

厌氧-好氧组合工艺处理鲁奇炉 气化废水试验研究

纪钦洪*

(中海油研究总院新能源研究中心, 北京 100028)

摘要:针对以酚类、氨氮为主要污染物的鲁奇炉气化废水, 研究厌氧-好氧组合工艺去除废水污染物的效果, 借助气相色谱质谱分析有机污染物变化规律。实验结果表明, 厌氧 24 h+好氧 48 h 组合工艺的 COD、总酚、挥发酚、氨氮平均去除率分别是 66%、75%、97% 和 78%, 具有良好的污染物去除效果。大部分酚类、羧酸类和酮类化合物被降解, 残留的难生物降解有机物主要是杂环类、多环类、长链烷烃类化合物。厌氧-好氧组合工艺充分发挥了不同微生物去除污染物的优势特点, 形成了协同效应。

关键词:煤气化废水; 厌氧; 好氧; 酚类; 气相色谱质谱分析

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)08-0178-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.08.041

Experimental study on anaerobic-aerobic integrated treatment processes for Lurgi coal gasification wastewater

JI Qin-hong*

(New Energy Research Center, China National Offshore Oil Corporation Research Institute, Beijing 100028, China)

Abstract: Phenols and ammonia nitrogen are the main pollutants in wastewater from Lurgi coal gasification furnace. Pollutants removal efficiency of such wastewater by anaerobic-aerobic integrated process is studied and the change rule of organic pollutants is analyzed by gas chromatography and mass spectrometry. The experimental results show that after the integrated treatment of anaerobic HRT 24 h+aerobic HRT 48 h, the average removal rate of COD, total phenols, volatile phenols and ammonia nitrogen is 66%, 75%, 97% and 78% respectively, indicating a good pollutants removal efficiency. Most of phenols, carboxylic acids and ketones are degraded, and the remaining refractory organic substances include mainly heterocyclic, polycyclic and long chain alkane compounds. The advantages of different microorganism in removing pollutants are fully played by anaerobic-aerobic integrated process, which forms a synergistic effect.

Key words: coal gasification wastewater; anaerobic process; aerobic process; phenols; gas chromatography and mass spectrometry

煤气化废水主要来源于煤化工工厂气化车间粗煤气洗涤、冷却及净化过程。鲁奇炉气化废水由于水量大、以酚为代表的有毒污染物浓度高、组成复杂, 被认为是目前煤化工项目最难处理的有机废水之一^[1]。

煤化工行业常采用化工分离和生化处理两段法来处理鲁奇炉气化废水, 依次实现酚、氨等有价值资源的回收与废水的净化处理回用^[2]。其中生化处理多采用水解酸化-强化 A/O 或者厌氧-强化 A/O 组合工艺^[3-4], 但存在水解酸化或者厌氧单元处理效率低、硝化抑制、出水水质难以稳定达标等问题^[5]。

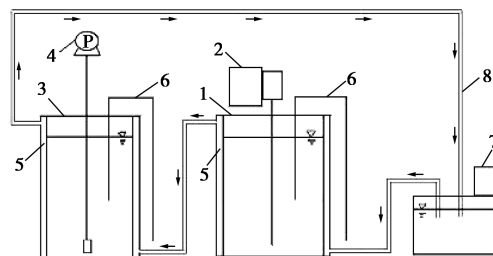
本文中研究厌氧-好氧组合工艺处理鲁奇炉气化废水的效果, 并通过气相色谱质谱分析废水有机污染物在厌氧、好氧生物处理过程中的变化规律, 为生化工艺优化及新工艺研究提供指导。

1 实验材料与方法

1.1 实验装置与运行条件

实验装置示意图见图 1。厌氧反应器有效容积

5 L, 接种污泥是某啤酒厂污水厌氧处理装置的颗粒污泥, 搅拌转速 100 r/min, 运行温度 (35±2) °C, DO 0~0.5 mg/L。好氧反应器有效容积 4 L, 接种污泥是某市政污水厂的活性污泥, 运行温度 (30±2) °C, DO 3~4 mg/L。反应器材质均为有机玻璃, 外层设有保温循环水夹套层, 连接恒温循环水装置, 控制反应温度。厌氧反应器和好氧反应器采用间歇运行方式, 分别运行 66 个周期, 每个运行周期包括进水、



1—厌氧反应器; 2—搅拌电机; 3—好氧反应器; 4—曝气泵;
5—循环水夹套; 6—虹吸管; 7—温控装置; 8—循环水

图 1 实验装置示意图

反应、沉淀、排水4个环节。厌氧反应器进水0.1 h,反应时间48 h或24 h,沉淀4 h,排水0.5 h。厌氧反应器出水通过虹吸法进入好氧反应器。好氧反应器进水0.1 h,反应时间48 h,沉淀3 h,排水0.5 h。

1.2 实验废水

实验废水取自某煤化工鲁奇炉酚氨回收装置排水口,水质分析结果如表1所示。从表1看出,该废水COD、总酚、挥发酚、氨氮质量浓度高,挥发酚约占总酚40%,B/C值小于0.2,可生化性差。

表1 废水水质

项目	pH	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	BOD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NH_4^+-N / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总酚/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	挥发酚/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
范围	7.8~	3495~	485~	221~	732~	315~
	9.2	4550	684	325	901	429

1.3 分析方法

COD采用重铬酸钾法测定,BOD采用稀释接种法测定,总酚采用溴化容量法测定,挥发酚采用预蒸馏溴化容量法,氨氮采用水杨酸-次氯酸盐光度法测定,pH采用便携式测定仪测定,废水有机污染物定性、定量分析采用Agilent 7890-5975气相色谱质谱联用仪(GC/MS)检测。

GC/MS分析样品预处理方法:取1 L待测水样,先用普通滤纸过滤后再用 $0.45\ \mu\text{m}$ 微滤膜过滤;将经过2次过滤后的水样置于2 L的分液漏斗中,加入10 mol/L NaOH溶液调节pH大于11,再加入60 mL三氯甲烷,振荡5 min,静置10 min,待有机相与水相分离后,收集下层有机相,重复上述萃取过程3次。向上述水样中加入1:1硫酸调节pH小于2,在酸性条件下重复上述萃取过程3次。合并萃取后的有机相,用DL-1005型旋转蒸发器浓缩至2 mL以下。

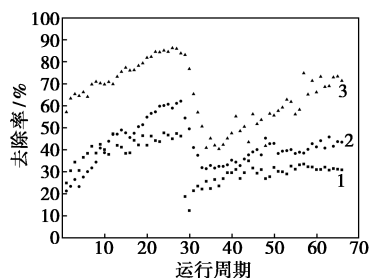
GC/MS分析色谱条件:DB-5色谱柱($0.32\ \text{mm}\times 30\ \text{m}$),进样口温度 280°C ,载气为氦气,流速 $1\ \text{mL}/\text{min}$,分流比为20:1;升温过程:初始温度 30°C ,升温速率 $3^\circ\text{C}/\text{min}$,最终温度 280°C ;质谱条件:EI源温度 220°C ,电子能量70 eV,发射电流 $250\ \mu\text{A}$,质量分析器接口温度 250°C ,质量扫描范围 $m/z\ 30\sim 500$,进样量 $1\ \mu\text{L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 厌氧反应器运行效果与污染物变化规律分析

文献研究指出厌氧工艺能去除煤气化废水部分难降解有机物,改善废水水质^[6]。实验中监测厌氧

反应器去除废水COD、总酚、挥发酚的效果,如图2所示。水力停留时间48 h运行期间(第1~28运行周期),厌氧反应器COD、总酚、挥发酚的平均去除率分别是41%、45%和75%。第29~66运行周期,厌氧反应器水力停留时间降至24 h。运行中发现COD、总酚、挥发酚的平均去除率分别降至29%、39%和58%。这是由于水力停留时间较短,生物厌氧过程以水解酸化反应为主,主要改善废水可生化性,污染物去除效果不如完整的厌氧产甲烷反应彻底。从监测结果看,厌氧反应器对酚类物质去除效果好,特别是挥发酚,这也是废水COD浓度下降的主要原因。



去除率:1—COD;2—总酚;3—挥发酚

图2 厌氧反应器COD、总酚、挥发酚的去除效果

为进一步认识废水有机污染物组分变化,对实验原水、厌氧反应器出水及好氧反应器出水进行了GC/MS分析,结果如表2所示。从表2看出,煤气化废水的主要有机污染物是酚类、羧酸、长链碳氢化合物以及杂环化合物,其中苯酚的相对含量高达57.86%。水力停留时间24 h和48 h条件下,厌氧反应器出水苯酚相对含量分别降至17.82%和9.96%。这与图2挥发酚去除率高的监测结果相一致,也表明生物厌氧能有效去除酚类物质。但与苯酚相比,甲基苯酚、二甲基苯酚、邻苯二酚以及间苯二酚更难降解。从出水有机物相对含量可以判断对甲基苯酚、邻甲基苯酚、间甲基苯酚的生物厌氧可降解性依次变小,这也与文献报道一致^[7]。

水力停留时间24 h,厌氧出水苯甲酸、甲基苯甲酸的相对含量明显增加,特别是邻、间、对甲基苯甲酸。这表明酚类生物厌氧代谢的中间产物是苯甲酸类物质^[8]。水力停留时间延长至48 h,邻、间、对甲基苯甲酸的相对含量降低,可能是这些代谢中间产物在厌氧产甲烷反应阶段被有效降解。厌氧出水检测到高含量的邻苯二甲酸酯类物质,有研究指出,这类物质可能是厌氧微生物代谢产物^[9]。杂环化合物、多环化合物以及长链脂肪烃的厌氧降解效果一

般,与这些物质对厌氧菌产生抑制和毒性有关^[10]。另外酚能被厌氧菌完全去除,但是吡啶、喹啉、萘酚很难被厌氧菌降解。GC/MS 分析结果表明,厌氧生物处理能有效降解煤气化废水的酚类污染物,并去除部分难降解有机物,简化复杂有机物的结构,改善废水的可生化性。这对后续的好氧生物处理单元非常有意义。

表 2 原水、厌氧反应器出水及好氧反应器出水
主要有机物与相对含量

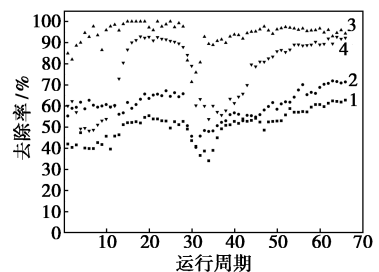
有机物	原水	厌氧出水		好氧出水	
		A	B	C	D
苯酚	57.86	17.82	9.96	0.41	0.24
邻甲基苯酚	2.59	1.37	1.92	—	—
间甲基苯酚	1.78	0.83	3.10	—	—
对甲基苯酚	3.05	0.87	—	—	—
邻苯二酚	5.33	3.14	1.76	—	—
间苯二酚	2.31	1.34	0.78	—	—
2,5-二甲基-苯酚	0.46	0.23	—	—	—
2,6-二甲基-苯酚	0.32	0.11	—	—	—
3,4-二甲基-苯酚	0.94	0.75	1.43	—	—
3,5-二甲基-苯酚	2.33	1.77	1.94	—	—
3-异丙氧基-5-甲基-苯酚	0.37	0.31	0.70	—	—
2,6-二叔丁基对甲酚	—	—	—	0.61	0.47
3,5-二叔丁基-对羟基苯甲醛	—	—	—	0.32	0.6
4,4'-(1-亚异丙基)-联苯酚	—	0.35	0.15	0.85	—
苯甲酸	0.55	—	—	—	—
2-甲基-苯甲酸	0.35	1.35	0.42	—	—
3-甲基-苯甲酸	2.66	5.34	2.98	—	—
4-甲基-苯甲酸	1.19	1.98	1.13	—	—
2,4-二甲基-苯甲酸	—	—	0.28	—	—
2,5-二甲基-苯甲酸	0.09	0.94	0.54	—	—
2,6-二甲基-苯甲酸	—	0.37	—	—	—
3,4-二甲基-苯甲酸	—	0.78	1.79	—	—
3,5-二甲基-苯甲酸	0.22	6.23	—	—	—
4-甲基-戊酸	0.26	—	—	—	—
环己基甲酸	0.94	—	—	—	—
十六烷酸	—	0.98	0.52	0.32	0.45
十八烷酸	—	0.14	—	—	—
1-丙基辛基-苯	—	—	0.4	1.01	0.68
1-乙基壬基-苯	—	—	—	1.21	0.60
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.35	2.10	7.17	43.02	26.37
邻苯二甲酸-6-异丁基-3-烯基-酯	—	1.85	1.89	—	—
邻苯二甲酸二甲酯	—	—	0.53	—	0.1
邻苯二甲酸酐	—	2.31	0.20	—	—
萘	—	—	—	0.2	0.48
吡啶	0.54	0.42	0.83	0.52	—
喹啉	1.72	2.85	4.83	0.14	0.07
5-氨基-1-萘酚	0.10	0.53	0.79	—	—

菲	—	—	0.11	—	0.61
[1,1'-联苯]-2,2'-二醇	0.15	0.86	0.58	—	—
芴	0.84	—	—	—	—
3,4-二甲基-2,5-呋喃二酮	0.43	—	—	—	—
苯甲酰胺	0.57	—	—	—	—
1-甲基癸基-苯	—	—	—	1.39	0.97
1-丙基壬基-苯	—	—	0.29	0.92	0.62
1-甲基十一烷基-苯	—	—	—	1.29	0.42
2-甲基-9H-芴	—	—	—	0.89	0.36
N-(1-甲基乙基)-N'-苯基-1,4-二胺苯	—	0.07	0.1	0.88	0.81
十六烷	0.20	0.12	—	0.63	0.4
十七烷	0.17	—	—	0.85	0.3
十八烷	0.51	—	0.53	0.62	0.34
十九烷	—	—	—	1.18	0.35
二十烷	0.13	0.17	0.05	—	0.53
二十一烷	—	0.34	0.36	0.64	1.48
二十四烷	1.53	0.47	0.38	1.99	8.5
二十五烷	0.24	0.10	0.22	—	—
二十六烷	0.28	—	—	1.14	—
二十八烷	—	—	—	0.67	1.49
三十二烷	0.22	—	—	—	—

注:A为厌氧反应器水力停留时间 24 h 出水;B为厌氧反应器水力停留时间 48 h 出水;C为厌氧 24 h+好氧 48 h 出水;D为厌氧 48 h+好氧 48 h 出水;表中数据为有机物谱峰面积占谱峰总面积的百分比(%)。

2.2 好氧反应器运行效果与污染物变化规律分析

好氧生物处理工艺对去除煤气化废水有机物、氨氮污染物起到关键作用。实验分析了好氧反应器去除废水 COD、总酚、挥发酚、氨氮的效果,如图 3 所示。伴随污泥驯化,好氧反应器去除污染物的效率逐步提高。对应厌氧水力停留时间 24 h 运行期间,好氧反应器 COD、总酚、挥发酚及氨氮的平均去除率分别是 53%、59%、93%和 78%。挥发酚去除率显著高于总酚去除率,出水挥发酚质量浓度小于 10 mg/L。这与表 2 好氧出水有机物分析结果一致。



去除率:1—COD;2—总酚;3—挥发酚;4—氨氮

图 3 好氧反应器 COD、总酚、挥发酚、氨氮的去除率

好氧反应器运行过程未发生明显的硝化抑制现象,这与厌氧反应器有效去除废水有毒污染物密切相关。

表2中,好氧反应器出水酚类、苯甲酸类物质基本被去除,残留有机物主要是烷基苯类、酯类、长链烃类以及杂环类物质。烷基苯类物质在厌氧24 h+好氧48 h出水和厌氧48 h+好氧48 h出水中的相对含量分别是9.04%和5.79%,但在实验原水、厌氧出水中并未检测到,推测这类物质是好氧微生物降解有机物的中间产物。2种运行工况下好氧反应器出水都检测到相对含量非常高的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯,分别是43.02%和26.37%。这是废水污染物经复杂的厌氧-好氧生物转化后形成的中间产物^[9],同时废水大部分有机物被去除也使得邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的相对含量明显增加。

与厌氧生物处理相比,好氧生物处理去除长链烷烃的效果更差^[9]。好氧出水十六烷、十七烷等短链烷烃的相对含量有所增加,可能与二十五烷、二十六烷的降解有关。总体上经过厌氧-好氧生物处理后,煤气化废水中有机污染物种类和质量浓度都显著下降。大部分的酚类、羧酸类及酮类物质被微生物降解,这也是废水COD浓度显著下降的主要原因。

2.3 厌氧-好氧组合工艺污染物去除效果分析

从表3看出,2种不同运行工况下组合工艺去除污染物的效果相当,由此判断厌氧反应器水力停留时间缩短至24 h并不影响组合工艺的处理效果。组合工艺挥发酚去除率超过95%,比总酚去除率高出20%左右,这是生化处理后废水酚类浓度下降的主要原因。自养硝化菌的活性很容易被进水C/N比高、进水存在毒性污染物等因素所抑制,导致废水硝化作用不强。许多文献研究指出生化工艺处理煤气化废水过程中容易发生硝化抑制现象,主要是由废水存在毒性污染物引起^[11-12]。本研究中组合工艺运行中未现硝化抑制,氨氮去除率达到70%以上。这与组合工艺中厌氧菌有效降解酚类及其他有毒污染物,降低废水COD浓度,为硝化反应创造有利环境密不可分。

表3 组合工艺污染物去除效果 %

平均去除率	厌氧48 h+好氧48 h	厌氧24 h+好氧48 h
COD	69	66
总酚	79	75
挥发酚	99	97
氨氮	74	78

3 结论

(1)厌氧24 h+好氧48 h组合工艺处理鲁奇炉气化废水,COD、总酚、挥发酚、氨氮平均去除率分别是66%、75%、97%和78%,具有良好的污染物去除效果。

(2)气相色谱质谱分析指出鲁奇炉气化废水有机污染物主要是酚类,其次是羧酸类、酮类、烷烃类和杂环类化合物。厌氧-好氧生化处理过程中废水中大部分酚类、羧酸类和酮类化合物被降解去除,而结构复杂的杂环类、多环类以及长链烷烃类难以被微生物降解。这对鲁奇炉气化废水生化处理工艺优化及后续选择深度处理工艺具有指导意义。

(3)厌氧-好氧组合工艺发挥了厌氧菌和好氧菌的不同生物特点,形成协同效应。厌氧菌加氢还原改善污染物结构,去除难降解有机物,降低废水COD浓度为好氧菌脱除COD、氨氮提供有利环境。

参考文献

- [1] 黄开东,李强,汪炎.煤化工废水“零排放”技术及工程应用现状分析[J].工业用水与废水,2012,4(5):1-6.
- [2] 钱宇,周志远,陈赞,等.煤气化废水酚氨分离回收系统的流程改造和工业实施[J].化工学报,2010,61(7):1821-1828.
- [3] 滕济林,姜艳,曹效鑫,等.粉末活性炭强化A/A/O工艺处理煤气化废水的中试研究[J].环境科学学报,2014,34(5):1249-1255.
- [4] 韩洪军,徐鹏,贾胜勇,等.厌氧/生物增浓/改良AO/BAF工艺处理煤化工废水[J].中国给水排水,2013,29(16):65-67.
- [5] 王子兴.煤气化废水特征污染物在厌氧/缺氧/好氧组合工艺中的降解特性研究[D].大连:大连理工大学,2014.
- [6] Suidan M T, Strubler C E, Kao S W, et al. Treatment of coal gasification wastewater with anaerobic filter technology[J]. J Wat Pollut Control Fed, 1983, 55: 1263-1270.
- [7] Nakhla G F, Suidan M T. Anaerobic toxic wastes treatment; Dilution effects[J]. J Hazard Mater, 1995, 42: 71-86.
- [8] Kobayashi T, Hashinaga T, Mikami E, et al. Methanogenic degradation of phenol and benzoate in acclimated sludges[J]. Wat Sci Technol, 1989, 21: 55-65.
- [9] Zhao Q, Han H, Xu C, et al. Effect of powdered activated carbon technology on short-cut nitrogen removal for coal gasification wastewater[J]. Bioresour Technol, 2013, 142: 179-185.
- [10] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review[J]. Bioresour Technol, 2008, 99: 4044-4064.
- [11] Li H, Han H, Du M, et al. Inhibition and recovery of nitrification in treating real coal gasification wastewater with moving bed biofilm reactor[J]. J Environ Sci, 2011, 23: 568-574.
- [12] Zixing W, Xiaochen X, Zheng G, et al. Removal of COD, phenols and ammonium from Lurgi coal gasification wastewater using A₂O-MBR system[J]. J Hazard Mater, 2012, 235-236: 78-84. ■