

物化—生化组合工艺处理兰炭废水中挥发酚的去除特性分析*

刘羽^{1,2} 刘永军^{1#} 段婧琦¹ 周璐¹

(1.西安建筑科技大学环境与市政工程学院,陕西 西安 710055;

2.延安大学石油工程与环境工程学院,陕西 延安 716000)

摘要 为解决兰炭废水中高浓度挥发酚难以去除的问题,采用物化—生化组合工艺去除兰炭废水中的挥发酚,利用气相色谱(GC)分析了在物化预处理、生化处理和物化深度处理各个工艺段的挥发酚去除特性。结果表明:经过物化预处理,挥发酚总质量浓度由3 350.88 mg/L降至217.91 mg/L,去除率达到93.50%;经过生化处理,挥发酚总质量浓度降至35.73 mg/L,去除率达到83.60%;经过物化深度处理,挥发酚总质量浓度降至0.03 mg/L,去除率达到99.92%。经过物化—生化组合工艺处理,出水中只检测到0.02 mg/L的2,4-二甲酚和0.01 mg/L的2,4,6-三氯酚。

关键词 兰炭废水 挥发酚 气相色谱 去除特性

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2016.03.007

The removal characteristics analysis of volatile phenols in semi-coking wastewater after physicochemical-biochemical combination treatment LIU Yu^{1,2}, LIU Yongjun¹, DUAN Jingqi¹, ZHOU Lu¹. (1. School of Environment and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an Shaanxi 710055; 2. School of Petroleum and Environmental Engineering, Yan'an University, Yan'an Shaanxi 716000)

Abstract: The removal of volatile phenols from the semi-coking wastewater by physicochemical-biological combination treatment was investigated in this study. The removal characteristics of different treatment processes were explored in physicochemical pretreatment, biochemical treatment and physicochemical advanced treatment by gas chromatography (GC). The results showed that total mass concentration of volatile phenols reduced from 3 350.88 mg/L to 217.91 mg/L, and the removal rate was 93.50% after physicochemical pretreatment. The total mass concentrations of volatile phenol were 35.73 mg/L and 0.03 mg/L, and the removal rates were 83.60% and 99.92% after biochemical treatment and physicochemical advanced treatment, respectively. After employing the physicochemical-biological combination treatment, only 0.02 mg/L 2,4-dimethylphenol and 0.01 mg/L 2,4,6-trichlorophenol were detected in the final effluent.

Keywords: semi-coking wastewater; volatile phenols; gas chromatography; removal characteristics

兰炭又称半焦,具有高固定炭、高比电阻、高化学活性、低灰分、低铝、低硫、低磷的特性,是一种新型的碳素材料。干法熄焦产生的兰炭废水成分复杂,有机物含量远高于湿法熄焦产生的焦化废水。兰炭废水中COD、氨氮、挥发酚分别达60 000~80 000、6 000~8 000、6 000~8 000 mg/L,废水中存在许多难降解污染物,其中大部分为有毒物质^[1],可能会对环境造成巨大危害。目前,国内外普遍采用的兰炭废水处理方法为生物处理法,包括A/O、A²/O和A/O²等^[2-3]。但实际生产中往往由于系统运行不稳定,出水水质难以达标,兰炭废水处理成为困扰兰炭产业发展的瓶颈问题。

挥发酚是兰炭废水中有机物的重要组成部分,几乎对所有生物均有毒害作用,对人类健康和生态环境具有潜在危害^[4-5]。在生化处理降低挥发酚对微生物的抑制效应,并使挥发酚被有效降解是兰炭废水达标排放的核心问题。常规检测中,采用4-氨基安替比林分光光度法测定挥发酚浓度。该方法检测限较高,且无法展现挥发酚的具体组分,无法满足环境安全的要求。国内外学者利用气相色谱(GC)或气相色谱/质谱联用(GC/MS)仪对焦化废水中的挥发酚进行了一系列研究,结果发现,挥发酚占焦化废水有机组分总质量的50%~70%^[6-8],主要成分为苯酚、甲酚等,同时还存在低浓度的氯酚与硝基酚

第一作者:刘羽,女,1982年生,博士,讲师,主要从事废水处理技术研究。# 通讯作者。

* 国家科技部科技惠民计划项目(No.2012GS610203);陕西省教育厅服务地方专项计划项目(No.15JF021);延安大学校级科研项目(No.YDQ2014-52)。

等^[9-12]。与焦化废水相比,兰炭废水的成分更加复杂,由于兰炭产业属于新兴产业,对兰炭废水中污染物的识别研究较少。本研究采用物化—生化组合工艺,选取挥发酚作为兰炭废水中的代表性有机污染物,借助 GC 对处理工艺各个阶段挥发酚的具体组分进行研究,分析挥发酚在废水处理过程不同工艺段的去除特性,并阐释其在兰炭废水处理过程中的迁移转化规律,以期能够在化学和生物水平上调控和优化工艺条件,为提高兰炭废水处理效能提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 水质指标

兰炭废水来源于陕北某煤化有限公司干法熄焦工艺废水处理站现场,主要水质指标如表 1 所示。

1.2 工艺流程

兰炭废水与焦化废水主要污染物组分相似,针对兰炭废水中挥发酚、氨氮和 COD 浓度高的特点,最终选择采用物化预处理—生化处理—物化深度处理的组合工艺。如图 1 所示,兰炭废水温度较高,油水分离之后,以甲基异丁酮为萃取剂进行萃取,萃取过程主要为了去除兰炭废水中的挥发酚和 COD;萃取后的兰炭废水进行吹氨完成物化预处理。吹氨后的兰炭废水进入生化处理,采用 A/O 法进行生物降解。所用的活性污泥取自西安某污水处理厂,活性污泥驯化至污泥沉降比为 15%~20%,污染物去除率保持稳定,投入现场使用。兰炭废水经过生化处理后,进入混凝沉淀池和吸附柱,进一步去除兰炭废水的污染物和色度,完成物化深度处理。

1.3 实验方法

1.3.1 采样方法

每隔 5 h 进行采样,共采样 3 次,将 3 次采样所

得的兰炭废水均匀混合。采样容器选用硬质玻璃瓶,采样前依次用铬酸、自来水、蒸馏水冲洗。采样时先用兰炭废水振荡润洗玻璃瓶 3 次。采集的兰炭废水应充满玻璃瓶,避免气泡存在,密封后运回实验室,4℃下保存,尽快进行分析检测。

1.3.2 预处理

对工艺流程各阶段的出水进行稀释、离心后,用滤纸过滤,去除固体颗粒物;采用液液萃取法提取并浓缩出水中的半挥发性有机污染物。为了提高萃取效率,减少乳化现象,缩短两相分离时间,水相中加入适量 NaCl。用 10%(质量浓度)NaOH 调节 pH $\geq$ 12,超声振荡,然后进行离心,用二氯甲烷萃取其中的碱性和中性有机物。用 1:1(体积比)硫酸将水相调节至 pH $\leq$ 2,再次用二氯甲烷萃取剩余的酸性组分,多次萃取后的有机相合并后用无水硫酸钠干燥,利用旋转蒸发仪浓缩至 1.8 mL,进行 GC 分析。

1.3.3 挥发酚的 GC 分析

GC 分析条件:色谱柱初始温度 60℃,保持 2 min,以 8℃/min 升至 300℃,载气 N₂ 流速 1.0 mL/min;进样口温度 260℃,分流进样,分流比 10:1(体积比);火焰离子化检测仪(FID)温度 310℃。

1.3.4 其他分析方法

COD 采用消解比色法分析;氨氮采用纳氏试剂比色法分析;pH 采用 pH 计测定。

2 结果与讨论

2.1 挥发酚组分

17 种挥发酚的色谱峰如图 2 所示。经油水分离后的兰炭废水共检测到其中 13 种挥发酚,如图 3 所示。挥发酚总质量浓度为 3 350.88 mg/L,其中质量浓度最大的为苯酚(1 333.44 mg/L),其次为间对

表 1 兰炭废水水质指标
Table 1 Water quality indexes of semi-coking wastewater

指标	pH	氨氮/(mg·L ⁻¹)	挥发酚/(mg·L ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)
兰炭废水	8.2~8.5	6 000~7 000	6 000~7 000	30 000~50 000

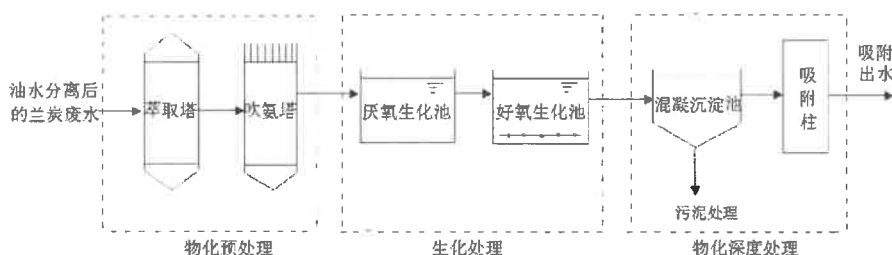
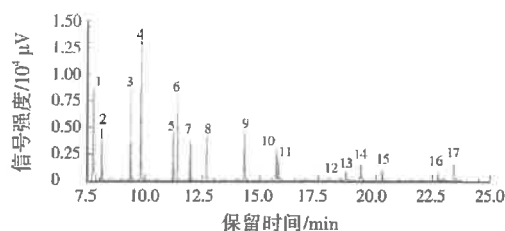


图 1 兰炭废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of the semi-coking wastewater treatment processes



注:1—苯酚;2—2-氯酚;3—邻甲酚;4—间对甲酚;5—邻硝基酚;6—2,4-二甲酚;7—2,4-二氯酚;8—2,6-二氯酚;9—对氯间甲酚;10—2,4,5-三氯酚;11—2,4,6-三氯酚;12—2,4-二硝基酚;13—对硝基酚;14—2,3,4,6-四氯酚;15—2-甲基-4,6-二硝基酚;16—五氯酚;17—地乐酚。

图2 挥发酚色谱峰

Fig.2 GC peaks of volatile phenols

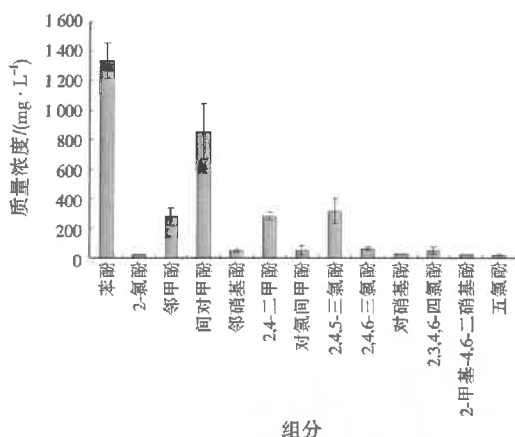


图3 挥发酚组分及其质量浓度

Fig.3 Components and concentrations of volatile phenols
甲酚(855.72 mg/L)。硝基酚类(包括邻硝基酚、对硝基酚和2-甲基-4,6-二硝基酚)总质量浓度为90.56 mg/L,氯酚类(包括2-氯酚、2,4,5-三氯酚、2,4,6-三氯酚、2,3,4,6-四氯酚和五氯酚)总质量浓度为510.64 mg/L。兰炭废水中的挥发酚主要是酚羟基在煤热解过程中直接进入焦油而生成^[13]。兰炭废水中苯酚、2,4,6-三氯酚(60.84 mg/L)和五氯酚(16.00 mg/L)远超过《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)规定的三级标准(限值分别为1.0、1.0、10 mg/L)。

2.2 挥发酚去除特性分析

2.2.1 物化预处理

常温条件下将兰炭废水 pH 调至中性,萃取剂和兰炭废水体积比为 1 : 7,以甲基异丁酮为萃取剂,搅拌 10 min 后,挥发酚各组分平均萃取去除率达 84.34%(见图 4)。萃取阶段对于挥发酚去除的贡献很大。经过萃取后,挥发酚总质量浓度由 3 350.88 mg/L 降至 279.59 mg/L,去除率达到 91.66%,所有组分的质量浓度都小于 100 mg/L。如图 4 所示,除 2-甲基-4,6 二硝基酚的萃取去除率较低外,大多数组分的萃取去除率都大于 80%。杨义普

等^[14]研究了甲基异丁酮在不同条件下对兰炭废水中挥发酚的去除和回收效果,采用 4-氨基安替比林分光光度法测定挥发酚浓度,最佳条件下去除率可达到 96.4%。本研究的挥发酚萃取去除率与之相当。

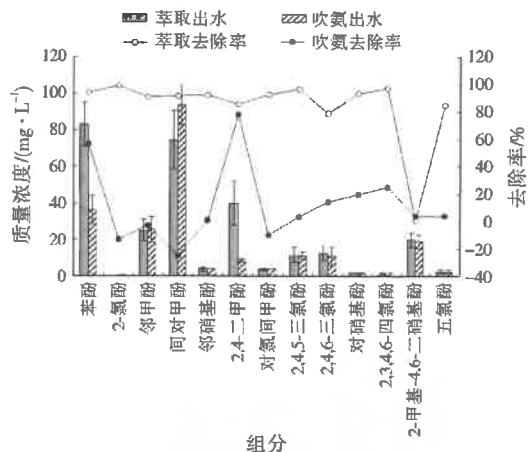


图4 物化预处理后的挥发酚质量浓度及其去除率变化

Fig.4 Concentrations and removal rates of volatile phenols after physicochemical pretreatment

吹氨阶段采用空气吹脱,将废水 pH 调至 11,气液比为 6 000 : 1(体积比),室温下吹氨 2 h。吹氨对挥发酚的去除效果有限,挥发酚各组分平均吹氨去除率仅为 11.80%,并且挥发酚各组分差异较大。经过吹氨,2-氯酚、间对甲酚、对氯间甲酚浓度略有增加。经过物化预处理,挥发酚总质量浓度降至 217.91 mg/L,去除率达到 93.50%。

2.2.2 生化处理

吹氨后采用 A/O 法进行生物降解,进水 pH 调至 7~8,通过浓度梯度法对活性污泥进行驯化,厌氧池停留时间为 5 h,好氧池停留时间为 12 h,最终 COD 降至 800 mg/L 左右。如图 5 所示,挥发酚在厌氧和好氧阶段均得到一定程度的去除。在厌氧阶段,挥发酚在微生物的作用下转化为其他有机物,其中部分挥发酚直接或间接被微生物作为碳源利用而去除^[15],挥发酚总质量浓度降至 100.75 mg/L,挥发酚各组分平均厌氧去除率达 48.60%。在好氧阶段,挥发酚通过羟基化酶的作用转化为邻苯二酚,再通过邻位或间位双甲氧酶的作用进行开环裂解^[16],挥发酚各组分平均好氧去除率达到 67.60%。

生化处理对有些氯酚类去除效果较好,2-氯酚在厌氧阶段被完全去除,2,3,4,6-四氯酚和五氯酚在好氧阶段被完全去除。除此之外,邻硝基酚也在好氧阶段被完全去除。李咏梅等^[17]采用 A²/O 对上海焦化厂废水处理各阶段出水进行有机物成分分析,发现厌氧阶段后,结构简单的挥发酚具有较高的

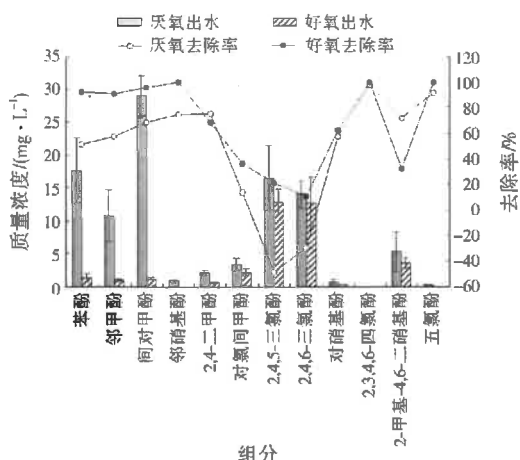


图5 生化处理后的挥发酚质量浓度及其去除率变化
Fig.5 Concentrations and removal rates of volatile phenols after biochemical treatment

去除率。侯红娟^[18]对宝钢化工公司焦化厂的三期废水进行了测试,其检测结果发现,焦化废水处理中的生化处理对大部分半挥发性有机物都具有去除效果,其中2,4-二氯酚、五氯酚几乎完全去除;2,4-二甲酚、苯酚的去除率都在60%以上。本研究对兰炭废水的生化处理结果与之相似。经过生化处理,挥发酚总质量浓度降至35.73 mg/L,去除率达到83.60%。

2.2.3 物化深度处理

采用混凝和改性兰炭吸附进行物化深度处理,混凝剂聚合硫酸铁的投加量为1.0 g/L时,挥发酚质量浓度为4.67 mg/L,挥发酚各组分平均混凝去除率达到71.50%。如图6所示,苯酚和邻甲酚在混凝阶段后被完全去除,而间对甲酚、2,4-二甲酚、对氯间甲酚、2,4,5-三氯酚、2,4,6-三氯酚、对硝基酚、2-甲基-4,6-二硝基酚仍有残留。表明随着取代基的数量增加,去除难度加大。经过混凝阶段的兰炭废

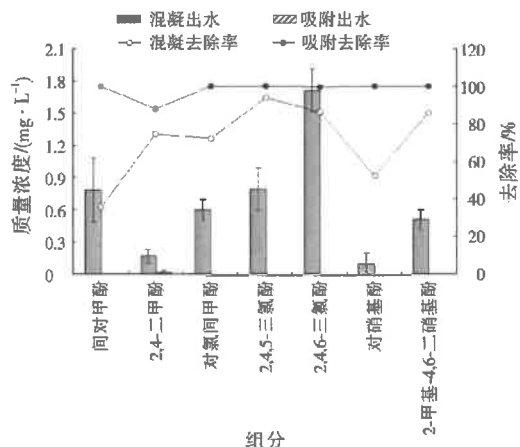


图6 物化深度处理后的挥发酚质量浓度及其去除率
Fig.6 Concentrations and removal rates of volatile phenols after physicochemical advanced treatment

水浊度较大,挥发酚浓度还较高,采用改性兰炭对混凝出水进行吸附处理。进水pH为7~8,吸附柱高度为1 m,装填高度为60 cm,动态吸附流速为15 cm/s。实验表明,酸性和中性条件下吸附效果较好,挥发酚各组分平均吸附去除率可达到98.00%,最终出水中仅剩余0.02 mg/L的2,4-二甲酚和0.01 mg/L的2,4,6-三氯酚。挥发酚呈弱酸性,在酸性和中性条件下易于吸附,碱性条件下挥发酚由分子态转化成离子态,易溶于水,吸附能力下降。经过物化深度处理,挥发酚总质量浓度降至0.03 mg/L,去除率达到99.92%。

2.2.4 不同工艺段的贡献分析

假定兰炭废水中的挥发酚经过物化—生化组合工艺处理被完全去除,各工艺段对挥发酚的去除贡献率如图7所示。萃取对挥发酚的去除起了决定性作用,除了2-甲基-4,6-二硝基酚外,其他挥发酚均在萃取阶段被大量去除。萃取防止了高浓度挥发酚对微生物的毒害作用,为后续生化处理提供了保证。

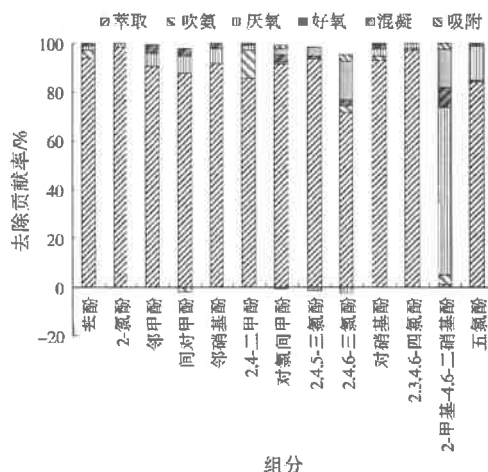


图7 各工艺段对挥发酚的去除贡献率
Fig.7 Volatile phenols removal contributions of each treatment process

各工艺段出水的挥发酚各组分比例如图8所示。在兰炭废水中,苯酚所占比例最大,达到39.70%;间对甲酚、2,4,5-三氯酚、2,4-二甲酚和邻甲酚所占比例分别为25.50%、9.40%、8.40%、8.33%;其余8种挥发酚组分比例均在2.00%以下。在萃取和吹氨阶段,挥发酚各组分比例变化不大,但经过生化处理,挥发酚各组分比例明显发生变化。厌氧阶段对于邻硝基酚、2-甲基-4,6-二硝基酚去除起主导作用,好氧阶段后间对甲酚比例迅速减少,好氧出水中主要为氯酚类。

2.3 COD和氨氮的去除效果

兰炭废水是一种高浓度有机废水,除挥发酚外,

表2 各工艺阶段出水中的COD和氨氮质量浓度
Table 2 Concentrations of COD and ammonia nitrogen in effluent of each treatment process

污染指标	兰炭废水	萃取出水	吹氨出水	生化出水	混凝出水	吸附出水
COD/(mg·L ⁻¹)	40 000±10 000	5 000±500	4 000±500	800±100	350±50	80±20
氨氮/(mg·L ⁻¹)	6 500±500	6 200±500	1 100±100	100±20	60±20	15±10

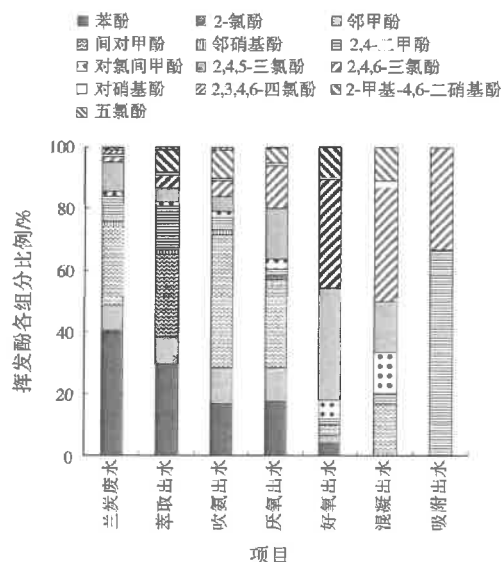


图8 各工艺段出水的挥发酚各组分比例
Fig.8 Volatile phenols ratio in effluent of each treatment process

COD、氨氮也是必须控制的污染指标,表2为各工艺段出水中COD和氨氮质量浓度。萃取阶段对COD的去除效果最明显,吹氨阶段主要针对含氨氮、易挥发小分子有机污染物,这两个阶段提高了兰炭废水的可生化性。经过生化处理,大部分COD均能被微生物利用,从而被去除,氨氮也有较好的去除效果。再经过混凝和吸附阶段,COD降低至80 mg/L左右,氨氮降低至15 mg/L左右。

3 结论

(1) 采用GC对兰炭废水中的挥发酚进行定量分析,选定的17种挥发酚共检测到13种,经过油水分离后的挥发酚总质量浓度为3 350.88 mg/L,其中苯酚质量浓度最大,为1 333.44 mg/L。

(2) 物化预处理过程中,挥发酚各组分平均萃取去除率为84.34%,平均吹氨去除率为11.80%。物化预处理后挥发酚总质量浓度降至217.91 mg/L,去除率达到93.50%。

(3) 生化处理过程中,挥发酚各组分平均厌氧去除率为48.60%,平均好氧去除率为67.60%。生化处理对有些氯酚类去除效果较好,最终挥发酚总质量浓度降至35.73 mg/L,去除率达到83.60%。

(4) 物化深度处理过程中,挥发酚各组分平均混

凝去除率为71.50%,平均吸附去除率为98.00%。经过物化深度处理后,出水中只检测到少量2,4-二甲酚和2,4,6-三氯酚,挥发酚总质量浓度为0.03 mg/L。

(5) 经过物化—生化组合工艺处理后,兰炭废水中COD降低至80 mg/L左右,氨氮降低至15 mg/L左右。

参考文献:

- [1] LAI Peng, ZHAO Huazhang, ZENG Ming, et al. Study on treatment of coking wastewater by biofilm reactors combined with zero-valent iron process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2/3): 1423-1429.
- [2] 蔡永宽,张智芳,刘浩,等.兰炭废水处理技术评述[J].应用化工, 2012, 41(11): 1993-1995.
- [3] 高剑,刘永军,童三明,等.兰炭废水中有机污染物组成及其去除特性分析[J].安全与环境学报, 2014, 14(6): 196-201.
- [4] 钱易,汤鸿青,文湘华,等.水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理[M].北京:中国环境科学出版社, 2000.
- [5] 李婷婷.聚合物整体柱微萃取—毛细管电泳检测环境中的酚类物质[D].长春:吉林大学, 2009.
- [6] 任源,韦朝海,吴超飞,等.生物流化床A/O²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.
- [7] 任源,韦朝海,吴超飞,等.焦化废水水质组成及其环境学与生物学特性分析[J].环境科学学报, 2007, 27(7): 1094-1100.
- [8] 何苗,张晓健,程福平,等.焦化废水中有机物在活性污泥法处理中的去除特性[J].给水排水, 1996, 22(10): 28-30.
- [9] CZAPLICKA M. Qualitative and quantitative determination of halogenated derivatives in wastewater from coking plant[J]. Journal of Separation Science, 2003, 26(11): 1067-1071.
- [10] 赵建夫,钱易,顾夏声.焦化废水中难降解有机物的分析[J].环境工程, 1991, 9(1): 31-33.
- [11] 张伟.焦化废水水质分析及酚类污染物在生物流化床中的降解特性[D].北京:中国科学院研究生院, 2009.
- [12] 张伟,韦朝海,彭平安,等.A/O/O生物流化床处理焦化废水中酚类组成及降解特性分析[J].环境工程学报, 2010, 4(2): 40-46.
- [13] 张万辉,韦朝海,吴超飞,等.焦化废水中有机物的识别、污染特性及其在废水处理过程中的降解[J].环境化学, 2012, 31(10): 1480-1486.
- [14] 杨义普,刘永军,童三明,等.兰炭废水中酚类物质萃取及回收效果[J].环境工程学报, 2014, 8(12): 5339-5344.
- [15] BAKKER G. Anaerobic degradation of aromatic compounds in the presence of nitrate[J]. FEMS Microbiology Letters, 1977, 1(2): 103-107.
- [16] GUEDES A M F M, MADEIRA L M P, BOAVENTURA R A R, et al. Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis[J]. Water Research, 2003, 37(13): 3061-3069.
- [17] 李咏梅,彭永臻,顾国维,等.焦化废水中有机物在A₁-A₂-O生物膜系统中的降解机理研究[J].环境科学学报, 2004, 24(2): 242-248.
- [18] 侯红娟.宝钢化工公司焦化废水COD成分分析及生物降解性评价[D].上海:上海交通大学, 2007.

编辑:徐婷婷 (收稿日期:2015-07-13)

