Research Progress of High Concentration Organic Wastewater Treatment

Zihong Cheng^{1,2}, Xiaoduan Li^{1,2}, Huayang Wang³, Zhencheng Zhong^{1,2}, Weichen Zhang^{1,2}, Guotao Li^{1,2}, Weidong Huo^{1,2}, Yonglong Li¹, Rihua Xiong^{1,2}

Email: chengzihong@nicenergy.com

Received: Nov. 27th, 2016; accepted: Dec. 12th, 2016; published: Dec. 15th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



Open Access

Abstract

The effective treatment of high concentration and low biodegradability wastewater turned to be urgent issues in domestic and foreign environmental technology. In this article, series of technologies for no degradable organic wastewater treatment were summarized; the developments of different technologies were analyzed and compared. Finally, the development tendency of low biodegradability organic wastewater treatment in the future was proposed.

Keywords

Organic Wastewater, Low Biodegradability, High Concentration, Tendency

高浓度难降解有机废水处理研究进展

程子洪1,2, 李小端1,2, 王华阳3, 钟振成1,2, 张微尘1,2, 李国涛1,2, 霍卫东1,2, 李永龙1, 熊日华1,2

Email: chengzihong@nicenergy.com

¹National Institute of Low-Carbon Energy, Beijing

²State Key Laboratory of Water Resource Protection and Utilization in Coal Mining, Beijing

³Shenhua Funeng Generation Electric Co., Ltd., Quanzhou Fujian

¹北京低碳清洁能源研究所,北京

²神华集团煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室,北京

³神华福能发电有限责任公司,福建 泉州

收稿日期: 2016年11月27日: 录用日期: 2016年12月12日: 发布日期: 2016年12月15日

摘要

高浓度难降解有机废水的高效处理已成为国内外环境保护技术领域中亟待解决的一个难题。本文高浓度 难降解有机废水的特点,主要综述了国内外对高浓度难降解有机废水不同处理技术的现状,并对不同技 术发展进行了分析对比,最后提出了针对高浓度难降解有机废水处理技术的发展趋势。

关键词

有机废水,难降解,高浓度,发展趋势

1. 引言

高浓度难降解有机废水的处理,是目前国内外污水处理界公认的难题。针对这类废水,如焦化废水、制药废水、石化/油类废水、纺织/印染废水、化工废水、油漆废水等行业性废水研究较多。所谓"高浓度",是指这类废水的有机物浓度较高,COD一般在 2000 mg/L 以上,有的甚至高达每升几万至十几万;"难降解"是指这类废水的可生化性较低,BOD5/COD 值一般均在 0.3 以下甚至更低,难以生物降解。"高浓度"和"难降解"使得此类废水在处理中,单独使用生物法或物化法等"常规"方法难以有效处理。从而,研究生物法和物化法等其它方法的组合,力图使处理成本降到最低而且处理方法具有在国内工业企业的有效推广价值,是当前解决此类废水污染的关键性问题[1]。

2. 高浓度难降解有机废水现有处理技术

高浓度难降解有机废水的处理可以分为物理法、化学法以及生化法。物化法在高浓度难降解有机废水的处理中是较为有效、较常用的处理技术,通常用于生物处理之前的预处理或之后的深度处理工艺中。近年来,高级氧化技术作为高浓度有机废水的预处理,既可以降低有机物的浓度,又可以改善其生物降解性,为后续生物处理创造条件。

2.1. 高浓度难降解有机废水处理技术国内外技术研究现状

高浓度难降解有机废水的处理,是目前国内外污水处理界公认的难题[2]。常用的处理方法按处理机制不同可以分为物理处理技术、化学处理技术以及生化处理技术。

1) 物理处理技术

物理处理技术通常用于生物法处理之前的预处理、资源化分离,或者之后的深度处理工艺中。对于高浓度有机废水,采用物理法进行预处理手段往往是对废水中的悬浮物、有价物质等的分离回收过程,同时为后续生物处理或化学处理创造更好的条件。

① 常规物理处理技术

常规物理处理技术包括混凝、沉淀、气浮、过滤、中和、吹脱等,目前研究和应用已比较成熟。此外,物理处理方法还包括吸附、膜分离技术、热蒸发技术以及两种技术形成的组合工艺四大类。

吸附法的处理对象主要是废水中生化难以降解的有机物或用一般氧化法难以氧化的溶解性有机物。如处理含烃类、油类废水、含酚废水、硝基化合物废水、氯或硝基取代的芳烃化合物、杂环化合物、合

成染料、DDT等。不仅能去除难降解的有机物,降低 COD,还能使废水脱色、除臭。但是,目前吸附技术对工艺废水组分比较单一的研究较多,对多组分的体系,因为没有资源化的价值,所以吸附不是很实用,尤其是吸附饱和后不能很好的再生,或再生后的饱和吸附量下降,带来经济性问题,用吸附来解决难降解有机废水大型工程化应用不多。

目前,在化工及石油工业领域已广泛应用的膜分离技术有五种,分别是超滤、微滤、纳滤、电渗析和反渗透。膜法进行分离回收物质具有分离效果好,设备简单,操作简便和成本低的特点。在抗生素发酵废水、含醚废水、石油工业废水、化学工业废水中得到了一些初步的应用。但膜分离技术也存在膜污染、堵塞、腐蚀、使用寿命短等亟待解决的问题,尤其是当 TDS 较高时,其脱盐率会急剧下降。

蒸发或蒸馏工艺可以达到浓缩溶液、获取溶质、制取纯净溶剂等目的,得到广泛应用。目前,主要采用多效蒸发(MED)工艺来提高加热蒸汽的利用率和改善传热条件,从而降低蒸发单元的能耗。为减小蒸汽耗量,又研发出采用机械蒸汽再压缩(MVR 或 MVC)技术的蒸发器。蒸发或蒸馏技术面临的主要问题,一是能耗过高,在该过程中消耗大量的能量回收溶剂或溶质,因此,解决蒸发或蒸馏技术能耗过高的问题是该技术可以广泛应用的关键。二是高浓度难降解有机废水中成分复杂,会产生腐蚀、结垢、传热系数下降以及沸点升高等不利于蒸发或蒸馏进行的因素;三是经过蒸发或蒸馏处理后会有更高浓度浓缩液(如浓盐水、浓浆等)的排放。

② 有价物质物理回收技术

有机废水中可用于回收的有价物质主要包括高浓度酚类、氨氮、磷等,常用方法有萃取、吹脱、沉淀等方法。比如来自焦化厂、煤气厂、石油化工厂、绝缘材料厂等生产过程的含酚废水,采用技术主要为萃取技术,但现有脱酚技术在高浓度含酚废水中应用过程中存在萃取率低的问题,原因主要有两个方面:一是萃取剂对难挥发酚的分配系数低,二是采用传统液液萃取设备传质效率低,脱酚后污水酚含量仍在 1000 mg/L 以上,无法满足生化处理要求。

2) 化学处理技术

① 高级氧化技术[3]

随着医药、化工、染料等行业的发展,人工合成有机物种类与数量与日俱增,高浓度难降解有机废水越来越多,成份越来越复杂,废水中所含有的污染物主要是难降解的有机物,BOD/COD 很低,有时在 0.1 以下,另外污染物毒性大,许多物质如苯胺、硝基苯、多环芳烃等都被列入环境污染黑名单,通常难以用常规工艺处理,需要用到废水高级氧化技术工艺。如芬顿氧化、催化氧化、湿式氧化、臭氧氧化及超临界氧化等。

电催化氧化法[4]尤其针对浓度高,毒性大,难生物降解的有机废水具有非常好的去除效果,为后续生化处理过程减轻负荷。因此,电催化氧化技术在水处理领域被称为"环境友好"的技术,是一个非常具有潜力的绿色工艺。但目前电化学氧化法最突出的问题是耗能较高,如何进一步实现大规模工业化应用,通过研制新型电极材料,以提高电流效率和催化活性,实现有机污染物低成本去除,是其进一步发展的关键。目前研究较多较新的集中在电极材料、光电芬顿、充填三维粒子等强化技术,但仍存在产生强氧化基团的速率和密度还不够,能耗大,工业化应用放大难等问题。

催化湿式氧化技术[5]是处理难降解有机废水中有效的手段之一,也是最前沿的水处理技术之一。该技术是在高温(125 ℃~320 ℃)高压(0.5 MPA~10 MPA)条件下以空气为氧化剂处理高浓度,难降解有机废水,其核心在于催化剂的研究。目前应用于湿式催化氧化的主要催化剂为非均相催化剂,大致分为三大类:贵金属系列、铜系列和稀土系列三大类。其中,贵金属系催化剂虽然具有良好的稳定性以及高效的活性,但是其价格成为了制约其大规模的工业应用的主要因素;铜系催化剂具有良好的催化活性,且廉价易得,但是 Cu^{2+} 易流出,造成活性的降低;添加稀土元素,可以增加其稳定性,目前应用较多的是添

加 Ce 元素。因此,研究过渡金属与稀土元素的掺杂,开发一种高稳定性、高活性、低成本的可控性催化剂,降低反应过程中所需的温度压力,提高经济性,成为该技术的发展趋势。如国内在 COD 高达 3×10⁴ mg/L 的石化废水进行处理,有机物的去除率可达到 99%以上。该技术同时在高浓度染料废水、含氰化物废水以及农药废水的处理过程中也得到了很好应用。但湿式氧化法对小水量、高毒性、高浓度的体系中有一定的实用价值,对难降解有机物脱除效果好,但由于其高温高压、高能耗、还有安全性问题,装置不易放大,所以制约其工业化应用。

臭氧氧化技术[6]是利用反应过程中产生大量的高氧化性自由基-(羟基自由基)来氧化分解水中的有机物从而达到水质净化的目的臭氧作为有效的废水深度处理手段之一,具有氧化能力强,反应速度快,使用方便,不产生二次污染等一系列优点而受到人们的重视。臭氧氧化法氧化能力强,反应速度快,不产生污泥,无二次污染,近年来发展的用各种催化方法强化臭氧氧化单元的氧化能力,使原来靠单一的臭氧氧化技术不能被氧化的难降解有机物的降解成为可能。当前臭氧水处理方面的工艺发展方向为:深入研究臭氧氧化化法在各种不同情况下水处理过程中的反应动力学和反应机理;臭氧催化氧化塔结构的优化,以及高效臭氧催化氧化过程中催化剂的开发。但是,臭氧的氧化特性决定了单一的臭氧氧化技术有很大的局限性;一是臭氧不能氧化一些难降解的有机物如氯仿,二是单一的臭氧氧化技术不能将有机物彻底的分解为二氧化碳和水,同时难以达到较高的 COD 去除效果。此外,臭氧在实际应用过程中存在着成本高的问题,限制了臭氧在工程中的使用,大多数臭氧催化氧化还停留在实验室研究和规模化试验过程,工业化的应用是亟待解决的一个问题。

超临界氧化法[7]利用超临界水独特的理化性质来实现有毒有害有机污染物的高效氧化降解,反应速率快,一般反应时间小于 1 min;对有机物的降解效率高,大部分有机物的去除率可达 99%以上;无二次污染;可收集高纯度和浓度高的 CO2;在一定的有机物浓度下可实现自热反应,不需要外界供应热量。高浓度有机污染物的高效、彻底去除是超临界氧化技术发展的主要驱动力,该技术尤其适用于常规方法难降解的有机废水。目前,工业排放废水以印染废水、医疗废水、焦化废水、含油废水、造纸废水为主,这些废水中,都含有大量有机物,十分适合用超临界氧化法来处理。美国 Modar 公司于 1985 年建成了SCWO 中试装置,而第一台商品化的 SCWO 设备在 1995 年才建立起来,该套设备建立在 Texas,用来分解胺、乙醇胺和长链醇。近年来,美国、德国、法国、英国和日本等发达国家都在抓紧开发超临界氧化技术。目前国内针对超临界氧化技术的研究还是以实验室研究为主,制约该技术工程化应用的主要问题为腐蚀和盐沉积,由于超临界氧化的高温高压反应条件、废水中氯离子及反应体系中氧的存在使得腐蚀不可避免的发生在反应器中,同时,无机盐在超临界水中的溶解度极低导致无机盐在反应过程中析出和沉积。该技术目前的发展方向为:设计特殊结构的反应器及适宜的工艺流程缓解或解决腐蚀和盐沉积问题,为工业应用扫清障碍;针对不同行业废水探索经济可行的最佳工艺路线及工艺参数。

② 焚烧法[8]

如果废水量较大,有机物浓度偏低的情况,可以首先采用膜技术、蒸发等技术进行浓缩后在进行焚

烧处理。前期国内外研究与实际应用表明,基于回转窑、流化床及现有液体喷射型焚烧炉的传统废物处理焚烧技术在燃烧条件与工艺上很难解决上述废液低热值,复杂成分废水(废液)特性所带来的受热面腐蚀、积灰、结渣等难题,运行问题突出,维护成本高。因此,一般的焚烧工艺在应用过程中受焚烧装置的限制;对废水成分应详细分析,确保不影响锅炉本体燃烧;存在粘壁、积灰、结渣等问题,需要有针对性地研究开发高浓度含碱有机废液焚烧关键技术与成套设备,并工程化应用。

3) 生物处理技术[9]

常规生化技术有:普通活性污泥技术、厌氧法、好氧法、A/O 技术、A2/O 技术、曝气生物滤池等。 微生物具有多样性,因此会产生不同的污染物降解酶。微生物一般 20 min 就可以完成一次世代更替,所以生化法具有广适性。

生物处理法发展至今,已成为世界各国处理城市污水和有机废水的主要手段,具有处理能力大、设备自动化程度高、易于调控、经济可行、无二次污染等特点,是高浓度有机废水主要的处理方法。随着新技术的不断开发,在新型微生物菌种的培养、生物反应器以及创新工艺的优化上取得了很大的进步。比如新型脱氮菌种和技术的开发,以亚硝化反应和以厌氧氨氧化技术为基础,通过不同的手段来强化硝化菌的富集,实现短程硝化;同时,通过菌种的协同,强化生物反应器运行效果,实现有机物高选择性降解生物处理技术应用于废水处理。复合式生物膜工艺的开发、生物膜/悬浮生长联合处理、膜生物反应器工艺的开发,在一些国家和地区都展开了一定的应用,尤其是应用于生物膜法和活性污泥法旧污水处理厂的升级改造,以克服生物膜法或活性污泥法单一工艺的不足。生物处理技术在应用范围、占地、生态与能源方面都具有显著地特点,在制药废水、煤化工废水、石化废水等废水处理过程中得到了广泛的应用。传统的好氧活性污泥法,除了降低有机物的毒性外,还利用了培养、改性、调节、变异等手段驯化和培养分解难生物降解有机物的微生物。因其技术成熟,实施简单,该方法广泛应用于老式的污水处理厂以及排放高浓度废水的工厂。

但是,运用生物处理技术处理高浓度的有机废水存在一定的弊端与限制。此方法的使用条件受有机物浓度的限制,只能处理有机物浓度处于中低水平的范围,对于浓度很高的焦化废水,以及富含油,氨,酚等有机物的废水需要进行稀释和前处理。此外,厌氧微生物对毒性物质比价敏感,如果对水质了解不充分或者操作不当,可能会导致反应器失稳。厌氧过程中微生物繁殖慢,因此反应器启动过程缓慢,需要 8~12 周时间,增加工作量和费用。曝气池首端有机物负荷高,耗氧速率较高,为了避免由于缺氧而形成厌氧状态,进水的有机物浓度不宜过高,则曝气池的容积大、占用的土地比较多、基建费用较高。生物处理技术对进水水质、水量变化的适应性较低,运行结果容易受到水质、水量变化的影响,脱氮除磷效果不太理想。

鉴于高浓度有机废水成分的复杂性及难降解性,目前使用单一的污水处理技术处理高浓度有机废水存在一定的局限性,同时,高浓度有机废水往往伴随大量的无机盐,是微生物的抑制和毒害剂,也会造成水质的不达标。除有机物降解的需要外,还需关注无机盐的处理。因此必须用综合治理的理念,针对不同特性的高浓度有机废水,制定出适合的工艺路线,发挥上述技术的优势,实现高浓度有机废水的无害化和资源化处理。

2.2. 技术发展的比较

不同行业的高浓度难降解有机废水的性质和来源不同,其处理技术也不一样。发挥各单元技术的优势,将预处理技术、无害化技术及资源化技术有效结合,是未来高浓度难降解有机废水的必然趋势[10]。

1) 随着仿生技术的发展,相应的生物膜技术也会得到很好的发展,从而在处理高浓度废水领域,膜技术的发展将会促进污水处理工艺的发展。针对这一点,研究合适的微生物用以投入高浓度的废水处理

会是今后生物处理技术领域的发展方向。2) 湿式催化氧化法(WCAO)也是目前较为有效的处理高浓度有机废水的方法。目前,该技术只有少数发达国家实现了工业应用,我国真正达到或接近工业应用水平的只有少数高校和研究机构。所以研究 WCAO 法将会成为高浓度难降解且量少的废水未来主要研究对象。3) 在萃取法治理高浓度有机废水方法上,研究合适的萃取剂以及配置比例是该技术得到发展的必要条件。4) 高级氧化法因其具有氧化彻底、反应速度快、处理效率高、无公害等巨大的潜力及独特的优势,在过去的二十多年中脱颖而出。高级氧化法以产生强氧化活性的羟基自由基为标志,通过电、声、光辐照、催化剂等作用方式,使污水中难降解物质直接矿化,或利用自由基强氧化作用将大分子物质降解为小分子易降解物质,提高污水的可生化性。氧化能力强的氧化法也可作为难降解有机废水的深度处理,如超临界氧化法及臭氧催化氧化法等,其氧化能力强,降解效率高,无二次污染,其工业化应用成为目前的研究热点。

3. 高浓度难降解有机废水处理发展趋势

高浓度难降解有机废水中大量难降解有机污染物的存在,会导致常规的生物处理工艺难以奏效,难降解有机污染物不能有效降解,处理后的排水不能达到排放标准,从而导致整个处理工艺达不到预期效果和目的。因此,需要对高浓度难降解有机废水的水质进行深入的分析和认识,并选择正确的、更合适的处理工艺进行处理。随着环保要求和排放标准的提高,高浓度难降解有机废水的处理趋势主要有以下几个方面[11]。

3.1. 源头控制。实施清洁生产。废水减量与回用

清洁生产是指原料与能源利用率最高、废物产生量和排放量最低、对环境危害最小的生产方式和过程。清洁生产是一种新的创造性思想,体现的是"预防为主"的方针,传统的末端治理偏重于"治",与生产过程脱节;清洁生产侧重于"防",从源头抓起,尽量将污染物消除或减少在生产过程中。清洁生产实现了环境效益与经济效益的统一,可以充分实现污染物、废水的减量。一般通过再循环、分离、处置、减量、替代等途径达到污染物减少。

3.2. 资源化处理

废水处理仅仅以达标排放为目的是远远不够的,应最大限度的利用水资源和废水中的有价物质,将高物耗、高能耗的污染物去除变为以低能耗、低物耗为前提的新工艺、技术、方法、设备,实现最大程度的资源回收的回用。有机废水中的高浓度有机物本身是一种能量和资源,如不对这部分资源进行充分的回收与利用,势必会造成能源和资源的浪费,并对环境造成一定影响。同时,伴随高浓度有机物存在于废水中的无机盐也是一种可供利用的资源。目前的工业废水处理技术主要利用物理、化学和生物的方法来降低废水中污染物浓度,达到可以排放的标准,并未关注工业废水中蕴含的资源。若能在保证废水处理效果的同时,兼顾资源化利用,一方面有利于处理成本的降低和经济效益的提高,另一方面将会为高盐高浓度有机废水处理技术的发展提供新的思路。

3.3. 低成本技术的需求

随着技术的进步,高浓度难降解有机废水处理工艺已日趋成熟,但废水处理成本偏高造成企业运营成本增加,导致该类废水的处理存在一定的局限性。因此,对工艺的投资以及运行成本的控制显得尤为重要。如催化氧化技术是在催化剂存在的情况下利用氧化剂将废水中的有机物氧化成二氧化碳和水,从而达到去除的目的。该法具有使用范围广,成本低,处理效率高,很少有二次污染等特点催化氧化法可加速有机物与氧化剂之间的化学反应,降解过程中又可产生氧化性更强的基团,在某些难降解有机废水

处理中具有很高的处理效率,同时可进一步优化废水处理技术的组合应用,随着研究的不断深入,催化 氧化法将是一种非常有竞争力的难降解有机废水处理新技术。

3.4. 加强开发各类组合工艺的集成与优化[12]

针对难降解废水,应强化预处理的作用,改变有毒难降解有机废水的化学结构,提高废水的可生化性,为后续处理技术做好铺垫。根据废水的特点开发前处理的组合工艺也是发展趋势所需。常见的工艺组合主要有:物化预处理 + 生化处理、电催化氧化预处理 + 生化处理、厌氧酸化 + 好氧生化、物理化学预处理 + 生化处理 + 深度处理。

4. 结论

高浓度难降解有机工业废水对水环境影响时间持久、影响程度非常大,实践中的处理难度也非常大, 在构建资源节约型和环境友好型社会的今天,加强对高浓度难降解有机工业废水处理技术应用问题研究, 具有重大的现实意义。通过综述系列高浓度难降解有机废水的处理技术,为以后处理技术的发展趋势的 提供导向。

基金项目

神华科技创新项目, SHJT-15-32。

参考文献 (References)

- [1] 孙珮石, 钱彪, 洪品杰, 等. 处理我国高浓度工业废水的工艺技术研究[J]. 中国工程科学, 2003(5): 68-73.
- [2] 赵月龙, 祁佩时, 杨云龙. 高浓度难降解有机废水处理技术综述[J]. 四川环境, 2006(25): 98-103.
- [3] 吴晴, 刘金泉, 王凯, 等. 高级氧化技术在难降解工业废水中的研究进展[J]. 水处理技术, 2015(11): 25-29.
- [4] 冯壮壮,王海东,于建,等. 电催化氧化深度处理焦化废水的效果及能耗研究[J]. 工业水处理, 2013(33): 61-64.
- [5] 黄瑞琦, 徐宁, 周海云. 催化湿式氧化技术及其工艺进展[J]. 科技展望, 2016(9): 42-45.
- [6] 孙志忠. 臭氧/多相催化氧化去除水中有机污染物效能与机理[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学市政工程系, 2006.
- [7] 尹建坤、田瑞丽、史建雨、靳瑞杰、超临界水氧化处理难降解废水的中试研究[J]. 绿色科技, 2014(3): 46-49.
- [8] 别如山,李炳熙,陆慧林,杨励丹.处理高浓度有机废水流化床焚烧炉[J]. 锅炉制造,2000(1):40-44.
- [9] 任翱. 废水生物处理技术及其研究进展[J]. 环境科学动态, 2000(4): 19-24.
- [10] 任南琪, 丁杰, 陈兆波. 高浓度有机工业废水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [11] 马承愚, 彭英利. 高浓度难降解有机废水的治理与控制(第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [12] 范晓阳, 王建军, 杨平. 高浓度难降解制药废水处理工程化试验研究[J]. 环境科学与技术, 2013(36): 123-127.



期刊投稿者将享受如下服务:

- 1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
- 2. 为您匹配最合适的期刊
- 3. 24 小时以内解答您的所有疑问
- 4. 友好的在线投稿界面
- 5. 专业的同行评审
- 6. 知网检索
- 7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: http://www.hanspub.org/Submission.aspx

期刊邮箱: aep@hanspub.org