail: gyx@rcees.ac.cn

*Standard of Pollutants for Coking Chemical Industry*(GB 16171-2012), and also reached the standard of membrane entry requirement, which laid a foundation for zero discharge of coking wastewater treatment process.

**Key words:** coking wastewater; two-stage biological treatment; nitrification and denitrification; impact resistance

焦化废水是一种典型的有毒/难降解工业废水,是煤在高温干馏、煤气净化和副产品回收和精制过程中产生的,除含有高浓度的氨、氰化物、硫氰化物、氟化物等无机污染物外,还含有酚类、吡啶、喹啉、多环芳烃(PAHs)等有机污染物<sup>[1-2]</sup>。目前,工程中焦化废水处理工艺主要有AO<sup>[3]</sup>、AO-接触氧化、OAO<sup>[4]</sup>、AOAO<sup>[5]</sup>等。金涛等<sup>[6]</sup>通过工程改造表明,采用AO工艺处理焦化废水,COD和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率分别达到94.7%和97%。李欢等<sup>[7]</sup>采用AOO工艺处理焦化废水,出水NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N降至5 mg/L以下,COD及TN去除效果较差。因受煤质、炉顶温度和蒸氨工艺影响,焦化废水水质水量极不稳定,生化处理易受冲击,导致熄焦水无法长期稳定达标,大量有毒有害污染物随着熄焦过程排放到大气环境。某焦化工业园区5 000 m<sup>3</sup>/d污水集中处理项目,首次提出“前端各厂AO预处理—后端园区OAO+深度处理”模式,具有较强的抗冲击负荷能力,彻底解决了工业园区内5家焦化厂熄焦水稳定达标问题,为焦化废水零排放奠定基础。

## 1 工程概况

某市工业园区内现有5家焦炭生产企业,设计年产焦炭550×10<sup>4</sup> t,每年排放近200×10<sup>4</sup> m<sup>3</sup>高浓度含酚、含硫氰化物、含氮的焦化废水。5家焦化厂生产废水污水厂已建成,因水量波动及管理等问题,出水水质无法达到国家相关标准(见表1),故统一建设园区污水处理厂。

表1 5家焦化污水厂出水水质

Tab.1 Effluent quality of 5 coking wastewater treatment plants  
mg·L<sup>-1</sup>

项目	COD	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	TN
厂1	301	126	160
厂2	234	43	167
厂3	224	165	208
厂4	142	101	117
厂5	147	7.6	55
间接排放	150	25	50

## 2 工程设计方案

### 2.1 设计水量和水质

工程设计规模为5 000 m<sup>3</sup>/d,主要用于集中处理预处理后的焦化废水。依据《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012)直排标准,设计进、出水水质见表2。

表2 设计进、出水水质

Tab.2 Design influent and effluent quality

项 目	前端进水	园区进水	园区出水
COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	4 000	400	80
氨氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	150	50	10
总氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	300	100	20
pH值	8.0~9.5	6.0~9.5	6~9
油类/(mg·L <sup>-1</sup> )	50	15	2.5
CN <sup>-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	30	0.3	0.2
酚类/(mg·L <sup>-1</sup> )	800	—	0.3

### 2.2 工艺流程

采用两级处理模式,前端各厂预处理后废水排入园区污水处理厂进行深度处理,工艺流程如图1所示。各焦化厂原水经前端生化预处理,进入园区调节池,经一级好氧处理去除部分COD及氨氮,出水进入缺氧池反硝化脱除总氮,由调节池分流部分进入缺氧或投加适量葡萄糖提供反硝化碳源,再经二级好氧进一步脱除残留污染物。残留难生物降解污染物经原位吸附池和强化Fenton氧化池加以去除,为保证熄焦池水质达标,出水最后经活性炭吸附塔后回至各焦化厂熄焦。

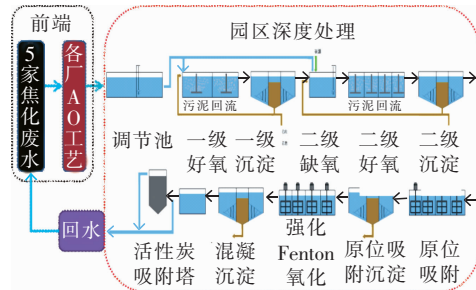


图1 工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

## 2.3 主要处理单元设计

### 2.3.1 前端各厂预处理系统

利用前端各焦化厂生化AO处理系统,主要流程为调节池(2 000 m<sup>3</sup>)/AO(4 000 m<sup>3</sup>)/二沉池(500 m<sup>3</sup>),为园区深度处理做预处理,去除废水中抑制硝化及反硝化菌属生长的SCN<sup>-</sup>、酚类、CN<sup>-</sup>等,提高整个焦化废水处理系统的抗冲击能力。

### 2.3.2 园区深度处理系统

#### ① 调节池及事故池

调节池主要对5家焦化厂预处理后的废水进行收集,并调节水质水量。设计尺寸为40 m×30 m×6.5 m,有效容积为7 000 m<sup>3</sup>,钢筋混凝土结构,共1座。配有提升泵3台(1用2备), $Q=300\text{ m}^3/\text{h}$ , $P=210\text{ kPa}$ , $N=22\text{ kW}$ 。另设有事故池1座,尺寸为45 m×37 m×6.5 m,有效容积为1 000 m<sup>3</sup>。

#### ② 一级好氧池和一级沉淀池

一级好氧池共2座,设计尺寸为35 m×12 m×6.5 m,有效容积为5 000 m<sup>3</sup>,钢筋混凝土结构,推流式运行,水力停留时间为24 h,配有可提升式硅橡胶膜微孔曝气管。配罗茨鼓风机, $Q=30\text{ m}^3/\text{min}$ , $P=6.5\text{ kPa}$ , $N=45\text{ kW}$ ,2用1备。

一级沉淀池1座,设计尺寸为 $\varnothing 20\text{ m}\times 4.1\text{ m}$ ,有效容积为800 m<sup>3</sup>,表面负荷为 $0.83\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,配备有中心传动刮泥机,直径为20 m,线速度为3 m/min,减速机功率为0.75 kW;配污泥回流泵, $Q=300\text{ m}^3/\text{h}$ , $P=210\text{ kPa}$ , $N=22\text{ kW}$ ,1用2备,污泥回流至好氧首端,回流比为50%。

#### ③ 二级缺氧池和二级好氧池

二级缺氧池1座,主要进行反硝化脱氮,设计尺寸为20 m×17 m×6.5 m,有效池容为4 000 m<sup>3</sup>,停留时间为20 h,钢筋混凝土结构,配有水下搅拌机4套,功率为7.5 kW。配有碳源储罐以及碳源投加计量泵2台(1用1备),向缺氧池投加适量碳源。

二级好氧池1座,设计尺寸为20 m×13 m×6.5 m,有效池容为3 000 m<sup>3</sup>,停留时间约14 h,钢筋混凝土结构,配有可提升式硅橡胶膜微孔曝气管,曝气与一级好氧曝气由鼓风机房共同提供。

#### ④ 二级沉淀池

二级沉淀池1座,设计尺寸为 $\varnothing 20\text{ m}\times 4.1\text{ m}$ ,有效容积为800 m<sup>3</sup>,表面负荷为 $1.04\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,配备有中心传动刮泥机,直径为20 m,线速度为3 m/min,减速机功率为0.75 kW;配污泥回流泵, $Q=$

$300\text{ m}^3/\text{h}$ , $P=210\text{ kPa}$ , $N=22\text{ kW}$ ,1用2备,污泥回流至二级缺氧首端,回流比为100%。

#### ⑤ 原位吸附池和强化Fenton氧化池

原位吸附池主要通过投加适量净水剂,去除部分COD以及SS,设计尺寸为4 m×8 m×4 m,停留时间为45 min,钢筋混凝土结构。配有4台搅拌机,功率为3 kW;溶药池尺寸为5 m×4 m×6 m;净水剂储罐容积为15 m<sup>3</sup>,螺杆泵3台,功率为1.5 kW,流量为2 m<sup>3</sup>/h,1用2备;硫酸储罐容积为10 m<sup>3</sup>,计量泵3台(2用1备),流量为125 L/h。

强化Fenton氧化池设计尺寸为4 m×8 m×4 m,停留时间为45 min,钢筋混凝土结构。配4台搅拌机,功率为3 kW;溶药池尺寸为5 m×4 m×6 m;催化剂储罐容积为15 m<sup>3</sup>,螺杆泵3台(1用2备),功率为1.5 kW,流量为2 m<sup>3</sup>/h;双氧水储罐容积为10 m<sup>3</sup>,计量泵2台(1用1备),流量为125 L/h;硫酸储罐容积为20 m<sup>3</sup>,计量泵3台(2用1备),流量为125 L/h;液碱储罐容积为15 m<sup>3</sup>,计量泵3台(2用1备),流量为125 L/h。

#### ⑥ 原位吸附和强化Fenton氧化沉淀池

原位吸附及强化Fenton氧化沉淀池的设计尺寸及参数参照二级沉淀池。

#### ⑦ 可再生活性炭吸附塔

可再生活性炭吸附塔主要强化去除水体中残留的污染物,是焦化废水处理系统最后一道保障。设计塔高为22 m,底面积为10 m<sup>2</sup>,流速为8 m/h,不锈钢结构,共3座。进水方式为下进上出,四周进水,防止短流。配有化工泵4台(2用2备), $Q=170\text{ m}^3/\text{h}$ , $P=500\text{ kPa}$ , $N=22.8\text{ kW}$ 。

#### ⑧ 污泥浓缩池

污泥经浓缩后送往压滤机房进行脱水处理,包括生化系统剩余污泥、原位吸附池和强化Fenton氧化池产生的化学污泥。设计尺寸为 $\varnothing 20\text{ m}\times 5.9\text{ m}$ ,共1座,钢筋混凝土结构。配叠螺式污泥脱水机及附属设备,处理量为20 m<sup>3</sup>/h,出泥含水率为80%,共3台(1用2备)。

## 3 调试与运行效果

为满足工业园区内5家焦化企业正常生产熄焦用水量,园区需在1个月内将处理量由最初的1 000 m<sup>3</sup>/d提升至5 000 m<sup>3</sup>/d。由于前端5家企业生化系统对COD具有一定去除能力,对氨氮及总氮脱除效果较差,焦化废水进入园区污水厂后,COD去除

负荷较低,氨氮及总氮去除负荷较高。调试过程中,园区一级好氧污泥回流比为 50%,二级好氧污泥至缺氧回流比为 100%。

### 3.1 日处理量提升及硝化负荷分配

园区生化段 COD 去除负荷较低,主要受到硝化负荷的限制。针对焦化废水硝化负荷的工程数据较为缺乏的问题,水量提升前,经批量试验评价园区一段、二段的污泥硝化负荷分别为 15.98、21.24  $\text{kgNH}_4^+ - \text{N}/\text{h}$ 。调试后,处理量为 4 000  $\text{m}^3/\text{d}$  时,一段、二段污泥硝化负荷分别提升至 35.33、33.35  $\text{kgNH}_4^+ - \text{N}/\text{h}$ 。以试验数据为基础,指导工程中硝化负荷的提升,结果见图 2、3,可见该方法可以快速提升水量以及硝化负荷且保持硝化效果稳定。

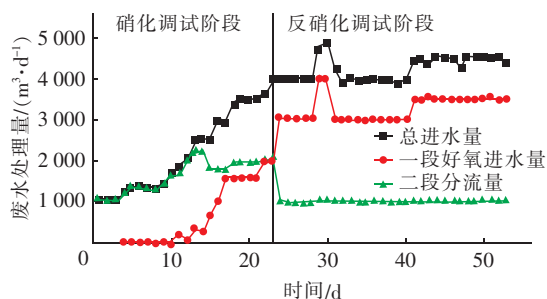


图2 园区废水处理量

Fig. 2 Wastewater capacity of industrial park

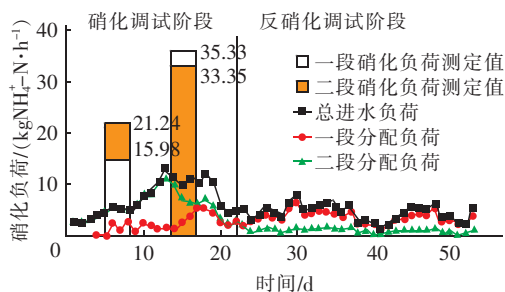


图3 园区硝化负荷分配

Fig. 3 Nitrification load distribution of industrial park

### 3.2 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除效果

系统对 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的去除效果分别见图 4、5。如图 4 所示,强化 Fenton 出水 COD 已降至 60 ~ 70  $\text{mg/L}$ ,去除率达 97% 以上,再经活性炭出水后 COD 低至 20 ~ 30  $\text{mg/L}$ ,去除率高达 99%。如图 5 所示,园区二段二沉池出水氨氮长期保证在 6  $\text{mg/L}$  以下,活性炭出水稳定在 2  $\text{mg/L}$  以下,去除率达 98%。园区污水厂回水至各焦化厂熄焦用水 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  可以满足熄焦池水标准,降低熄焦过程中

产生的挥发性有机物,提高焦炭品质。运行期间,前端 5 家污水厂遇到多次冲击,前端生化段硝化受影响,但园区污水厂依旧稳定运行。

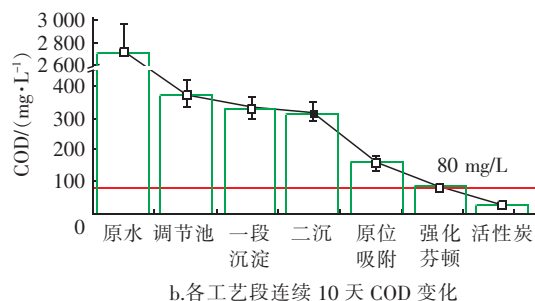
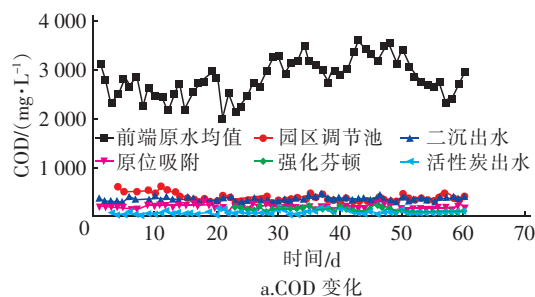


图4 各级工艺段 COD 去除效果

Fig. 4 Removal of COD in each unit

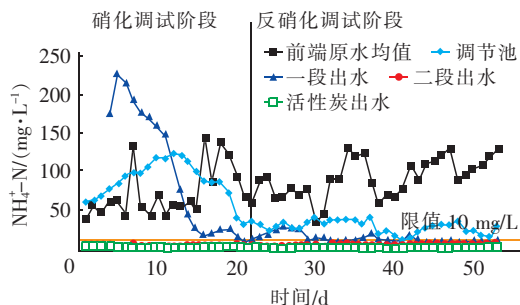


图5 各工艺段  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除效果

Fig. 5 Removal of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  in each unit

### 3.3 反硝化总氮去除效果

总氮去除效果见图 6。

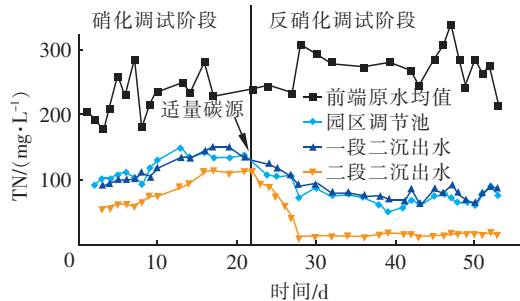


图6 各工艺段 TN 去除效果

Fig. 6 Removal of TN in each unit



硝化调试完成后,水量主要进入一段好氧池,如图5所示, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在一段好氧基本降解完成,在二段缺氧池进行反硝化,无需增加硝化液回流管线。生物脱氮过程中, $\text{COD} : \text{TN} = 4 \sim 6$ 无需外加碳源,但本工程碳源不足,需要投加一定碳源。如图6所示,脱氮稳定后,园区二沉池出水总氮在30 mg/L以下,基本稳定在20 mg/L,最终活性炭出水总氮在10

mg/L以下,脱氮效率在95%以上。

### 3.4 最终出水水质

调试完成后,随机抽取3天园区最终出水水质,平均值如表3所示。从表3中数据可以看出,园区出水水质均远低于《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)直排标准,且满足工程设计标准。

表3 园区出水水质

Tab. 3 Effluent quality of the industrial park

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	COD	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	TN	TCN	$\text{CN}^-$	油类	挥发酚	TP	硫化物
出水	25	1.5	8.2	0.15	0.1	0.45	未检出	0.2	0.16
标准	80	10	20	—	0.2	2.5	0.3	1.0	0.5

## 4 结语

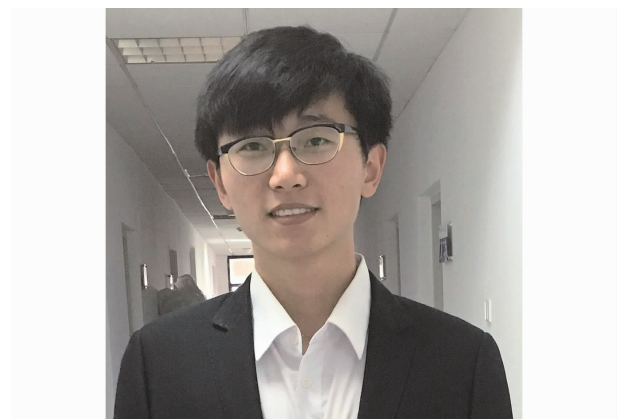
工业园区内焦化废水“前端各厂预处理—后端园区深度处理”两级处理出水指标均满足《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012),处理效果稳定良好,奠定了焦化废水零排放基础。

## 参考文献:

- [1] Lim B R, Hu H Y, Fujie K. Biological degradation and chemical oxidation characteristics of coke-oven wastewater [J]. Water, Air, Soil Pollut, 2003, 146(1/4): 23–33.
- [2] Gu Qiyuan, Sun Tichang, Wu Gen, *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.
- [3] 刘伟,游海,姚嫚,等. AO 和 OAO 工艺对焦化废水处理效果的比较[J]. 燃料与化工, 2012, 43(1): 55–56, 58.  
Liu Wei, You Hai, Yao Man, *et al.* Comparison of AO and OAO processes on coking effluent treatment effect [J]. Fuel & Chemical Processes, 2012, 43(1): 55–56, 58 (in Chinese).
- [4] 易欣怡,韦朝海,吴超飞,等. O/H/O 生物工艺中焦化废水含氮化合物的识别与转化[J]. 环境科学学报, 2014, 34(9): 2190–2198.  
Yi Xinyi, Wei Chaohai, Wu Chaoifei, *et al.* Identification and transformation of nitrogen compounds in coking wastewater during O/H/O biological treatment process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(9): 2190–2198 (in Chinese).
- [5] 李媛媛,潘霞霞,邓留杰,等. A/O<sub>1</sub>/H/O<sub>2</sub> 工艺处理焦化废水硝化过程的实现及其抑制[J]. 环境工程学报, 2010, 4(6): 1231–1237.  
Li Yuanyuan, Pan Xiaxia, Deng Liujie, *et al.* Achievement

and inhibition of nitrification in coking wastewater treatment by A/O<sub>1</sub>/H/O<sub>2</sub> processes [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(6): 1231–1237 (in Chinese).

- [6] 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.  
Jin Tao, Chen Diqin, Feng Weiqiang. Optimized reconstruction and operation of coking wastewater treatment engineering [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(16): 85–87 (in Chinese).
- [7] 李欢,陶若虹,孙斌,等. 焦化废水处理工程设计实例及运行效果[J]. 中国给水排水, 2018, 34(4): 97–101.  
Li Huan, Tao Ruohong, Sun Bin, *et al.* Case study on design and operation of a coking wastewater treatment project [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(4): 97–101 (in Chinese).



作者简介:韩小刚(1992—),男,安徽阜阳人,硕士研究生,主要研究工业废水处理。

E-mail: hanxyouxiang@163.com

收稿日期:2018-08-25