



# 物化法治理焦化废水的研究

郑振晖<sup>1,2</sup>, 王红梅<sup>2</sup>, 王丽娟<sup>2</sup>, 刘高燕<sup>2</sup>

(1. 山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100 2. 济宁职业技术学院, 山东 济宁 272000)

**摘要** 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废水。受原煤性质、炼焦工艺、焦化产品回收等诸多因素的影响, 其成分复杂多变, 属于难处理的工业废水。着重介绍了焦化废水处理过程中所用的物化方法以及技术的应用情况。

**关键词** 焦化废水; 混凝; 吸附; 废水处理

**中图分类号** :TQ5209 **文献标识码** :A **文章编号** :1008-553X (2006) 01-0056-02

## 1 引言

焦化废水中 COD、NH<sub>3</sub>-N 浓度较高, 有机物成分复杂, 组分种类繁多, 主要有酚类化合物、多环芳香族化合物, 含氮、氧、硫的杂环化合物及脂肪族化合物。由于焦化废水中含有多种有机和无机污染物, 如果直接排入水体, 将会造成水体严重污染。大量有机物进入水体将消耗水中的溶解氧, 造成水体缺氧, 危害水生生物; 而高浓度氨态氮对水体和生物的危害更大。大量氨氮进入水体容易引发水体富营养化, 致使水体出现恶臭气味、水质下降。因此焦化废水的处理一直是国内外废水处理领域的一大重点研究课题。

目前处理焦化废水的技术主要有物化法、生化法以及物化—生化法等三大类。其中物化法简单易行, 在焦化废水的处理中得到广泛应用。

## 2 焦化废水物化处理技术

### 2.1 萃取法

杨义燕等<sup>[1]</sup>根据可逆络合反应萃取分离提出了用络合萃取法处理含酚废水技术, 开发了高效 QH 混合型络合剂, 单级萃取即可使废水达标, 同时它对含酚废水有普适性特点。葛宜掌等人<sup>[2]</sup>进一步提出了用协同—络合萃取法回收含酚废水中的酚类, 并开发了 4 种 HC 新型萃取剂。其中使用 HC<sub>3</sub> 和 HC<sub>4</sub> 萃取剂单级萃取可使废水中的酚含量降至 10mg/L 以下, 除酚率可达 99% 以上。余蜀宜<sup>[3]</sup>研究用松香胺萃取处理含酚废水, 结果表明, 选择性好, 酚去除率达 99.9% 以上; 萃取液用 NaOH 溶液反萃, 回收酚, 分离出的萃取剂可循环使用, 值得进一步研究推广。

### 2.2 吸附法

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<sup>[4]</sup>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<sup>[5]</sup>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。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<sup>[6]</sup>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<sup>[7]</sup>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, 当粉煤灰添加量为 1.5g/100mL, 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。针对 NH<sub>3</sub>-N 指标未达排放标准, 张昌鸣、窦秀云<sup>[8]</sup>研究了一项“加去除剂脱除 NH<sub>3</sub>-N 的处理”方法。即在原有“粉煤灰处理”技术基础上, 添加一些去除剂, 以脱除 NH<sub>3</sub>-N 的技术方案。通过实验, 评选的一系列脱除剂中, 以次氯酸钙(含量 25%)为较佳吸附剂。试验表明, 次氯酸钙对废水中 NH<sub>3</sub>-N 有相当好的脱除能

力,净化效率高;单位脱除剂脱  $\text{NH}_3\text{-N}$  量大,可将  $\text{NH}_3\text{-N}$  脱除到规定的排放标准。吸附剂还可与其他方法连用,蓝梅等人<sup>[9]</sup>撰文对粉末活性炭—活性污泥法(PACT)的研究进展进行了介绍。PACT法优于活性污泥法,提高了不可降解 COD 的去除率,出水水质得到较大改善。

### 2.3 化学沉淀法

刘小澜、王继徽、黄稳水等<sup>[10]</sup>采用化学沉淀剂  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (或  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 对焦化剩余氨水进行预处理,取得了较好的效果,废水中氨氮的去除率高达 99% 以上。沉淀剂与焦化废水中的  $\text{NH}_4^+$  反应,生成磷酸铵镁沉淀。在 pH 为 8.5~9.5 的条件下,投加的药剂  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$  (摩尔比) 为 14:1:0.8 时,废水氨氮的去除率达 99% 以上,出水氨氮的质量浓度由 2000mg/L 降至 15mg/L,达到国家排放标准。

### 2.4 混凝沉淀法

混凝法是向废水中加入混凝剂并使之水解产生水合配离子及氢氧化物胶体,中和废水中某些物质表面所带的电荷,使这些带电物质发生凝集。混凝法的关键在于混凝剂,目前国内焦化厂家一般采用聚合硫酸铁(PFS),助凝剂为聚丙烯酰胺(PDM)。赵玲、吴梅<sup>[11]</sup>研究了混凝澄清法在焦化废水处理中的应用,生产实践证明,采用混凝澄清法对焦化生化后废水进行深度处理,聚合硫酸铁(PFS)的投加量在 20~30mg/L,聚丙烯酰胺的投加量在 0.25~0.13 mg/L,能够去除 45% 的 COD, 37% 的氰化物,达到较好效果。

上海焦化总厂<sup>[12]</sup>选用厌氧—好氧生物脱氮结合聚铁絮凝机械加速澄清法对焦化废水进行综合治理,使出水中  $\text{COD} < 158\text{mg/L}$ ,  $\text{NH}_3\text{-N} < 15\text{g/L}$ 。卢建杭等人<sup>[13]</sup>开发了一种专用混凝剂 M180,该药剂可有效去除焦化废水中的 COD<sub>Cr</sub>、色度、F 和总 CN 等污染物,使废水出水指标达到国家排放标准。

近年来,新型复合混凝剂在焦化废水处理中的应用得到广泛的研究。郭金华、田作林、冯天伟等<sup>[14]</sup>用硫铁矿烧渣经过酸浸、聚合等工序而制备成的一种化学性质稳定、易溶于水的碱式氯化硫酸铁的聚合物,同时含有一

定量的铝、钙、镁、锌等高价离子,介绍了新型复合混凝剂的混凝机理及处理焦化废水工艺,通过实验室小试及工业扩大实验,确定了药剂的最佳投入量及最佳 pH 值,以达到最佳的净水效果。

冉春玲、樊耀亭、童张法等<sup>[15]</sup>研究了复合高铁酸盐对焦化废水中氨氮的去除作用及不同环境因素对氨氮脱除的影响,实验结果表明,当溶液中高铁酸根浓度为 60.14mg/L,温度为 71℃ 时,焦化废水原始水样中的  $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度可由 3493.8mg/L 降至 1653.9mg/L,氨氮脱除率约为 56%,对于经生化处理后的氨氮浓度为 2.706mg/L 的焦化废水,当溶液中高铁酸根浓度为 13.278mg/L,  $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度可降至 0.0345mg/L,去除率达 98.7% 以上,系统排放水中氨氮指标远低于国家排放标准。

### 2.5 Fenton 试剂法

Fenton 试剂是由  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  混合得到的一种强氧化剂,由于其能产生氧化能力很强的  $\cdot\text{OH}$  自由基,在处理难生物降解或一般化学氧化难以奏效的有机废水时,具有反应迅速,温度和压力等反应条件缓和且无二次污染等优点。因此,近 30 年来越来越受到国内外环保工作者的广泛重视。刘红、周志辉<sup>[17]</sup>采用 Fenton 试剂氧化联合聚硅硫酸铝混凝沉降的方法,对气浮隔油后的焦化废水进行了试验研究,获得了良好的效果,为该工艺实际处理焦化废水提供了科学依据。试验证明,在最佳处理条件下,废水的 COD 值可由 1173.0mg/L 降至 38.2mg/L,符合国家一级排放标准, COD 去除率达到 96.7%。

## 3 结语

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(略)

## Treatment of Coke Plant Wastewater by Physico-Chemical Methods

ZHENG Zhen-hui<sup>1,2</sup>, WANG Hong-mei<sup>2</sup>, WANG Li-juan<sup>2</sup>, LIU Gao-yan<sup>2</sup>

(1. Institute of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. Jining Vocational and Technical College, Shandong 272122, China)

**Abstract:** Coke plant wastewater is a kind of intractable wastewater which are from the process of making coke, purifying coal gas and recovering the coke products. The component of this wastewater is complicated and is influenced by all kinds of factors such as the properties of raw coal, the technology of coking and recovery of coking and recovery of coke products, etc. The physico-chemical methods and technologies are used to treat coke plant wastewater are introduced.

**Key words:** coking wastewater, coagulation, absorption, wastewater treatment