

研究论文

# 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

潘霞霞, 李媛媛, 黄会静, 任 源, 韦朝海  
(华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006)

**摘要:** 硫氰化物 ( $\text{SCN}^-$ ) 在焦化废水中的普遍出现, 对 COD、色度及  $\text{NH}_4^+$ -N 等指标构成贡献, 且生物降解过程中还与其他污染物产生交互作用, 影响工程工艺的选择和达标的控制。本研究采用实际工程不同单元工艺的活性污泥, 在研究  $\text{SCN}^-$  的基本降解特性与动力学基础上, 重点考察苯酚对  $\text{SCN}^-$  降解及  $\text{SCN}^-$  对氨氮硝化过程的影响, 评价  $\text{SCN}^-$  在焦化废水实际降解过程中与其他污染物的交互作用。研究发现, 在特征活性污泥培养条件下,  $\text{SCN}^-$  的降解速率达  $20.15 \text{ mg } \text{SCN}^- \cdot (\text{g MLSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 污泥活性不受  $\text{SCN}^-$  底物浓度抑制, 降解过程符合 Michaelis-Menten 动力学模型; 苯酚对  $\text{SCN}^-$  的降解表现为毒性抑制且存在浓度阈值, 高浓度苯酚可严重抑制  $\text{SCN}^-$  的降解,  $738 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苯酚使  $108 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{SCN}^-$  完全降解时间从 1.5 h 延长至 20 h;  $\text{SCN}^-$  对硝化过程有抑制作用, 可同时影响  $\text{NH}_4^+$  的去除和  $\text{NO}_2^-$  的转化, 导致硝化系统中  $\text{NO}_2^-$  浓度的积累。结果表明, 生物过程中  $\text{SCN}^-$  与酚类、 $\text{NH}_4^+$  之间的交互影响使焦化废水的处理变得复杂且难以控制, 针对实际工程, 需要明确各核心组分之间的相互作用, 从共基质效应或毒性效应方面考虑污泥活性与浓度区间的适配, 才能构建出各项污染指标得到优化控制的高效工艺。

**关键词:** 焦化废水; 硫氰化物; 生物降解; 交互干扰

中图分类号: X 506

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2009) 12-3089-08

## Biodegradation of thiocyanate and inhibitory interaction with phenol, ammonia in coking wastewater

PAN Xiaxia, LI Yuanyuan, HUANG Huijing, REN Yuan, WEI Chaohai

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of  
Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China)

**Abstract:** Thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ) is one of the main contaminants in coking wastewater and has non-neglectable contribution to COD, chroma and  $\text{NH}_4^+$ -N value. The interactive inhibitory reaction of  $\text{SCN}^-$  with other pollutants would affect the selection of treatment technology and the draining water quality control. In this study, the  $\text{SCN}^-$  degradation kinetics was investigated using activated sludge of coking wastewater. Effects of phenol on  $\text{SCN}^-$  degradation and  $\text{SCN}^-$  on nitrification were also studied in order to assess the interaction of  $\text{SCN}^-$  with other pollutants. Under specified culture condition, the degradation rate of  $\text{SCN}^-$  reached up to  $20.15 \text{ mg } \text{SCN}^- \cdot (\text{g MLSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  and the sludge activity was not significantly affected by the initial concentration of  $\text{SCN}^-$ . The  $\text{SCN}^-$  degradation process follows the

2009-06-03 收到初稿, 2009-08-09 收到修改稿。

联系人: 韦朝海。第一作者: 潘霞霞 (1984—), 女, 硕士研究生。

**基金项目:** “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 (2006AA06Z378); 国家自然科学基金项目 (20977035)。

**Received date:** 2009-06-03.

**Corresponding author:** Prof. WEI Chaohai, cechwei@scut.edu.cn

**Foundation item:** supported by the Key Project of National “11th Five-Year Plan” to Support Science and Technology (2008BAC32B06-1), the High-tech Research and Development Program of China (2006AA06Z378) and the National Natural Science Foundation of China (20977035).

Michaelis-Menten model. Experiment results indicated that phenol has toxic inhibition on  $\text{SCN}^-$  degradation, with  $738 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  phenol, the complete degradation time of  $108 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{SCN}^-$  was delayed from 1.5 h to 20 h. On the other hand,  $\text{SCN}^-$  also inhibits the nitrification of  $\text{NH}_4^+$ , especially for the conversion of nitrite to nitrate, which resulted in the accumulation of  $\text{NO}_2^-$ . Hence, the inhibitory interactions of thiocyanate with phenol and ammonia make the treatment of coking wastewater more complicated and difficult. Thus, for the pollution control of coking wastewater, it should identify the interaction effects among main contaminants, consider the adaptation of sludge activity with pollutants concentrations from the point of co-substrate effect or poisonous effect, which would give help in establishing an optimized biological treatment technology.

**Key words:** coking wastewater; thiocyanate; biodegradation; inhibitory interaction

## 引 言

硫氰化物 ( $\text{SCN}^-$ ) 广泛存在于炼焦、电镀、冶金、农药及印染等工业废水中, 在焦化废水中浓度达  $200 \sim 1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 是含量最高的无机污染物之一, 与酚类、氰化物及氨氮等构成焦化废水的主要污染物。由于其毒性相对较低, 目前  $\text{SCN}^-$  在焦化废水处理过程中得到的重视程度远不如酚、氰及氨等污染物, 尚未被列入达标控制的项目中, 因此没有得到有效的控制。然而, 硫氰化物不仅对水生动植物生态环境和人类健康十分有害<sup>[1-3]</sup>, 而且对焦化废水的控制过程表现出多重效应。首先,  $\text{SCN}^-$  是典型的类卤素离子, 还原性次序为  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{CN}^- < \text{SCN}^- < \text{I}^-$ ; 在重铬酸钾氧化法测定废水 COD 值时,  $1 \text{ mg} \text{ SCN}^-$  对 COD 值的贡献约为  $1.10 \text{ mg}$ , 以广东韶钢焦化废水为例, 该废水原水  $\text{SCN}^-$  浓度达  $400 \sim 550 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 对 COD 值 ( $3000 \sim 5000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的贡献在 15% 以上, 是仅次于酚类的第二大 COD 来源; 不管采用化学或生物处理,  $\text{SCN}^-$  的转化需要大量的氧化剂或溶解氧, 且中间产物可能生成  $\text{CN}^-$ <sup>[4-5]</sup>, 使废水毒性增高。其次,  $\text{SCN}^-$  还具有很强的配位性, 在水中容易与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等金属离子发生络合反应生成稳定的发色物质, 如  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  (血红色)、 $[\text{Fe}(\text{SCN})]_3$  (血红色) 等; 由于大多数焦化废水处理工程中投加铁盐作为混凝剂, 铁络合物的形成是构成焦化废水出水色度高的主要原因<sup>[6]</sup>。再次, 硫氰化物的组成元素 S、C、N 都是生物生长所需的营养元素, 微生物可以利用  $\text{SCN}^-$  作为其碳源、氮源或硫源, 代谢产物为  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_4^+$ <sup>[7]</sup>; 理论上,  $100 \text{ mg} \text{ SCN}^-$  可释放  $24 \text{ mg}$

$\text{NH}_4^+-\text{N}$ , 其中约 10% 被微生物作为氮源利用转化为生物质, 其他则以  $\text{NH}_4^+$  形式进入水体<sup>[8]</sup>, 致使水中的  $\text{NH}_4^+$  浓度增高。

$\text{SCN}^-$  的生物降解主要在好氧条件下进行。就焦化废水处理而言, 虽然工艺过程不尽相同, 但好氧生物处理部分总体上可分为两大过程单元: 以去除酚类等有机污染物为主的除碳单元和以去除氨氮为主的硝化脱氮单元, 对  $\text{SCN}^-$  的降解尚无针对性的去除工艺, 也缺乏  $\text{SCN}^-$  在这两个过程单元中生物降解的工程数据。Kwon 等<sup>[9]</sup> 指出所分离培养的  $\text{SCN}^-$  降解菌易受酚类、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  等物质的干扰; Hung 等<sup>[10]</sup> 发现由于  $\text{SCN}^-$  的存在, 氨氮的硝化过程受到抑制。本课题组选用自行研制的新型结构生物流化床 A/O<sub>1</sub>/H/O<sub>2</sub> 组合工艺技术, 于 2007~2008 年间实施了广东韶钢焦化厂  $1320 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  的焦化废水处理工程, 调试期间发现在有机物降解的 O<sub>1</sub> 单元中, 当进水酚类浓度为  $350 \sim 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{SCN}^-$  在该单元的去除率仅为 35%~40%, 进水酚类浓度降低为  $150 \sim 220 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{SCN}^-$  去除率提高至 97%~99%; 在硝化脱氮的 O<sub>2</sub> 单元中, 当进水  $\text{SCN}^-$  浓度为  $100 \sim 120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 出水  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度为  $5 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 转化产物以  $\text{NO}_2^--\text{N}$  为主,  $\text{NO}_3^--\text{N}$  含量非常少, 而进水  $\text{SCN}^-$  浓度低于  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 出水以  $\text{NO}_3^--\text{N}$  为主。因此, 认为除碳单元中  $\text{SCN}^-$  的转化可能与酚类的浓度有关, 而进入硝化脱氮单元的  $\text{SCN}^-$  又会影响氨氮的转化并出现不同的产物形态。

针对上述  $\text{SCN}^-$  研究现状以及实际工程的现象, 本文利用实际工程焦化废水及活性污泥进行间歇式实验, 首先研究实际混合废水环境中污泥浓度及初始浓度对  $\text{SCN}^-$  生物降解速率的影响, 分析其

降解动力学；然后进一步考察除碳单元中酚类（以苯酚为代表）对  $\text{SCN}^-$  生物降解的影响以及硝化脱氮单元中  $\text{SCN}^-$  对  $\text{NH}_4^+$  硝化过程的影响；综合评价焦化废水中  $\text{SCN}^-$  的生物降解特性，并通过探讨硫氰化物、苯酚、氨氮的交互影响，为多组分复杂体系焦化废水处理工程工艺的合理选择与优化运行提供理论指导。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

1.1.1 药剂和仪器 实验药剂：硫氰化钾，优级纯（Alfa Aesar, USA）；重铬酸钾，优级纯（天津市博迪化工有限公司）；其他所用常规化学试剂均为市售分析纯。

实验仪器：WMX-IIA 型微波闭式  $\text{COD}_\text{Cr}$  TN TP 消解仪（国家环保局华南环科所）；FA2004 电子天平（上海天平厂）；Spectrumlab 22pc 可见光分光光度计（上海棱光仪器厂）；pHS-3C 型 pH 计（上海雷磁仪器厂）；JPBJ-608 型便携式溶解氧测定仪（上海精密科学有限公司）；HH-4 恒温水浴锅（苏州市大隆仪器仪表有限公司）。

实验装置：5 L 聚乙烯塑料圆桶反应器（ $\phi 18 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ ）；三重环流内循环好氧生物流化床反应器；六联曝气头；充氧泵。

1.1.2 实验水样及水质 实验用焦化废水及活性污泥均取自广东韶钢焦化废水处理站。该焦化厂产生的废水经气浮预处理脱硫除油后，进入调节池调节水质水量再进入生物系统。生物处理系统是由高效厌氧生物流化床和内循环好氧生物三相流化床耦合组成的高负荷有机污染物去除工艺与基于脱氮为目标的水解/好氧流化床组合工艺串连而成的 A/O1/H/O2 工艺。该系统经过 6 个月的运行调试即进入稳定运行阶段，出水水质达到《水污染物排放标准》（DB 44/26—2001）第二时段一级排放标准限值。本实验有两种基础水样：一级好氧池（以下简称 O1）活性污泥与厌氧池（以下简称 A）出水混合液；二级好氧（以下简称 O2）活性污泥与水解池（以下简称 H）出水混合液，其中 A 与 H 出水水质指标见表 1。

经降解能力测试，O1 污泥在 A 出水中具有高效去除苯酚和  $\text{SCN}^-$  能力，无硝化能力；O2 污泥在 H 出水中具有较高的硝化活性。因此，以下实验将采用 O1 污泥与 A 出水混合液研究  $\text{SCN}^-$  的生

表 1 焦化废水生物系统 A、H 出水水质指标

Table 1 Effluent qualities of A, H in coking wastewater biological treatment system

Water quality	Effluent of A	Effluent of H
$\text{COD}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1130—1336	122—132
$\text{BOD}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	375—429	17—23
$\text{phenol}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	106—202	0.09—0.30
$\text{CN}^-/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2.72—2.80	0.54—0.70
$\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	69—73	57—84
$\text{SCN}^-/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	188—210	0.44—0.82
$\text{S}^{2-}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3.56—3.92	0.53—1.13
$\text{oil}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	7.98—9.42	1.82—7.58
chroma	60—80	60—80
pH	8.02—8.27	8.48—8.74

物降解速率及苯酚的影响，以 O2 污泥与 H 出水混合液研究  $\text{SCN}^-$  对硝化作用的影响。

### 1.2 分析方法

COD、BOD、挥发酚、氰化物、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 、色度、pH、SS 均参照《水和废水监测分析方法》<sup>[11]</sup> 测定。 $\text{SCN}^-$  检测方法为<sup>[12]</sup>：将优级纯硫氰化钾（KSCN）于  $110^\circ\text{C}$  干燥 2 h，在干燥器中放冷；称取 0.1944 g 溶于水，移入 200 ml 容量瓶定容，此溶液为 KSCN 储备液；将 KSCN 储备液稀释 10 倍后分别吸取 0、0.50、1.00、3.00、5.00、10.0、15.0 ml 于 50 ml 比色管中，加水稀释至刻度线，避光加入 0.5 ml 0.2  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸酸化的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  显色液，混匀，用 30 mm 比色皿，于 460 nm 波长处，以零浓度液为参比，测量吸光度并绘制校准曲线。分取适量经过滤后的水样于 50 ml 比色管中，用水稀释至刻度线，以下按绘制校准曲线的步骤进行显色和测量，减去空白实验的吸光度和水样本底吸光值，从校准曲线上查出含  $\text{SCN}^-$  量并换算成浓度。

### 1.3 实验方法

在 O1（或 O2）反应池中现场采取泥水混合液后，静置 30 min，待污泥沉降后滗去上清液，再按一定比例与经过流化床斜管污泥分离后的 A（或 H）出水混合，即配成基础水样。为保证同组实验污泥及水样相同，O1（或 O2）污泥与 A（或 H）出水均用大桶统一采集处理，混匀后再分配至各个反应装置。每个实验根据实验内容，在基础水样中分别溶解一定量的 KSCN、苯酚、葡萄糖等成为实验水样。

1.3.1  $\text{SCN}^-$  降解测试 现场配制 O1 污泥与 A

出水混合液，分设 5 个污泥浓度梯度（MLSS 范围为 0.5~4.6 g·L<sup>-1</sup>），pH 7.8~8.7，曝气培养，DO 4~6 mg·L<sup>-1</sup>，采样分析各时段的 SCN<sup>-</sup>、DO 及 pH 值；现场配置 O1 污泥与 A 出水混合液，污泥浓度相同条件下（MLSS 为 3~4 g·L<sup>-1</sup>）分别外加不同剂量的 KSCN，pH 7.8~8.7，曝气培养，DO 4~6 mg·L<sup>-1</sup>，采样分析各时段的 SCN<sup>-</sup>、DO 及 pH 值。

1.3.2 苯酚对 SCN<sup>-</sup> 降解的干扰 现场配制 O1 污泥与 A 出水混合液，污泥浓度相同条件下（MLSS 为 3~4 g·L<sup>-1</sup>）分别外加不同剂量的苯酚，pH 7.8~8.7，曝气培养，DO 4~6 mg·L<sup>-1</sup>，采样分析各时段的挥发酚、SCN<sup>-</sup>、DO 及 pH 值；以葡萄糖代替苯酚重复上述实验。

另将 A 出水外加苯酚配制成含 500 mg·L<sup>-1</sup> 挥发酚的水样，在自行研制集污泥分离于一体的强化传质型三重环流内循环好氧生物流化床反应器中连续式进水培养 O1 污泥一个月后，再取出污泥间歇式处理 A 出水，操作同上，采样分析各时段的挥发酚、SCN<sup>-</sup>、DO 及 pH 值。

1.3.3 SCN<sup>-</sup> 对硝化反应的干扰 现场配制 O2 污泥与 H 出水混合液，污泥浓度相同条件下（MLSS 为 3~4 g·L<sup>-1</sup>）分别外加不同剂量的 KSCN，pH 7.3~8.2，曝气培养，DO 4~6 mg·L<sup>-1</sup>，采样分析各个时段的 SCN<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、DO 及 pH 值。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 SCN<sup>-</sup> 降解的基本考察及动力学分析

2.1.1 污泥浓度对 SCN<sup>-</sup> 降解的影响 按照 1.3.1 节的实验，将不同污泥浓度条件下的 SCN<sup>-</sup> 随反应时间而降解的过程数据进行线性回归分析，所拟合直线的斜率即为该污泥浓度条件下对应的 SCN<sup>-</sup> 降解速率  $K$ ， $K$  与污泥浓度 MLSS 的关系如图 1 所示。在 A 出水水质条件下，当污泥浓度低于 4.21 g·L<sup>-1</sup> 时， $K$  与 MLSS 呈良好线性关系，通过拟合计算可得 O1 污泥降解 SCN<sup>-</sup> 的速率达 20.15 mg SCN<sup>-</sup>·(g MLSS)<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>，表现出很高的活性。当污泥浓度继续增高，受限于活性污泥微生物生长所需的营养物及氧气的供给，SCN<sup>-</sup> 的降解速率  $K$  则基本保持不变。

2.1.2 初始浓度变化对 SCN<sup>-</sup> 降解的影响 为了考察 SCN<sup>-</sup> 初始浓度对 O1 污泥降解活性的影响，

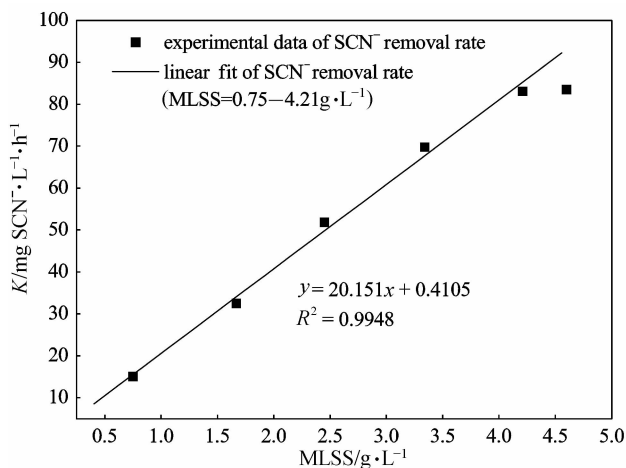


图 1 SCN<sup>-</sup> 降解速率与污泥浓度关系曲线  
Fig. 1 Curve of SCN<sup>-</sup> removal rate at different activated sludge concentrations

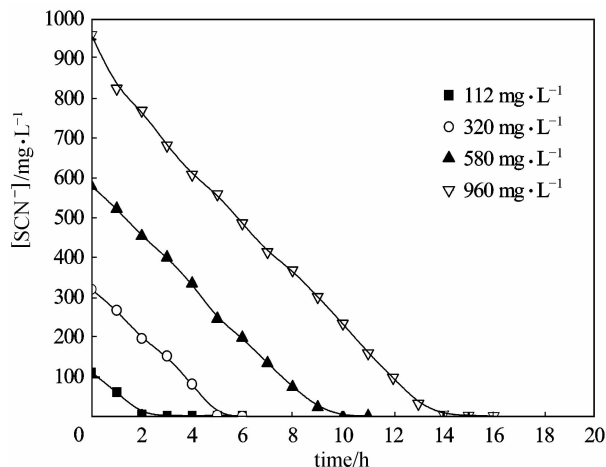


图 2 SCN<sup>-</sup> 初始浓度对降解效果的影响  
Fig. 2 Effect of initial SCN<sup>-</sup> concentration on its degradation

在 O1 污泥与 A 出水混合菌液里外加不同剂量的 KSCN，结果见图 2。在溶氧充足及足够的时间条件下，实验浓度 112~960 mg·L<sup>-1</sup> 范围内的 SCN<sup>-</sup> 均被 O1 污泥完全降解，平均速率比较接近，不受底物浓度负荷变化的明显影响。

2.1.3 SCN<sup>-</sup> 的生物降解动力学分析 由 2.1.1 节和 2.1.2 节实验结果可知，SCN<sup>-</sup> 随污泥中微生物的生长而消耗，降解速率与污泥浓度呈线性关系却不受 SCN<sup>-</sup> 初始负荷变化的影响。不受底物抑制的生物酶促反应，Michaelis-Menten 方程是常用的降解动力学模型

$$V = \frac{dP}{dt} = \frac{V_{\max} S}{K_m + S} \Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{K_m}{V_{\max}} \frac{1}{S} + \frac{1}{V_{\max}}$$

其中， $V$  是指污染物降解速率； $dP/dt$  是指降解

表 2  $\text{SCN}^-$  降解动力学模型运算结果Table 2 Calculation results of  $\text{SCN}^-$  degradation kinetics model

$\text{SCN}^-$ initial concentration(S) / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{SCN}^-$ removal rate / $\text{mg} \text{SCN}^- \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	Correlation coefficient $R^2$	$V^{\text{①}}$ / $\text{mg} \text{SCN}^- \cdot (\text{g MLSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	(1/S) / $\text{mg}^{-1} \cdot \text{L}$	(1/V) / $(\text{mg} \text{SCN}^-)^{-1} \cdot \text{g MLSS} \cdot \text{h}$
112	52.65	0.999	15.95	0.008929	0.062678
320	59.15	0.995	17.92	0.003125	0.05579
581	63.24	0.998	19.16	0.001721	0.052182
960	66.58	0.995	20.17	0.001042	0.049564

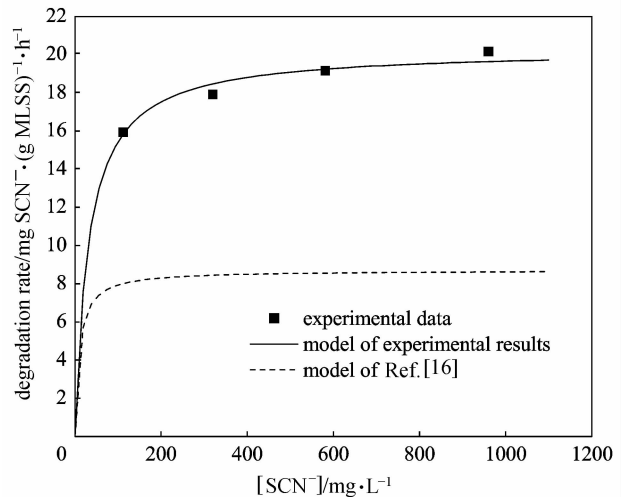
① Experimental activated sludge concentration:  $\text{MLSS}=3.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

产物生成速率； $V_{\max}$ 是指理论意义上的最大降解速率； $K_m$ 为 Michaelis-Menten 常数，表示  $V_{\max}$  达一半时的底物浓度； $S$  为底物浓度。将图 2 不同  $\text{SCN}^-$  初始浓度条件下降解的实验数据进行线性回归分析，计算相应浓度下  $\text{SCN}^-$  的降解速率，并换算出  $1/V$  与  $1/S$  值，所得结果列于表 2 中。将  $1/V$  与  $1/S$  进行线性拟合，可得  $1/V=1.545/S+0.0493$ ，相关系数  $R^2=0.95$ ，由此求得  $V_{\max}=20.28 \text{ mg} \text{SCN}^- \cdot (\text{g MLSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ， $K_m=31.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$\text{SCN}^-$  的生物降解动力学数据除了与  $\text{SCN}^-$  自身的降解难易程度有关外，还与活性污泥中  $\text{SCN}^-$  降解菌的含量、活性以及实验水样中影响降解菌活性的其他抑制性污染物如酚类、氰化物等的含量密切相关。由于实验微生物菌群及实验水样环境的不同，文献所报道的  $\text{SCN}^-$  降解动力学数据存在明显差异：16  $\text{mg} \text{SCN}^- \cdot (\text{g VSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ <sup>[13]</sup>，28  $\text{mg} \text{SCN}^- \cdot (\text{g VSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ <sup>[14]</sup> 及 11  $\text{mg} \text{SCN}^- \cdot (\text{g MLSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ <sup>[15]</sup>。Meiling 等<sup>[16]</sup>利用混合污泥降解人工配制的炼钢模拟废水，经 Michaelis-Menten 方程计算  $\text{SCN}^-$  降解的动力学，获得的动力学参数为： $V_{\max}=8.7 \text{ mg} \text{SCN}^- \cdot (\text{g MLSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ， $K_m=9.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。比较本文与 Meiling 的工作，如图 3 所示，说明取自稳定运行焦化废水处理系统中 O1 单元的活性污泥，经长期特征水质培养驯化，具有更高降解  $\text{SCN}^-$  的活性与更强抵抗酚类、氰化物等其他污染物交互影响的能力。

## 2.2 苯酚对 $\text{SCN}^-$ 降解的影响

酚类是焦化废水最主要的有机污染组分，综合评价酚类对  $\text{SCN}^-$  降解的影响是研究硫氰化物在焦化废水好氧处理系统中降解特性必不可少的内容。在 O1 污泥与 A 出水混合菌液中已有挥发酚浓度的基础上提高苯酚的浓度，考察其对  $\text{SCN}^-$  降解的影响。由图 4 可见，随着苯酚浓度的增大， $\text{SCN}^-$  完全降解的时间被延长了，如 320  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苯酚即可

图 3  $\text{SCN}^-$  降解的 Michaelis-Menten 动力学模型Fig. 3 Michaelis-Menten kinetic model of  $\text{SCN}^-$  degradation

使 108  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{SCN}^-$  完全降解的时间从 1.5 h 延长至 4 h。

Kwon 等<sup>[9]</sup>研究了纯菌 *Acremonium strictum* 降解  $\text{SCN}^-$  的特性时发现，312  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苯酚可将  $\text{SCN}^-$  的降解从 23 h 延迟至 60 h，超过 625  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时  $\text{SCN}^-$  的降解行为基本停止。与此相比，本实验的 O1 活性污泥同时具有高效的酚类及  $\text{SCN}^-$  的降解能力，在间歇式进水实验条件下能迅速降解苯酚而减少干扰作用，具有更强的苯酚耐受及缓冲能力，对 530  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下的苯酚短期负荷冲击，仍能保持高的  $\text{SCN}^-$  降解活性。更高浓度苯酚由于毒性增强且不能得以及时降解，对  $\text{SCN}^-$  的降解抑制作用显得非常剧烈，738  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苯酚已使  $\text{SCN}^-$  降解的时间延长至 20 h。当苯酚浓度达到 1148  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时， $\text{SCN}^-$  在反应初期的 0~2 h 内其平均降解速率为 13.4  $\text{mg} \text{SCN}^- \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ；去除率达 25%；2~15 h 内的平均降解速率降到 3.5  $\text{mg} \text{SCN}^- \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ；15~40 h 内仅为 0.47  $\text{mg} \text{SCN}^- \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ；40 h 后降解速率极为缓慢，尚

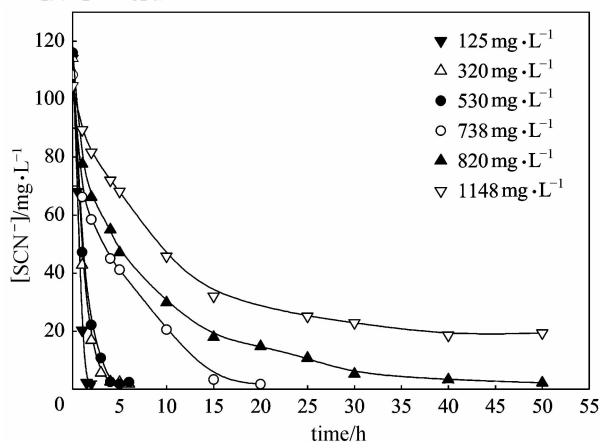


图 4 苯酚对 SCN<sup>-</sup> 降解效果的影响

Fig. 4 Effect of phenol on SCN<sup>-</sup> degradation

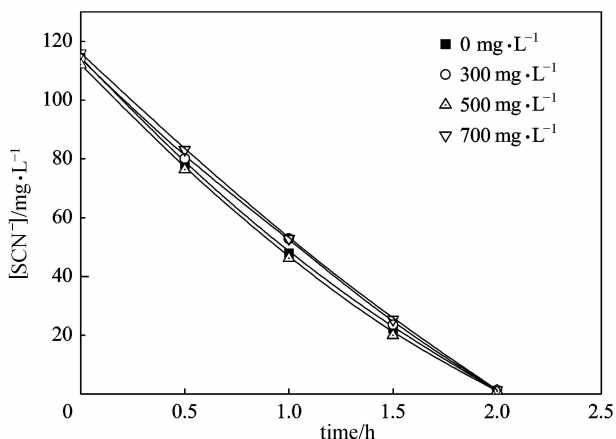


图 5 葡萄糖对 SCN<sup>-</sup> 降解效果的影响

Fig. 5 Effect of glucose on SCN<sup>-</sup> degradation

有 16 mg · L<sup>-1</sup> SCN<sup>-</sup> 未降解。可以判断，苯酚对 SCN<sup>-</sup> 降解活性的影响不仅表现为降解速率下降，而且表现为对污泥中微生物的生长代谢有干扰抑制，高浓度苯酚可以使 SCN<sup>-</sup> 降解菌失去活性。

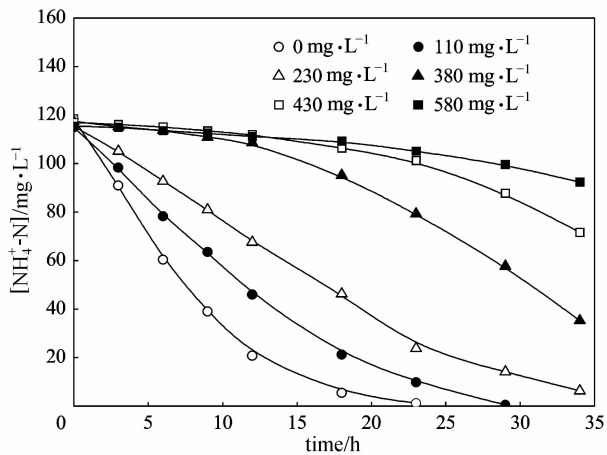
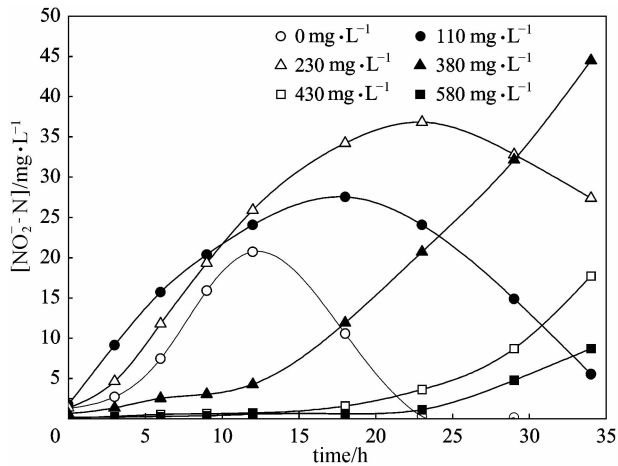
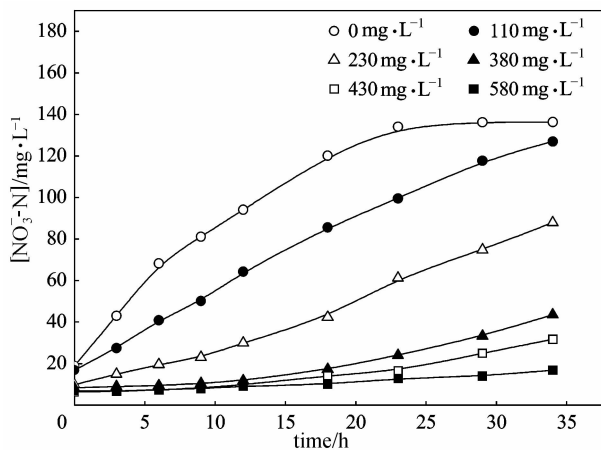
上述的抑制原理，其一可能是苯酚对污泥中微生物的活性产生毒性抑制，其二可能是苯酚作为微生物生长的优先碳源而与 SCN<sup>-</sup> 的降解菌产生基质利用的竞争。为考察苯酚对 SCN<sup>-</sup> 降解的抑制是否为碳源竞争所致，设计了在 O1 污泥与 A 出水混合液中投加不同浓度的葡萄糖进行对照实验，结果如图 5 所示，容易被微生物所利用的葡萄糖对 SCN<sup>-</sup> 降解速率所产生的影响甚微，说明存在碳源共代谢作用。另将 O1 污泥在外加苯酚浓度 500 mg · L<sup>-1</sup> 的 A 出水环境中连续进水培养 30 d 后，再取出污泥间歇式处理 A 出水，发现受苯酚的长期作用后，O1 污泥仍保持较高的苯酚降解活性，2 h 内苯酚

即降解完全，而 115 mg · L<sup>-1</sup> SCN<sup>-</sup> 在曝气至 4 d 后去除率仍低于 1%，即 O1 污泥并未在降解完苯酚后转而利用 SCN<sup>-</sup>，而是完全失去了针对 SCN<sup>-</sup> 的降解活性。因此可以判断，苯酚对 SCN<sup>-</sup> 降解的抑制作用不表现为碳源竞争作用，而是毒性抑制。这种毒性抑制作用不仅降低 SCN<sup>-</sup> 的去除效率，延长降解时间，甚至改变微生物的菌群结构和功能，使污泥丧失对 SCN<sup>-</sup> 降解的活性。

### 2.3 SCN<sup>-</sup> 对氨氮硝化作用的影响

氨氮去除一直是焦化废水达标治理的难点问题，因为硝化反应易受焦化废水中多种污染物的抑制作用<sup>[17-18]</sup>，为考察 SCN<sup>-</sup> 对硝化过程的影响，从硝化脱氮单元中采取 O2 污泥与 H 出水混合后，加入不同剂量的 KSCN 进行间歇式实验，以 H 出水作为空白水样同步分析水样中 SCN<sup>-</sup> 与三氮浓度变化，考察 O2 污泥降解 SCN<sup>-</sup> 及硝化反应能力的变化。分析 SCN<sup>-</sup> 的降解数据发现，O2 污泥降解 SCN<sup>-</sup> 的速率非常缓慢，实验浓度 110~580 mg · L<sup>-1</sup> 范围内的 SCN<sup>-</sup> 在反应 34 h 后最大去除量少于 16 mg · L<sup>-1</sup>，因此 SCN<sup>-</sup> 本身降解释放的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 非常少，对硝化反应中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的浓度贡献可以忽略不计。

水样中三氮的浓度变化，如图 6~图 8 所示。由 SCN<sup>-</sup> 为 0 mg · L<sup>-1</sup> 的空白实验结果看出，O2 污泥第一阶段硝化反应速率即 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的去除速率为 8.0 mg · L<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>，第二阶段硝化反应速率即 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成速率为 5.2 mg · L<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>，由于第一阶段比第二阶段转化速率快，水样出现短暂的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 浓度累积峰，当 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 完全去除后仍需一段时间才完全转化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。图 6 显示，110 mg · L<sup>-1</sup> SCN<sup>-</sup> 即可明显降低 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的转化速率，SCN<sup>-</sup> 浓度越高 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的转化速率越低，SCN<sup>-</sup> 浓度达 380 mg · L<sup>-1</sup> 时，污泥硝化反应开始出现适应延迟，12 h 后才恢复降解，速率为 3.28 mg · L<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>。图 7 显示，中间产物 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 浓度变化受 SCN<sup>-</sup> 的强烈影响，SCN<sup>-</sup> 浓度越高，NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的浓度峰值越高，NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 完全转化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的时间越长，出现 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 浓度累积增加的现象。图 8 显示，NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成速率受 SCN<sup>-</sup> 的作用影响比第一阶段更为显著，SCN<sup>-</sup> 浓度大于 380 mg · L<sup>-1</sup> 时，NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成速率仅为 0.85 mg · L<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>。综合上述分析，认为 SCN<sup>-</sup> 对硝化过程两个阶段的反应均有抑制作用，

图 6  $\text{SCN}^-$  对氨氮去除的影响Fig. 6 Effect of  $\text{SCN}^-$  on  $\text{NH}_4^+$  removal图 7  $\text{SCN}^-$  对  $\text{NO}_2^-$  转化的影响Fig. 7 Effect of  $\text{SCN}^-$  on  $\text{NO}_2^-$  removal图 8  $\text{SCN}^-$  对  $\text{NO}_3^-$  生成的影响Fig. 8 Effect of  $\text{SCN}^-$  on  $\text{NO}_3^-$  formation

以稳定达标的重要抑制物。

### 3 焦化废水的污染控制

我国目前焦化废水常用生物处理工艺往往需要将原水稀释 2~4 倍以降低进水负荷, 或倍增延长水力停留时间至 100 h 以上, 有些甚至达到 300 h, 尽管如此, 仍难以实现 COD、色度和  $\text{NH}_4^+$  等指标的持续稳定达标排放<sup>[6]</sup>。就焦化废水核心污染物酚类、 $\text{SCN}^-$  及氨氮而言, 三者自身都具有较高的生物降解速率, 如本实验特征污泥条件下,  $\text{SCN}^-$  降解速率达  $20.15 \text{ mg } \text{SCN}^- \cdot (\text{g MLSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 且降解过程符合 Michaelis-Menten 动力学模型, 即使高负荷  $\text{SCN}^-$  进水, 只要有足够的溶解氧及停留时间即可实现其高效降解。然而,  $\text{SCN}^-$  与酚类、 $\text{NH}_4^+$  之间的交互影响研究表明, 高浓度的苯酚的存在对  $\text{SCN}^-$  的生物降解具有毒性抑制, 使  $\text{SCN}^-$  降解速率变缓甚至难于降解, 为了保证焦化废水处理过程中  $\text{SCN}^-$  成分的同时有效降解, 存在苯酚浓度的进水阈值;  $\text{SCN}^-$  又对氨氮两个阶段的硝化过程均有干扰抑制, 可导致硝化反应效果不理想、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$  难以达标控制。污染物降解过程中的交互抑制作用, 不仅限制了处理系统污染物负荷的承受能力、降低单元工艺处理效率、延长水力停留时间, 使工程投资和运行成本增加, 还容易引发连锁效应, 使系统难以稳定运行, 这是造成焦化废水难处理特性的重要因素之一。据此, 认为针对具有复杂组分特征的焦化废水的污染控制, 需要在强化单元工艺效率、优化操作条件基础上, 从水质组成结构特性出发, 综合考虑污染物形态及其转化、微观组分与宏观组分降解动力学的协同与区别、基质抑制或毒性抑制的存在与浓度阈值, 通过模型量化污染物之间存在的交互影响, 实现参数适配、优化的组合工艺。如可在除碳工艺与脱氮工艺之间增设  $\text{SCN}^-$  去除单元, 将会明显提高系统污染负荷承受能力, 缩短系统的水力停留时间, 从而提高工艺效率并大幅度降低能耗。

### 4 结论

(1)  $\text{SCN}^-$  对焦化废水污染指标的贡献很大, 表现在 COD、三氮及色度等方面;  $\text{SCN}^-$  可以被经焦化废水培养的特征污泥所降解, 其污泥活性不受  $\text{SCN}^-$  底物浓度的影响, 降解过程符合 Michaelis-Menten 动力学模型。

既可降低  $\text{NH}_4^+$  的去除效率, 又使硝化单元积累  $\text{NO}_2^-$ , 延长硝化反应时间, 表明  $\text{SCN}^-$  是氨氮难

(2) 苯酚对活性污泥中的  $\text{SCN}^-$  降解菌产生毒性抑制, 延长  $\text{SCN}^-$  的降解时间, 高浓度苯酚可改变微生物的菌群结构及功能, 使污泥丧失对  $\text{SCN}^-$  的降解活性;  $\text{SCN}^-$  对硝化反应中  $\text{NH}_4^+$  向  $\text{NO}_2^-$  的转化及  $\text{NO}_2^-$  向  $\text{NO}_3^-$  的转化两个过程均有抑制作用, 可导致  $\text{NH}_4^+$  去除效率下降并积累  $\text{NO}_2^-$ , 影响硝化脱氮系统的建立及优化。

(3)  $\text{SCN}^-$  与酚类、 $\text{NH}_4^+$  在焦化废水中普遍共存, 生物处理过程中  $\text{SCN}^-$  自身降解受苯酚的毒性抑制, 又对氨氮的硝化过程产生干扰, 使得焦化废水的污染控制变得错综复杂且难于实现, 工程设计中需要特别考虑多组分的交互影响, 建立优化的目标。

## References

- [1] Kaviraj A, Saha N C. Toxic effects of quinine factory effluents on tilapia *Oreochromis mossambicus* and aquatic ecosystem. *Philippine Journal of Science*, 1997, **126** (1): 87-106
- [2] Bhunia F, Saha N C, Kaviraj A. Toxicity of thiocyanate to fish, plankton worm and aquatic ecosystem. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2000, **64** (2): 197-204
- [3] Sharma Virender K, Burnett Christopher R, O' Connor Donald B, Cabelli Diane. Iron (VI) and iron (V) oxidation of thiocyanate. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36** (19): 4182-4186
- [4] Changa E E, Hsing Haojan, Chiang Penchi, Chen Meiyin, Shyng Jhieh-yu. The chemical and biological characteristics of coke-oven wastewater by ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **156** (1/2/3): 560-567
- [5] Feng Haibing (冯海兵), Yang Mingde (杨明德), Hu Husheng (胡湖生), Huang Huiping (黄慧萍). Radiolysis of aqueous solution of thiocyanate by  $\gamma$ -rays. *Environmental Science (环境科学)*, 2008, **29** (6): 1578-1581
- [6] Wei Chaohai (韦朝海), He Minghe (贺明和), Ren Yuan (任源), Li Guobao (李国保), Chen Jingui (陈金贵). Pollution characteristics of coking wastewater and control strategies: biological treatment process and technology. *Acta Science Circumstantiae (环境科学学报)*, 2007, **27** (7): 1083-1093
- [7] Happold F C, Johnstone K I, Rogers H J, Youatt J B. The isolation and characteristics of an organism oxidizing thiocyanate. *J. Gen. Microbiol.*, 1954, **10** (3): 261-266
- [8] Boucaille C, Bories A, Ollivier P. Degradation of thiocyanate by a bacterial coculture. *Biotechnology Letters*, 1994, **16** (4): 425-430
- [9] Kwon Hyouk K, Woo Seung H, Park Jong M. Thiocyanate degradation by *Acremonium strictum* and inhibition by secondary toxicants. *Biotechnology Letters*, 2002, **24** (16): 1347-1351
- [10] Hung Chien-Ho, Spyros G, Pavlosta This. Aerobic biodegradation of thiocyanate. *Water Research*, 1997, **31** (11): 2761-2770
- [11] The State Environmental Protection Administration (国家环境保护总局). Standard Methods for Water and Wastewater Monitoring and Analysis (水和废水监测分析方法). 4th ed. Beijing: The China Environmental Science Press, 2002: 88-664
- [12] American Water Works Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd ed. Washington DC: American Public Health Association, 1999: 4500-CN-M
- [13] Plessis C A du, Barnard P, Muhlbauer R M, Naldrett K. Empirical model for the autotrophic biodegradation of thiocyanate in an activated sludge reactor. *Letters in Applied Microbiology*, 2001, **32** (2): 103-107
- [14] Jeong Y S, Chung J S. Biodegradation of thiocyanate in biofilm reactor using fluidized-carriers. *Process Biochemistry*, 2006, **41** (3): 701-707
- [15] Staib Cameron, Lant Paul. Thiocyanate degradation during activated sludge treatment of coke-ovens wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, 2007, **34** (2): 122-130
- [16] Meiling Lay-Son, Christian Drakides. New approach to optimize operational conditions for the biological treatment of a high-strength thiocyanate and ammonium waste: pH as key factor. *Water Research*, 2008, **42** (3): 774-780
- [17] Yamagishi T, Leite J, Ueda S, Yamaguchi Fumio, Suwa Yuichi. Simultaneous removal of phenol and ammonia by activated sludge process with cross-flow filtration. *Water Research*, 2001, **35** (13): 3089-3096
- [18] Kim Young Mo, Park Donghee, Lee Dae Sung, Park Jong Moon. Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152** (3): 915-921