



催化氧化法处理焦化废水的研究

李义久 钱君律 周玮 曾新平 刘亚菲 倪亚明

同济大学化学系 (上海 200092)

摘要:用混凝沉降-催化氧化法对生化处理后的焦化废水进行脱色处理,探讨了混凝条件、催化氧化体系对脱色效果以及氟离子、氯离子、 COD_{Cr} 、氨氮等去除效果的影响,确定了合适的用于焦化废水脱色处理的新工艺。以聚三氯化铁为絮凝剂、PAM 为助凝剂,新型复合氯氧化剂 SD101 为催化氧化剂,在 pH 值为 6.5~7.0、水温为 30℃ 条件下处理 3 小时,废水的色度从 140 倍降至 50 倍以下,其他污染指标的去除效果明显。

关键词:焦化废水 混凝沉降 催化氧化 脱色

Studies of Catalytic Oxidation in Treatment of Coking Plant Wastewater

Li Yijiu Zhou Wei Zeng Xinping Liu Yafei Ni Yaming

Abstract: We used the method of Flocculation Sedimentation - Catalytic Oxidation to decolor the coking plant wastewater after biochemical treatment. We discussed the flocculant and Catalytic Oxidation's effects of decoloring, as well as the reduction of F^- , CN^- , COD_{Cr} and $\text{NH}_3 - \text{N}$. We also find a proper new technology to decolor the coking plant wastewater. It takes poly- FeCl_3 as the flocculant, PAM as the auxiliary and SD101 as the catalytic oxidant. When the pH of wastewater is 6.5~7.0, the temperature of wastewater is 30℃, this treatment technology can efficiently decolor the wastewater from 140 times to 50 times or even lower, while many other pollutants' concentration decreased greatly.

Keywords: Coking plant wastewater; Flocculation sedimentation; Catalytic oxidation; Decolor.

1 前言

焦化厂是现代钢铁企业的主要组成部分,也是主要污染源之一^[1]。焦化废水水量大,水质复杂,含有焦油、苯、酚、氟化物、氨氮、硫化物等污染物,是一种典型的含有大量有毒有害物质的工业废水,寻找经济有效地处理焦化废水的方法一直是水污染处理中的一个难题^[2]。目前,国内外的处理工艺包括生化处理、混凝沉降、活性炭深度处理^[3]和湿式催化氧化法^[4,5]等。其中,生化处理和混凝沉降处理后的焦化废水色度往往偏高,而活性炭深度处理和湿式催化氧化法则成本太高,不适合我国的国情。近年来,国内外对于高浓度难降解有机废水的综合治理都予以高度重视,新技术、新药剂不断被开发出来,催化氧化法就属于一项具有竞争力的新技术,如光催化氧化法^[6]、均相催化氧化法^[7]、多相催化氧化法^[7]和其他催化氧化法^[8]。我们经过一年多的实验研究和现场连续实验,采用了混凝沉降-催化氧化处理工艺,

并以一种新型复合氯氧化剂 SD101 为催化氧化剂,能够经济有效地去除生化处理后焦化废水的色度及其他污染物。

2 实验部分

2.1 实验仪器和试剂

仪器:磁力搅拌器(JB-1型),精密 pH 计(PS-3C 型),离子选择性电极,紫外灯(8W),恒温水浴锅(HHS-8 型),比色管等。

试剂:重铬酸钾,硫酸钴,浓硫酸,聚丙烯酰胺,聚三氯化铁,聚三氯化铝,过氧化氢,次氯酸钠,氯氧化剂 SD101,硫酸银,硫酸亚铁铵,氟化钠,柠檬酸三钠,冰醋酸,氢氧化钠,硝酸银,氟化钾,氯化铵等。以上试剂的级别均为分析纯。

2.2 实验步骤

2.2.1 水样的处理:取 100mL 水样,精确地加入一定量的氧化剂,保持恒定搅拌速度,反应一定时间后测定水样的色度。

2.2.2 色度的测定(稀释倍数法): 将各步骤处理后的水样, 按一定稀释倍数用去离子水稀释后置于比色管中, 与空白的去离子水一同放在白磁板上, 从上至下进行目测, 至两者无差异, 可得水样的稀释倍数;

2.2.3 现场连续实验: 采用总体积为 12.5L 的废水连续处理装置, 调节水流速度为 12.5L/h, 采用间歇式加药方式, 测定出水色度;

2.2.4 用离子电极-标准曲线法测定各水样中的氨氮、F⁻、CN⁻ 的浓度, 用容量法测定 COD_{Cr} 含量。

3 结果与讨论

3.1 混凝沉降体系的选择

生化处理后的废水水温为 30℃ 左右, 在保持水温 30℃ 条件下, 我们对不同 pH 值时 PAM、聚三氯化铝, 聚三氯化铁等絮凝剂处理焦化废水的结果进行了比较(见图 1)。

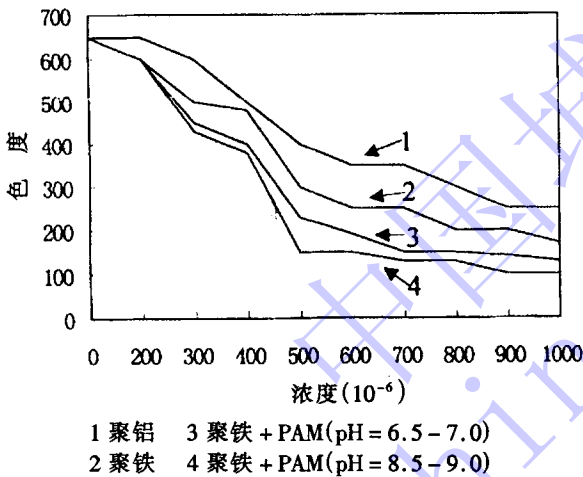


图 1 复合絮凝剂的选择和比较

生化处理后的焦化废水 pH 值在 6.5 ~ 7.0 之间, 实验结果表明: 当聚三氯化铁的浓度为 650×10^{-6} 时, 混凝沉降反应比较彻底, 并发现 PAM 作为助凝剂有很好的助凝效果。在 PAM 浓度为 5×10^{-6} 、聚铁浓度为 650×10^{-6} 时, 能将废水的色度降至 130 ~ 150 倍之间, 有利于下一步的催化氧化处理。而当进一步提高聚铁的浓度, 废水色度降低便不明显。如果在加入聚三氯化铁之前, 调整废水的 pH 值为 8.5 ~ 9.0, 仍以浓度为 5×10^{-6} 的 PAM 为助凝剂, 那么在聚铁的浓度为 500×10^{-6} 条件下, 也能将废水的色度降至 140 ~ 150 倍。但是, 调节废水的酸碱度要消耗大量的碱, 在工业运行中不经济。

3.2 催化氧化体系的选择

比较相同条件下的几种氧化剂, 包括过氧化氢、次氯酸钠和几种催化氧化体系, 如 Fenton 试剂、氯催化氧化剂 SD101、氯催化氧化剂 SD101-紫外对于混凝沉降后的焦化废水的脱色效果(见图 2)。

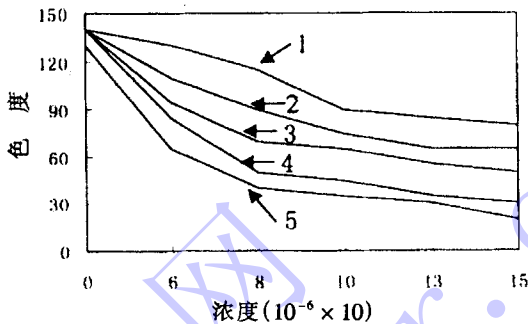


图 2 各种氧化剂、催化氧化体系的比较

可见氯催化氧化剂 SD101 对焦化废水具有高效氧化和脱色能力, 而紫外灯对其有良好的催化作用。当氯催化氧化剂 SD101 投加的浓度为 100×10^{-6} , 在水温 30℃、pH 值为 6.5 ~ 7.0、空气搅拌的条件下, 这一催化氧化体系能将混凝沉降后焦化废水的色度降至 50 倍以下, 达到国家一级排放标准的要求。

3.3 絮凝沉降-催化氧化处理工艺对其他污染物的去除效果

我们测定了焦化废水在生化处理、混凝沉降以及 SD101 催化氧化处理之后主要污染物包括氨氮、氟离子、氰根离子和 COD_{Cr} 的浓度(见表 1)。

为了更有效地去除废水中的氟离子, 我们在混凝沉降反应之前, 加入少量的钙离子, 使氟离子与之形成氟化钙沉淀, 并随絮凝沉降物一同从废水中除去。

表 1 几种污染物的去除效果

不同处理阶段	色度	F ⁻ (mg/L)	CN ⁻ (mg/L)	COD _{Cr}	氨氮 (mg/L)
焦化废水	650	23.9	3.70	334.9	9.66
生化处理后的焦化废水	140 ~ 160	13.1 10.8*	0.40	122.4	3.03
絮凝沉降后的焦化废水	40 ~ 50	12.2 9.95*	0.031	52.9	1.13

* 加入絮凝剂之前, 在废水中加入少量氯化钙, 使废水中的 Ca²⁺ 的浓度为 100×10^{-6} 。

实验结果表明, 在有效去除色度的同时, 这一混凝沉降-催化氧化体系最终能除去絮凝后焦化废水 (下转第 8 页)



中 80% 的氟离子、63% 的氨氮化合物, 并有效地降低了 COD_{Cr} 和氟离子的含量。

3.4 现场连续实验

我们采用混凝沉降-催化氧化处理工艺在某化工公司进行了现场连续实验(见表 2)。

表 2 焦化废水现场连续测定结果

时间(h)	0	1	2	3	4	5
稀释倍数	130	70	55	50	45	45

现场取出的焦化废水 pH 值为 6.8, 水温为 20℃, 催化氧化剂以间歇法加入废水中, 每半小时加一次, 药剂浓度为 100×10^{-6} 。结果表明: 处理时间若为 3 小时, 废水的色度降至 50 倍; 处理时间若为 4~5 小时, 色度降至 45 倍。从实验室的实验结果可以预测, 若反应温度保持在 30℃ 左右, 脱色效果将会更好。

4 结论

4.1 以聚三氯化铁为絮凝剂、PAM 为助凝剂(pH = 6.5~7.0)的混凝体系能显著降低废水色度, 除去生化处理后的焦化废水中的大量污染物, 有利于下一步的催化氧化处理。

4.2 在混凝沉降反应之前, 若加入少量的钙离子, 能更有效地去除氟离子的浓度。

4.3 氯氧化剂 SD101 催化氧化处理工艺在去除色度的同时, 还能有效地除去焦化废水中氟离子、氨氮化合物, 并可降低 COD_{Cr} 和氟离子的含量。

4.4 现场连续实验结果表明, 这一工艺能较好地进行焦化废水的脱色处理, 具有处理效率高、成本低、反应速度快等优点。

参考文献(略)

收稿日期: 2000 年 6 月