

文章编号: 1674-0262(2011)01-0161-04

焦化废水的深度处理现状及展望

黄立桥, 田永淑, 马思源

(河北理工大学, 河北 唐山 063009)

关键词: 焦化废水; 深度处理; 难降解

摘要: 采用有效的深度处理方法处理焦化废水使之再利用, 对节约水资源、减少环境污染, 具有显著的社会效益和经济效益。本文综述了近几年常用的焦化废水深度处理技术, 阐述了各种技术的优缺点, 为未来深度处理技术的发展提供了方向。

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A

0 引言

焦化废水中含有芳烃及其衍生物、有机氯化物、酚类等数十种污染物, 主要形成于煤高温干馏过程以及煤气净化、化学产品精制过程中, 其成分复杂多变, 是一种典型的难降解的有机废水。目前处理后的焦化废水只能用于熄焦水, 不能循环利用。环境保护要求焦化厂的废水做到零排放, 随着干熄焦工艺的发展, 焦化废水的深度处理越来越受到关注。经深度处理的焦化废水作为循环冷却水再利用, 可以有效地节约水资源, 对节能减排、保护环境具有显著的社会效益和经济效益。

1 焦化废水的处理方式

废水处理按处理程度可分为一级、二级和三级处理。一级处理可称为初级处理或预处理, 是通过沉淀、萃取、氧化还原等方法去除废水中的悬物, 回收有价值的物质。二级处理是在一级处理的基础上对废水进一步处理。三级处理也称深度处理, 它是将二级处理的水再进一步处理, 从而有效除去水中不同性质的污染物。随着人们对水资源和环境保护的重视, 国家对水中氰化物、COD 以及氨氮含量等排放指标也日益严格。目前, 焦化废水深度处理的方法主要有以下几种:

1.1 絮凝法

絮凝法是在预处理的废水中加入一定量的絮凝剂, 使废水中难以沉淀或过滤、呈细微状态的污染物, 通过物理或化学作用使其集结成较大的颗粒, 从而到分离的目的^[1]。用絮凝法处理废水, 絮凝剂的选择很重要。目前使用的絮凝剂主要有无机和有机高分子絮凝剂及复合型絮凝剂。

王五一等^[2]分别以磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、磷酸氢二铵和磷酸氢二钙为稳定剂、四水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)为原料制备聚合三氯化铁絮凝剂, 处理太原神州焦化集团的焦化废水。研究表明, 选用磷酸氢二铵为稳定剂时制得的聚三氯化铁絮凝剂效果最好, 且在其他条件均相同处理等量的焦化废水时, 絮凝剂的投入量为废水量的 27% 时, 处理效果最好。石瑛等^[3]用以硫酸铝和硫酸铁为主要原料制备新型复合絮凝剂聚硅酸硫酸铝铁(PAFSS)处理焦化废水, 并考察了酸碱度、聚硅硫酸铝(PASS)用量及沉

降时间对混凝效果的影响。研究表明,当废水 pH 值为 8 左右、PAFSS 投加量为 30mg/L、沉降时间在 30min 以内时,PAFSS 对废水的除浊率、脱色率和 COD 去除率效果最佳,且优于氯化铁(FeCl_3)、聚合氯化铝(PAC)和聚硅硫酸铝(PASS)等絮凝剂的处理效果。壳聚糖含有多种活性基因能吸附水中重金属离子和卤代烷等有害物质,无毒、无味、安全、对环境友好,一种理想的絮凝剂,褚衍洋等^[4]利用丙烯酰胺接枝共壳聚糖处理上海某焦化厂经 A/O 工艺处理后的废水效果良好,且处理效果优于聚合硫酸铁和聚合氯化铝絮凝剂。周静等^[5]等用以硫酸铁、硫酸铝、四硼酸钠、硅酸钠为原料,硫酸和氢氧化钠调节 pH 值,自制新型复合絮凝剂 PFASSB 处理焦化废水。研究表明,在新型复合絮凝剂 PFASSB 用量很少的情况下,焦化废水经处理后其 COD 就可达《污水综合排放标准》的二级标准,且处理效果远远好于聚合氯化铝(PAC)、聚硫酸铁(PFS)和聚合氯化铝铁(PFAC)。

1.2 吸附法

作为一种废水处理技术,吸附法能有效去除废水中的污染物。吸附法是利用吸附剂的强吸附能力和大比表面积,将水中的杂质吸附,从而达到使水净化的目的。目前常用的吸附剂有活性炭、粉煤灰、膨润土、沸石、树脂等。

活性炭孔隙结构发达、化学性质稳定、耐强酸碱、耐高温、具有良好的吸附性能,是一种常用的吸附剂。朱新锋^[6]采用活性炭处理某焦化厂蒸氨前废水,并考察了活性炭粒度、投加量和曝气量的影响。研究表明,分散条件下的活性炭比静态下的活性炭有较高的吸附能力,且粒度越小、投加量和曝气量越大,反应速度越快,对氨氮、酚量、COD 和氰化物的处理效果越好,达到平衡所需时间就越短。吴声彪等^[7]研究了自制粉末活性炭和市售柱状活性炭分别对焦化废水 COD 的去除效率,研究表明粉末活性炭对焦化废水 COD 的去除率远远高于柱状活性炭。同时研究了曝气、粉末活性炭粒径及其投加量的影响。结果显示,在其他条件相同时,粉末活性炭在曝气条件下对 COD 的去除率明显高于不曝气时的效果,且投入粒径在一定范围内,活性炭的量越大,COD 的去除率越高。范明霞等^[8]采用自制的高硫煤基高比表面积活性炭对焦化废水进行吸附处理,考察了活性炭投入量、吸附时间和温度对去除效果的影响。结果显示,当投入量、时间和温度分别为 1g、3h 和 32℃时,实际焦化废水中 COD、苯酚和氨氮的去除率分别为 90%、85.8%、23.4%。牟淑杰^[9]采用经阳离子絮凝剂聚二甲基二烯丙基氯化铵改性的活性炭对模拟含氰废水进行了吸附处理,并研究了 pH 值、吸附时间、温度及改性活性炭用量对处理效果的影响。结果表明,在其他条件相同时,改性的活性炭比原活性炭对 CN 的去除率明显增加,且在 pH 为 8、吸附搅拌 5h、温度为 20℃、改性活性炭用量为 12g/L 时,CN 去除率最好,可达 99%,符合国家规定的排放标准。

粉煤灰具有较大的比表面积,易于发生物理和化学吸附,常被用于水处理领域。将粉煤灰回收利用于废水处理方面就有广阔的发展前景。杨艳风等^[10]用改性粉煤灰处理废水中的硝基苯得到了较为满意的结果。周静等^[11]利用粉煤灰—石灰组合工艺对氨氮含量为 77.67mg/L、COD 为 145.91mg/L 的焦化废水进行深度处理试验。结果表明这一组合能有效降低焦化废水中氨氮含量和 COD。

沸石一般是由 I A 和 II A 族金属元素、Al 和 Si 等元素组成^[12],有天然沸石和合成沸石(一般称为分子筛)两类。天然沸石在常温、常压下经过化学溶液的活化处理,可增强吸附有机物的效果,目前大多为合成沸石。沸石作为一种廉价的地方性材料,在我国具有丰富的储量,来源广泛,作为水处理的吸附过滤材料,具有足够的强度。沸石对氨氮具有良好的离子交换性能和吸附性能,左志芳等^[13]利用此性质,以沸石为生物载体,用 SBR 工艺对焦化废水进行处理,获得了满意的结果。张慧灵等^[14]用分别经 NaCl、NaOH、HDTMA(溴化十六烷基三甲胺)改性后的沸石去除焦化废水中的 COD。比较得出 HDTMA 改性沸石对 COD 的去除能力较好,可使其 COD 的浓度从 580mg/L 降低至 150mg/L 以下,达到污水综合排放二级标准。

目前,我国焦化废水处理多采用絮凝法和吸附法,这两种方法具有操作简单、成本低、管理方便等优点,但这两种方法本身也有不足之处。

在絮凝法中,无机絮凝剂用药量大、易受环境影响、产生二次污染等;有机絮凝剂难降解、污泥产生量大、单独使用效果差、易产生毒物等。此外,水处理过程中无机和有机絮凝剂常要分步加入、工艺繁琐且设备占地面积大。复合型絮凝剂兼有无机和有机絮凝剂的优点,适用范围广,对废水处理效果良好,但目前还没有完全工业化。研制新型、高效、安全、经济、环保的絮凝剂是絮凝剂产业发展的必然方向。

在吸附法中, 活性炭虽是最常用的吸附材料, 但由于原料缺乏、成本较高及再生困难等原因使其应用受到限制; 粉煤灰虽廉价易得, 但多数研究均停留在粉煤灰对污染物的吸附, 对废水处理过程中的机理及如何提高吸附量等问题研究较少^[15], 且粉煤灰制成吸附剂的工艺复杂、成本较高。沸石的开发仍处于初级阶段, 因此, 开发一种廉价易得、吸附性能好且易回收的新产品, 并尽快将其转化为生产力, 成为吸附法追求的目标。

1.3 Fenton 氧化法

Fenton 氧化技术是具有独特优势的高级氧化技术, 主要包括经典 Fenton 试剂、光-Fenton (Photo-Fenton)、超声-Fenton (US-Fenton)、电-Fenton (Electro-Fenton) 等, 已成为国内外科研工作者研究的热点之一。Fenton 试剂对废水中有机物的强降解作用主要是由 H_2O_2 和 Fe^{2+} 混合能产生氧化能力很强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基, Fe^{3+} 催化剂 (称为类 Fenton 试剂) 也能激发此类反应。Fenton 试剂氧化法具有反应迅速、反应条件温和且无二次污染等优点, 在废水处理中的应用也越来越广泛。

刘红等^[16]用 Fenton 试剂结合自制聚硅硫酸铝对 $\text{pH}=7.81$ 、COD 为 1173mg/L 未经生化处理的均和池中废水进行催化氧化—混凝试验研究。结果表明, 当向温度为 80°C 左右的废水中加入 0.6g/LFe^{2+} 、 $7.2\text{g/LH}_2\text{O}_2$ 反应 1.5h, 然后用 NaOH 调节 pH 为 7.6 左右, 再加入 10mL/L 聚硅硫酸铝混凝后静置 30min 后, 测得废水中 COD 的去除率可达 96.7%, 符合国家一级排放标准。王春敏等^[17]利用 Fenton 试剂处理焦化废水取得了良好的效果。王婷等^[18]于自制的反应器中依次加入一定量苯酚废水和 Fenton 试剂, 并用 NaOH 和 H_2SO_4 调节酸碱性, 进行苯酚降解反应。研究结果表明, Fenton 试剂可以有效地降解苯酚, 初始 pH 值、 H_2O_2 和 Fe^{2+} 及苯酚的浓度对降解反应都有一定的影响。

Fenton 氧化技术在高浓度难降解工业有机废水处理中的应用研究已取得了较大的成果, 但 Fenton 氧化体系对 pH 响应范围较窄 ($\text{pH}2.5 \sim 5.0$)、反应过程中 Fe^{2+} 易流失, 且常产生大量难处理含铁污泥等因素限制了该技术的推广。拓宽 Fenton 氧化体系的 pH 响应范围, 开展 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 固定化技术研究, 是今后 Fenton 氧化技术应用于难降解工业有机废水处理领域的研究重点。

1.4 生物处理法

生物处理技术是利用微生物的代谢作用, 在有氧或缺氧的条件下, 使废水中有机污染物氧化分解, 转化为稳定、无害物质的处理方法。生物处理主要指酚氰废水的无害化处理。焦化废水经普通生物处理后, 水中残留的 COD 很难去除, 李国辉等^[19]针对此问题, 提出了利用优势菌共代谢处理焦化废水的方法。李捍东等^[20]采用 $\text{A}_1-\text{A}_2-\text{O}_1-\text{O}_2$ (厌氧—缺氧—好氧—硝化) 工艺结合投加菌种的方法, 对取自某焦化厂污水处理系统 COD 为 5500mg/L 、氨氮含量为 110mg/L 的焦化废水进行了中试研究。试验结果表明, 废水经 $\text{A}_1-\text{A}_2-\text{O}_1-\text{O}_2$ (厌氧—缺氧—好氧—硝化)—投加菌组合处理后, COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量等其他指标均达标。刘宁立^[21]采用 HSB 微生物菌种技术和缺氧—好氧组合工艺处理焦化废水获得了满意的结果, COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及出水酚、氰、油等污染物均可达排放标准 (GB8978-1996)。

生物处理法具有投资少、运转费用低、无二次污染等优点, 在废水处理中倍受青睐, 但是由于技术的限制, 该法运行不稳定、受外界因素影响较大, 在实际应用中未得到广泛应用。随着科技的进步, 生物技术在废水处理这一领域必将有着广阔的应用前景。不断提高现有技术的处理能力, 增强新技术的经济技术可行性, 才能找到处理焦化废水的有效方法。

1.5 光催化氧化技术

光催化氧化是近几十年发展起来且有望成为 21 世纪环境污染和控制的一门新型的环保技术, 它以 N 型半导体为催化剂, 利用可见光或紫外光, 在催化剂的作用下, 促使水中的有机污染物有效地降解为 H_2O 、 CO_2 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、卤素离子等无机小分子, 从而达到完全无机化的目的。在 N 型半导体催化剂中, TiO_2 凭借本身化学性质稳定、耐光腐蚀、无毒、廉价易得及无二次污染等优点得到了广泛的应用。

姚淑华等^[22]通过溶胶凝胶法制备二氧化钛, 并以其为光催化剂, 300W 中压汞灯为光源, 对盛放在自制同心圆型玻璃容器中浓度为 50mg/L 苯酚废水进行光催化实验, 并研究了 pH 值、光照时间、 TiO_2 用量对降解效果的影响。实验结果显示, 当催化剂用量、光照时间、废水 pH 值分别为 2.5g/L 、8.0h、4.0 时, 含酚废水的降解率在 90% 以上, 且催化剂性质稳定, 可以重复使用。虽然悬浮态 TiO_2 对废水处理效果很

好,但是它的后期处理和回收困难,限制了其工业化的推广应用,因此,如何开发高活性和高效率的 TiO_2 催化剂成为研究重点。目前解决的方法是将 TiO_2 负载化或沉积贵金属、掺杂金属离子等方法以提高它的催化活性。赵宝顺等^[23]将 P-25 纳米 TiO_2 加入到 200mL 苯酚溶液中形成二氧化钛-苯酚悬浮液,然后置于环状光催化反应器中进行光催化降解性能试验。研究发现,掺杂 Ag^+ 的 P-25 纳米二氧化钛的活性优于未掺杂 Ag^+ 的 P-25 的活性,且对苯酚水溶液的降解效果很好。赵文蓓等^[24]以锐钛型纳米 TiO_2 和氯铂酸为原料制成 Pt/TiO_2 催化剂,以 10W 紫外反应枪为光源,进行光降解苯酚废水的实验,研究表明, Pt/TiO_2 光催化氧化法不但能明显提高高浓度苯酚废水中 COD 的降解速率,且摆脱了原 TiO_2 光催化氧化法对苯酚浓度的限制。

光催化氧化技术作为一种新型的环保技术,在水处理方面将有广泛的应用前景,只是这项技术受到种种因素的限制,目前仍处于试验和探索阶段,未能工业化。

2 展 望

焦化废水作为一种难降解的有机废水,单一的处理方式虽然处理效果不错,但在实际应用中,大多采用两种或多种技术联合在一起对焦化废水进行处理,如 Fenton 氧化与吸附法联合^[25]、絮凝-吸附法^[26]、沸石联合生物法^[27]、活性炭吸附-光催化氧化^[28]等方法。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。

参考文献:

- [1] 韩长秀,曹梦,张宝贵. 絮凝法在印染废水处理中的应用进展[J]. 工业水处理,2006,26(9):5~9.
- [2] 王五一,杨风玲,程芳琴. 聚合三氯化铁的稳定性及在焦化废水中的应用[J]. 无机盐工业,2005,37(5):45~46.
- [3] 石瑛,杨早斌,陈俊,等. PAFSS对焦化废水的复合絮凝处理[J]. 企业科技与发展,2008,12:80~81.
- [4] 褚衍洋,孙晓杰. 丙烯酰胺改性壳聚糖絮凝剂处理焦化废水[J]. 污染防治技术,2007,20(2):6~8.
- [5] 周静,李素芹. 新型复合絮凝剂深度处理焦化废水的效果研究[J]. 工业水处理,2008,28(5):35~37.
- [6] 朱新锋. 用活性炭处理焦化废水的研究[J]. 燃料与化工,2005,36(5):44~46.
- [7] 吴声彪,肖波,史晓燕,等. 粉末状活性炭法去除焦化废水中的COD[J]. 化工环保,2004,24(增刊):221~223.
- [8] 范明霞,袁颂东,皮科武,等. 高硫煤高比表面积活性炭吸附处理焦化废水的研究[J]. 环境科学与管理,2007,32(8):91~92.
- [9] 牟淑杰. 改性活性炭处理含氰废水的试验研究[J]. 环保与分析,2009,30(3):56~58.
- [10] 杨艳凤,张泽,孙宏. 改性粉煤灰处理废水中的硝基苯[J]. 黑龙江环境通报,2008,32(2):72~73.
- [11] 周静,李素芹,苍大强,等. 利用粉煤灰深度处理焦化废水的研究[J]. 中国资源综合利用,2007,1(25):19~21.
- [12] 蒋维钧,余立新. 新型传质分离技术[M](第二版).北京:化学工业出版社,2006.1:72.
- [13] 左志芳,黄永兰. 沸石生物脱氮处理焦化废水研究[J]. 江苏化工,2007,35(5):40~43.
- [14] 张惠灵,谢黎. 改性沸石对焦化废水中COD的去除研究[J]. 环境科学与管理,2006,31(5):129~131.
- [15] 王助国,刘军,李亚峰,等. 粉煤灰处理废水的相关问题[J]. 辽宁城乡环境科技,2005.25(3):39~40.
- [16] 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,2004,27(2):71~73.
- [17] 王春敏,步启军,王维军. Fenton法处理焦化废水的试验研究[J]. 辽宁化工,2006,35(3):147~149.
- [18] 王婷,张诚,杜杰,等. Fenton试剂处理苯酚废水的研究[J]. 陕西科技大学学报,2005,23(6):73~75.
- [19] 李国辉,杨云龙. 优势菌共代谢深度处理焦化废水[J]. 山西建筑,2009,35(9):187~188.
- [20] 李捍东,王强,田禹,等. 投菌法处理高浓度焦化废水的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报,2006,38(10):1801~1805.
- [21] 刘宁立. 采用HSB菌种生化处理焦化废水[J]. 四川冶金,2006,28(3):17~20.
- [22] 姚淑华,汪国庆. TiO_2 光催化氧化法处理苯酚废水的研究[J]. 沈阳化工学院学报,2008,22(4):289~292.
- [23] 赵宝顺,肖新颜,张会平. 纳米二氧化钛光催化降解苯酚水溶液[J]. 精细化工,2005,22(5):339~341.
- [24] 赵文蓓,范丽娜. 改性二氧化钛催化降解苯酚废水的研究[J]. 黑龙江水专学报,2005,32(2):80~83.
- [25] 李亚峰,王春敏,周红星,等. Fenton氧化与吸附法联合处理焦化废水的研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版),2005,21(4):354~357.
- [26] 胡红伟,何正浩. 絮凝-吸附法处理焦化废水的实验研究[J]. 平顶山工学院学报,2006,15(3):34~37.
- [27] 罗鹏安,吴志超. 沸石联合生物作用处理焦化废水的研究[J]. 工业水处理,2004,24(5):21~24.
- [28] 李田,陈超鹏. 活性炭吸附-光催化氧化深度净化水工艺试验研究[J]. 上海环境科学,2002,21(6):342~343.

3 结 语

曝气生物滤池工艺在水处理过程中应在挑选填料、调试工况以及不同水质的分析等问题上不断完善和发展,力求最大限度的发挥其处理优势,因而将得到更广泛的应用和推广。

参考文献:

- [1] Won-Seok Chang, Seok-Won Hong, Joonkyu Park. Effect of zeo-lite media for the treatment of textile wastewater in a biological aerated filter[J]. *Process Biochemistry*, 2002, 37: 693-698.
- [2] 郑俊, 吴浩汀. 曝气生物滤池工艺的理论及工程应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] 王占生, 刘文君. 微污染源饮用水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999.
- [4] 岳舜琳. 生物氧化在给水处理中的应用[J]. *中国给水排水*, 1996, 12(4): 17-20.
- [5] 吴伟忠, 王占生. 水库水源水生物陶粒滤池预处理中试研究[J]. *环境科学研究*. 1999, 12(1): 10-14.
- [6] 方振东. 饮用水生物处理工艺中生物陶粒技术的应用研究. 清华大学博士学位论文, 1995.
- [7] 胡江泳, 方振东, 王占生. 低温低浊微污染源水的生物净化技术研究[J]. *环境科学*. 1996, 17(1): 54-56.
- [8] 吴为中, 邢传宏, 王占生. 生物陶粒滤池预处理富营养水库水源的净化效果与工艺参数. *北京大学学报*[J]. 2003, 39(2): 262-269.
- [9] 朱亮, 张文妍, 王占生. 生物陶粒滤池黄浦江上游水的生产性试验研究[J]. *河海大学学报*. 2003, 31(4): 382-385.
- [10] 李德生, 黄晓东, 王占生. 生物沸石反应器作为为污染源预处理工艺的试验研究[J]. *环境科学学报*. 2000, 20(增刊): 51-53.
- [11] 刘建广. 组合工艺处理高氨氮受污染水源水的研究[D]. 北京: 清华大学. 2005.

Practice and Application of BAF

LIU Jing-yan CAO Guo-ping

(College of Civil and Architectural Engineering, Hebei Polytechnic University, Tangshan Hebei 063009, China)

Key Words: BAF; practice and applications; factors affecting

Abstract: In this paper, a brief introduction about BAF is described. It conducts the practice and applications of BAF in water supply and sewage treatment. Focusing on the impact of different factors it makes the analysis of the corresponding summary. Finally it presents good prospects for development and application of the BAF

(上接第164页)

Present Status and Development of Advanced Treatment of Coking Wastewater

HUANG Li-qiao, TIAN Yong-shu, MA Si-yuan

(Hebei Polytechnic University, Tangshan Hebei 063000, China)

Key words: coking wastewater; advanced treatment; refractory

Abstract: The method, which can deal coking wastewater effectively with advanced treatment of processing approach and make re-use of it, plays an important role in water conservation and environmental pollution Reduction, and has significant social and economic benefits. In this paper, advanced treatments of coking wastewater in recent years are summerized and the advantage and shortcoming of various technologies are reviewed, which show the direction of advanced treatment technique in its development for the future.