

煤焦油加工废水的处理现状及进展

余永登, 颜家保*

(武汉科技大学化学与工程技术学院, 湖北 武汉 430081)

摘要:介绍了煤焦油废水的来源、成分、危害, 阐明了煤焦油废水与焦化废水的区别。从物理化学方法和生化法等方面综述了国内外近年来有关煤焦油废水处理技术的研究进展, 分析了现有方法的优缺点, 并提出了焦油废水处理技术的发展趋势。

关键词:煤焦油废水; 难降解有机物; 处理技术

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)04-0030-04

Progress on treatment technique for deep-processed coal tar wastewater

YU Yong-deng, YAN Jia-bao*

(College of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Source, components, harms of coal tar wastewater are introduced. The differences between coal tar wastewater and coking wastewater are also illuminated. Research progress on treatment technologies of coal tar wastewater in recent years are reviewed from two aspects including physicochemistry process and biochemistry process. Development trends of treatment technologies of coal tar wastewater are proposed well.

Key words: coal tar wastewater; refractory organic compounds; treatment technology

煤焦油是焦化工业的重要产品之一, 其组成成分极其复杂, 多数情况下是由煤焦油工业专门进行分离、提纯后得到并加以利用。

煤焦油精加工可得到多种化工产品, 但煤焦油加工过程中会产生大量的有毒废水, 该类废水含高浓度有机物、氰等剧毒物质, 毒性大, 成分复杂^[1]。其中有机污染物主要为单环或多环芳香族化合物以及含氮、硫、氧的杂环化合物, 如高浓度的酚、萘、苯胺、吡啶、喹啉、苯并芘等^[2]。酚类化合物对所有的生物都有毒, 它们可以使细胞失去活力, 蛋白质凝固; 多环芳烃可使人致癌, 一般很难生物降解^[3]。

现在国内乃至世界都在大力研究焦化废水的处理问题, 鲜有人深入研究煤焦油废水。煤焦油加工废水与传统焦化污水即酚氰污水既有相同之处又有很大区别, 除都含有高的氰、氨氮外, 煤焦油加工污水中挥发酚、吡啶、苯并芘(a)、萘、茛、油类等含量远大于传统焦化污水。

根据煤焦油加工生产工艺的特点, 煤焦油废水主要来自: ①焦油大槽中的焦油静置分离水, 此部分污水单独收集; ②焦油一段、二段蒸发器分离水, 工业萘油水分分离器分离水; ③焦油大槽分离水与焦油加工各分离器废水送公司废水槽; ④洗涤分解 NaSO₄ 污水及精酚装置污水, 其中精酚高浓污水挥发酚含

量在 3% ~ 10%, 返回洗涤分解配碱槽, 回收其中挥发酚, 洗涤分解污水单独储存处理; ⑤清扫管道产生的废水以及地表污水, 生活污水等^[4-5]。目前我国焦油废水大都未经彻底处理, 造成水环境严重污染, 同时也威胁到人类的健康^[6]。

焦油废水的处理方式与焦化废水大致相同, 通过一般的预处理、生物脱氮二次处理, 最终的 COD、氨氮等指标很难达标。本文中综述了近年来国内外焦油废水的处理方法, 并对其中存在的问题做了分析, 提出焦油废水处理技术的发展趋势。

1 焦油废水难降解有机物的处理现状

1.1 物理化学处理方法

1.1.1 混凝法

混凝法的关键在于混凝剂, 常见的混凝剂有铝盐、铁盐、聚铝等。颜家保等^[7]以硅酸钠和硫酸铁制备了一种新型的混凝剂—聚硅硫酸铁, 探究了聚硅硫酸铁的 Fe 与 Si 的摩尔比、pH 以及投加量等因素对聚硅硫酸铁的混凝效果。发现当 $n(\text{Fe}):n(\text{Si}) = 1.00:1.00$, 水样 pH 为 6.52 以及投加量为 20 mg/L 时, 除油率达到 90.2%, COD 去除率约为 62.5%。该絮凝剂之所以表现突出, 是因为在制备过程中加入了活性硅酸, 改善了聚合物的形态结构。开发成

收稿日期: 2013-11-26

基金项目: 湖北省自然科学基金重点基金资助项目(2011CDA054)

作者简介: 余永登(1989-), 男, 硕士生; 颜家保(1964-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为环境化学工程、应用环境微生物、废水处理新技术、炼油助剂研究与开发等, 通讯联系人, 027-68862181, yanjb88@yahoo.cn。

本低、功效大的新型混凝剂有助于废水的高效处理。通过3种因素来探讨聚硅硫酸铁的性能还略显不足,例如温度等其他因素也应考虑。

1.1.2 超临界氧化法

超临界水氧化(SCWO)技术是20世纪80年代中期提出的一种能彻底破坏有机物结构的新型氧化技术,即将水加温加压至超临界状态($T_c \geq 374.3^\circ\text{C}$, $P_c \geq 22.1\text{ MPa}$)的加氧反应。此状态下有机物在水中溶解度大幅增加,能与氧化剂充分接触反应,几乎所有的有机物都可以被氧化分解成 CO_2 和 H_2O ,有很高的分解效率。

全魁等^[8]在最佳反应条件温度 420°C 、压力 25 MPa 、反应时间 30 min 、2倍的双氧水氧化剂,采用间歇超临界水氧化装置处理焦油高酚废水,COD去除率达 99.1% ,出水COD质量浓度 152 mg/L ,除氨氮指标外,出水基本达到国家二级排放标准。氧化剂的加入量对该反应的进行至关重要,过多或过少都会影响出水水质。该方法在处理高浓度有机废水上效果显著,建议加大超临界装置的工业应用。

1.1.3 臭氧化法

臭氧具有超强的氧化性,能与废水的绝大多数有机物、微生物迅速反应,可以去除废水中的酚、氰,并降低废水中的COD,同时起到脱色、除臭、消毒的作用^[8]。

Chang等^[9]通过臭氧化法来处理废水,色度和硫氰酸盐几乎被完全去除,臭氧消耗率降为 0.2 时,TOC去除率增加到 30% ,表明易降解污染物几乎被完全降解。但是由于这种方法投资高、耗电多等缺点,一般用于废水的深度处理。

1.1.4 超声波法

超声波在化学方面的研究始于1927年,Richards和Loomis发现超声波可以加速常规反应和氧化还原反应。近年来,超声波被用于解决水污染有关的问题,尤其是去除废水中的有毒且难降解有机物。

Ning等^[10]进行了对比试验,一组单一活性污泥,另一组经过超声波处理过的活性污泥。废水由两者处理 240 min 后,后者的COD去除率由 48.29% 提高到 80.54% 。

1.1.5 Fenton氧化法

传统Fenton反应通过过氧化氢和2价铁盐在酸性条件下产生高活性羟基自由基,这种自由基能氧化有机化合物。但是传统的Fenton法会产生 Fe^{3+} ,造成麻烦的污泥问题。近年来,为了加强传统

的Fenton氧化过程,进行了各种研究^[11-13]。

Chu等^[14]通过改进的Fenton氧化法,具体是将2价铁盐替换为铁粉,与过氧化氢一起构成新型Fenton试剂。通过实验发现没有 Fe^{3+} 产生,并且在pH为 6.5 ,过氧化氢浓度为 0.3 mol/L 时,反应 1 h 后,COD的去除率达到 $44\% \sim 50\%$,总酚的去除率接近 95% 。多数有机物,包括双环呋喃、喹啉、间苯二酚、呋喃酚都被完全去除。Fenton试剂法在处理焦油废水等有毒有害难生物降解有机废水中具有极大潜力,但是该方法处理费用较高,只适用于低浓度、少量废水处理。

1.1.6 二氧化氯法

二氧化氯具有很强的反应活性和氧化能力,在水处理的条件下可与很多的有机化合物反应。二氧化氯与酚类化合物,多环芳烃中的蒽、菲、苯(a)并和苯(a)并蒽,有机硫化物(如甲硫醇、硫醚和二硫化物)等在水处理条件下或特定条件下反应。二氧化氯不与脂肪族和芳香族碳氢化合物、羧酸 RCOOH (其中R为饱和烷基)、醇类、一些不饱和羧酸、N-杂环化合物和有机氯农药等反应。

左金龙^[15]以某厂实际工程为对象,研究了二氧化氯对含煤焦油废水的去除效果,结果表明,处理质量浓度为 0.845 mg/L 的煤焦油水样,在pH为 7 ,温度为 45°C ,反应时间为 1 h 的条件下,煤焦油的最大去除率为 42% 。说明煤焦油中含有大量的难降解物质,特别是沥青成分。含有煤焦油的废水处理有待于进一步深入的研究。

1.1.7 焚烧法

杨元林等^[16]通过对废水焚烧处理的研究,认为焚烧处理工艺对于处理焦化厂和煤气厂产生的高浓度废水是一种切实可行的处理方法,特别适用于北方寒冷地区,并且焚烧工艺还可以产生蒸汽供生产和生活使用,可大大降低运行费用。虽然焚烧效率高,不造成二次污染,但是其处理费用昂贵,在国外应用较多,国内鲜有使用。

1.1.8 等离子体处理技术

研究用高压毫微秒脉冲放电等离子体处理有机废水的技术在20世纪90年代就开始了。在毫微秒高压脉冲的作用下,气体间隙产生放电等离子体,放电等离子体中存在大量高能电子,这些高能电子作用于水分子,产生大量的水合电子等强氧化基团来氧化水中有机物,从而达到降解有机物的目的。

江白茹等^[17]通过使用放电等离子体来降解废水中的氰化物、氨氮、COD等有机物。废水中氨氮

和多环芳烃对 COD 的去除效果影响较大, COD 的浓度呈降低、升高、降低、升高、降低的趋势。而氰化物和氨氮的去除效果较好。多次放电可减小生物处理过程中氰化物和氨氮对生物的抑制作用, 提高可生化性。但是该处理装置费用较高, 有待进一步开发, 以减少成本。

1.2 生物处理方法

1.2.1 活性污泥法

目前, 活性污泥法是一种应用最广泛的焦油废水好氧生物处理技术。这种方法是让生物絮凝体及活性污泥与废水中的有机物充分接触; 溶解性的有机物被细胞所吸收和吸附, 并最终氧化为最终产物(主要是 CO_2)。非溶解性有机物先被转化为溶解性有机物, 然后被代谢和利用。从而使水体得到净化。传统的好氧活性污泥技术除了可以降低有机物的毒性外, 还可以驯化、培养降解有机物的微生物。

刘泽南等^[18]对传统的 A/O 工艺和 A^2/O 工艺处理煤焦油深加工废水很难达到预期效果, 采用新工艺 ENRT(短程硝化厌氧氨氧化)来处理煤焦油深加工废水, 经过 3 个月左右的调试, 出水 COD 去除率为 92.1% ~ 96.1%, 氨氮去除率为 92.2% ~ 100%, 可达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级排放标准要求。Li 等^[19]分别通过 A^2/O 和 A/O 生物膜系统处理废水。检测到相同条件下 A^2/O 比 A/O 能更好地去除总氮, 而两者的 COD 和氨氮去除率几乎相同, 并检测到在厌氧阶段难降解有机物酸化生成中间产物, 在随后的好氧池被降解, A^2/O 比 A/O 更实用, 出水水质更好。Zhao 等^[20]通过系列实验发现 A^2/O -MBR 反应器在处理高负荷和毒性大的废水中比传统 A^2/O 反应器更可靠有效。Marañón 等^[21]自制 SBR 反应器处理焦化废水, 当水力停留时间 HRT 为 66 h, 氨氮去除率为 96%; 水力停留时间为 115 h, COD、硫酸盐、酚的去除率分别为 85%、98%、99%。杨庚涵等^[22]采用“SH-A 节能型强化生物脱氮除碳工艺”进行煤焦油加工废水处理的研究, 讨论了各个处理环节运行情况和处理效果。经该工艺对煤焦油加工废水进行处理后, COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和矿物油的去除率均可达到 98%, 色度和酚的去除率均可达到 99%, 氰的去除率可达到 95%, 各项指标均可达到国家《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准。Zhang 等^[23]在 A^2/O 反应器内固定生物膜来处理焦化废水, 实验结果表明, 对氨氮和 COD 的去除有明显效果。

1.2.2 生物强化技术

生物强化技术能在不断扩充现有的水处理设施基础上, 提高水处理范围和能力。将生物强化技术和普通生化技术结合起来是一条更好的思路。例如高效菌的筛选, 高效菌菌落 (high effective complex micro-organism, EM) 由多种微生物组成。这些微生物依靠相互间的协同作用、增殖关系而形成成分复杂、结构稳定、功能广泛的高效微生物菌群。从自然界中筛选出高效降解菌种, 并有针对性地投加到污水处理系统的生物强化处理技术 (bioaugmentation), 能够降低废水处理成本, 提高处理效率^[24]。

随着现代合成工业的发展, 大量有毒有害物质产生, 由于其本身结构复杂, 很难在短时间内被常规生物处理系统中的微生物分解氧化。20 世纪 70 年代, 人们开始有针对性地分离选育出一些特殊污染物的高效复合微生物菌并应用于废水处理。高效菌在处理废水, 特别是含难降解污染物的工业废水时具有独特的功能和优势。

当原处理系统中不含高效菌种时, 如果投入一定量的高效菌种, 则可有针对性地去废水中的目标降解物; 当原处理系统中只存在少量高效菌种时, 投加高效菌种后则可大大缩短微生物驯化所需要的时间。在水力停留时间不变的情况下, 能得到较好的去除效果^[25]。处理系统中有效微生物浓度的增加可缩短系统的启动时间, 达到较高的快速处理效果, 同时还可增强系统的耐冲击负荷能力及处理系统的稳定性, 使处理系统在超负荷条件下保证出水水质的良好。

Joo 等^[26]通过研究能够进行异养硝化和好氧反硝化的类产碱杆菌 (alcaligenes faecalis) 在高强度铵盐 (1 200 mg/L) 情况下的硝化和反硝化作用, 发现 40% ~ 50% 的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 被反硝化为 N_2 。它的最大铵去除速率为 29 mg/(L·h)。反硝化能力是其他菌的 4 ~ 50 倍。Tuo 等^[27]从被石油污染的土壤中分离得到一株新型喹啉降解菌, 经测定为芽孢杆菌。它能与其他微生物共存, 并显著地增强了喹啉的降解效率。谭周亮等^[28]以炼油废水为对象, 采用两级好氧处理工艺, 通过添加微生物菌剂构建生物强化处理系统, 考察了复合微生物菌剂、脱氮微生物菌剂处理炼油废水的效果, 并与活性污泥处理系统进行了比较研究。结果表明, 当进水 COD、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 平均值分别为 888.0、102.6 mg/L 时 [COD、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 容积负荷分别为 1.05、0.121 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)], 出水 COD、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 平均值分别为 86.7、7.6 mg/L, COD、

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 平均去除率达 88.12% 和 92.46%; 与活性污泥处理系统相比较, 生物强化处理系统在 COD 与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的平均容积负荷分别提高了 94.44% 与 40.70% 的情况下, 去除率分别提高 35.47% 与 59.28%, 出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8976—1996) 一级标准。

2 煤焦油废水处理现状及问题

煤焦油作为炼焦过程中重要的化工回收产品, 由上万种的复杂混合物构成, 其生产过程排放的焦油废水组成十分复杂, 浓度高, 毒性大, 是一种很难处理的高浓度有机废水。煤焦油深加工是国内近年来才发展起来的, 其焦油污水对国内可以说是“新兴”事物, 国内外都鲜有报道。焦油废水与焦化废水大致上成分无差别, 但前者污染物浓度远高于后者, 如果仍旧使用焦化废水的处理工艺(例如传统的 A/O 工艺和 A²/O 工艺)来处理焦油废水, 很难达到预期效果, 有可能出水达不到国家排放标准, 这就要求在原有基础上寻求新工艺。

物理化学处理方法一般是废水的深度处理方法, 对氨氮等物质的去除率较低, 单独使用很难使废水达标排放, 必须与其他方法相结合。该方法操作简单、管理方便、运行成本相对较低, 但处理设施占地面积大。纯粹的化学方法絮凝剂等药剂价格较高、处理成本高、设备投资较大。

生物处理方法是国内外处理废水应用最广泛的方法, 具有废水处理量大、处理范围广、运行费用相对较低等优点, 但是生物降解法的稀释水用量大, 处理设施规模大, 停留时间长, 投资费用较高, 对废水的水质条件要求严格, 这也就对操作管理提出了较高要求。

3 结语

煤焦油废水的污染治理首先要从源头上从源头抓起, 各装置强化生产过程控制, 重视污水处理各单元的预处理, 合格了才能进入下一单元, 逐级降低废水中各污染物浓度, 特别是对油的控制, 焦油深加工废水中油类对 COD 贡献很大, 除油装置运行差时对生化池产生的冲击很大。工业上焦化废水的污染处理发展日趋成熟, 前文提到由于两者废水的成分大致无差别, 可以对焦油废水的工艺大力挖掘, 优化工艺, 降低出水各项指标, 降低成本消耗。着重从生化方面筛选焦油废水高效降解菌, 来优化处理工艺。

参考文献

- [1] 杨庚涵, 单明军, 曹天宇, 等. SH-A 工艺处理煤焦油加工废水的研究[J]. 环境保护科学, 2013, 39(1): 11-14.
- [2] Wang Jianlong, Quan Xiangchun, Wu Libo, *et al.* Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant Wastewater [J]. Process Biochemistry, 2002, 38(5): 777-781.
- [3] Wang Liming, Li Yong, Yu Ping, *et al.* Biodegradation of phenol at high concentration by a novel fungal strain Paecilomyces variotii JH6 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 183(1/2/3): 366-371.
- [4] 苏久明, 李玉财. 焦油深加工污水处理及回用[A]. 见: 中国炼焦行业协会五届一次理事大会论文集[C]. 北京: 中国炼焦行业协会, 2011.
- [5] 吴恒喜, 魏松波, 蔡健, 等. 气浮除油技术在焦油废水处理中的应用[J]. 武钢技术, 2005, 43(3): 12-14.
- [6] 邢广恩, 崔明稳. 焦化废水的处理方法[J]. 衡水学院学报, 2007, 9(1): 104-106.
- [7] 颜家保, 张为洋. 聚硅硫酸铁的制备及在炼油废水处理中的应用[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(9): 70-73.
- [8] 全魁, 苍大强, 成泽伟, 等. 间歇式超临界水氧化技术处理焦油高酚水的试验研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(5): 83-85.
- [9] Chang E-E, Hsing Hao-Jan, Chiang Pen-Chi, *et al.* The chemical and biological characteristics of coke-oven wastewater by ozonation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156(1/2/3): 560-567.
- [10] Ning Ping, Bart Hans-Jörg, Jiang Yijiao, *et al.* Treatment of organic pollutants in coke plant wastewater by the method of ultrasonic irradiation, catalytic oxidation and activated sludge [J]. Separation and Purification Technology, 2005, 41(2): 133-139.
- [11] Doong Ruey-an, Chang Wen-huei. Photodegradation of parathion in aqueous titanium dioxide and zero valent iron solutions in the presence of hydrogen peroxide [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1998, 116(3): 221-228.
- [12] Lucking F, Koser H, Jank M, *et al.* Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution [J]. Water Research, 1998, 32(9): 2607-2614.
- [13] Namkung K C, Burgess A E, Bremner D H. A Fenton-like oxidation process using corrosion of iron metal sheet surfaces in the presence of hydrogen peroxide: a batch process study using model pollutants [J]. Environmental Technology, 2005, 26(3): 341-352.
- [14] Chu Libing, Wang Jianlong, Dong Jing, *et al.* Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide [J]. Chemosphere, 2012, 86(4): 409-414.
- [15] 左金龙. 二氧化氯处理煤焦油废水的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2005, 21(1): 43-45.
- [16] 杨元林, 周云巍. 高浓度焦化废水处理工艺探讨[J]. 机械管理开发, 2001, (4): 41-42.

不同溶剂对澳大利亚 Loy Yang 煤进行萃取,煤粒度 ≤ 70 目,溶剂、煤配比为 $v(\text{溶剂}):m(\text{煤})=200:1$ (mL:g),超声萃取 30 min,得到超低灰煤的萃取率分别为: N -甲基吡咯烷酮萃取率 14.3%;甲醇萃取率 8.7%;CS₂ 萃取率 3.0%;苯萃取率仅为 2.2%。使用混合溶剂时,CS₂/ N -甲基吡咯烷酮混合溶剂萃取率 10.9%; N -甲基吡咯烷酮、甲醇 $v(N\text{-甲基吡咯烷酮}):v(\text{甲醇})=4:1$ 混合溶剂萃取率 15.3%; N -甲基吡咯烷酮、苯 $v(N\text{-甲基吡咯烷酮}):v(\text{苯})=4:1$ 混合溶剂萃取率 13.4%。Stefanova 等^[12]在室温下对乌克兰高挥发分烟煤,用 N,N -二甲基乙酰胺进行萃取,萃取率为 23.7%;吴鹏等^[13]使用苯、吡啶、乙二胺、环己酮作为溶剂对七台河煤进行常压沸点回流萃取,时间为 2 h,溶剂、煤配比为 $v(\text{溶剂}):m(\text{煤})=7.5:1$ (mL:g),得到萃取率分别为 3.35%、15.41%、18.66%、9.38%。有研究者在较高萃取温度下对萃取效果进行了研究,如 Li 等^[14]在 360℃ 下使用 N -甲基吡咯烷酮溶剂对 Pasir 煤、Banko 煤进行热萃取,初压设为 1 MPa,萃取时间为 1 h,溶剂、煤配比为 $v(\text{溶剂}):m(\text{煤})=30:1$ (mL:g),萃取率分别为 77.3%、72.3%。Heredy 等^[15]在 350℃ 条件下用菲萃取烟煤,萃取率可达 85% 左右,萃取物为不含硫、重金属和灰分质量分数分别小于 0.1% 的低灰煤。卢田隆一^[5]以四氢化萘或 1-甲基萘为溶剂在 350℃、10 MPa 的条件下萃取印尼低阶烟煤、阿戈纳标准烟煤,萃取率达 65%~80%,其中,常温下可溶部分为 25%~40%,不溶部分 40%,萃取物呈现出显著的熔融性,并且几乎不含有灰分。由此可

见,高温萃取的萃取效果远高于低温萃取。分析其原因与煤的结构有关。煤具有三维交联大分子网络空间结构,以芳香族组成骨架主体,网络骨架间由共价键力结合在一起,其内部含有游离态、微孔嵌入态和网络嵌入态方式的小分子^[16],它们通过离子间力、电荷转移力、 $\pi-\pi$ 作用力、氢键作用和范德华力等与骨架大分子链或自身相连接。其中呈网络嵌入态的小分子被“固定”在大分子网络骨架上,而呈微孔嵌入态的小分子则通过自身相互作用镶嵌在网络骨架中^[17]。在低温萃取过程中,由于温度低、能量小,内部结构被破坏较少,发生断裂的基本上是附着在大分子链上的小分子,绝大部分有机质无法被溶剂溶解萃取;而在高温萃取过程中,除了小分子被断裂外,在高温作用下,煤中的大分子链也发生了断裂、裂解、加氢反应,生成了小分子。这些小分子被溶剂萃取,得到超低灰煤。但是当温度过高时,煤的热解反应产生的不稳定自由基碎片将会重新结合,会使萃取率降低。再者,大多数煤在 350℃ 左右开始发生热解^[18],根据这一特点,针对不同的煤种和不同的溶剂可适当地调整萃取温度,以期得到更高的萃取率。如石智杰^[10]使用煤液化加氢循环溶剂对大唐胜利褐煤做热萃取试验,结果为,随着热萃取温度的升高,热萃取率显著增加,如温度由 340℃ 升高到 430℃,萃取率由 18.7% 增加到 59.5%,萃取物产率也呈现先升高后降低的趋势且表现出较好的液化性能。日本的超纯煤(Hyper Coal)^[19]技术采用四氢化萘、甲基萘等非极性溶剂或酚油、杂酚油在 360~400℃、4 MPa 以下压力、无外供氢的条件下,

(上接第 33 页)

[17] 江白茹,张瑜.脉冲放电等离子体处理焦化废水技术研究[J].工业安全与环保,2005,31(1):61-64.

[18] 刘泽南,王旭,金旭东,等. ENRT 工艺在煤焦油深加工废水处理中的实际应用[J].工业水处理,2012,32(5):87-89.

[19] Li Y M, Gu G W, Zhao J F, et al. Treatment of coke-plant wastewater by biofilm systems for removal of organic compounds and nitrogen[J]. Chemosphere, 2003, 52(6):997-1005.

[20] Zhao Wen-tao, Huang Xia, Lee Duu-jong. Enhanced treatment of coke plant wastewater using an anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor system [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 66(2):279-286.

[21] Marañón E, Vázquez I, Rodríguez J, et al. Treatment of coke wastewater in a sequential batch reactor(SBR) at pilot plant scale [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10):4192-4198.

[22] 杨庚涵,单明军,曹天宇,等. SH-A 工艺处理煤焦油加工废水的研究[J]. 环境保护科学, 2013, 39(1):11-14.

[23] Zhang min, Tay Joo Hwa, Qian Yi, et al. Coke plant wastewater treatment by fixed biofilm system for COD and NH₃-N removal [J]. Water Research, 1998, 32(30):519-527.

[24] 刘伟,何国富,刘学良. 高效菌在废水处理中的应用[J]. 水科学与工程技术, 2008, (s2):13-15.

[25] 王永胜,张鸿涛,王景,等. 生物强化技术在废水处理中的应用 [EB/OL]. [2006-06-16]. <http://www.eedu.org.cn/Article/academia/papers/expapers/200406/1664.html>.

[26] Joo Hung-Soo, Hirai Mitsuyo, Shoda Makoto. Nitrification and denitrification in high-strength ammonium by Alcaligenes faecalis [J]. Biotechnology Letters, 2005, 27(11):773-778.

[27] Tuo Bao-hua, Yan Jia-bao, Fan Bao-an, et al. Biodegradation characteristics and bioaugmentation potential of a novel quinoline-degrading strain of Bacillus sp. Isolated from petroleum-contaminated soil [J]. Bioresource Technology, 2012, 107:55-60.

[28] 谭周亮,杨俊仕,李旭东. 微生物菌剂强化处理炼油废水的中试研究[J]. 水处理技术, 2007, 33(2):67-70. ■