



引言

焦化废水是煤在高温干馏过程中以及煤气净化、化工产品精制过程中形成的废水，其中含有酚、氨氮、氰、苯、吡啶、吡啶和喹啉等几十种污染物，成分复杂，污染物浓度高、色度高、毒性大，性质非常稳定，是一种典型的难降解有机废水，是环境污染的重要原因之一；

焦化废水的治理技术研究已经受到了国内外水处理技术工作者的广泛重视。如何改善和解决焦化废水对环境的污染问题，已成为摆在人们面前的一个迫切需要解决的课题。

总之，焦化废水污染严重，是工业废水排放中一个突出的环境问题。《污水综合排放标准》（GB8978—96）对焦化废水新改扩建项目要求： $\text{NH}_3\text{-N} \leq 15\text{mg/L}$ ， $\text{COD} \leq 100\text{mg/L}$ 。过去，国内外去除焦化废水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 COD 主要采用生化法，其中以普通活性污泥法为主，该方法可有效去除焦化废水中酚、氰类物质，但对于难降解有机物和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效果较差，难以达标排放。难降解有机物的处理已引起国内外有关学者的高度重视，许多学者对难降解有机物进行了大量研究，同时改进了焦化废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 脱除工艺，提出了许多切实可行的处理设施和技术，使出水 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度大大降低。



絮凝吸附法处理焦化废水

选题背景

河南省平顶山市主要是以煤为主要资源带动其他产业的发展的新兴工业城市。煤在高温干馏过程中以及煤气净化、化学产品精制过程中形成的废水，简称焦化废水。其中含有酚、氨氮、氰、苯、吡啶、吡啶和喹啉等几十种污染物，成分复杂，污染物浓度高、色度高、毒性大，性质非常稳定，是一种典型的难降解有机废水，是环境污染的重要原因之一；

焦化废水水量大，水质复杂，是典型的有毒工业废水，其杂成分不但难以生物降解，通常含有致癌物质，对环境造成严重污染同时也直接威胁到人类的健康。如何经济有效地处理焦化废水一直是环境保护中的一个热点问题。

选题意义

深入研究焦化废水的先进处理技术，既是当前经济建设面临的现实问题，也是将来进行技术攻关的重点，我们应该寻求既高效又经济的处理技术，改善环境质量，实现水资源的循环利用。

只有不断提高现有处理技术的处理能力、增强新技术的经济技术可行性，将各种方法有机地结合起来，取长补短才能找到治理焦化废水的最佳方法。

焦化废水的治理技术研究已经受到了国内外水处理技术工作者的广泛重视。如何改善和解决焦化废水对环境的污染问题，已成为摆在人们面前的一个迫切需要解决的课题。本论文主要是对絮凝法处理焦化废水的情况进行浅析，可供焦化废水工艺技术选择参考。



第一章 焦化废水的综述

1.1 焦化废水的来源

焦化废水是煤制焦炭、煤气净化及焦化产品回收过程中产生的高浓度有机废水。其组成复杂，含有大量的酚类、联苯、吡啶、吡啶和喹啉等有机污染物，还含有氰、无机氟离子和氨氮等有毒有害物质，污染物色度高，属较难生化降解的高浓度有机工业废水。

焦化废水主要来自石油化工厂、树脂厂、塑料厂、合成纤维厂、炼油厂和焦化厂等化工企业；例如焦化厂、炼油厂、煤气发电站等在生产过程中，都大量的排出不同容量和成分的焦化废水。废水中挥发酚和不挥发酚同时存在，焦化厂的水中主要的含挥发酚较多点，煤气发电站含不挥发酚较多点；因此焦化废水的处理，一直是国内外废水处理领域的一大难题。

1.2 焦化废水的危害

焦化废水的超标排放对人类、水产、农作物都构成了很大危害。特别是里面含的酚类化合物，酚类化合物是一种原型质毒物，所有生物活性体均能产生毒性，可通过与皮肤、粘膜的接触不经肝脏解毒直接进入血液循环，致使细胞破坏并失去活力，也可通过口腔侵入人体，造成细胞损伤。高浓度的酚液能使蛋白质凝固，并能继续向体内渗透，引起深部组织损伤，坏死乃至全身中毒，即使是低浓度的酚液也可使蛋白质变性。

人如果长期饮用被酚污染的水能引起慢性中毒，出现贫血、头昏、记忆力衰退以及各种神经系统的疾病，严重的会引起死亡。酚口服致死量为530mg/kg（体重）左右，而且甲基酚和硝基酚对人体的毒性更大；焦化废水不仅对人类健康带来严重威胁，也对动植物产生危害。水中含酚含量达到 10^{-6} — 2×10^{-6} 时，鱼类就会出现中毒症状，超过 4×10^{-6} — 1.5×10^{-5} 时会引起鱼类大量死亡，甚至绝迹。如果使用含酚废水灌溉农田，则会使农作物减产或枯死。含酚废水的毒性还可抑制水体中其它生物的自然生长速度，破坏生态平衡。

1.3 焦化废水的特点及成分

焦化废水组成复杂，含有大量的酚类，以及联苯、吡啶、吡啶和喹啉等有机污染物，还含有氰、无机氟离子和氨氮等有毒有害物质，污染物色度高，属较难生化降解的高浓度有机工业废水。因此焦化废水的处理，一直是国内外废



水处理领域的一大难题。

1.3.1 酚的物理性质

酚类大多是无色的晶体，少数为无色液体，以溶于苯和煤焦油类，酯类、醇类及醚类；酚类有特殊的气味，对人和生物都有危害。酚类在水中有一定的溶解度，随着羟基数目的增加，其沸点和熔点升高，在水中的溶解度增大；

1.3.2 酚的化学性质

具有羟基的反应和芳环的取代反应，酚类羟基上的氢离子稍能电离，使酚有微弱的酸性，能与碱作用生成酚盐，生产中利用这一性质作酚的回收利用；使酚与氢氧化钠作用生成酚钠盐，然后加酸（也可以是二氧化碳）使酚钠盐变成酚；

大多数的酚可以与三氯化铁反应生成不同颜色的复合盐，常用来鉴定酚类；

酚类极易氧化，产物随氧化剂种类和反应情况的不同而不同，苯酚在空气中就可以氧化为粉红色、红色、褐色；在强氧化剂的作用下苯环可以被破坏掉；在做酚的分析鉴定时，要防止酚的氧化，否则会导致结果的不正确。

第二章 焦化废水的处理技术

目前焦化废水一般按常规方法先进行预处理，然后进行生物脱酚二次处理。但是，焦化废水经上述处理后，外排废水中氰化物、COD 及氨氮等指标仍然很难达标。针对这种状况，近年来国内外学者开展了大量的研究工作，找到了许多比较有效的焦化废水治理技术。这些方法大致分为生物法、化学法、物化法和循环利用等 4 类。

2.1 焦化废水物化处理技术

物化法是通过物理化学过程处理废水，除去污染物质的方法，因应用比较广泛，近年来发展很快。其主要方法有：吸附、萃取、反渗透、电渗析、液膜、气提、超过滤等方法

2.1.1 吸附法

吸附法广泛用于含酚废水的处理。吸附法是利用多孔性固体物质作用为吸附剂，如活性炭、硅藻土、活性氧化铝、交换树脂、磺化煤等，以吸附剂的表面（固相）吸附废水中的酚（液相）污染物的方法，根据吸附剂与酚类化合物之间的作用力不同，其吸附机理兼有物理吸附，化学吸附和交换吸附。在含酚废水处理过程中，主要是物理吸附，有时是几种吸附形式的综合作用。选用吸附性能好，吸附容量大，容易再生，经久耐用的吸附剂是保证分离效果的关键。

吸附法处理废水，就是利用多孔性吸附剂吸附废水中的一种或几种溶质，使废水得到净化。常用吸附剂有活性炭、磺化煤、矿渣、硅藻土等。这种方法处理成本高，吸附剂再生困难，不利于处理高浓度的废水。

夏海萍、柯家骏研究了膨润土粘土矿对焦化废水中氨氮的吸附作用，研究表明天然膨润土能够有效地吸附焦化废水中的氨氮；颗粒膨润土的吸附效果优于粉状膨润土。

吴声彪、肖波、史晓燕等研究比较了粉末活性炭和柱状活性炭对焦化废水 COD 的去除效率，结果表明，粉末活性炭对 COD 的去除率可高达 98.5%；同时，粉末活性炭的颗粒有一个最佳尺寸范围，粒径为 0.09mm 的粉末活性炭对焦化废水 COD 的去除率最高。

粉煤灰处理废水是近几年粉煤灰综合利用研究的热点之一。粉煤灰主要成分是二氧化硅和硅酸盐。用粉煤灰作为吸附剂深度处理焦化废水时，脱色效果好，



对 COD、挥发酚、油等的去除效果好，费用低。

刘心中，姚德，董凤芝，杨新春对粉煤灰处理废水的机理得到了初步认识，其作用基本上以吸附为主，包括物理吸附和化学吸附，吸附规律符合 Freundlich 吸附等温式。

张昌鸣、李爱英等在实验室条件下，进行了用粉煤灰作吸附剂净化处理焦化生化出水废水的研究，指出，当粉煤灰添加量为 1.5g/100mL 和浸渍时间为 20~25min 的条件下，处理后的废水除氨氮外，其他各项指标均可达到外排标准。

2.1.1.1 活性炭吸附法

用吸附法处理含酚废水时最常用的吸附法是活性炭。活性炭具有很好的吸附性能，机械性能和化学稳定性。工艺设备简单，操作方便，无二次污染，有脱色作用，而且再生后性能恢复好，可以多次循环使用，价格便宜，来源方便，因而治理含酚废水有较长的历史，有较成熟的经验。如用 KNT-1 活性炭，阜新炭对含酚废水有较高的吸附性。

目前，一般采用粉状活性炭吸附流程和粒状活性炭吸附流程。在最后一流程中，其操作方法有固定床，一带床和流动床三种，其中流动床是近几年最为受人重视。因活性炭的吸附与再生可以同时进行，设备紧凑，吸附性能好，吸附速度快，易于实现连续操作和自动控制，正在逐步取代固定床和移动床的操作。活性炭吸附处理含酚废水也存在缺点，对废水要求高，吸附饱和量较低，解吸较困难，解吸物不易综合利用，再生时损耗较大，一般较多用于废水的深度处理。由于采用活性炭处理含酚废水，在技术上和经济上都是适宜的。国内外一直很重视这方面的研究开发，在活性炭的生产方面，从制作原料的改进，以提高活性炭的比表面积，例如美国石油公司（American oil Company），用石油为原料，生产出比表面积高近 2500m²/g 活性炭。同时对吸附工艺和装置方面也进行了有量的探索，使活性炭处理含酚废水的技术更加发展完善。

2.1.1.2 树脂吸附法

树脂吸附法治理含酚废水技术与其他治理含酚废水方法相比，有其无可比拟的优点。它具有活性炭那样的吸附能力，选择性好，吸附饱和量大，解吸容易再生，再生损耗少，经久耐用，并且有良好的物理化学稳定性。近几十年来，大孔吸附树脂也受到广大环境科学工作的重视和青睐，应用日益广泛。

焦化废水具有一定极性,也可用强碱性或弱碱性阴离子交换树脂吸附法.强碱性阴离子交换树脂是由苯乙烯,二乙烯苯及含有极性基的单体经悬浮共聚合后,再经氯甲基化和胺化反应制得的.这样制得的201CN树脂对苯酚的吸附量为195mg/mL.离子交换树脂操作简单,设备占用少,酚排放浓度容易达到国家排放标准,苯酚可回收再用,除酚效率可达到95%~99%;据最近报道,PVA阳离子交换纤维(PVAF)可用高浓度含酚废水的吸附,对酚的吸附量可达95%以上,二次吸附除酚率达到99.99%,具有比表面积大,吸附再生速度快,交换容量大,使用寿命长等优点.

2.1.2 利用烟道气处理焦化废水

由冶金工业部建筑研究总院和北京国纬达环保公司合作研制开发的“烟道气处理焦化剩余氨水或全部焦化废水的方法”已获得国家专利.该技术将焦化剩余氨水去除焦油和SS后,输入烟道废气中进行充分的物理化学反应,烟道气的热量使剩余氨水中的水分全部汽化,氨气与烟道气中的SO₂反应生成硫酸铵.

这项专利技术已在江苏淮钢集团焦化剩余氨水处理工程中获得成功应用.监测结果表明,焦化剩余氨水全部被处理,实现了废水的零排放,又确保了烟道气达标排放,排入大气中的氨、酚类、氰化物等主要污染物占剩余氨水中污染物总量的1.0%~4.7%.

该方法以废治废,投资省,占地少,运行费用低,处理效果好,环境效益十分显著,是一项十分值得推广的方法.但是此法要求焦化的氨量必须与烟道气所需氨量保持平衡,这就在一定程度上限制了方法的应用范围.

2.1.3 超声波法

利用超声波降解水中的化学污染物,尤其是难降解的有机污染物,是近年来发展起的一项新型处理技术.

超声波由一系列疏密相间的纵波构成,并通过液化介质向四周传播,当声能足够高时,在疏松的半周期内,形成空化核,空化核的寿命约为0.1μs,它在爆炸的瞬间可以产生大约4000K和100Mpa的局部高温高压环境,并产生速度约110m/s、具有强烈冲击力的微射流,这种现象称为超声空化.这些条件足以使得有机物在空化气泡内发生化学键断裂、水相燃烧、高温分解或自由基反应.

近年来的研究表明,包括卤代脂肪烃、单环和多环芳烃及酚类物质等都能

被超声波降解。超声波的频率和通氧量是影响有机物降解的主要因素。

2.1.4 辐照法

辐照法技术的反应机理,是当射线或高能电子束射入水溶液中,水分子就会被电离或激发而形成离子,激发态分子等,接着这些辐射产物向周围介质扩散。一部分会与其它离子复合生成分子或次级辐射产物,另一部分扩散到周围水溶液中,可自然反应以及传递能量,这一过程在 7 s ~10 s 内完成。辐照产生的水化电子和自由基会立即与有机污染物结合,使有机污染物得以降解。采用 60 C °辐射处理含酚废水,去除率随辐照时间的延长而提高,当苯酚浓度较低时,去除效果较好,加入一定的 H₂O₂ 可使苯酚的去除率达到 100%。

国内绝大多数的焦化及煤气厂对这种水处理方法是将上述方法按不同的方式组合,能更有效地、更多地去去除污水中的有机污染物,且进一步提高了污水的出水质量,使出水水质甚至可以达到工业用水的标准。

2.2 化学法处理焦化废水

2.2.1 催化湿式氧化技术

催化湿式氧化技术是在高温、高压条件下,在催化剂作用下,用空气中的氧将溶于水或在水中悬浮的有机物氧化,最终转化为无害物质 N₂ 和 CO₂ 排放。该技术的研究始于 20 世纪 70 年代,是在 Zimmerman 的湿式氧化技术的基础上发展起来的。

在我国,鞍山焦耐院与中科院大连物化所合作,曾经成功地研制出双组分的高活性催化剂,对高浓度的含氨氮和有机物的焦化废水具有极佳的处理效果。

湿式催化氧化法具有适用范围广、氧化速度快、处理效率高、二次污染低、可回收能量和有用物料等优点。但是,由于其催化剂价格昂贵,处理成本高,且在高温高压条件下运行,对工艺设备要求严格,投资费用高,国内很少将该法用于废水处理。

2.2.2 焚烧法

焚烧法治理废水始于 20 世纪 50 年代。该法是将废水呈雾状喷入高温燃烧炉中,使水雾完全汽化,让废水中的有机物在炉内氧化,分解成为完全燃烧产物 CO₂ 和 H₂O 及少许无机物灰分。

焦化废水中含有大量 NH₃-N 物质, NH₃ 在燃烧中有 NO 生成, NO 的生成会不会造成二次污染是采用焚烧法处理焦化废水的一个敏感问题。杨元林等通过研究发

现, NH_3 在非催化氧化条件下主要生成物是 N_2 , 不会产生高浓度 NO 造成二次污染。从而说明, 焚烧处理工艺对于处理焦化厂高浓度废水是一种切实可行的处理方法。然而, 尽管焚烧法处理效率高, 不造成二次污染, 但是其昂贵的处理费用(约为 167 美元 / t) 使得多数企业望而却步, 在我国应用较少。

2.2.3 臭氧氧化法

臭氧是一种强氧化剂, 能与废水中大多数有机物, 微生物迅速反应, 可除去废水中的酚、氰等污染物, 并降低其 COD、BOD 值, 同时还可起到脱色、除臭、杀菌的作用。

臭氧的强氧化性可将废水中的污染物快速、有效地除去, 而且臭氧在水中很快分解为氧, 不会造成二次污染, 操作管理简单方便。但是, 这种方法也存在投资高、电耗大、处理成本高的缺点。同时若操作不当, 臭氧会对周围生物造成危害。因此, 目前臭氧氧化法还主要应用于废水的深度处理。在美国已开始应用臭氧氧化法处理焦化废水。

2.2.4 等离子体处理技术

等离子体技术是利用高压毫微秒脉冲放电所产生的高能电子 ($5\sim 20\text{ eV}$)、紫外线等多效应综合作用, 降解废水中的有机物质。等离子体处理技术是一种高效、低能耗、使用范围广、处理量大的新型环保技术, 目前还处于研究阶段。有研究表明, 经等离子体处理的焦化废水, 有机物大分子被破坏成小分子, 可生物降解性大大提高, 再经活性污泥法处理, 出水的酚、氰、COD 指标均有大幅下降, 具有发展前景。但处理装置费用较高, 有待于进一步研究开发廉价的处理装置。

2.2.5 电化学氧化技术

电化学水处理技术的基本原理是使污染物在电极上发生直接电化学反应或利用电极表面产生的强氧化性活性物质使污染物发生氧化还原转变。目前的研究表明, 电化学氧化法氧化能力强、工艺简单、不产生二次污染, 是一种前景比较广阔的废水处理技术。

Chang 等用 PbO_2/Ti 作为电极降解焦化废水。结果表明: 电解 2h 后, COD 值从 2143 mg/L 降到 226 mg/L, 同时 760 mg/L 的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 也被去除。研究还发现, 电极材料、氯化物浓度、电流密度、pH 值对 COD 的去除率和电化学反应过程中的电流效率都有显著影响。梁镇海等采用 $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2/\text{PbO}_2$ 处理焦化废水, 使



酚的去除率达到 95.8%，其电催化性能比 Pb 电极优良，比 Pb 电极可节省电能 33%。

2.2.6 光催化氧化法

光催化氧化法是由光能引起电子和空隙之间的反应，产生具有较强反应活性的电子（空穴对），这些电子（空穴对）迁移到颗粒表面，便可以参与和加速氧化还原反应的进行。光催化氧化法对水中酚类物质及其他有机物都有较高的去除率。高华等在焦化废水中加入催化剂粉末，在紫外光照射下鼓入空气，能将焦化废水中的所有有机毒物和颜色有效去除。在最佳光催化条件下，控制废水流量为 3600 mL/h，就可以使出水 COD 值由 472 mg/L 降至 100 mg/L 以下，且检测不出多环芳烃。

目前，这种方法还仅停留在理论研究阶段。这种水处理方法能有效地去除废水中的污染物且能耗低，有着很大的发展潜力。但是有时也会产生一些有害的光化学产物，造成二次污染。由于光催化降解是基于体系对光能的吸收，因此，要求体系具有良好的透光性。所以，该方法适用于低浊度、透光性好的体系，可用于焦化废水的深度处理

2.3 生物处理法

生物处理法是利用微生物氧化分解废水中有机物的方法，常作为焦化废水处理系统中的二级处理。目前，活性污泥法是一种应用最广泛的焦化废水好氧生物处理技术。这种方法是让生物絮凝体及活性污泥与废水中的有机物充分接触；溶解性的有机物被细胞所吸收和吸附，并最终氧化为最终产物（主要是 CO_2 ）。非溶解性有机物先被转化为溶解性有机物，然后被代谢和利用^[1]。基本流程如图 1 所示。

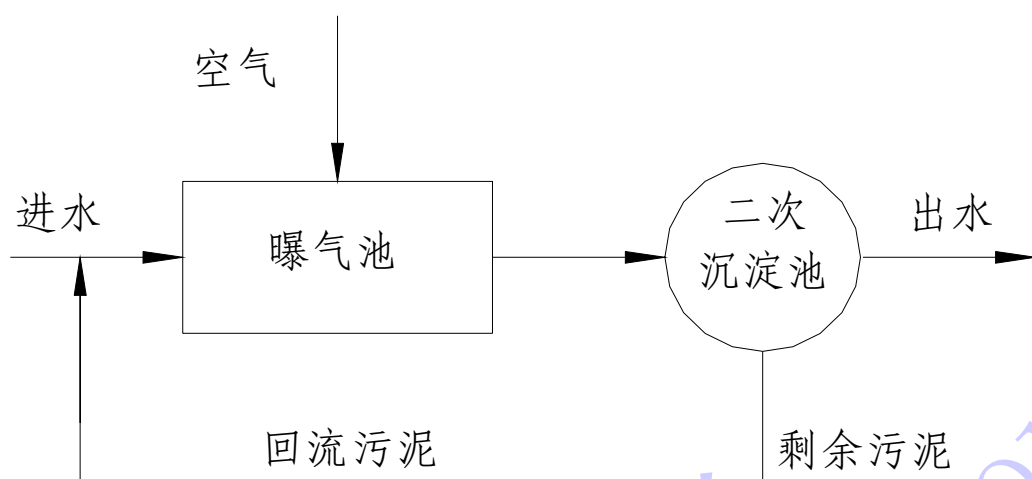


图1 生物处理法基本流程

但是采用该技术，出水中的 COD_{Cr} 、 BOD_5 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等污染物指标均难于达标，特别是对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 污染物，几乎没有降解作用。近年来，人们从微生物、反应器及工艺流程几方面着手，研究开发了生物强化技术：生物流化床，固定化生物处理技术及生物脱氮技术等。这些技术的发展使得大多数有机物质实现了生物降解处理，出水水质得到了很大改善，使得生物处理技术成为一项很有发展前景的废水处理技术。合肥钢铁集团公司焦化厂、安阳钢铁公司焦化厂、昆明焦化制气厂采用 A/O（缺氧/好氧）法生物脱氮工艺，运行结果表明该工艺运行稳定可靠，废水处理效果良好，但是处理设施规模大，投资费用高。上海宝钢焦化厂将原有的 A/O 生物脱氮工艺改为 A/OO 工艺，污水处理效果优于 A/O 工艺，运行成本有所降低，效果明显。

总的来看，生物法具有废水处理量大、处理范围广、运行费用相对较低等优点，改进后的新技术使焦化废水处理达到了工程应用要求，从而使得该技术在国内外广泛采用。但是生物降解法的稀释水用量大，处理设施规模大，停留时间长，投资费用较高，对废水的水质条件要求严格，废水的 pH 值、温度、营养、有毒物质浓度、进水有机物浓度、溶解氧量等多种因素都会影响到细菌的生长和出水水质，这也就对操作管理提出了较高要求。



2.4 废水循环利用

将高浓度的焦化废水脱酚,净化除去固体沉淀和轻质焦油后,送往焦炉熄焦,实现酚水闭路循环。从而减少了排污,降低了运行等费用。但是此时的污染物转移问题也值得考虑。

第三章 絮凝—吸附法处理焦化废水的实验研究

3.1 吸附法处理焦化废水

吸附法广泛用于含酚废水的处理。吸附法是利用多孔性固体物质作用为吸附剂,如活性炭、硅藻土、活性氧化铝、交换树脂、磺化煤等,以吸附剂的表面(固相)吸附废水中的酚(液相)污染物的方法,根据吸附剂与酚类化合物之间的作用力不同,其吸附机理兼有物理吸附,化学吸附和交换吸附。在含酚废水处理过程中,主要是物理吸附,有时是几种吸附形式的综合作用。选用吸附性能好,吸附容量大,容易再生,经久耐用的吸附剂是保证分离效果的关键。

吸附法处理废水,就是利用多孔性吸附剂吸附废水中的一种或几种溶质,使废水得到净化。常用吸附剂有活性炭、磺化煤、矿渣、硅藻土等。这种方法处理成本高,吸附剂再生困难,不利于处理高浓度的废水。

3.2 絮凝法处理焦化废水

絮凝法是水处理领域常用的方法之一,絮凝法的关键在于絮凝剂。目前一般采用聚合硫酸铁作絮凝剂,对 COD_{Cr} 的去除效果较好,但对色度、F的去除效果较差。浙江大学环境研究所卢建航等针对上海宝钢集团的焦化废水,开发了一种专用絮凝剂。实验结果发现:絮凝剂最佳有效投加量为 300 mg/L ,最佳絮凝pH范围为 $6.0\sim 6.5$;絮凝剂对焦化废水中的 COD_{Cr} ,F色度及总CN都有很高的去除率,去除效果受水质波动的影响较小,絮凝对各指标的去除效果有较大的影响。

絮凝剂在废水中与有机胶质微粒进行迅速的混凝、吸附与附聚,可以使焦化废水深度处理取得更好的效果。马应歌等在相同条件下用3种常用的聚硅酸盐类絮凝剂(PASS, PZSS, PFSC)和高铁酸钠(Na_2FeO_4)处理焦化废水,实验结果表明,高铁酸钠具有优异的脱色功能,优良的COD去除、浊度脱除性能,形成的絮凝体颗粒小、数量少、沉降速度快、且不形成二次污染。

本文采用絮凝—吸附组合的方法处理焦化废水，通过实验研究得出最佳条件，最终出水残余 COD_{Cr} 低于 150 mg/L ，达到国家废水排放标准。

3.3 实验部分

3.3.1 实验仪器及药剂

仪器：DBJ-623 六联电动搅拌机，PHS-5 型酸度计，GDS-3B 光电式浑浊度仪，AB204-E 型电子分析天平，电热恒温三用水浴锅。

试剂： $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、30% H_2O_2 、活性炭（均为分析纯）；聚硅氯化铝、含硼聚硅氯化铝、含硼聚硅氯化铁（简称 PFSCB）、聚磷氯化铝（以上试剂均为自制）；PAC（市售）。

3.3.2 废水水质数据、实验方法及絮凝剂筛选

3.3.2.1 废水水质数据

废水为湖北某焦化厂焦化废水，其水质如表 1 所示。

表 1 焦化废水原始数据

指 标 \ 项 目	COD_{Cr} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	PH 值	浊度 (NTU)
曝气池原水	1440	6.27	167
二沉池原水	536	6.42	85

3.3.2.2 实验方法

絮凝过程实验方法为：取若干烧杯，各置入 200ml 废水，准确加入一定量的絮凝剂，用电子六联搅拌机快速搅拌（150r/min）1min，慢速搅拌（50r/min）5min，自然沉降 30min 后取上层清液测 COD_{Cr} 。

吸附过程实验方法为：取若干烧杯，各置入 200ml 按最佳絮凝条件处理过的水样，然后向烧杯中以 2g/L 的标准加入粉末状活性炭，用电子六联搅拌机快速搅拌（150r/min）5min，慢速搅拌（50r/min）30min，待充分吸附后，用抽滤机抽滤，对滤液进行分析测定。

催化氧化过程实验法方法为：取若干烧杯，各置入 200ml 按最佳絮凝条件处理过的水样，调节 PH 值为 2~3，放入恒温水浴中加热到设定温度，加入一定量现配 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液及 30%的 H_2O_2 ，搅拌一个小时，待氧化反应完成后，稍冷片刻后对上层清液进行测定。

3.3.2.3 絮凝剂选择

絮凝剂在处理焦化废水的过程中会受到不同因素的影响，PH，搅拌速度等；

(1) PH 值对絮凝效果的影响

分散体系中调节 PH 值意味着添加 H^+ 或 OH^- ，这些离子压缩双电层起到电中和作用，而且某些颗粒表面的 O^{2-} 和水也起到作用： $O^{2-}+H_2O=2OH^-$ ；此时 H^+ 或 OH^- 就成为这些颗粒表面的定位离子。在不同 PH 值的水样中添加无机絮凝剂 PFASSB，PH 值对絮凝效果的影响也比较显著。在常温及絮凝剂投加量为 30 mg/L 的条件下，观察 pH 值对絮凝效果的影响。

PH 值对 PFASSB 絮凝剂处理水样的絮凝效果的影响很大，COD 的去除率在 PH 值为 7~8 的范围内，达到最高，为 76.66。这是因为在较低的 PH 值下，Fe 卧不能很好的水解，对废水中胶体微粒的电中和作用不能得到很好的发挥，实验中表现为”矾花”不能很好的形成，当废水的 PH 值 >4 ，絮凝剂的絮凝效果表现为突变，COD 的去除率迅速增高，并且在 PH 值为 7.5 左右达最高值。其原因是 PH 值的增加使废水中粒子的带电性发生改变，从而使絮凝剂的电中和作用可以实现。同时，铁、铝离子的水解倾向增强，能快速形成大量水解产物，絮凝剂的絮凝性能可以充分发挥。但 PH 值过高，会导致絮凝剂中铁、铝离子来不及实现电中和作用便大量的快速水解，从而使絮凝剂的总体絮凝性能降低。

(2) 搅拌速度对絮凝效果的影响

搅拌的目的是增加废水中微粒与絮凝剂的接触碰撞机会，但必须注意掌握搅拌速度，以不破坏已经形成的絮状物为前提。在絮凝剂添加过程中，一般先以较快速度进行搅拌，使絮凝剂与水充分混匀。一旦絮凝作用产生，搅拌速度就应该降低，避免破坏以形成的絮体。适当搅拌速度可以充分发挥絮凝效果。搅拌速度过慢，达不到均匀混合的目的，部分微粒可能吸附过量的絮凝剂而产生分散，而另外一部分微粒却未达到足够形成絮凝作用所需的药剂量。如果搅拌速度太快，则会破坏已经形成的絮体，影响絮凝效果，因此搅拌速度要均匀，以絮凝剂分散均匀为宜。本实验采用快速搅拌(约 200 r/min)与慢速搅拌(约 40 r/min)相结合的方式，絮凝效果好。

絮凝过程中起主要作用的是絮凝剂中的金属离子，为得出最佳处理效果的絮

凝剂，在 PH=6 时，分别选用 PAC、聚硅氯化铝、含硼聚硅氯化铝、PFSCB 及聚磷氯化铝絮凝处理曝气池中废水，结果如表 2 所示。

表 2 絮凝剂的选择

絮凝剂	[Al ³⁺]或[Fe ³⁺] /mmol•L ⁻¹	残余 COD _{Cr} /mg•L ⁻¹	COD _{Cr} 去除率 /%
PAC	4	214	85.1
聚硅氯化铝	20	280	80.6
含硼聚硅氯化铝	10	440	69.4
PFSCB	7	192	86.7
聚磷氯化铝	7	344	76.1

从表 2 可知，相同 PH 条件下，PAC 和 PFSCB 的絮凝最终 COD_{Cr} 值较低(200 mg/L 左右)。

3.3.3 工艺选择

根据所取废水的实际情况，采用絮凝、吸附、催化氧化不同组合的处理工艺对曝气池水进行处理。PFSCB 絮凝效果较好^[2]，但是为防止铁离子水解，絮凝剂必须保持酸性，因而对设备有腐蚀性，而且目前没有市售商品，使用时需要自制，故选择 PAC 为絮凝工艺的絮凝剂，投加量选定为 1 g/L；吸附剂为粉末状活性炭，投加量 2 g/L；催化氧化试剂为 H₂O₂，投加量 2 g/L。实验结果比较如表 3 所示。

表 3 不同工艺组合处理效果比较

方法 指标	吸附——絮凝		絮凝——吸附		絮凝——氧化	
	吸附后	絮凝后	絮凝后	吸附后	絮凝后	氧化后
残余 COD _{Cr} mg•L ⁻¹	385	192	214	107	214	140

由表 3 可知，絮凝—吸附工艺可以达到最佳的处理效果（COD_{Cr} 在 100 mg/L 左右），而且操作简便、费用相对比较低。

3.4 实验结果分析

3.4.1 PAC 絮凝—活性炭吸附深度处理焦化二沉池废水



为确定 PAC 絮凝过程的最佳操作条件，对二沉池水进行了 PH 值和絮凝剂投加量的影响实验。

3.4.1.1 PH 值、投加量影响实验

PAC 投加量为 1g/ L 时，不同 PH 值下絮凝，根据残余 COD_{Cr} 比较得出絮凝的最佳 PH 值；最佳 PH 值下，不同投加量絮凝，根据残余 COD_{Cr} 比较得出絮凝的最佳投加量。实验结果见图 1 和图 2。

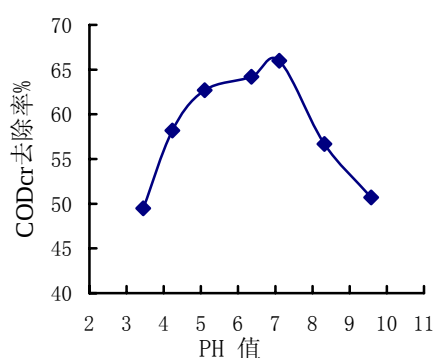


图1 PH值对絮凝效果的影响

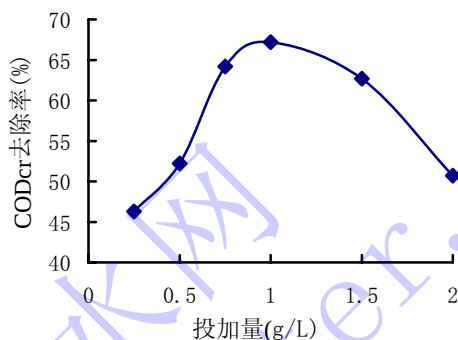


图2 PAC投加量的影响

由图 1 和图 2 可知：用 PAC 絮凝处理焦化二沉池废水，最佳 PH 值在 5~8 之间，最佳投加量在 0.8~1.2g/ L 之间。二沉池水 PH 值就在此范围内，不用调节 PH 值可直接絮凝。当投加量不够时，废水中胶体粒子的电荷难以彻底中和，仍有一定量的胶粒不能絮凝，当 PAC 投加量增大到 1.5g/ L 时，所形成的矾花越来越小，絮体下沉越来越慢，沉降半小时后上层清液仍有较多絮体存在，再增加 PAC 投加量 COD_{Cr} 去除率反而降低，原因是过大的 PAC 投加量使废水中的胶体物质出现再稳，造成残余 COD_{Cr} 增高。最佳条件下，PAC 絮凝处理二沉池水的残余 COD_{Cr} 值为 184 mg/ L。

3.4.1.2 活性炭吸附条件实验

活性炭具有良好的吸附性能，能有效地降低废水中的 COD_{Cr} 值，对焦化二沉池水最佳絮凝条件处理后的水样进行活性炭投加量的条件实验，实验结果如图 3 所示。

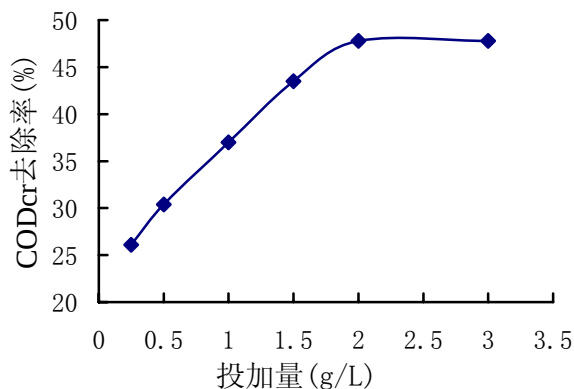


图3 活性炭投加量的影响

由图3可知：活性炭的最佳投加量在1.5—2.0g/L之间。投加量大于2.0g/L, 曲线基本上呈水平状, 这是因为吸附已经达到平衡, 活性炭吸附饱和。

3.4.2 PFSCB 絮凝—活性炭吸附强化处理焦化曝气池废水

3.4.2.1 PH 值、投加量影响实验

絮凝剂中, 铝离子有生物毒性^[4], 对曝气池中的活性污泥生长不利, 影响污泥回流, 故改变絮凝剂为 PFSCB, 与深度处理二沉池水的方法一样, 研究其絮凝过程 PH 值、投加量的影响。

实验结果如图4和图5所示。

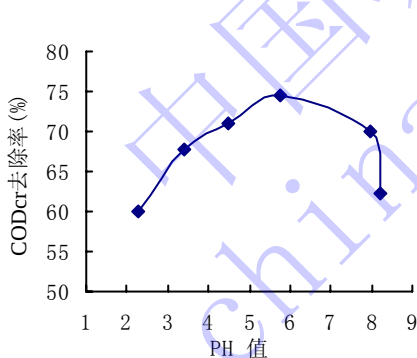


图4 PH值对絮凝效果的影响

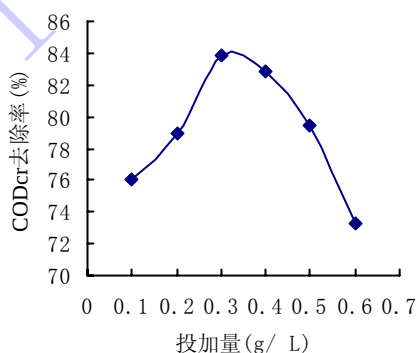


图5 PFSCB投加量的影响

由图4和图5可知：用 PFSCB 絮凝处理焦化曝气池废水, 最佳 PH 值在 5~7 之间, 最佳投加量在 0.3~0.4g/L 之间。曝气池水 PH 值就在此范围内, 不用调节 PH 值可直接絮凝。实验过程中发现：若絮凝时废水 PH 值过大, 不但不能产生絮体而且水的色度会加大; 投加量过大时, 胶体微粒周围吸满高分子化合物, 粒子表面活性降低, 使胶体微粒电荷变号, 架桥变得困难, 发生再稳现象, 絮凝效果反而不好, 而且 PFSCB 中铁离子的本身的颜色会大大加深水的色度; 投加量

少时，PFSCB 中铁离子能全部电离，絮凝效果好。最佳条件下，PFSCB 絮凝处理曝气池水的残余 COD_{Cr} 值为 224 mg/ L。

3.4.3 活性炭吸附条件实验

PFSCB 絮凝处理曝气池废水时,最佳絮凝条件下,COD_{Cr} 值最低降至 224 mg/ L,还达不到国家废水排放标准,需强化处理。以活性炭为吸附剂强化处理最佳絮凝条件下曝气池水,实验结果如表 4 所示。

表 4 活性炭投加量的影响

序号	投加量/g• L ⁻¹	残余 COD _{Cr} 值	去除率
		/mg• L ⁻¹	/%
1	0.25	160	26.8
2	0.5	144	35.7
3	1.0	136	39.3
4	1.5	120	46.4
5	2.0	92	58.9
6	3.0	98	56.3

由表 4 可知:活性炭的最佳投加量在 1.5~2.0g/ L 之间。投加量大于 2.0g/ L,曲线基本上呈水平状,这是因为吸附已经达到平衡,活性炭吸附饱和。

3.5 结论

- (1). 通过对絮凝、吸附、催化氧化不同工艺组合的比较,絮凝—吸附法处理焦化废水不仅操作简单、经济,而且处理效果相对比较理想;
- (2). PAC 作为一种广泛使用的絮凝剂,絮凝时最佳 PH 值在 5~8 之间,最佳投加量在 0.8~1.2g/L 之间; PFSCB 属于聚硅酸盐类絮凝剂的一种,絮凝时最佳 PH 值在 5~7 之间,最佳投加量在 0.3~0.4g/L 之间;
- (3). 活性炭作为目前废水处理中普遍采用的吸附剂,其对焦化废水的处理效果较好,可作为焦化废水处理系统中深度处理工艺中的吸附剂,其最佳投加量在 1.5~2.0g/l 之间.
- (4). 絮凝—吸附法处理焦化废水是一种新型切实可行的方法,处理后的出水 COD_{Cr} 值小于 150 mg/ L , 符合国家废水排放标准。



致谢:

焦化废水是由原煤的高温干馏、煤气净化和化工产品精制过程中产生的,是一种典型的难降解有机废水。如何改善和解决焦化废水对环境的污染问题,已成为摆在人们面前的一个迫切需要解决的课题。本文对焦化废水的产生,物理性质,化学性质,产生后对我们的危害的介绍;又浅述介绍了生物法、化学法、物化法和循环利用等4类焦化废水处理技术。本论文重点介绍了絮凝法处理焦化废水的情况,在论文的选题,开题,修改,定稿的过程中,得到了环境工程系胡红伟老师的热心指导,在写作的过程中又得到了昆明市景辉排水设计有限公司王俊经理的支持,论文才得以顺利的完成,在此对他们的帮助表示感谢!

结 语:

焦化废水治理技术能否成功应用,主要受3个因素制约:处理效果、投资运行费用以及是否会造成二次污染。目前的各种治理技术还不能完全满足这三方面的要求。它们各有优缺点,这就需要因地制宜地选择适合自身特点的技术方法,以及对现有方法的有机结合来取得比较满意的效果

深入研究焦化废水的先进处理技术,既是当前经济建设面临的现实问题,也是将来进行技术攻关的重点,只有不断提高现有处理技术的处理能力、增强新技术的经济技术可行性,将各种方法有机地结合起来,取长补短才能找到治理焦化废水的最佳方法。其中化学氧化法具有去除率高,占地面积小、无二次污染的特点,是焦化废水处理的发展趋势。吸附法和混凝法是焦化废水深度处理的可靠方法,应着力进行新型吸附剂和混凝剂的开发。



参考文献

[1]夏海萍,柯家骏.膨润土粘土矿吸附焦化废水中氨氮的研究[J].重庆环境科学,1995,(6).

[2]吴声彪,肖波,史晓燕,等.粉末活性炭法去除焦化废水中的COD[J].化工环保,2004,(24).

[3]刘心中,姚德,董凤芝,杨新春.粉煤灰在废水处理中的应用[J].化工矿物与加工,2002,(8).

[4]张昌鸣,李爱英,等.粉煤灰处理焦化废水的研究[J].燃料与化工,1998,(6).

[5]刘小澜,王继徽,黄稳水,等.化学沉淀法去除焦化废水中的氨氮[J].化工环保,2004,(1).

[6]刘鹤年.厌氧/好氧生物脱氮—絮凝法处理焦化废水[J].化工环保,1995,(6).

[7]卢建杭,王红斌,刘维屏.焦化废水中有机污染物的混凝去除作用机理探讨[J].工业水处理,2000,(6).

[8]郭金华,田作林,冯天伟,等.新型复合混凝剂在焦化废水处理中的应用[J].长春理工大学学报,2002,(4).

[9]刘红,周志辉,吴克明.Fenton试剂催化氧化—混凝法处理焦化废水的实验研究[J].环境科学与技术,2004,(2).



翻译:

The adsorption law widely uses in including phenol waste water processing. The adsorption law is uses the porous solid matter function is the absorbent, like the activated charcoal, the diatomaceous earth, the activated alumina, the exchange resin, the sulfonated coal and so on, (solid phase) adsorb in the waste water by the absorbent surface the phenol (liquid phase) the pollutant method, is different according to between the absorbent and the phenol class compound action, its adsorption mechanism has at the same time the physisorption, the chemical adsorption and the exchange adsorption. In contains in the phenol waste water treating processes, mainly is the physisorption, sometimes is several kind of adsorption form combined action. Selects the adsorption performance to be good, the adsorption capacity is big, easy to regenerate, the durable absorbent is the guarantee pneumatic separation effect key. The adsorption law processing waste water, is uses in the porous absorbent adsorption waste water one kind of or several solute, enable the waste water to obtain the purification. Commonly used absorbent activated coal, sulfonated coal, gangue, diatomaceous earth and so on. This method place The principle cost is high, the absorbent regeneration difficulty, does not favor the processing high potency the waste water.

It is one of the commonly used methods of the field of water treatment to flocculate the law, the key of flocculating the law lies in flocculant . Generally adopt and get the sulfuric acid iron together and make flocculant at present, the removal result to CODCr is better, but it is for colour, F- removal the getting worse relatively in result. Boat of Lu Jian of Environmental Research Institute of Zhejiang University ,etc. are directed against the pyrogenic waste water of Shanghai Baoshan Iron and Steel Group, have developed a kind of special-purpose flocculant . The experimental result is found: It is 300 mg/L that flocculant shoots the adding amount bestly effectively, it is 6.0- 6. to flocculate pH range bestly; Flocculant to coking CODCr of waste water, F- colour and total CN have high removal rate very, remove the result and is influenced by water quality fluctuation relatively low, flocculate and have greater influence on removal result of every



index . Flocculant carries on fast mixing and congeals , is absorbed and enclosed and gathered with the organic colloid particle in the waste water, can make the waste water of coking deal with and make better result deeply . The horse gathers silicic acid saline flocculant under the same terms with 3 kinds of commonly used ones in conformity with song ,etc. (PASS, PZSS, PFSC) and high iron sour sodium (Na_2FeO_4) handle the waste water of coking, the experimental result shows , high iron sour sodium have excellent decolourization function, fine COD remove turbid degrees of performance of getting rid of, co-flocculation that form body particle little , small in quantity , subsides fast, instead of the secondary pollution of forming.

中国城镇水网
www.chinacitywater.org