DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2015.09.2015042704

黄源凯,韦朝海,吴超飞,等.焦化废水污染指标的相关性分析[J].环境化学,2015,34(9):1661-1670 HUANG Yuankai, WEI Chaohai, WU Chaofei, et al. The correlation analysis of pollution indexes in coking wastewater[J]. Environmental Chemistry,2015,34(9):1661-1670

焦化废水污染指标的相关性分析*

黄源凯1 韦朝海1,2** 吴超飞1,2 吴海珍3

(1. 华南理工大学环境与能源学院,广州,510006; 2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室,广州,510006;3. 华南理工大学生物科学与工程学院,广州,510006)

摘 要 焦化废水包含不同形态与化合态的化合物.废水中各类化合物在降解过程中的变化对污染风险的判断和水处理工艺的选择都有很大的影响.以 74 篇国内外有关焦化废水生物处理的文献作为统计背景值,结合 课题组近 10 年的基础研究与工程实践,分析存在于焦化废水中污染指标之间的相互依赖关系,解析 COD、TN、色度的构成,评价我国目前的执行标准在指导生产方面的合理性.研究结果发现,不同企业焦化废水的水质存在较大的差异,所有焦化厂普遍忽视 TP、苯、PAHs、苯并(a) 芘指标的监控,COD 和油类的最终出水达标率仅为 16.67% 和 28.57%.焦化废水原水中的硫氰化物、氟离子和色度的平均浓度分别为 259.37、135.66 mg·L⁻¹和713.75 倍,检出率很高,建议作为控制性指标加以关注.在目前统计到的文献中,构成焦化废水 COD 的组分为:挥发酚(47.28%)、硫氰化物(19.48%)、硫化物(6.81%)、氰化物(2.41%)、油类和有机胺类等(24.02%);构成 TN 的组分为:氨氮(48.49%)、有机氮(35.89%)、硫氰化物(12.27%)、氰化物(2.35%)、硝态氮和亚硝态氮(1%);构成色度的主要组分有带显色基团的有机物、显色离子团和硫化物等.构成 COD、TN、色度等 3 项指标的化合物几乎涵盖了焦化废水中的所有组分.综上所述,可将焦化废水指标归纳为 COD 类、TN 类和色度等 3 大类,通过归一化管理实现简化的目标.

关键词 焦化废水,数据统计,相关性分析,生物处理.

The correlation analysis of pollution indexes in coking wastewater

HUANG Yuankai¹ WEI Chaohai^{1,2**} WU Chaofei^{1,2} WU Haizhen³

(1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou, 510006, China;

The Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou,
 510006, China;
 College of Bioscience and Bioengineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: Coking wastewater is composed of many compounds with different forms and combinedstates. The transformation of every compound in coking wastewater during treating processes has great influence on the pollution risk judgment and the choice of water treatment processes. To investigate these problems, the interdependent relationship of every index, the composition of COD, TN, color and the rationality of the discharge standard has been analysed by combining the statistics data in 74 references about coking wastewater treatment with our previous work. The results showed that the water quality of coking wastewater varied widely in different plants. TP, benzene, PAHs and BaP were ignored in nearly all coking plants and the control rates of COD and oil were only 16.67% and 28.57%. The concentration of thiocyanide, fluorinion and color were 259.37, 135.66 mg·L⁻¹ and 713.75 times. The detectable rates of these indices were so high that it is better to regard thiocyanide, fluorinion and color as controlling indices. Among the references investigated, the

²⁰¹⁵年4月27日收稿.

^{*} 国家自然科学基金(51278199,21377040); 广东省教育厅学科建设专项资金(2013CXZDA004)资助.

^{**} 通讯联系人,Tel: 020-39380588;E-mail:cechwei@scut.edu.cn

composition of COD was volatile phenols (47.28%), thiocyanide (19.48%), sulfide (6.81%), cyanide (2.41%) and oil, organic amines, etc. (24.02%). The composition of TN was ammonia nitrogen (48.49%), organic nitrogen (35.89%), thiocyanide (12.27%), cyanide (2.35%), nitrate nitrogen and nitrite nitrogen (1%). The composition of color was some organics with color groups, color ionic groups and sulfide. All in all, COD, TN and color covered almost all components in coking wastewater. The indices can be simplified by normalized management.

Keywords: coking wastewater, data statistics, correlation analysis, biological treatment.

18世纪60年代,英国发起了技术发展史上的一次巨大革命,从此,炼焦制铁产业进入了飞速发展的时代.而在炼焦制铁技术长年累月发展的同时,焦化废水污染的问题也日趋严重.焦化废水就是炼焦过程中经过高温干馏、煤气净化和副产品回收等过程而产生的一类成分复杂的高浓度工业有机废水^[1].由于不同焦化厂采用的原煤质量、碳化温度存在着很大的差异,不同地区的焦化废水的化学组分也不尽相同^[2].焦化废水中的主要有机组分是酚类,其他的有机物包括多环芳烃(PAHs)和一些含有氮、氧和硫的杂环化合物,无机组分则包括氰化物、硫氰化物和氨氮等^[2-3].根据不同的检出限,焦化废水中可以检测出数百种的化合物^[4].因此,焦化废水被认为是一种典型的难降解、对环境危害巨大的高浓度有机废水.

焦化废水在中国造成的污染问题由来已久.根据国家统计局的统计,2013、2014年中国的焦炭产量 分别为 4.76亿吨和 4.77亿吨,占世界总产量的 45%以上,每年中国的焦化废水排放总量将近 3亿吨.焦 炭行业给中国带来了工业的发展,同时也对中国造成了很大的环境问题.中国的焦化废水具有产量大、 毒性高、难处理等一系列特点,水中的污染物组分非常复杂^[5].焦化废水中的有毒有机物如果处理不当 排放,会对受纳水体的动植物和人类健康造成很大的影响.目前国内常用的焦化废水生物处理工艺有 A/O^[6]、A²/O^[7]、A/O^{2[8]}等.然而,这些处理工艺并不能完全矿化焦化废水中的有机物,经过生化处理后 的废水中仍含有大量具有"三致"作用的污染物,对生态环境和人类的健康均带来很大的风险^[9].

针对焦化废水日趋严重的污染情况,中国在2012年6月颁布了新的《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB16171—2012),对 COD、氨氮、挥发酚等14个污染指标的排放标准做出了规定.然而,目前中国许多焦化厂的废水出水依然没有达到排放标准.虽然苯、多环芳烃、苯并(a)芘等几项指标已经加入了新颁布的排放标准,然而目前几乎所有焦化厂都缺少这几项指标的检测数据,无法证明这几项指标是否能够达到国家规定的排放标准.国家标准的制定是否符合中国目前的焦化废水现状,还有待商榷.

基于此,本文调研了74篇国内外有关焦化废水生物处理方面的文献,在分析焦化废水原水、生物出 水和最终出水的水质组成的基础上,结合课题组对韶钢一期、二期工程和金牛天铁焦化厂焦化废水水质 组成的研究结果,探讨焦化废水的水质组成和各污染指标在降解过程中所具有的相关性;思考目前中国 焦化废水处理技术存在的困难和中国焦化废水标准制定的合理性;通过各污染指标的降解行为剖析焦 化废水中 COD、总氮(TN)和色度的构成,对焦化废水这3项污染指标的相关性进行分析.

1 数据统计和实验方法

1.1 数据来源

中国焦炭产量、焦化废水排放量的数据来源于中国国家统计局官方网站;有关焦化废水生物处理工艺的文献主要参考自中国知网学术总库、Elsevier SD 电子期刊全文库和 SpringerLink 电子期刊这 3 个数据库内的资源,统计了 1992—2014 年国内外各焦化厂焦化废水原水、生物出水和最终出水各污染指标的浓度分布情况,并将其进行综合分析.将所调研的文献根据期刊的影响因子、文献的引用数进行筛选,最终挑选出一共 74 篇文献进行数据统计.这些文献主要来自于 SCI 数据库和部分中文核心期刊,其中,国外焦化厂占 15 个;国内焦化厂占 59 个,包括中国北方焦化厂 38 个和南方焦化厂 21 个.

在文献统计中,由于焦化废水原水和各出水阶段 pH 不存在固定值,故没有对 pH 进出水数据进行统计,改为采用色度代替.虽然中国目前仍未对硫氰化物的排放标准做出规定,但是课题组在对焦化废

水原水进行水质检测之后发现,硫氰化物对废水的 COD、TN 都有很大的贡献^[10].在焦化废水的生物降 解过程中,硫氰化物、酚类和氨氮的降解过程中相互影响,存在着相关性^[11],故把硫氰化物也列入统计 范围内.根据《炼焦化学工业污染物排放标准》和文献调研的结果,一共统计色度、悬浮物(SS)、COD、氨 氮、BOD、TN、总磷(TP)、硫氰化物、石油类、挥发酚、硫化物、苯、氰化物、PAHs、苯并(a) 芘等 15 项污染 指标.

1.2 统计工作

通过文献调研,将废水中的污染指标进行记录后主要进行如下统计工作:

(1)采用 SPSS 软件,统计焦化废水原水、生物出水和最终出水中各个指标浓度的最大值、最小值、 平均值、中间值,统计量大于 5 个的指标求其标准偏差,从焦化废水各污染指标在废水中的分布情况探 究各污染指标在降解过程中存在的联系,并将中国的排放标准和统计到的数据进行对比,讨论《炼焦化 学工业污染物排放标准》(GB16171—2012)的合理性.

(2)根据课题组对韶钢焦化厂和金牛天铁焦化厂焦化废水的水质检测数据,探讨焦化废水中的主要污染构成.从各污染指标和焦化废水中主要化合物的降解方程入手,分析焦化废水中 COD、TN 和色度的主要构成,探讨这3个指标与其他污染指标或化合物间存在的相关性.

2 污染指标的相关性分析

2.1 数据统计结果分析

为了更加深入了解中国焦化废水各污染指标的原水和出水情况,探究中国各焦化厂的最终出水是 否达到《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB16171—2012),对焦化废水的原水、生物出水、最终出水各 指标的浓度分布情况做出统计^[3,5,6,8,1281],将原水、生物出水和最终出水浓度分布列于表1、表2、表3中. 需要说明的是,由于大部分所统计的文献并未说明其原水是否经过稀释,因此,所统计到的原水中各指 标的浓度并不意味着原水的本质浓度,而是指水处理系统的进水负荷.

	Table 1	The distribution of malces in coking wastewater				
指标	统计量	最大值/ (mg·L ⁻¹)	最小值/ (mg·L ⁻¹)	平均值/ (mg·L ⁻¹)	标准偏差/%	
COD	66	7200	946	2943.27	1263.26	
BOD	20	3460	110	1170.81	770.28	
氨氮	56	1010	50	271.82	207.99	
TN	15	1499.53	233	449.19	326.21	
TP	1	—	—	1.7	—	
石油类	19	264	9.87	67.25	60.40	
挥发酚	50	1600	146.89	584.67	321.62	
硫化物	16	231	18	100.13	78.27	
氰化物	41	93	0.8	23.06	22.99	
硫氰化物	19	721	27	259.37	196.46	
苯	0	—	—	—	—	
PAHs	0	—	—	—	—	
苯并(a)芘	0	—	—	—	—	
SS	15	400	6	170.66	117.28	
色度	4	1650 倍	100 倍	713.75 倍	—	

表1 焦化废水各指标在原水中的分布情况

从各指标在原水中的分布情况可以看出,在统计到的焦化废水原水污染指标中,除 COD 和 TN 外, 其余几类指标的浓度最大值和最小值均相差 10 倍以上,大部分指标的标准偏差都在平均值的 50%以 上,说明因焦化厂所采用的原煤、炉型、碳化温度不同,不同焦化企业的焦化废水进水负荷差异很大,指 标浓度的分布也很不均匀.

	Table 2T	The distribution of indices in biological effluent				
指标	统计量	最大值/ (mg·L ⁻¹)	最小值/ (mg·L ⁻¹)	平均值/ (mg·L ⁻¹)	标准偏差/%	
COD	33	430	78	211.16	94.68	
BOD	4	28	5.5	19.4	—	
氨氮	31	78	0.8	17.17	18.61	
TN	10	189	34.8	105.82	62.54	
TP	0	—	—	—		
石油类	5	8.74	0.05	4.09	3.68	
挥发酚	21	5.3	0.024	0.82	1.36	
硫化物	5	0.45	0.15	0.34	0.12	
氰化物	15	0.8	0.02	0.27	0.21	
硫氰化物	6	11.1	0	2.59	4.24	
苯	0			—	—	
PAHs	0	—	—	—	—	
苯并(a)芘	0			—	—	
SS	4	216	27.9	109.83	—	
色度	6	725 倍	128 倍	330.5 倍	206.17	

表2 各指标在生物出水中的分布情况

表3 各指标在最终出水中的分布情况

Table 3	The	distribution	of indices	in	final	offluent
Table 5	Ine	distribution	of mances	ш	iinai	emuem

	Tuble e	The distribution of I			
指标	统计量	最大值/ (mg·L ⁻¹)	最小值/ (mg·L ⁻¹)	平均值/ (mg·L ⁻¹)	标准偏差/%
COD	26	190	47.93	107.55	39.17
BOD	3	55	5.5	22.72	—
氨氮	22	23.2	1.23	8.47	5.83
TN	1	—	—	32.06	—
TP	0	—	—	—	—
石油类	9	6	0.14	2.71	2.16
挥发酚	18	0.45	0.037	0.18	0.12
硫化物	3	0.69	0.14	0.42	—
氰化物	18	0.4	0.015	0.18	0.12
硫氰化物	1	_	_	1.66	—
苯	0	_	_	—	—
PAHs	0	_	_	—	—
苯并(a)芘	0	_	_	—	—
SS	10	143	5.01	49.86	39.44
色度	2	40	40	40	_

焦化废水原水的 COD、BOD 的平均浓度分别为 2943.27 mg·L⁻¹和 1170.81 mg·L⁻¹, BOD/COD 的值 约为 0.39,属于可生化废水.几乎所有的焦化厂都缺少 TP、苯、PAHs、苯并(a) 芘的原水数据.其原因有以 下两点:第一,在 1992 年颁布的《钢铁工业水污染物排放标准》(GB13456-92)中,并没有对这几个指标 做出排放浓度的规定,在《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB16171—2012)实施以后,很多企业并没有 执行该标准的排放要求,在测定废水各指标的时候忽略了这 4 项指标的数据;第二,苯、多环芳烃这些指 标在检测过程中需要用到复杂的质谱仪,一般的焦化企业没有足够的条件配置相关设备,无法对这些指 标进行检测.尽管《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB16171—2012)没有规定硫氰化物的排放浓度,然 而在统计到的文献中,硫氰化物的平均浓度在焦化废水原水中达到 259.37 mg·L⁻¹,是构成焦化废水中 COD 的主要成分之一.硫氰化物在氧化过程中还容易生成游离的氰化物^[82],对生物处理过程中微生物 具有很大的抑制作用.硫氰根离子和铁离子的络合物还会增加焦化废水的色度,因此,在焦化废水的负 荷削减中也应该考虑硫氰化物的去除,建议将硫氰化物列入焦化废水的排放标准.

COD、BOD、氨氮、TN、石油类、挥发酚、硫化物、氰化物、硫氰化物、SS 和色度等指标经生物处理过后的平均去除率分别为 92.83%、98.34%、93.68%、76.44%、93.92%、99.86%、99.66%、98.83%、99.00%、 51.39%和 53.70%.可以看出,焦化废水生物处理工艺对 BOD、挥发酚、硫化物、氰化物和硫氰化物具有很好的去除效果,去除率均达到 95%以上,而对 SS 和色度的处理效果并不理想.经生物处理过后废水的 BOD/COD 的值从 0.39 下降到 0.092,说明在生物处理过程中,通过微生物的代谢降解了大量的有机物.

焦化废水经过臭氧氧化、活性炭吸附等一系列深度处理过后,COD、BOD、氨氮、石油类、挥发酚、硫化物、氰化物、SS、色度的去除效率分别为96.35%、98.06%、96.88%、95.97%、99.97%、99.58%、99.22%、77.93%、94.40%.COD、氨氮、石油类的浓度经过深度处理工艺后有进一步的下降,SS 和色度的污染负荷则主要是通过深度处理阶段被去除.可以看出,在统计量大于5的指标中,COD和石油类的最终出水平均浓度依然没有达标.在统计到的焦化厂出水数据中,COD、石油类最终出水达标率分别为16.67%和28.57%,目前现有的焦化废水处理工艺对于COD和石油类的去除效果并不理想.在最终出水的数据中,缺少BOD、TN、TP、硫化物、硫氰化物、苯、PAHs、苯并(a)芘、色度这几个指标的数据.严格的排放标准和大多数企业缺少检测数据、出水指标不达标之间的矛盾,是目前中国焦化行业需要面对的问题.

2.2.1 焦化废水主要污染指标

在课题组之前的研究中,系统分析了焦化废水的化合物构成.通过对韶钢焦化厂焦化废水的水质组 成检测发现,焦化废水的主要物化性质表现为:具有很强的酚味,电导率为7.61 mS·cm⁻¹,浊度为 54.8 NTU,氧化还原电位(ORP)值为-161 mV,色度 105 倍,SS 浓度为 65 mg·L⁻¹.原水中的主要离子为 Na⁺、Cl⁻和 F⁻,浓度分别为 1764.41、1112.96、75.09 mg·L⁻¹.采用 GC/MS 分析焦化废水原水有机组分后, 可以检出 15 类 558 种有机物,主要为酚类、有机腈类、PAHs 和喹啉类化合物^[9],几乎所有的酚类、喹啉 类、PAHs 和苯系物均为持久性有机污染物(POPs)和内分泌干扰素(EDs).在对金牛天铁焦化厂焦化废 水原水的含氮化合物含量进行分析后发现.焦化废水中的无机氮化合物主要为氨氮(33.6%)、氰化物 (7.5%)和硫氰化物(40.4%),占总氮含量的82.5%,有机氮主要为有机腈类、有机胺类和含氮杂环化合 物,占总氮含量的17.5%^[10].在数据统计的15个指标中,石油、挥发酚、硫化物、硫氰化物、PAHs、苯、苯 并(a) 芘是构成 COD 的主要组分; 氨氮、硫氰化物、氰化物是构成 TN 的主要组分; 焦化废水中含有大量 的助色团、生色团和 SCN⁻、CN⁻等易与金属离子发生络合反应而显色的离子团,造成焦化废水的水质呈 深棕色,这些是色度的主要构成;TP 虽然无法进行归类,但焦化废水中几乎不含磷^[83],因此,TP 不是焦 化废水中的主要污染,但也应注意焦化废水在生物处理过程中磷添加过量的危险.综上,可将焦化废水 的主要污染指标归纳为 COD、TN、色度这 3 类.值得注意的是,在对 5 家不同的焦化厂进行调研后发现, 焦化废水中氟离子的平均浓度达到135.66 mg·L⁻¹,目前的生化处理工艺对氟离子的去除率不足50%, 外排水的氟离子浓度依然达到40 mg·L⁻¹以上.而人长期饮用含氟量超过1.0 mg·L⁻¹的水,即会引发氟骨 症等慢性疾病,甚至对脑神经造成影响^[84].因此,若将氟离子与色度列入焦化废水的排放标准中,可以 进一步降低焦化废水的环境风险.

2.2.2 焦化废水 COD 主要构成的进一步分析

根据文献调研和现场的工程经验,在进行统计的 15 项污染指标中,对 COD 的浓度有贡献的指标分别有挥发酚、硫氰化物、硫化物、石油、氰化物、多环芳烃、苯,此外,对 COD 有贡献的还有废水中的杂环化合物、有机腈类、有机胺类等,在生物处理不完全硝化过程中产生的亚硝氮对 COD 的贡献也不可忽视.在统计到的文献中,焦化废水原水的 COD 平均浓度为 2943.27 mg·L⁻¹,在已经统计到的指标中,挥发酚、硫氰化物、硫化物、氰化物在原水中的平均浓度分别为 584.67、259.37、100.13、23.06 mg·L⁻¹,4 种污染指标的生物降解过程如式(1)至式(5)所示,其中,采用苯酚的耗氧量来代表焦化废水中挥发酚的耗氧量.

$$C_6H_5OH+7O_2 \rightarrow 6CO_2+3H_2O$$
 (1)

$$SCN^{-}+2O_{2}+2H_{2}O \rightarrow NH_{4}^{+}+CO_{2}+SO_{4}^{2-}$$
 (2)

 $NH_4^{+}+2O_2 \rightarrow NO_3^{-}+2H^{+}+H_2O$ (3)

$$S^{2^{-}} + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2^{-}} \tag{4}$$

 $2CN^{-}+5O_{2}+2H_{2}O \rightarrow 2CO_{3}^{2-}+2NO_{3}^{-}+4H^{+}$ (5)

根据降解方程式,可以推算出挥发酚、硫氰化物、硫化物、氰化物在降解过程中消耗的氧气与污染指标的质量比分别为2.38:1、2.21:1、2:1和3.08:1,由此进一步求得挥发酚、硫氰化物、硫化物、氰化物在原水中分别贡献了47.28%、19.48%、6.81%和2.41%的COD.通过对金牛天铁焦化厂焦化废水原水各污染指标进行检测后发现,原水中COD、挥发酚、硫氰化物、硫化物和氰化物的浓度分别为5393.8、1190.4、567.4、68.2、42.2 mg·L⁻¹,由此推算出在金牛天铁焦化厂焦化废水原水中,挥发酚、硫氰化物、硫化物和氰化物分别贡献了52.53%、23.25%、2.53%和2.41%的COD,计算结果基本与文献统计的COD构成相符.

除以上构成 COD 的主要污染指标和化合物外,构成 COD 的主要成分还有石油类、苯系物、杂环化 合物、有机胺类和 PAHs 等,约贡献了 24.02%的 COD.这几类污染指标和化合物由于化学构成复杂,因此 无法通过单项化合物的反应式来表征其对 COD 的贡献.在统计到的文献中,焦化废水原水的石油类浓 度为 67.25 mg·L⁻¹.在课题组的研究中,通过对韶钢焦化厂焦化废水原水进行检测后发现,焦化废水中的 苯胺类物质浓度可达 59.07 mg·L⁻¹,而废水的 PAHs、苯系物的含量很低,总量不超过 10 mg·L⁻¹.因此,其 他构成废水中 COD 组成的化合物主要为石油类和有机胺类.焦化废水原水中的 COD 分布情况如图 1 所示.



Fig.1 The composition of COD in coking wastewater

在经过生物处理工艺之后,采用同样的方法计算废水中的 COD 构成发现,挥发酚、硫氰化物、硫化物和氰化物所占的 COD 比例下降到 0.92%、2.71%、0.32%和 0.39%.4 种指标通过生物反应基本上被完全降解.在焦化废水的生物出水中,检测到 COD 的构成主要是大分子的难降解有机物、含 SMP 等的胶体成分和亚硝态氮等具有还原性的无机化合物,约占生物出水的 95.66%.在焦化废水的深度处理工艺中,应注意对这一类化合物的去除.

2.2.3 焦化废水 TN 主要构成的进一步分析

在焦化废水原水中,TN的组成主要有氨氮、氰化物、硫氰化物等污染指标和亚硝态氮、硝态氮、有机 胺、含氮杂环化合物、溶解性氮氧化物气体等化合物.其中,氨氮、氰化物、硫氰化物和亚硝态氮系原水中 的无机氮化合物.在统计到的文献中,焦化废水原水中的TN、氨氮、硫氰化物、氰化物的平均浓度分别为 449.19、217.82、259.37、23.06 mg·L⁻¹,其中3种无机氮化合物占TN的比例采用以下方法计算^[10]:

$$P_{\rm NH\ddagger-N} = \frac{C_{\rm NH\ddagger-N}}{C_{\rm TN}} \times 100\%$$
(6)

$$P_{\rm SCN^{-}} = \frac{C_{\rm SCN^{-}}}{C_{\rm TN}} \times \frac{14}{58} \times 88\%$$
(7)

$$P_{\rm CN^{-}} = \frac{C_{\rm CN^{-}}}{C_{\rm TN}} \times \frac{14}{26} \times 85\%$$
(8)

式中,P代表各指标所占比例,C代表各指标在原水中的浓度(mg·L⁻¹),100%、88%、85%代表在总氮测 定中该指标的转换率,为经验测定值.通过课题组的现场检测数据推算出亚硝态氮和硝态氮在原水中约 占 TN 含量的 1%.

根据计算结果,焦化废水原水中氨氮、硫氰化物、氰化物分别占原水 TN 含量的 48.49%、12.27% 和 2.35%,加上硝态氮和亚硝态氮的浓度,在目前文献统计到的结果中,焦化废水中的无机氮含量约占 TN 含量的 64.11%.通过对韶钢焦化厂一期、二期工程焦化废水原水含氮指标进行检测后发现,一期工程原 水中总氮含量约为 260.8 mg·L⁻¹,其中氨氮、硫氰化物、氰化物、硝态氮占 TN 含量的 32.5%、49.1%、5.2% 和 2.5%;二期工程原水中总氮含量约为 254.7 mg·L⁻¹,其中氨氮、硫氰化物、氰化物、氰化物、硝态氮占 TN 含量 的 39.4%、43.4%、4.1%和 2.1%,两期工程原水中几乎不含亚硝态氮.与文献统计进行的理论计算相比, 韶钢焦化厂焦化废水原水中硫氰化物含量较高,在生物处理工艺中应注意硫氰化物的去除.

焦化废水中的有机氮化合物(DON)主要为胺类、有机腈类和含氮的杂环化合物,在课题组的研究 中一共在原水中检测出了 122 种 DON,其浓度较高的为苯胺类和喹啉类物质.这些有机氮化合物不仅占 了 TN 含量的约 35.89%,同时对原水中的 COD 也具有一定的贡献.焦化废水原水中的 TN 分布情况如 图 2所示.



图 2 焦化废水原水中 TN 的构成 Fig.2 The composition of TN in coking wastewater

在经过对生物出水中的有机氮化合物进行检测后发现,生物出水的有机氮化合物减少到 32 种,其浓度仅占 TN 浓度的不到 1%.根据文献统计的结果,生物出水中氨氮、硫氰化物、氰化物分别占 TN 含量的 16.23%、0.52%、0.12%.课题组在对焦化废水生物出水进行检测后发现,焦化废水中的含氮化合物经过一系列的生物反应后转变为硝态氮和亚硝态氮,其在 TN 中所占的比例从 1%增加到 70%,基本明确了生物处理过程中含氮化合物的归趋.

2.2.4 焦化废水色度主要构成的进一步分析

在目前国家规定的焦化废水排放标准中,尚未将色度列为污染指标之一.然而在统计到的文献数据 中,色度在焦化废水原水中的平均浓度可达 713.75 倍,远远超过《城镇污水处理厂污染物排放标准》 (GB18918-2002)中规定的色度的排放标准(30 倍),色度超标已经成为焦化废水处理中普遍存在的问 题.焦化废水原水主要呈深棕色,在之前的研究中,发现焦化废水中含有大量有发色基团的有机物,主要 为含有碳碳三键、双键的化合物、氨基、羰基和羧基等.焦化废水原水中还含有大量的氨、SCN⁻、CN⁻等易 与金属离子发生络合反应的显色离子团.在对实际工程的调研中发现大多数的焦化厂在处理过程中均 投加铁盐作为混凝剂,使得废水中的 Fe³⁺浓度大大增高.这些 Fe³⁺与 SCN⁻、CN⁻发生反应后,会产生普鲁 士蓝、藤氏蓝等化学性质稳定的发色物质,为后续的废水处理造成很大的困难^[14].此外,废水中的 S²⁻等 也容易与金属离子发生沉淀,对色度造成一定的影响.

在目前调研的文献中,焦化废水生物处理工艺对色度的去除效果并不理想,去除率仅为 53.70%,经 过深度处理后,色度的浓度依然没有达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》中对色度所规定的排放标 准.色度是焦化废水中的主要组成,与废水中的大量有机物、无机阴离子的浓度都存在相关关系,可以间 接反映焦化废水的污染物构成和浓度分布情况.然而目前的焦化企业还未对焦化废水的色度达标给予 重视,原因可能与 GB16171—2012 中未考虑色度指标有关.

3 结论

(1) 焦化废水污染特征的复杂性与环境风险的不确定性因企业存在很大的差异, 如主要污染指标

COD、TN、色度的浓度分别在946—7200、233—1499.53 mg·L⁻¹、100—1650 倍的范围内波动.生物处理过 程中,BOD、挥发酚、硫化物、氰化物和硫氰化物的去除率均达到95%以上,可归纳为焦化废水的易降解 指标;COD、石油类、色度的出水浓度不易达标,难降解有机物被包含在这3类指标中.目前的污染控制 研究主要涉及如下指标:COD、BOD、氨氮、TN、石油、挥发酚、硫化物、氰化物、SS,普遍缺乏TP、苯、苯并 (a) 芘、PAHs.考虑焦化废水中污染物的客观存在及其可能的环境风险,建议在GB16171—2012 基础上 补充硫氰化物、色度、氟离子作为污染物项目指标.

(2)构成焦化废水 COD 组成的各污染指标和化合物中,挥发酚类占 47.28%,硫氰化物占 19.48%, 硫化物占 6.81%,氰化物占 2.41%,其他污染指标和化合物占 24.02%,其中,这些指标和化合物主要是油 类和有机胺类化合物,还有部分的有机腈类、PAHs 和苯系物;构成 TN 的各项污染指标和化合物中,氨 氮占 48.49%,有机氮占 35.89%,硫氰化物占 12.27%,氰化物占 2.35%,硝态氮和亚硝态氮占 1%;构成焦 化废水色度的主要化合物有带有显色基团的有机物、显色离子团和硫化物等.由此认为,表征焦化废水 污染的基本组分可以归总到 COD、TN、色度的指标中,其相关性由化合物不同形态与化合态的分布来 决定.

参考文献

- [1] Zhou X, Li Y, Zhao Y, et al. Pilot-scale anaerobic/anoxic/oxic/oxic biofilm process treating coking wastewater [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013, 88(2): 305-310
- [2] Kim Y M, Park D, Lee D S, et al. Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(3): 915-921
- [3] Wang W, Han H, Yuan M, et al. Treatment of coal gasification wastewater by a two-continuous UASB system with step-feed for COD and phenols removal[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(9): 5454-5460
- [4] 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
- [5] Wei X, Zhang Z, Fan Q, et al. The effect of treatment stages on the coking wastewater hazardous compounds and their toxicity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 239: 135-141
- [6] Wang Z, Xu X, Chen J, et al. Treatment of Lurgi coal gasification wastewater in pre-denitrification anaerobic and aerobic biofilm process
 [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1(4): 899-905
- [7] 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
- [8] Lai P, Zhao H, Ye Z, et al. Assessing the effectiveness of treating coking effluents using anaerobic and aerobic biofilms [J]. Process Biochemistry, 2008, 43(3): 229-237
- [9] 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
- [10] 易欣怡, 韦朝海, 吴超飞, 等. 0/H/O 生物工艺中焦化废水含氮化合物的识别与转化[J]. 环境科学学报, 2014, 34(9): 2190-2198
- [11] Jeong Y S, Chung J S. Biodegradation of thiocyanate in biofilm reactor using fluidized-carriers [J]. Process Biochemistry, 2006, 41(3): 701-707
- [12] 郑纬元,张新喜. A²/O²工艺处理焦化废水的工程应用[J]. 工业用水与废水, 2007, 38(2): 74-76
- [13] 郭金华. A²/O 法处理焦化废水[J]. 工业水处理, 2004, 24(9): 65-67
- [14] 巴雅尔,李子富,张扬. A/O²法在大型焦化废水处理系统中的应用[J]. 工业水处理, 2012, 32(11): 87-89
- [15] 曾高. AA/O 法在焦化废水处理上的应用[J]. 湖南冶金, 2003, 31(3): 39-43
- [16] 马昕, 吴云生, 张涛, 等. 0¹/A/0²工艺处理高浓度焦化废水[J]. 工业水处理, 2012, 32(2): 89-92
- [17] 钱易, 张辉明. 焦化废水中难降解有机物去除的研究[J]. 环境科学研究, 1992, 5(5): 1-9
- [18] 欧阳曙光, 邹永红, 王光华, 等. 应用 A/A/O 工艺改造焦化厂废水处理站[J]. 广州化工, 2012, 40(1): 98-100
- [19] 黄会静,韦朝海,吴超飞,等. 焦化废水生物处理 A/O/H/O 工艺中氰化物的去除特性[J]. 化工进展, 2011, 30(5): 1141-1145
- [20] 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
- [21] 韦朝海, 贺明和, 吴超飞, 等. 生物三相流化床 A/O²组合工艺在焦化废水处理中的工程应用[J]. 环境科学学报, 2007, 27(7): 1107-1112
- [22] Rong Q, Kun Y, YU Z. Treatment of coke plant wastewater by SND fixed biofilm hybrid system[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(2): 153-159
- [23] Zhu S, Cheng J. The influence of anoxia design and change aerations time on the treatment from coke plant wastewater[J]. Journal of Coal

Science and Engineering (China), 2010, 16(2): 182-187

- [24] Yang W, Li X, Pan B, et al. Effective removal of effluent organic matter (EfOM) from bio-treated coking wastewater by a recyclable aminated hyper-cross-linked polymer[J]. Water Research, 2013, 47(13): 4730-4738
- [25] Wang Z, Xu X, Gong Z, et al. Removal of COD, phenols and ammonium from Lurgi coal gasification wastewater using A²O-MBR system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 235: 78-84
- [26] Maranon E, Vazquez I, Rodriguez 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
- [27] Zhao W T, Shen Y X, Xiao K, et al. Fouling characteristics in a membrane bioreactor coupled with anaerobic-anoxic-oxic process for coke wastewater treatment[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(11): 3876-3883
- [28] Zhang M, Tay J H, Qian Y, et al. Coke plant wastewater treatment by fixed biofilm system for COD and NH₃-N removal [J]. Water Research, 1998, 32(2): 519-527
- [29] Chakraborty S, Veeramani H. Anaerobic-anoxic-aerobic sequential degradation of synthetic wastewaters [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2002, 102(1-6): 443-451
- [30] 王纪军. A²/O 工艺处理焦化废水工程实例[J]. 中国环保产业, 2006 (3): 14-16
- [31] 李柳,李立敏,徐军富. OAO 工艺应用高效优势菌处理焦化废水的中试[J]. 燃料与化工, 2006, 37(5): 37-40
- [32] 朱丽娜, 马号明, 李玉盘, 等. 邯钢焦化厂污染物控制措施[J]. 河北冶金, 2006 (2): 60-62
- [33] 冯书辉,王光华,刘刚. AAO 工艺在焦化废水处理中的应用与改进[J]. 燃料与化工, 2006, 37(3): 46-48
- [34] 陈长松,李天增,张宝林,等. A/O 工艺处理焦化废水的工程实践[J].环境科学与技术, 2006, 29(10): 85-87
- [35] 丁淑琴, 王林平. 生化处理技术治理焦化废水的实践[J]. 中国有色冶金, 2006, 3: 48-51
- [36] 杨平, 王彬, 石炎福, 等. 生物流化床 A-A-O 工艺处理焦化废水中试研究[J]. 化工学报, 2002, 53(10): 1085-1088
- [37] 李捍东,凌海波,王强,等.投菌法应用于 A²0 工艺处理焦化废水的中试研究[J].环境工程,2006,23(5):21-24
- [38] Vazquez I, Rodriguez-Iglesias J, Maranon E, et al. Removal of residual phenols from coke wastewater by adsorption [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(1): 395-400
- [39] Chen T, Huang X, Pan M, et al. Treatment of coking wastewater by using manganese and magnesium ores [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2): 843-847
- [40] Jin X, Li E, Lu S, et al. Coking wastewater treatment for industrial reuse purpose: Combining biological processes with ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(8): 1565-1574
- [41] Zhu N, Li H, Li G, et al. Coking wastewater increases micronucleus frequency in mouse in vivo via oxidative stress [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(10): 2123-2129
- [42] Zhao W, Huang X, Lee D. Enhanced treatment of coke plant wastewater using an anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor system[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 66(2): 279-286
- [43] Toh S, Ashbolt N. Adaptation of anaerobic ammonium-oxidising consortium to synthetic coke-ovens wastewater [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, 59(2-3): 344-352
- [44] 程建光, 陈平, 王雪琴. 焦化废水中同步硝化反硝化产生机理的研究[J]. 环境与可持续发展, 2007, 6: 54-56
- [45] Papadimitriou C A, Samaras P, Sakellaropoulos G P. Comparative study of phenol and cyanide containing wastewater in CSTR and SBR activated sludge reactors [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(1): 31-37
- [46] Kim Y M, Park D, Lee D S, et al. Sudden failure of biological nitrogen and carbon removal in the full-scale pre-denitrification process treating cokes wastewater[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(19): 4340-4347
- [47] Zhuang H, Han H, Jia S, et al. Advanced treatment of biologically pretreated coal gasification wastewater using a novel anoxic moving bed biofilm reactor (ANMBBR)-biological aerated filter (BAF) system[J]. Bioresource Technology, 2014, 157; 223-230
- [48] 邢向军,周集体,成耀武,等. A-A/O 法在焦化废水处理中的运行与管理[J].环境工程, 2005, 23(2): 29-32
- [49] 沈连峰, 申艳萍, 刘文霞, 等. 物化-水解酸化-A/O 组合法处理焦化废水[J]. 水处理技术, 2007, 33(9): 90-93
- [50] Fang F, Han H, Zhao Q, et al. Bioaugmentation of biological contact oxidation reactor (BCOR) with phenol-degrading bacteria for coal gasification wastewater (CGW) treatment [J]. Bioresource Technology, 2013, 150: 314-320
- [51] Cho K H, Kim J O, Kang S, et al. Achieving enhanced nitrification in communities of nitrifying bacteria in full-scale wastewater treatment plants via optimal temperature and pH[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 132: 697-703
- [52] Zhao W T, Huang X, Lee D J, et al. Use of submerged anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor to treat highly toxic coke wastewater with complete sludge retention [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 330(1): 57-64
- [53] Felföldi T, Székely A J, Gorál R, et al. Polyphasic bacterial community analysis of an aerobic activated sludge removing phenols and thiocyanate from coke plant effluent[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(10): 3406-3414
- [54] Wang W, Ma W, Han H, et al. Thermophilic anaerobic digestion of Lurgi coal gasification wastewater in a UASB reactor[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 2441-2447
- [55] Kim Y M. Acclimatization of communities of ammonia oxidizing bacteria to seasonal changes in optimal conditions in a coke wastewater treatment plant[J]. Bioresource Technology, 2013, 147: 627-631

- [56] Gu Q, Sun T, Wu G, et al. Influence of carrier filling ratio on the performance of moving bed biofilm reactor in treating coking wastewater [J]. Bioresource Technology, 2014, 166: 72-78
- [57] Wang W, Han H, Yuan M, et al. Enhanced anaerobic biodegradability of real coal gasification wastewater with methanol addition [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(12): 1868-1874
- [58] Tonge M M, Xu X. Sequential biological removal of COD and ammonia-nitrogen from coke plant wastewater [J]. Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Sciences), 2000, 26(3): 241-246
- [59] 刘承东, 宋晓玲. A2/0 生物脱氮工艺在焦化废水处理中的应用[J]. 煤化工, 2006, 123(2): 51-53
- [60] Lim B R, Hu H Y, Huang X, et al. Effect of seawater on treatment performance and microbial population in a biofilter treating coke-oven wastewater[J]. Process Biochemistry, 2002, 37(9): 943-948
- [61] Li W, Zheng S K. A combination of anaerobic and aerobic treatment for ammonia-laden coke plant effluent: The pilot study [J]. International Society for Environmental Information Sciences, 2004, 2: 602-610
- [62] Zhou S, Watanabe H, Wei C, et al. Reduction in toxicity of coking wastewater to aquatic organisms by vertical tubular biological reactor [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 115: 217-222
- [63] Yuan X, Sun H, Guo D. The removal of COD from coking wastewater using extraction replacement-biodegradation coupling [J]. Desalination, 2012, 289: 45-50
- [64] Zhao Q, Han H, Hou B, et al. Nitrogen removal from coal gasification wastewater by activated carbon technologies combined with short-cut nitrogen removal process[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(11): 2231-2239
- [65] Zhang S, Zheng J, Chen Z. Combination of ozonation and biological aerated filter (BAF) for bio-treated coking wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 132: 610-615
- [66] 梁春新. A²O 法处理焦化废水的运行和优化改进实践[J]. 煤化工, 2013 (4): 49-52
- [67] 杨志林,王开春,张彬彬,等.0₁/A₁/O₂/A₂工艺处理焦化废水试验研究[J].水处理技术,2012,38(009):79-82
- [68] 黄浪,王国承,刘洪,等. 好氧--兼氧--好氧技术处理焦化废水[J]. 工业水处理, 2011, 31(4): 72-75
- [69] 滕蒙, 孟庆锐. 利用 A/A/O 工艺处理焦化废水的工程实例总结[J]. 科学技术与工程, 2010 (3): 835-838
- [70] 赖鹏, 赵华章, 叶正芳, 等. 生物滤池 A/O 工艺处理焦化废水研究[J]. 环境科学, 2008, 28(12): 2727-2733
- [71] 李亚新, 赵义, 岳秀萍, 等. 生物膜法 A²/O²焦化废水处理系统中好氧反应器工艺特性[J]. 工业水处理, 2008, 28(1): 30-33
- [72] 赵文涛,黄霞,李笃中,等.无排泥条件下的膜-生物反应器系统处理焦化废水可行性研究[J].环境科学,2009,30(11): 3316-3323
- [73] 李应超,代永前. A/O 生化工艺在焦化废水处理中的应用[J]. 河南化工, 2009, 25(12): 33-36
- [74] 李柳,李立敏,徐军富. OAO 工艺应用高效优势菌处理焦化废水的中试[J]. 燃料与化工, 2006, 37(5): 37-40
- [75] 潘耀祖,蔡尔善.采用 A/O (内循环) 生物脱氮技术处理焦化废水的实践体会[J]. 净水技术, 2008, 27(6): 42-45
- [76] 王健. A²/O²工艺在焦化废水处理中的应用[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(8): 112-113
- [77] 王婷, 钱天伟, 刘宏芳, 等. A²/O 法处理焦化废水的工程应用[J]. 科技情报开发与经济, 2008, 18(30): 140-141
- [78] 贾鹏,牛继勇,李君敏. A/O²工艺处理焦化废水[J]. 给水排水, 2007, 33(3): 69-70
- [79] Ma Q, Qu Y, Shen W, et al. Bacterial community compositions of coking wastewater treatment plants in steel industry revealed by Illumina high-throughput sequencing[J]. Bioresource Technology, 2015, 179: 436-443
- [80] Oulego P, Collado S, Garrido L, et al. Wet oxidation of real coke wastewater containing high thiocyanate concentration [J]. Journal of Environmental Management, 2014, 132: 16-23
- [81] Vúzquez I, Rodríguez J, Marañón E, et al. Simultaneous removal of phenol, ammonium and thiocyanate from coke wastewater by aerobic biodegradation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(3): 1773-1780
- [82] Chang E E, Hsing H J, Chiang P C, et al. The chemical and biological characteristics of coke-oven wastewater by ozonation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156(1):560-567
- [83] 韦朝海, 贺明和, 任源, 等. 焦化废水污染特征及其控制过程与策略分析[J]. 环境科学学报, 2007, 27(7): 1083-1093
- [84] Ayoob S, Gupta A K, Bhat V T. A conceptual overview on sustainable technologies for the defluoridation of drinking water [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2008, 38(6): 401-470