

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.20.021

# 预处理+催化内电解+陶瓷膜A/O-MBR处理焦化废水

池年平, 汪爱河

(湖南城市学院市政与测绘工程学院 湖南省村镇饮用水水质安全保障工程技术  
研究中心, 湖南 益阳 413000)

**摘 要:** 某焦化废水处理项目设计处理规模为1 000 m<sup>3</sup>/d, 处理废水为氨蒸废水、地坪清扫水等的混合废水, 采用以陶瓷膜A/O-MBR生物反应器为核心的预处理+催化内电解+陶瓷膜A/O-MBR组合处理工艺。实际运行结果表明, 该工艺对COD、氨氮和酚类的去除率分别达到97.25%、94.64%和99.98%, 出水水质达到《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)中的间接排放标准, 运行成本为10.01元/m<sup>3</sup>。

**关键词:** 焦化废水; 陶瓷膜生物反应器; 催化内电解

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2022)20-0120-04

## Coking Wastewater Treatment by Pretreatment, Catalyzed Internal Electrolysis, A/O Ceramic Membrane Bioreactor

CHI Nian-ping, WANG Ai-he

(Hunan Province Engineering & Technology Research Center for Rural Water Quality Safety,  
School of Municipal and Mapping Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China)

**Abstract:** The coking wastewater treatment project, mainly treating mixed wastewater like ammonia steam wastewater and floor cleaning water, etc., has a capacity of 1 000 m<sup>3</sup>/d. A combined process of pretreatment, catalyzed internal electrolysis and the core A/O ceramic membrane bioreactor is adopted. The actual operation results show that the removal efficiency of COD, ammonia nitrogen and phenols are 97.25%, 94.64% and 99.98%, respectively. The effluent quality could meet the indirect discharge criteria of *Emission Standard of Pollutants for Coking Chemical Industry* (GB 16171-2012), while the operation cost is 10.01 yuan/m<sup>3</sup>.

**Key words:** coking wastewater; ceramic membrane bioreactor; catalyzed internal electrolysis

焦化废水是炼焦工业产生的混合工业废水,具有水质成分复杂、可生化性差、生物毒性等特点<sup>[1]</sup>,是难处理的工业废水之一,常采用组合方法进行处理,包括预处理(如隔油、气浮)、生物处理(如AO、A<sup>2</sup>O和SBR等)和深度处理(如混凝、吸附和膜滤等)<sup>[2]</sup>。膜生物反应器(MBR)由于微生物浓度高、出水水质好,在制药、印染、炼油、焦化废水等处理领

域受到了广泛的关注,但是膜污染问题限制了其发展,更换新膜的费用以及由膜污染引起的能耗增加阻碍了其大规模推广<sup>[3]</sup>。陶瓷平板膜生物反应器(CMBR)耐酸碱和抗污染能力强、机械强度高、使用寿命长,在难降解废水处理中具有较大的优势,能耗较低,运行维护简单<sup>[4]</sup>。四川某工业废水处理厂采用预处理+催化内电解+生化处理组合工艺,预处理

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2021JJ50152); 湖南省教育厅科学研究重点项目(20A089)

包括隔油、气浮,催化内电解采用铁碳微球,生化处理采用缺氧陶瓷膜生物反应器(ACMBR)+好氧陶瓷膜生物反应器(OCMBR)组合工艺,取得了良好的处理效果,出水主要指标符合《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)中的间接排放标准。

## 1 废水水质、水量

该项目的焦化废水主要来自煤气冷却、洗涤、净化等过程,处理对象为氨蒸废水、地坪清扫水等混合废水,设计处理规模为 1 000 m<sup>3</sup>/d。进水中主要污染物浓度和排放标准如表 1 所示。

表 1 进水主要污染物浓度和排放标准

Tab.1 Influent quality and discharge standard

mg·L<sup>-1</sup>

项 目	COD	BOD <sub>5</sub>	NH <sub>3</sub> -N	酚类	SS	石油类
进水水质	3 180~ 3 530	920~1 140	230~320	650~ 820	410~ 490	45~56
排放标准	150	30	25	0.3	70	2.5

## 2 工艺流程和主要构筑物及设备

### 2.1 工艺流程

焦化废水处理工艺流程如图 1 所示。

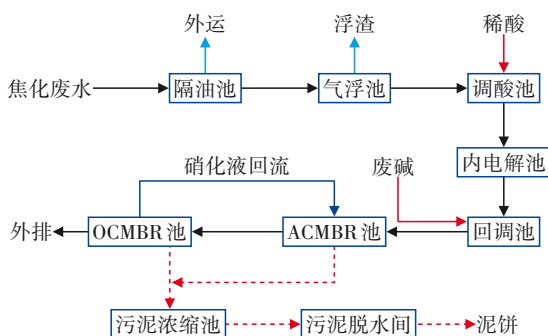


图 1 焦化废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of coking wastewater treatment process

废水经过隔油、气浮等预处理去除部分石油类物质和 SS 后,进入调酸池,投加废酸调节废水的 pH 约为 3,以满足催化内电解池的工作要求。在催化内电解池内,填充的铁碳微球在 pH 约为 3 的环境中反应生成氧化能力较强的·OH 自由基和还原性[H],使难降解的有机物开环、断链,并氧化分解部分难降解有机物,提高废水的可生化性,同时微电解产生的 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>具有絮凝作用,可以去除废水中一部分 SS。在内电解池设置预曝气,可以增加废水中的溶解氧,提高废水的稳定性,氧化废水中的还原性物质,并能吹脱废水中溶解的挥发性物质,适

度降低废水中部分 COD,为后续的缺氧/好氧两级陶瓷膜 MBR 高效去除污染物创造条件,同时为硝化菌、反硝化菌提供营养。内电解池出水进入回调池,投加碱液使废水 pH 为 7 左右,满足 MBR 微生物生长环境需求,同时适当补充系统中的碱度。废水再流入 ACMBR 池,其主要作用是前置缺氧反硝化脱氮,采用无机陶瓷膜构建生物反应器,陶瓷膜耐酸碱能力、微生物截留能力强,ACMBR 池能保持较高的反硝化菌浓度,形成优势种群,从好氧池回流的硝化液,其回流比为 200%~250%,使得 ACMBR 池具有高效的脱氮能力。废水再进入 OCMBR 池,通过曝气作用使反应器保持好氧环境,以去除 COD、BOD<sub>5</sub>和酚类物质并硝化。陶瓷膜孔径小,能确保 SS 和活性污泥被高效截留,出水效果较好。系统中的污泥经过浓缩、脱水处理后送入煤场焚烧。预处理+催化内电解+A/O 两级陶瓷膜 MBR 构建了完整的焦化废水处理工艺,可以完成降解有机物、酚类和脱氮的效能,并高效截留 SS,使出水水质满足相关标准。

### 2.2 主要构筑物及设备

#### 2.2.1 预处理系统

① 隔油池。设隔油池 1 座,采用旋流分离调节罐(俗称“罐中罐”)式设计,分为上、下两层,上层除油,下层沉淀,含油废水进入上层除油罐,在水力旋流搅拌器的高速搅拌作用下实现油水分离,上浮到水面上的浮油借助浮动在液面的撇油管撇除收集。经过除油后的废水进入下层沉淀池去除油泥和大颗粒 SS,依靠水压间歇排除。隔油池设计处理能力为 50.0 m<sup>3</sup>/h,有效水力停留时间为 2.5 h,其中上层 0.5 h、下层 2.0 h。

② 气浮池。气浮能够去除石油类物质和 SS,采用涡凹气浮净化设备。与溶气气浮设备相比,涡凹气浮设备无需压力容器、空压机、循环泵等设备,设备投资少,装机功率仅为 3.0 kW,运行费用低,占地 12 m<sup>2</sup>,处理水量为 50 m<sup>3</sup>/h,停留时间为 15~20 min,表面负荷为 5~10 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h)。池中工作水深不大于 2.0 m,池子长宽比>4。投加聚合硫酸铁和 PAM 对隔油池出水中的乳化油、浮渣进行分离,对石油类物质、SS 的去除率可达 80% 以上。

#### 2.2.2 催化内电解系统

① 调酸池。因为后续的催化内电解反应池对废水的 pH 要求严格,其最佳工作 pH 为 3,焦化废

水为碱性,因此必须投加稀酸将pH调整到3。设2座钢制不锈钢罐,尺寸 $\varnothing 2.5\text{ m}\times 3.0\text{ m}$ (有效水深2.7 m),水力停留时间0.53 h,每个钢罐配置桨板式搅拌机1台(功率0.37 kW)、在线pH计1台、超声波液位计1台。另配置废酸罐1个、投加泵2台(单台功率为0.11 kW)。

② 催化内电解池。催化铁碳内电解是一种处理难降解工业废水的新方法,是在传统的铁碳微电解法中加入催化剂铜,形成Fe-C催化还原体系。利用铁和碳发生氧化还原反应,生成高活性的 $\text{Fe}^{2+}$ 、新生态 $[\text{H}]$ 和 $\cdot\text{OH}$ ,与废水中的污染物发生氧化还原反应,破坏其形态和结构,降低废水的COD,提高其可生化性。设成套钢制罐体反应塔2座,单体尺寸 $\varnothing 2.5\text{ m}\times 6.0\text{ m}$ ,有效接触容积 $60\text{ m}^3$ 。罐内填充按照一定配比烧制的铁碳微球,填充高度为4 m,废水从上而下流经铁碳微球,下设曝气管起到预曝气作用,曝气量按气水比8:1设计,设曝气鼓风机3台,2用1备,单机风量 $4.15\text{ m}^3/\text{min}$ ,风压0.06 MPa,功率11.0 kW。

### 2.2.3 生化处理系统

① pH回调池。投加废碱液,将催化内电解池出水的pH回调到7左右,并为后续的生化处理系统提供适当碱度,有利于后续ACMBR反应池的反硝化菌生长。钢制罐体2座,单体尺寸 $\varnothing 2.5\text{ m}\times 3.0\text{ m}$ (有效水深2.7 m),水力停留时间0.53 h,每个罐体配置桨板式搅拌机1台(功率0.37 kW)、在线pH计1台、超声波液位计1台。另配置碱液罐1个、投加泵2台(单台功率为0.11 kW)。

② ACMBR反应池。ACMBR反应池的功能是前置缺氧反硝化脱氮,废水中所含的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 在后续的OCMBR反应池中硝化后回流至ACMBR反应池。反硝化微生物以进入ACMBR反应池废水中的有机物为碳源,在缺氧条件下降解废水中 $\text{BOD}_5$ 物质,同时实现 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的反硝化,将 $\text{NH}_3\text{-N}$ 转化为 $\text{N}_2$ 排放到大气中,达到降低出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和TN的目的, $\text{BOD}_5$ 也得到部分去除。ACMBR反应池 $\text{DO}\leq 0.5\text{ mg/L}$ ,设计MLSS为 $8\text{ g/L}$ ,氮负荷为 $0.05\text{ kg}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$ 。总有效池容为 $550\text{ m}^3$ ,1座2格,单格尺寸为 $11.0\text{ m}\times 5.0\text{ m}\times 5.0\text{ m}$ ,设计停留时间为13.2 h,每格设陶瓷平板膜组件2套,组件尺寸( $W\times H\times D$ )为 $2120\text{ mm}\times 3300\text{ mm}\times 720\text{ mm}$ ,标称孔径为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ,膜通量为 $40\sim 60\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。共设4台潜水搅拌机(每组2台)

用于反应池的混合搅拌,单机功率2.20 kW。由PLC控制运行,正常运行9 min、反冲洗2 min。

③ OCMBR反应池。OCMBR反应池具有降解 $\text{BOD}_5$ 、氨化等功能,由于陶瓷膜的高截留特性,反应器中的活性污泥浓度可以高达 $8\sim 10\text{ g/L}$ ,污泥泥龄长,系统产生的污泥量少,污泥稳定性好。通过水泵的抽吸作用,水从陶瓷平板膜表面的微小孔径中抽出,而活性污泥等被截留在生化池内,从而实现泥水分离,省去了二次沉淀设备。在出水管上设中间水罐,作为陶瓷膜组件的反冲洗水源。设计OCMBR反应池 $\text{DO}\geq 2.0\text{ mg/L}$ ,MLSS为 $8\text{ g/L}$ , $\text{BOD}_5$ 负荷为 $0.1\text{ kg}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$ ,总有效池容为 $1000\text{ m}^3$ ,1座2格,单格尺寸 $10.0\text{ m}\times 10.0\text{ m}\times 5.0\text{ m}$ ,每格设陶瓷平板膜组件4套,膜组件尺寸( $W\times H\times D$ )为 $2120\text{ mm}\times 3300\text{ mm}\times 720\text{ mm}$ ,水力停留时间为24 h,为保证系统内足够的需氧量,采用鼓风曝气,选用微孔刚玉曝气头,设4台罗茨鼓风机(3用1备), $Q=5.5\text{ m}^3/\text{min}$ , $P=0.06\text{ MPa}$ , $N=11.00\text{ kW}$ 。设2套在线溶解氧测定仪、2套在线pH测定仪,末端的集水井内设有混合液回流泵2台,回流比为200%~400%(可调节),硝化液回流管和污泥回流管上均设置电磁流量计。

### 2.2.4 污泥处理系统

① 污泥浓缩池。采用重力式污泥浓缩池,停留时间12 h,固体负荷 $30\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ,剩余污泥送入污泥浓缩池进行浓缩,浓缩后污泥含水率为97%~98%,用输泥螺杆泵送至带式压滤机进行脱水处理。

② 污泥脱水间。污泥脱水间占地 $5\text{ m}\times 10\text{ m}$ ,设脱水用带式压滤机( $B=1.0\text{ m}$ )1台,空压机1套, $P=0.06\text{ MPa}$ 。反冲洗水泵2台(1用1备),同时配套污泥输送设备和污泥储存设备各1套,泥饼装车外运掺在粉煤灰中焚烧。

## 3 实际运行效果

该工程调试结束后,在废水处理站正常运行条件下进行了30 d监测,进水流量为 $850\sim 927\text{ m}^3/\text{d}$ ,各处理单元出水主要污染物浓度变化如表2所示。进水COD、氨氮、酚类和SS的平均浓度分别为3363.6、275.18、801.20、449.6 mg/L,该工艺对COD、氨氮、酚类和SS的去除率分别达到97.25%、94.64%、99.98%和98.71%,出水主要污染物浓度满足《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—



2012)中的间接排放标准。

表2 各工艺单元出水主要污染物浓度

Tab.2 Effluent quality of each treatment units

mg·L<sup>-1</sup>

项 目	COD	BOD <sub>5</sub>	NH <sub>3</sub> -N	酚类	SS	石油类
隔油池	2 721.2	782	295.8	729.3	476	8.54
气浮池	2 250.8	780	243	622.6	125.8	3.62
内电解池	1 160.3	1 180	228	610.80	85.8	3.22
ACMBR反应池	828.5	812.6	21.5	3.2	15.2	2.41
OCMBR反应池	92.5	18.2	14.75	0.16	5.8	2.22
出水标准	150	30	25	0.3	70	2.5

#### 4 技术经济分析

该焦化废水处理项目工程总投资约为 1 183.25 万元,其中设备购置与安装工程费用为 1 036.45 万元,土建工程费用为 34.5 万元,其他费用为 112.30 万元。废水运行成本主要包括药剂费、动力费、人工费等。投加的化学药剂有纯碱、聚合硫酸铁、阳离子型 PAM、磷酸氢二钠、工业葡萄糖等,经核算药剂费为 6.38 元/m<sup>3</sup>。动力费主要包括提升泵、回流泵、鼓风机、加药装置、带式压滤机等能耗费用,折算动力费为 2.90 元/m<sup>3</sup>,人工费为 0.73 元/m<sup>3</sup>,合计总运行成本为 10.01 元/m<sup>3</sup>。

#### 5 结论

① 采用预处理+催化内电解+陶瓷膜 A/O-MBR 组合工艺处理焦化废水,对 COD、氨氮、酚类和 SS 的平均去除率分别为 97.25%、94.64%、99.98% 和 98.71%,出水水质满足《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)中的间接排放标准。

② 对于难降解废水,采用催化内电解可以降低废水的 COD 浓度,提高废水的可生化性,减少废水中有毒物质的毒性,有利于后续的生物处理。

③ A/O 法的缺氧段和好氧段均采用陶瓷平板膜生物反应器,陶瓷膜的高截留率使反应器中微生物浓度高达 8 g/L,可以减少构筑物容积,降低有机物负荷。在缺氧池和好氧池分别形成优势种群,提高处理效率。陶瓷膜的耐酸碱性可以延长系统使

使用寿命,从而降低运行费用。

#### 参考文献:

- [1] 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).
- [2] 王文冬,武少伟,王利军,等. 芬顿氧化-絮凝沉淀处理焦化废水应用研究[J]. 水处理技术,2020,46(2): 94-97. WANG Wendong, WU Shaowei, WANG Lijun, *et al.* Research on the Fenton oxidation/flocculation sedimentation for the coking wastewater treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(2): 94-97 (in Chinese).
- [3] 孙晓雪,韦聪,罗培,等. OHO-MBR 组合工艺处理实际焦化废水的可行性[J]. 环境工程学报,2021,15(8):2759-2769. SUN Xiaoxue, WEI Cong, LUO Pei, *et al.* Feasibility test to OHO-MBR combined process for actual coking wastewater treatment [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(8): 2759-2769 (in Chinese).
- [4] 张勇,秦玉兰,樊晓丽,等. 平板陶瓷膜 MBR 工艺在农村污水处理中的应用[J]. 中国给水排水,2021,37(5): 120-125. ZHANG Yong, QIN Yulan, FAN Xiaoli, *et al.* Application of flat ceramic MBR process in rural sewage treatment [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(5): 120-125 (in Chinese).

作者简介:池年平(1973—),男,湖南株洲人,博士,高级工程师,主要从事水处理技术的研究工作。

E-mail: chinianping@163.com

收稿日期:2022-01-19

修回日期:2022-02-26

(编辑:衣春敏)