

废水处理生物出水中 COD 构成的解析 ——以焦化废水为例*

曹 臣¹ 韦朝海^{1**} 杨清玉¹ 吴超飞¹ 吴海珍²
胡 芸¹ 任 源¹ 卢 彬³

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 污染控制与生态修复广东省普通高等学校重点实验室, 广州, 510006; 2. 华南理工大学生物科学与工程学院, 广州, 510006; 3. 广州境天环保科技有限公司, 广州, 510640)

摘 要 以焦化废水为例, 采用连续过滤及化学分析的方法考察了悬浮组分、胶体组分及溶解组分对生物出水残余 COD 的贡献, 并结合紫外-可见光谱和 GC/MS 图谱定性解析各形态组分的有机构成特征, 构建了一种废水生物出水 COD 构成解析的评价方法. 实验结果显示, 焦化废水生物处理出水中悬浮态和胶体态组分对残余 COD 的贡献分别占 COD 总量的 25.9%—46.3% 和 18.7%—44.4%, 建议优先考虑采用混凝沉淀工艺去除约 35.0%—45.0% 的 COD, 使处理出水基本能够达标排放; 溶解组分的 COD 占 COD 总量的 24.6%—40.7%, 其中 4.3%—15.8% 的 COD 由硫化物、硫氰化物等还原性物质贡献, 其余部分主要由链状烃类、酯类及醇类等溶解有机组分贡献, 建议采用氧化或吸附工艺进行处理, 以满足更高的出水水质要求.

关键词 残留 COD, COD 组分, 胶体组分, 还原性无机组分.

COD (Chemical oxygen demand) 是衡量水体中碳含量的重要指标, 同时也是有机废水污染物减排的主要约束性指标. 目前国内外主要采用生物处理工艺削减难降解有机废水的 COD, 受有机污染物降解动力学的影响, 微生物对有机物的去除是有限的, 处理出水中必然存在部分未被降解的有机组分, 由于生物处理达到极限, 即使延长好氧水力停留时间也难以进一步提高 COD 去除率. 残留的有机组分以悬浮、胶体及溶解的形态存在于生物出水中. 各形态有机组分可通过吸附、络合及沉淀的方式相互转移, 其 COD 构成大小与废水水质特性有关, 并受生物过程操作与控制条件的影响. 比如过长污泥龄会增加出水悬浮物含量, 并产生更多高分子量的溶解性微生物代谢产物 (SMP)^[1], 影响悬浮和胶体形态组分的 COD 值.

近年来, 国内外关于难降解有机废水 COD 达标深度处理技术的探索和研究较多, 如强化混凝沉淀^[2]、电化学氧化^[3]及膜处理^[4]等, 但却鲜有针对废水生物处理出水 COD 表达形式来评价水质构成的研究和报道^[5]. 而生物出水的 COD 构成是废水后续深度处理工艺选择及优化的重要基础. 如水中悬浮及胶体态有机组分含量较高, 则适宜优先采用混凝沉淀进行分离去除; 而溶解性小分子量 (0—3 kDa) 的有机物适宜采用吸附或生物方法去除^[6-7]. 因此, 剖析废水生物处理出水残余 COD 的构成, 探讨 COD 构成与深度处理工艺之间的关系有利于深度处理方法与技术的选择, 也是针对不同水质成本控制的重要手段.

本研究以焦化废水为例, 采用连续过滤分级方法对焦化废水生物处理出水进行物理组分分离, 通过紫外-可见光谱的变化和 GC-MS 定性分析各形态组分的有机组成特性, 并运用化学分析手段考察还原性无机物的组成及含量, 从而系统解析生物出水残余 COD 的构成特征, 探讨生物出水 COD 削减工艺的有效性, 为焦化废水深度处理工艺的设计提供依据和参考.

2012年2月20日收稿.

* 国家自然科学基金重点项目 (21037001); “十一五”国家科技支撑计划重点项目 (2008BAC32B06-1); 国家高技术研究发展计划项目 (2009AA06Z319); 华南理工大学中央高校基本科研业务经费 (2011ZP0006) 资助.

** 通讯联系人, TEL: 020-39380502; E-mail: cecwei@scut.edu.cn

1 材料与方 法

1.1 实验材料

广东韶钢焦化厂废水处理工程分两期,生物系统分别采用 A/O/O 和 A/O/H/O 工艺,两个工程均已稳定运行多年,始终保持着高效的污染物去除效率.实验所用水样主要取自焦化废水处理厂二期废水处理工程.分析检测数据显示,当进水 COD 和酚浓度分别为 1.3×10^3 — 2.8×10^3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 143 — 535 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,生物系统对 COD 和酚的去除率达到 90.0% 和 99.9%,生物处理出水 COD 为 141 — 272 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、BOD 为 17.0 — 23.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 1),出水可生化性很低 ($B/C = 0.08$ — 0.11).

表 1 焦化废水生物处理出水水质及排放标准 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 1 The effluent qualities of biological treatment system and standard of effluent

水质指标	COD	BOD	酚	氰化物	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	油	色度/倍	pH
生物出水	141—272	17.0—23.0	0.02—0.20	0.3—1.6	0.5—9.8	0.9—2.8	75—200	6.73—7.85
排放标准	≤ 90	≤ 20	≤ 0.3	≤ 0.3	≤ 10	≤ 5	≤ 40	6—9

采集水样均为等比例混合水样,即一天内各时间点所取水样按相同比例混合而成当天水样.根据不同生产运行情况所采集生物出水的 COD 值为 157 — 218 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TOC 为 63.7 — 94.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 与该工程以往日常统计检测的平均值接近^[8-9],具有代表性.

1.2 过滤分级方法

采用微滤和超滤分离技术实现水样物理分级预处理,然后对不同粒径大小的各级滤液进行分析测试,得到不同组分的水质特性,连续过滤分级程序如图 1 所示.

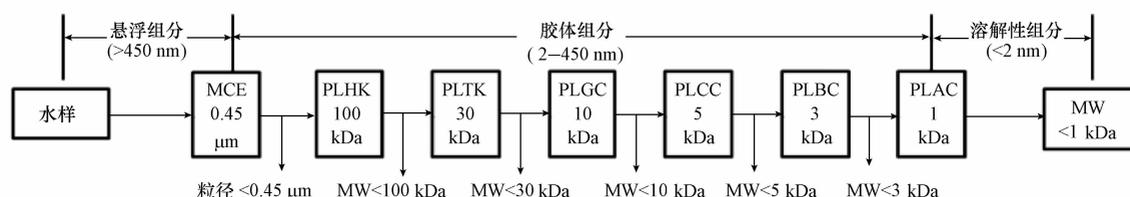


图 1 连续过滤分级程序示意

Fig. 1 Schematic presentation of the sequential filtration/ultrafiltration procedure

采用直径为 47 mm 的真空抽滤装置进行微滤实验,取 1 L 水样依次通过孔径为 1000—3000 nm 的慢速定量滤纸 (Slow filter paper, 杭州特种纸业公司)、450 nm 和 220 nm 的混合纤维素酯微孔滤膜 (Mixed cellulose ester [MCE], 德国 MEMBRANA 公司),取各级滤液 50 mL 用于分析测试.然后,将经 220 nm 微滤膜过滤的滤液直接加入到容积为 200 mL 的磁力搅拌式超滤装置 (Amicon, Model 8200 型, Millipore 公司)中,以高纯 N_2 (99.999%) 为驱动力进行超滤实验,依次通过截留相对分子量 (Molecular Weight Cut-off, MW) 分别为 100 kDa、30 kDa、10 kDa、5 kDa、3 kDa 和 1 kDa 的超滤膜 (PL 系列膜, Millipore 公司),从而得到不同分子量下的各级滤液.

在进行超滤实验前,待分离水样的体积应大于 600 mL,以保证通过 1 kDa 超滤膜后还有至少 50 mL 的滤液用于分析测试^[10].所有分离实验均在室温 (20 $^{\circ}\text{C}$) 和 pH 值为 7.2—8.8 条件下进行,符合超滤装置和膜的使用要求.受过滤流速的限制,不同膜材料选用的过膜压力不同 (0.1 — 3.7 atm);膜的孔径越小,所需的操作压力越大;实验中 100 kDa 膜的操作压力为 0.6 atm,而 30 kDa、10 kDa 和 5 kDa 膜的操作压力均为 1.2 atm,3 kDa 和 1 kDa 膜的操作压力则为 2.4 atm.

1.3 分析评价方法

COD 表示水中还原性物质在一定条件下被外加强氧化剂氧化时所消耗氧化剂的数量,其贡献组分根据颗粒大小可划分为悬浮组分、胶体组分、溶解有机组分及溶解无机组分.通过分级过滤分析及成分鉴定来评价废水生物出水 COD 的构成特性,为实现不同目标水质工艺的选择提供依据.

COD、BOD、挥发酚、 NH_4^+-N 、 Fe^{2+} 、 NO_2^- 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和氰化物等常规水质指标的测定参照《水和废水监测分析方法》第四版^[11]。 SCN^- 采用文献[12]的方法测定。 UV_{254} 表示用 1 cm 光程石英比色皿测定 254 nm 水样的吸光值,用来评价水中溶解的非饱和构造的有机污染物(带双键或芳香族的有机物)的总量。 UV_{254} 和 TOC 的测定分别采用 UV-1750 (Shimadzu) 型紫外-可见分光光度计和 TOC-5000 (Shimadzu) 总有机碳分析仪。

固相萃取方法:取经 1 kDa 超滤膜分级过滤后的滤液 200 mL,采用 Supelco 公司的 C18 固相萃取小柱进行固相萃取富集,保持过流速度在 $3\text{--}4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,富集后的小柱真空抽干并离心 10 min,然后用 9 mL 二氯甲烷洗脱小柱 3 次,将洗脱液汇合后放入梨形瓶内浓缩至约 1 mL,再加入 10 mL 替换溶剂正己烷,继续浓缩至 1 mL,进行 GC-MS 分析。

SPE-GC/MS 分析采用 QP2010 (Shimadzu) 型气相色谱质谱联用分析仪,色谱柱为 RTX-5MS 毛细石英管柱 ($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);分析条件为:以氦气作为载气,柱流量为 $1.46\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样口温度:280 °C;电子能量:70 eV;离子源温度:250 °C;升温程序为从 80 °C 以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至 300 °C,在 300 °C 保持 10 min;进样量 1 μL ,选择 10:1 的分流比测定。

2 结果与讨论

2.1 不同粒径组分的 COD

实验所采水样经连续过滤后所测得的不同粒径下滤液的 COD 值详见表 2。运用差减法可得到相邻两个滤膜之间的 COD 差值。不同粒径组分的 COD 分布状况如图 2 所示。

表 2 焦化废水生物出水不同粒径组分的 COD

Table 2 Size distribution of the COD content of coking wastewaters

物理分级	孔径大小 /nm	COD 累积值 /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	粒径间隙 /nm	COD 差值 /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
未过滤	—	157—218	> 1000	42.7—55.8
慢速滤纸	1000	113—162	450—1000	12.2—27.5
0.45 μm	450	100—135	220—450	10.7—16.1
0.22 μm	220	89.7—118.9	13—220	6.7—21.8
100 kDa	13	83.0—97.1	8—13	3.4—6.1
30 kDa	8	79.6—93.7	5—8	3.0—3.7
10 kDa	5	76.6—90.5	4—5	3.4—4.3
5 kDa	4	70.3—86.1	3—4	11.2—17.8
3 kDa	3	56.6—74.9	2—3	5.9—9.7
1 kDa	2	50.7—66.5	< 2	50.7—66.5

注:纳米和道尔顿之间的单位转化方法参照文献[8]。

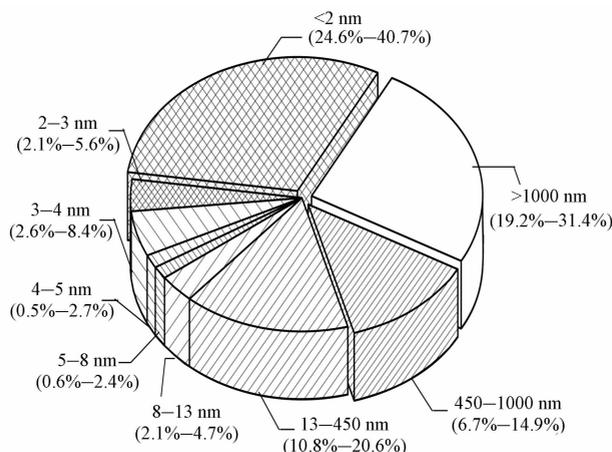


图 2 生物出水不同粒径组分的 COD

Fig. 2 Particle size distribution of COD for biological effluent

由图 2 可知,生物出水中粒径 >1000 nm 和 <2 nm 的组分对 COD 的贡献值较大,分别占 COD 总量的 19.2%—31.4% 和 24.6%—40.7%,而剩余的 COD 值主要由集中在 13—450 nm 和 450—1000 nm 范围内,其贡献率分别为 10.8%—20.6% 和 6.7%—14.9%。图 3 反映了同一时段不同粒径组分的 COD 和 TOC 分布情况,从图 3 可以看出,生物出水中各粒径组分的 TOC 所占的比例与其 COD 所占比例相当,表明焦化废水生物出水不同粒径组分的 TOC 表现出与 COD 类似的分布特征。

2.2 悬浮组分对 COD 的贡献

由表 2 和图 2 可知,悬浮组分(颗粒粒径 >450 nm)对焦化废水生物出水 COD 的贡献值为 54.9—83.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,占 COD 总量的 25.9%—46.3%,其中可沉组分($>10^5$ nm)和超胶体组分(10^3 — 10^5 nm)对悬浮组分 COD 的贡献值为 42.7—55.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均约占生物出水 COD 总量的 25%。图 4 反映了焦化废水处理厂内同一时段不同生物工艺处理出水的 COD 构成情况,图 4 表明,悬浮组分是焦化废水生物出水 COD 的主要贡献组分之一,其贡献率为 30%—38%,并以可沉组分和超胶体组分为主。

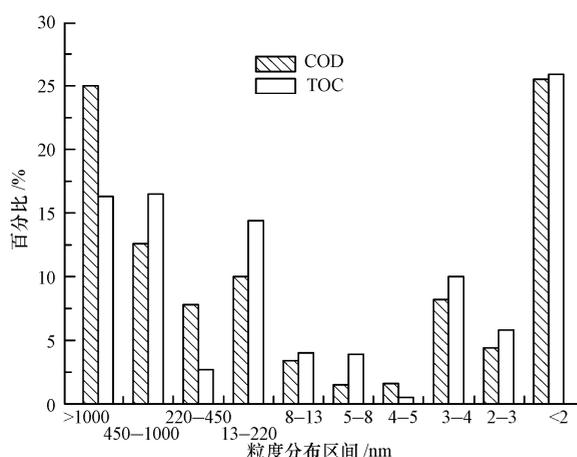


图 3 不同粒径组分的 COD 和 TOC 分布比较

Fig. 3 Percent distribution of COD and TOC fractions

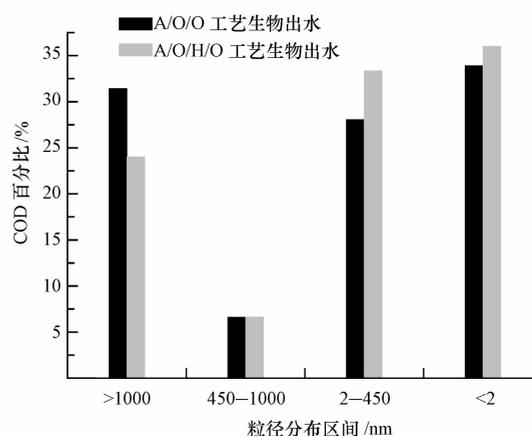


图 4 焦化废水不同生物处理工艺出水的 COD 构成

Fig. 4 COD constitution of different coking wastewater biological effluent

从图 3 可知,悬浮组分的 TOC 约占生物出水 TOC 总量的 33%,表明悬浮组分的 COD 主要由有机质贡献,例如生物处理后出水中未分离完全的颗粒污泥中吸附的有机物和残留的菌胶团等,其贡献大小受泥水分离效果的影响,生物系统排泥不及时(SRT 过长)或曝气量过大均可能增加悬浮组分对 COD 的贡献。鉴于该组分易于分离去除,且是焦化废水生物出水 COD 的主要贡献组分之一,在焦化废水深度处理时可考虑作为优先去除的对象。

2.3 胶体组分对 COD 的贡献

由图 2 可知,胶体组分(2—450 nm)对生物出水 COD 的贡献率为 18.7%—44.4%,胶体中有机组分主要集中在 13—450 nm 之间,平均约占出水 COD 的 15.7%;其次是 3—4 nm 的物质,其 COD 占生物出水 COD 总量的 2.6%—8.4%,推测其多为生物处理过程中难降解的大分子复杂有机物以及微生物产生的溶解性代谢产物(SMP)。

图 5 反映了某一时段焦化废水生物出水 COD、TOC 和 UV_{254} 在不同分子量下的分布情况,表明胶体范围内各分子量区间的 UV_{254} 与 COD 和 TOC 的分布特征基本保持一致,且 3—5 kDa 的有机物的 UV_{254} 、COD 和 TOC 明显高于其它分子量区间,说明胶体组分中含有较多不饱和结构的有机物(如芳香族化合物),主要集中在粒径为 3—4 nm 的范围内。然而,胶体范围内分子量 >100 kDa 组分的 COD 和 TOC 约占胶体组分总量的 30%,其 UV_{254} 却仅占 10%,说明高分子量的有机物并非以不饱和的化合物为主, Barker 等研究表明这些高分子量的有机物多为微生物的分泌物(如胞外聚合物等)、微生物残体(如细胞壁碎片)以及其吸附的有机物(如蛋白质、腐殖酸、核酸等)^[13-14]。

在紫外可见光区,有机物的不饱和结构存在 B 吸收和 E 吸收,胡记杰等^[15]的研究表明,焦化废水在 200—250 nm 的吸收峰是由其所含的单环芳香族化合物的 E 吸收带形成,250—300 nm 之间的吸收峰由

单环芳香族化合物的 B 吸收和多环芳烃及氮杂环类有机物的 E₂ 吸收带形成, 而 300 nm 到 370 nm 的吸收带则是由多环芳烃和含氮杂环类有机物的 B 吸收所造成. 焦化废水生物处理出水各级滤液的 UV-Vis 光谱特征见图 6. 光谱显示, 有机组分在 200—250 nm 之间的吸光度值随各级连续过滤的进行变化缓慢, 说明被超滤截留的胶体组分所吸附的单环芳香族化合物较少. 然而有机组分在 250—300 nm 和 300—370 nm 吸收带的吸光度值随连续过滤的进行明显减弱, 说明生物处理出水中的多环芳烃和含氮杂环类有机物含量逐渐减少, 且经过 100 kDa 和 1 kDa 膜过滤所得滤液的吸光度值减小幅度最大, 表明胶体范围内粒径为 13—450 nm 和 2—3 nm 的组分含有较多的多环芳烃和含氮杂环化合物.

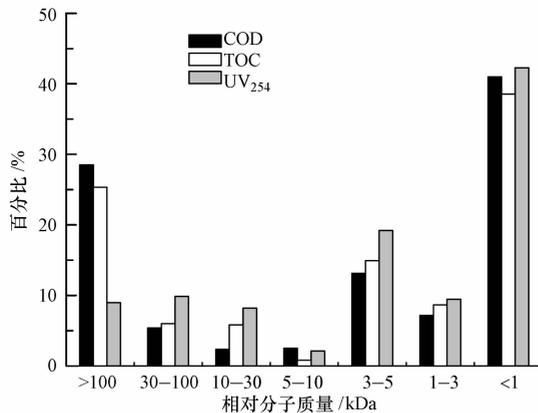


图 5 生物出水 COD、TOC 和 UV₂₅₄ 在不同分子量下的分布
Fig.5 Molecular weight distribution of COD, TOC and UV₂₅₄

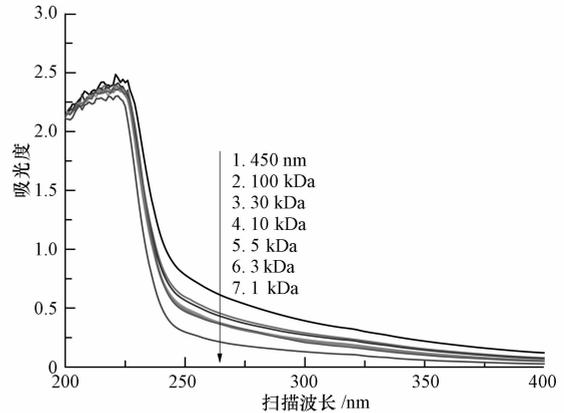


图 6 焦化废水生物出水各级滤液的 UV-Vis 光谱特征
Fig.6 UV-Vis absorption spectra of different level of filtrate

2.4 溶解组分对 COD 的贡献

从图 2 可知, 溶解组分(粒径 < 2 nm)的 COD 占生物出水 COD 总量的 24.6%—40.7%, GC-MS 定性分析结果表明(见表 3), 生物出水中残留的溶解性有机组分以芳香烃、长链碳氢化合物(烷烃、环烷烃等)、苯系物、多环芳烃及杂环类化合物为主; 其中, 大部分苯系物、卤代烃及胺类有机物是由于难以被微生物降解而继续残留在生物出水中; 长链碳氢化合物的种类从生物进水的 10 种增加到 24 种, 这是由酚类及多环芳香烃化合物在生物降解过程中开环转化所致. 根据重铬酸钾的氧化还原电位可以判断, 一些结构复杂的多环芳烃、苯系物及含氮杂环化合物在一定的条件下难以被氧化而不表现为 COD, 所以焦化废水生物出水中贡献 COD 的溶解性有机组分多为链状烃类、酯类及醇类化合物等.

表 3 焦化废水生物处理前后有机物种类的变化特征

Table 3 Variation of the main organic compounds before and after biological treatment

序号	有机物种类	生物进水/种	生物出水/种	序号	有机物种类	生物进水/种	生物出水/种
1	酚类	12	3	10	萘	4	1
2	喹啉	8	1	11	茚	2	0
3	呋喃	1	0	12	菲	1	2
4	吡啶	6	0	13	蒽	1	0
5	长链烷烃	10	24	14	蒎	1	1
6	苯系物	8	6	15	醇类、脂类	2	6
7	胺类	5	2	16	醚类、酮类	2	1
8	卤代物	4	3	17	吡嗪、咪唑	3	0
9	吡啶、吡咯	4	1	18	环烷烃	0	2

注: 将色谱图中有机物的峰面积进行归一化分析, 取峰面积大于最大组分 5% 的有机物.

然而, 在 COD 测定过程中, 不仅溶解性有机组分表现为 COD, 溶解性还原无机离子(如 Cl⁻、S²⁻ 和 Fe²⁺ 等)也会被氧化而表现为一定的 COD 值. 因此, 在剖析 COD 构成时, 除了重点关注有机物对 COD 的贡献外, 还应考虑还原性无机物的贡献, 如高浓度的 Cl⁻ 在不加入掩蔽剂的情况下将对 COD 测定的准确性产生很大影响. 目前国际上通用的方法是测定时加入 HgSO₄ 生成较难解离的 HgCl₂. Belkin

等^[16-17]研究发现, HgSO_4 对 Cl^- 的掩蔽虽然有效, 但对 Br^- 的掩蔽作用是有限的。

从课题组前期对焦化废水的水质组成研究可知^[18], 焦化废水生物出水中的还原性无机离子主要有 SCN^- 、 CN^- 、 S^{2-} 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} , 生物出水中 Br^- 浓度为 $10\text{—}15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 相对于 $600\text{—}1500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl^- 浓度较低, 可忽略 Br^- 的影响。以超纯水为空白, 通过测定各种离子不同浓度标准溶液的 COD 值可求得各种离子的平均 COD 当量值(即某离子单位浓度所对应的 COD 值, ThOD)。实验结果显示, 浓度小于 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4^+ 和 Mn^{2+} 在 COD 测定过程中几乎不被外加强氧化剂氧化; 焦化废水中 Cl^- 浓度较高, 但在 COD 测试前均已加入 HgSO_4 掩蔽, 其影响可忽略。其它还原性无机离子浓度与 COD 关系见图 7。

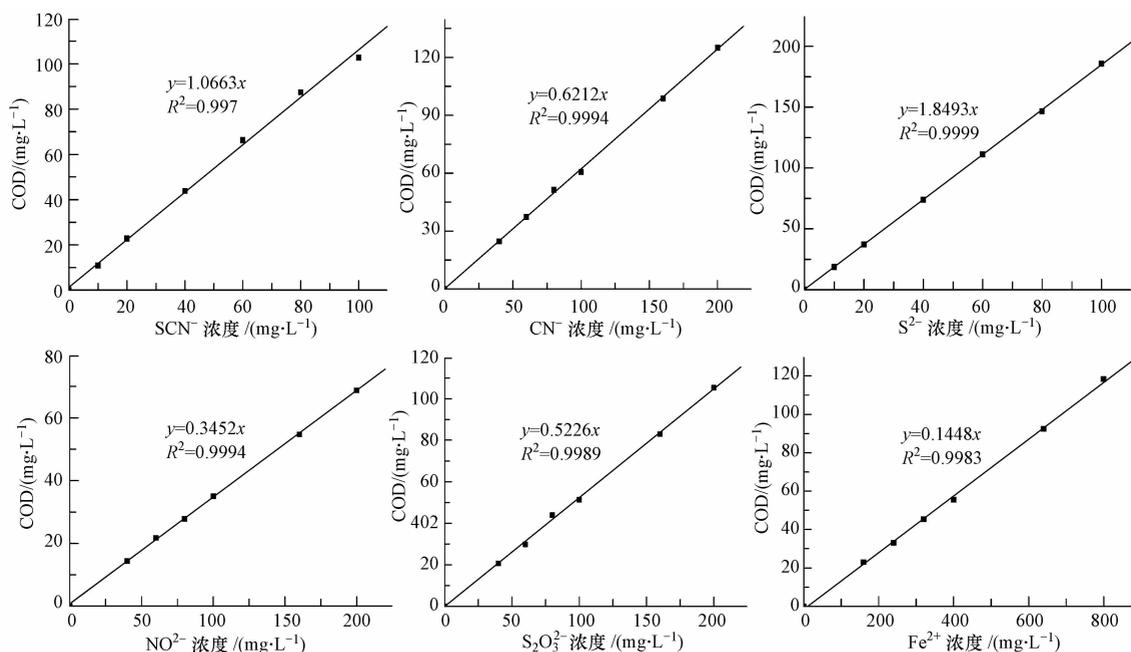


图 7 主要还原性无机离子的 COD 当量值

Fig. 7 The theoretical oxygen demand (ThOD) of the major reducing inorganic ions

从图 7 中可以看出, COD 与浓度关系式的斜率即为该离子的平均 ThOD。通过正交实验发现, COD 测定过程中各离子之间不存在交互影响。还原性无机离子对 COD 的贡献值 COD_{est} 可通过各离子浓度 C_i 和 ThOD 求得, 结果列于表 4 中。

$$\text{COD}_{\text{est}} = \sum_i^n \text{ThOD}_i \times C_i$$

表 4 焦化废水生物出水中主要还原性无机物对 COD 的贡献

Table 4 The contribution of major reducing inorganic of biological effluent to COD

还原性离子	SCN^-	氧化物	NO_2^-	S^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Fe^{2+}	$\Sigma \text{COD}_{\text{无机}}$	$\frac{\Sigma \text{COD}_{\text{无机}}}{\text{COD}_{\text{总量}}}$
ThOD/($\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$)	1.07	0.62	0.35	1.85	0.52	0.14	—	—
浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	7.85 ± 5.88	0.96 ± 0.68	0.87 ± 0.25	3.18 ± 1.35	0.26 ± 0.15	0.59 ± 0.19	—	—
COD_{est} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	8.39 ± 6.29	0.60 ± 0.42	0.31 ± 0.09	5.88 ± 2.50	0.14 ± 0.08	0.08 ± 0.03	15.4 ± 9.4	4.3%—15.8%

由表 4 的数据可知, 还原性无机组分对生物出水 COD 的贡献率为 4.3%—15.8%, 其中 SCN^- 和 S^{2-} 是构成还原性无机物 COD 的主要贡献者, 其 ThOD 分别为 $1.07\text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ 和 $1.85\text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$, 其它还原性无机离子因其 ThOD 和浓度偏低对 COD 的贡献相对较小。因此, 达标处理时不能忽视还原性无机组分对生物出水 COD 的影响, 特别是在溶解氧浓度较低的情况下。如反应池曝气不足或有机负荷过高可能会增加还原性无机离子(如 NO_2^-)浓度, 提高还原性无机组分对 COD 的贡献值。

从焦化废水生物出水 COD 的组成特性可知, 混凝沉淀工艺能优先去除焦化废水生物出水中对 COD

贡献较大的悬浮组分和部分胶体组分,预计可削减 35%—45% 的 COD,使出水 COD 值低于排放标准的限值.氧化工艺可对生物出水中残留的有机物和还原性无机物进行氧化处理,进一步削减 COD 值;例如在 H_2O_2 与 COD 的物质的量之比为 0.22 的条件下, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 氧化工艺可去除 60%—80% 的 COD,使出水 COD 和 TOC 降至 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,降解过程中长链烷烃、含氮杂环化合物、苯系物及多环芳烃等组分被有效转化并矿化,废水毒性大为降低,可以作为回用的水源^[19].生物接触或生物滤池等生物法可去除废水中可生化性的小分子有机物(如乙酸等),实现 COD 的进一步削减.而活性炭等吸附工艺可选择性地去除焦化废水生物出水中分子量小于 3 kDa 的有机物,为废水的回用奠定基础.鉴于不同种类废水的生物出水 COD 构成不同,所以在选择深度处理的过程中应根据 COD 的组成特性对工艺进行组合优化,在满足不同出水水质要求的前提下实现深度处理成本的控制.

3 结 论

对焦化废水生物处理出水中残余 COD 的构成剖析结果表明,悬浮组分和胶体组分对焦化废水生物出水 COD 的贡献率分别为 25.9%—46.3% 和 18.9%—44.4%,且以粒径大于 13 nm 的有机组分为主,建议优先采用混凝沉淀工艺对其进行针对性深度处理,使出水水质满足达标排放要求.溶解组分对焦化废水生物出水 COD 的贡献率为 24.6%—40.7%,其中 4.3%—15.8% 的 COD 由硫化物、硫氰化物等还原性无机组分提供,COD 达标处理时不能忽视其对出水 COD 的影响,剩余部分 COD 主要由链状烃类、酯类及醇类等溶解性有机组分提供,建议采用氧化或吸附工艺进行针对性处理,为废水回用奠定基础.

参 考 文 献

- [1] Barker D J, Stuckey D C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems[J]. *Water Research*, 1999, 33(14): 3063-3082
- [2] Lai P, Zhao H, Wang C, et al. Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(1/2): 232-239
- [3] Wang X, Wang L, Liu Y, et al. Ozonation pretreatment for ultrafiltration of the secondary effluent[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 287(6): 187-191
- [4] Zhu X, Ni J, Lai P. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes[J]. *Water Research*, 2009, 43(6): 4347-4355
- [5] Lu J R, Wang X L, Shan B T, et al. Analysis of chemical compositions contributable to chemical oxygen demand (COD) of oilfield produced water[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(2): 322-331
- [6] Chiang P C, Chang E E, Liang C H. NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes [J]. *Chemosphere*, 2002, 46: 929-936
- [7] Anu M, Niina L, Susanna K, et al. Removal of NOM in the different stages of the water treatment process [J]. *Environment International*, 2002, 28: 457-465
- [8] 张小璇,任源,韦朝海,等. 焦化废水生物处理尾水中残余有机污染物的活性炭吸附及其机理[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(7): 1113-1120
- [9] 帅伟,吴艳林,胡芸,等. 焦化废水生物处理尾水的活性炭吸附及条件优化研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(6): 1201-1207
- [10] Dulekgurgen E, Dogruel S, Karahan O, et al. Size distribution of wastewater COD fractions as an index for biodegradability[J]. *Water Research*, 2006, 40(2): 273-282
- [11] 魏复盛. 水和废水监测分析方法第四版[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [12] 潘霞霞,李媛媛,黄会静,等. 焦化废水中硫氰化物的生物降解及其与苯酚,氨氮的交互影响[J]. *化工学报*, 2009(12): 3089-3096
- [13] Barker D J, Mannucci G A, Salvi S M L, et al. Characterisation of soluble residual chemical oxygen demand (COD) in anaerobic wastewater treatment effluents[J]. *Water Research*, 1999, 33(11): 2499-2510
- [14] Kuo W C, Parkin G F. Characterization of soluble microbial products from anaerobic treatment by molecular weight distribution and nickel-chelating properties[J]. *Water Research*, 1996, 30(4): 915-922
- [15] 胡记杰,肖俊霞,任源,等. 焦化废水原水中有机污染物的活性炭吸附过程解析[J]. *环境科学*, 2008, 29(6): 1567-1571
- [16] Belkin S, Brenner A, Abeliovich A. Effect of inorganic constituents on chemical oxygen demand I. Bromides are unneutralizable by mercuric sulfate complexation[J]. *Water Research*, 1992, 26(12): 1577-1581
- [17] Belkin S, Brenner A, Abeliovich A. Effect of inorganic constituents on chemical oxygen demand II. Organic carbon to halogen ratios determine halogen interference[J]. *Water Research*, 1992, 26(12): 1583-1588

- [18] 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
- [19] 夏芳, 韦朝海, 吴超飞, 等. H_2O_2/UV 流化床氧化焦化废水尾水中惰性成分的可行性考察[J]. 化工进展, 2011, 30(5): 1135-1140

Analysis of COD composition in biological effluent: an example from coking wastewater treatment

CAO Chen¹ WEI Chaohai^{1*} YANG Qingyu¹ WU Chaofei¹
WU Haizhen² HU Yun¹ REN Yuan¹ LU Bin³

(1. The Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510006, China; 2. School of Bioscience and Bioengineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510006, China; 3. Jingtian Environmental Protection Technology Co., Ltd. Guangzhou, 510640, China)

ABSTRACT

The contribution of the suspended substance, colloid and dissolved components to residual COD value in the biological effluent of coking wastewater was investigated by the methods of sequential filtration and chemical analysis. The UV-vis spectrum and GC/MS measurements were used to analyze the properties of organic compounds, aiming to establish an evaluation method for the analysis of COD composition in wastewater treatment. The results showed that the major contributions to residual COD values were suspended substance and colloid, and the ratio was 25.9%—46.3% and 18.7%—44.4%, respectively. It was indicated that about 35%—45% of the total COD from suspended and colloid components were removed by coagulation. The COD of dissolved components was 24.6%—40.7% of the total COD, and therein 4.3%—15.8% of the total COD was contributed by the reducing inorganic such as sulphide and thiocyanide. The remaining COD was contributed by chain alcohols, hydrocarbons, esters and other dissolved organic matters. Oxidation and adsorption are the suggested methods for decreasing the COD of the dissolved components in order to satisfy the higher standards. The results also provide an important theory basis for the selection of advanced treatment technologies for coking wastewater.

Keywords: residual COD, COD fractionations, colloid components, reducing inorganic components.