

焦粉吸附深度处理焦化废水研究

闫博华^{1,2,3,4,5,6}, 李希龙^{1,2,3,4,5,6}, 蒋庆^{1,2,3,4,5,6}, 徐龙^{1,2,3,4,5,6}, 马晓迅^{1,2,3,4,5,6}

(1. 碳氢资源清洁利用国际科技合作基地, 陕西 西安 710069; 2. 陕北能源先进化工利用技术教育部工程研究中心, 陕西 西安 710069; 3. 陕北能源化工产业发展协同创新中心, 陕西 西安 710069; 4. 陕西省洁净煤转化工程技术研究中心, 陕西 西安 710069; 5. 西安市能源高效清洁化工利用工程实验室, 陕西 西安 710069; 6. 西北大学 化工学院, 陕西 西安 710069)

摘要:为解决焦化废水经常规生化处理后污染指标不符合排放标准的问题,将焦化厂生产过程中自身产生的焦粉用于焦化厂废水处理工艺中生化出水的深度处理环节,考察了焦粉投加量、焦粉粒径、溶液 pH 值、吸附时间对焦化废水 COD 和色度去除率的影响,通过正交试验设计优化了工艺条件得到最优工艺方案,最后采用 SEM-EDX 对比分析了焦粉使用前后的形貌变化及表面元素分布。结果表明:焦粉投加量从 40 g/L 增至 120 g/L 时,COD 和色度去除率显著提高;焦粉投加量大于 120 g/L 时,两者去除率增速减缓,投加量超过 200 g/L 后,两者去除率基本稳定。焦粉粒径超过 5~6 mm 后,COD 和色度去除率基本稳定不变。焦化废水 pH 值调节至 8 附近时,两者去除率达到最大值。吸附时间从 0.5 h 逐渐增加到 2.5 h 时,COD 和色度去除率显著提高;超过 2.5 h 后,两者去除率基本稳定。通过 $L_{18}(3^7)$ 正交设计试验设计优化的最佳方案为焦粉投加量 200 g/L,焦粉粒径 5~6 mm,溶液 pH 值 8,吸附时间 3 h;在优化条件下的多次平行试验表明,COD 平均去除率达到 66.8%,色度平均去除率达到 71.2%。SEM-EDX 表征显示,吸附前,焦粉孔径大,表面有较大缝隙,吸附后孔径和缝隙明显减小,分析原因可能是有较多物质附着在焦粉表面及孔道内造成。吸附后焦粉表面碳、氧、硫、氮元素相对含量大幅增加,这说明焦粉对焦化废水中的有机物和部分含硫、含氮物质具有较好的吸附性能。

关键词: 焦化废水;焦粉;吸附;正交试验;COD;色度

中图分类号:X502

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)01-0160-08

Study on advanced treatment of coking wastewater by coke powder adsorption

YAN Bohua^{1,2,3,4,5,6}, LI Xilong^{1,2,3,4,5,6}, JIANG Qing^{1,2,3,4,5,6}, XU Long^{1,2,3,4,5,6}, MA Xiaoxun^{1,2,3,4,5,6}

(1. International Scientific and Technological Cooperation Base for Clean Utilization of Hydrocarbon Resources, Xi'an 710069, China;

2. Chemical Engineering Research Center of the Ministry of Education for Advance Use Technology of Shanbei Energy, Xi'an 710069, China;

3. Collaborative Innovation Center for Development of Energy and Chemical Industry in Northern Shaanxi, Xi'an 710069, China; 4. Shaanxi Research Center of Engineering Technology for Clean Coal Conversion, Xi'an 710069, China; 5. Xi'an Engineering Laboratory for Energy Efficient Clean Chemical Utilization, Xi'an 710069, China; 6. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: In order to solve the unqualified discharge standard of coking plant wastewater after conventional biochemical treatment, the coke powder produced by the coking plant was used in the advanced treatment of biochemical effluent in the wastewater treatment process of coking plant. The effects of coke powder dosage, solution pH value, particle size, and adsorption time on the removal rates of COD and chroma in coking wastewater were investigated. The optimal process plan was obtained by orthogonal experimental design, and the morphology and surface element distribution of coke powder before and after use were analyzed by SEM-EDX. The results show that the removal rates of COD and chroma increases significantly when the coke powder dosage increases from 40 g/L to 120 g/L. To further increase the coke powder dosage, the increase of the removal rates of both COD and chroma are slow down and then remained stable when the dosage of coke

收稿日期:2018-12-13;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18121301

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21536009);陕西省重点研发计划资助项目(2018ZDXM-GY-167);陕西省教育厅服务地方专项计划项目(17JF029)

作者简介:闫博华(1999—),男,陕西永寿人,从事焦粉吸附深度处理焦化废水的研究。E-mail:2678574863@qq.com。通讯

作者:徐龙,教授,博士生导师,从事能源化工相关领域研究。E-mail:412452162@qq.com

引用格式:闫博华,李希龙,蒋庆,等.焦粉吸附深度处理焦化废水研究[J].洁净煤技术,2019,25(1):160-167.

YAN Bohua, LI Xilong, JIANG Qing, et al. Study on advanced treatment of coking wastewater by coke powder adsorption [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 160-167.



移动阅读

powder is more than 200 g/L. When the size of coke powder exceeds 5–6 mm, the removal rates of COD and chroma are stable, and the removal rates of both reach the maximum with solution pH value of 8. Besides, the removal rates of COD and chroma improve remarkably when the adsorption time prolongs from 0.5 h to 2.5 h and then will be stable as the adsorption time further increased. The optimum design of dosage of coke powder, the diameter of coke powder, the pH value and the adsorption time are 200 g/L, 5 mm, 8 and 3 h, respectively, based on the $L_{18}(3^7)$ orthogonal design. The results of several parallel experiments in the optimized conditions show that the average removal rates of COD and chroma are 66.8%, and 71.2%, respectively. The SEM-EDX characterization results show that the pore size of coke powder is large, and there are large cracks on the surface before adsorption. While the pore size and cracks are obviously reduced due to the adhesion of abundant substances to the surface and pore channel of coke powder after adsorption. The relative contents of carbon, oxygen, sulfur, and nitrogen on the surface of coke powder increase greatly, indicating the good performance of coke powder on adsorption organic matter and part of sulfur and nitrogen-containing substances in coking wastewater.

Key words: coking wastewater; coke powder; adsorption; orthogonal experimental; COD; chroma

0 引言

焦化废水是焦化企业生产过程中产生的较高污染物浓度的废水,含有高浓度的酚、氰化物、硫氰化物和氨氮,还含有难以生物降解的油类、吡啶等杂环化合物和多环芳香化合物等,成分复杂,毒性大、色度高,性质非常稳定^[1-3]。焦化废水直接排放会对人类和环境造成巨大危害。因此,焦化废水处理已引起学者关注。在以往工艺中,焦化废水一般按常规方法先预处理,然后进行活性污泥生化二级处理,目前国内焦化废水处理大多采用厌氧/好氧工艺法(A/O)、厌氧/缺氧/好氧工艺法(A²/O)。焦化废水经以上处理后,对外排放的废水中氰化物、COD及氨氮等指标仍不符合排放标准^[4-7]。目前,GB 16171—2012《炼焦化学工业污染物排放标准》规定了企业水污染物排放浓度限值,其中pH值直接排放限值为6~9、化学需氧量(COD_{Cr})直接排放限值为80 mg/L。因此,须对上述步骤后的废水进一步深度处理。彭枫等^[8]采用臭氧-活性炭工艺对焦化废水生化出水进行深度处理试验,结果表明:臭氧-活性炭工艺对焦化废水生化出水具有良好的深度处理效果。刘纯玮等^[9]利用原煤经特殊的炭化水蒸气活化工艺制备了活性炭用于焦化废水处理,取得

了较好的处理效果。虽然活性炭对生化出水有较好的处理效果^[10],但价格较贵,再生复杂。焦化过程所产生的焦粉颗粒小,具有一定的孔隙结构和类似活性炭的理化性质,且取料方便,吸附后的焦粉可不再再生直接用于烧结生产^[11-14]。因此,以焦粉代替活性炭吸附焦化废水,对焦化企业的可持续发展具有重大意义。陈鹏等^[11]、张洪恩等^[12]利用焦化厂干熄焦焦粉对焦化废水进行深度处理,但仅进行了单因素试验,考察了焦粉用量、焦粉粒径、废水pH值等因素对废水处理效果的影响。本文采用焦粉吸附作为深度处理焦化废水的后续处理工艺,通过单因素试验和正交设计试验优化,对焦化废水中COD和色度去除率进行研究,以期实现排放达标。

1 试验

1.1 试验材料

1.1.1 焦化废水

试验所用废水为黑猫焦化厂焦化废水经A²/O工艺处理后的生化出水,水质指标见表1。

1.1.2 焦粉

焦粉为黑猫焦化厂自产焦粉,未经预处理比表面积为16.70 m²/g,工业分析与元素分析见表2。

表1 黑猫厂废水污染物指标

Table 1 Heimaocoking wastewater pollutant index

COD浓度/(mg·L ⁻¹)	pH值	氰化物浓度/(mg·L ⁻¹)	硫化物浓度/(mg·L ⁻¹)	氨氮化物浓度/(mg·L ⁻¹)	挥发酚浓度/(mg·L ⁻¹)
120~200	7.5~8.5	1~3	0.5~2.0	0~5	0~0.2

表2 焦粉工业与元素分析

Table 2 Proximate and ultimate analysis of coke powder

工业分析/%				元素分析/%				
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	S_{daf}	O_{daf}
6.22	0.56	14.24	78.98	81.02	2.29	0.94	1.17	14.58

黑猫焦化厂生产的焦粉粒径分布如图1所示。可知,粒径0~1、1~2 mm焦粉占总焦粉量的16%、17%,粒径大于6 mm焦粉占总焦粉量的24%。

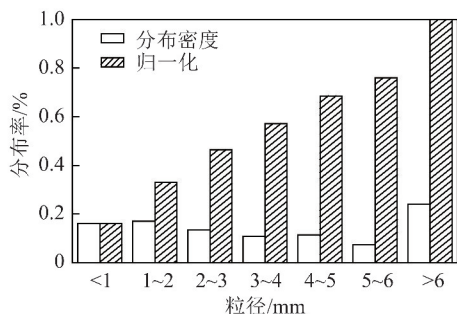


图1 焦粉粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of coke powder

1.2 试验仪器与试剂

JJ-1 精密增力电动搅拌器,常州精密化工有限公司;pHS-3C pH计,重庆卡迪亚科技有限公司;MD200 微电脑铂钴色度测定仪,德国罗邦威仪器有限公司。试验所用试剂均为分析纯。

1.3 试验方法

1)取100 mL生化处理后的废水放置在量度为250 mL烧杯中,事先用浓度98%硫酸溶液或NaOH试剂调节废水,使废水pH值达到指定值。加入一定量焦粉,在室温下用电动搅拌器搅拌2 h,测定废水COD和色度。

2)利用单因素试验考察焦粉粒径、焦粉投加量、废水pH值和吸附时间对吸附效果的影响。

3)在单因素试验基础上进行正交试验设计,采用 $L_{18}(3^7)$ 正交表,选择焦粉投加量、焦粉粒径、溶液pH值和吸附时间作为影响因素,每个因素选取3个水平;以COD去除率、色度去除率为考察指标,通过极差分析和方差分析优化试验结果得到最佳工艺,并进行试验验证。

1.4 分析方法

采用重庆卡迪亚科技有限公司pHS-3CpH计测量废水pH;采用重铬酸钾法测量COD^[15];采用德国罗邦威公司的微电脑铂钴色度测定仪测量废水色度。采用日立台式扫描电镜TM3000(内置EDX探测器-Quantax70)对焦粉吸附前后的形貌与表面元素分布进行分析。

2 结果与讨论

2.1 焦粉吸附工艺条件单因素试验

2.1.1 焦粉投加量对COD和色度去除率的影响

不调节废水pH值,在焦粉粒径4~5 mm、吸附时间2 h的室温条件下,保持其他试验条件一致,加入不同量焦粉,考察焦粉投加量对COD和色度去除率的影响,如图2所示。

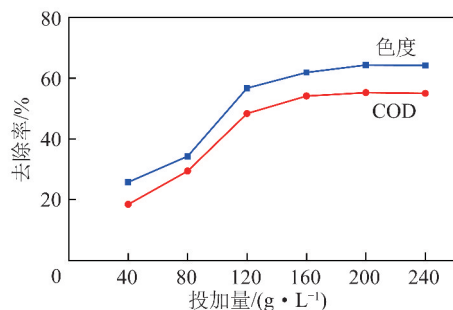


图2 焦粉投加量对COD和色度去除率的影响

Fig. 2 Effect of coke power dosage on COD and chroma removal rate

由图2可知,焦粉投加量从40 g/L增至120 g/L时,COD去除率从18%提高到48%,色度去除率从26%提高到57%;焦粉投加量大于120 g/L时,两者去除率增速减缓,投加量超过200 g/L后,两者去除率基本不再增加。分析其原因:随着焦粉投加量的增加,可供吸附的吸附点位增加,废水中污染物大量吸附,从而提高COD和色度去除率;继续增加焦粉投加量,当接近吸附平衡时,焦粉不再吸附废水中的污染物,COD和色度去除率不再变化。综合全面考虑焦粉投加量对试验结果的影响,最终选择120、160、200 g/L焦粉投加量作为正交试验的3个水平条件。

2.1.2 焦粉粒径对COD和色度去除率的影响

不调节废水pH值,在焦粉投加量100 g/L、吸附时间2 h的室温条件下,保持其他试验条件一致,加入不同粒径焦粉,考察焦粉粒径对COD和色度去除率的影响,如图3所示。

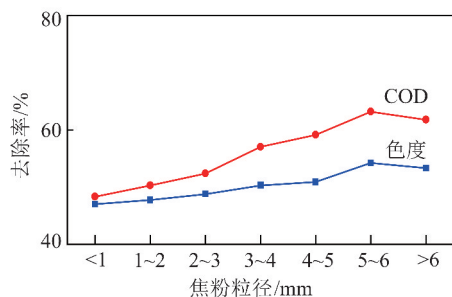


图3 焦粉粒径对COD和色度去除率的影响

Fig. 3 Effect of coke powder particle size on COD and chroma removal rate

由图3可知,随着焦粉粒径增加,COD去除率从48%提高到62%,而色度去除率从47%提高到53%;焦粉粒径超过5~6 mm后,COD和色度去除率基本稳定不变。这可能是由于焦粉粒径过小时,表面能大容易团聚,有效吸附表面减少,造成焦粉的

吸附作用减弱。随着焦粉粒径增加,团聚作用减弱,有效吸附表面逐渐增加,当焦粉粒径增加至一定程度后,有效吸附表面基本稳定。综合全面考虑粒径对试验结果的影响,最终选取4~5、5~6和>6 mm焦粉粒径作为正交试验的水平条件。

2.1.3 pH值对COD和色度去除率的影响

在焦粉投加量100 g/L、粒径4~5 mm、吸附时间2 h的室温条件下,保持其他试验条件一致,考察pH值对COD和色度去除率的影响,如图4所示。

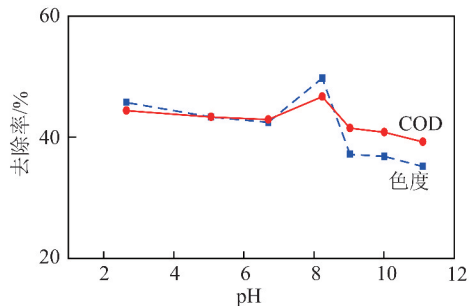


图4 pH值对COD和色度去除率的影响

Fig. 4 Effect of pH on COD and chroma removal rate

由于pH值会改变废水中污染物存在形式(分子、离子、络合物),使这些物质在废水中的解离度和溶解度发生变化,因而pH值是焦粉吸附处理焦化废水的过程中重要影响因素^[16-17]。由图4可知,在酸性条件下,随着pH值的增加,COD和色度去除率降低;pH>9时,两者去除率也随pH的增加而降低;当pH值在8附近时,两者去除率达到最大,COD去除率达到47%,色度去除率达到50%。分析pH值对试验的影响,选取pH值分别7、8、9作为正交试验的水平条件。

2.1.4 吸附时间对COD和色度去除率的影响

不调节废水pH值,在焦粉投加量100 g/L,粒径4~5 mm的室温条件下,保持其他试验条件一致,考察吸附时间对COD和色度去除率影响(图5)。

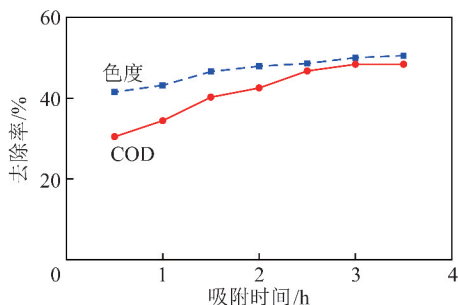


图5 吸附时间对COD和色度去除率的影响

Fig. 5 Effect of adsorption time on COD and chroma removal rate

由图5可知,吸附时间从0.5 h逐渐增加到2.5

h时,废水中COD去除率显著提高,从30%提高至46%,色度去除率从41%提高到48%;超过2.5 h后,两者去除率基本保持不变。可能原因:吸附刚开始时COD和色度相对较高,浓度梯度也较大,因而焦粉具备较快的吸附速率;但随着吸附继续进行,溶液与吸附剂之间的有机物浓度梯度开始下降,吸附推动力也随之减弱,最终导致焦粉吸附速率放缓^[18]。综合全面分析吸附时间对试验的影响,选取2.5、3.0、3.5 h为正交试验的水平条件。

通过对废水单因素条件下的综合分析考察,最终得到焦粉对废水处理的最优工艺条件为:焦粉投加量为200 g/L,焦粉粒径为5~6 mm,pH=8,吸附时间为3 h。

2.2 焦粉吸附工艺条件的正交优化

在单因素试验结果的基础上,最后选择焦粉投加量、pH值、吸附时间、焦粉粒径对试验结果有较大影响的4种因素,每个因素选取了3个水平,随机选取第3、5、7列作为空白列,设计 $L_{18}(3^7)$ 正交试验,以COD和色度去除率为评价指标,具体见表3。

表3 正交试验因素水平

Table 3 Orthogonal experimental factor level

水平	因素A 焦粉投加量/ (g·L ⁻¹)	因素B 焦粉粒 径/mm	因素C 吸附时 间/h	因素D pH
1	120	4~5	2.5	7
2	160	5~6	3.0	8
3	200	>6	3.5	9

2.2.1 COD去除率试验结果分析

焦化废水COD去除率正交试验结果见表4。

根据极差R可判断各因素对试验指标的影响主次。由表4可知,焦粉对焦化废水处理,焦化废水中COD去除率的极差大小为:A>C>D>B,即各因素影响COD去除率的主次顺序为:A>C>D>B,即在投焦粉加量、焦粉粒径、吸附时间、溶液pH值4个因素中,对COD去除率的影响大小为:焦粉投加量>吸附时间>溶液pH值>焦粉粒径。

分析各因素各水平对试验指标的影响,根据正交试验表中 k_1 、 k_2 、 k_3 关系可判断某因素对试验指标的影响程度,从而确定因素的最优水平。由表4中 k_1 、 k_2 、 k_3 可知 $A_3B_2C_2D_2$ 是4个因素的最优水平组合,即焦粉吸附去除焦化废水中COD的最优工艺条件为焦粉投加量200 g/L,焦粉粒径5~6 mm,吸附时间3 h,溶液pH=8。

根据正交设计试验做方差分析,结果见表5。

表4 焦化废水 COD 去除率正交试验结果

Table 4 Orthogonal experiment results about COD removal of wastewater

序号	因素 A	因素 B	误差	因素 C	误差	因素 D	误差	COD 去除率/%
1	1	1	1	1	1	1	1	50.44
2	1	2	2	2	2	2	2	60.17
3	1	3	3	3	3	3	3	56.64
4	2	1	1	2	2	3	3	65.56
5	2	2	2	3	3	1	1	65.07
6	2	3	3	1	1	2	2	59.50
7	3	1	2	3	3	2	3	61.75
8	3	2	3	1	1	3	1	66.28
9	3	3	1	2	2	1	2	60.81
10	1	1	3	2	2	2	1	53.23
11	1	2	1	3	3	3	2	49.86
12	1	3	2	1	1	1	3	52.41
13	2	1	2	1	1	3	2	63.54
14	2	2	3	2	2	1	3	59.34
15	2	3	1	3	3	2	1	63.37
16	3	1	3	2	3	1	2	62.49
17	3	2	1	3	1	2	3	65.91
18	3	3	2	1	2	3	1	60.54
k_1	53.792	59.502	59.335	56.905	59.680	58.427	59.822	
k_2	62.730	61.105	60.580	61.713	59.942	60.655	59.395	
k_3	62.963	58.878	59.580	60.867	59.863	60.403	60.267	
R	9.171	2.227	1.255	4.808	0.262	2.228	0.873	

注: k_1 、 k_2 、 k_3 分别为 3 个水平下试验指标的平均值; R 为极差。

表5 方差分析

Table 5 Variance analysis

因素	偏差平方和	自由度	F 值	$\alpha=0.05$		$\alpha=0.01$	
				F 临界值	显著性	F 临界值	显著性
A	328.135	2	126.449	5.140	*	10.900	**
B	15.835	2	6.102	5.140	*	10.900	
C	79.063	2	30.467	5.140	*	10.900	**
D	17.872	2	6.887	5.140	*	10.900	
误差	7.79	6					

注: F 、 α 分别为方差与置信水平。

由表5可知,大概有95%的概率可认为焦粉投加量、焦粉粒径、吸附时间、溶液 pH 值水平改变对试验有显著影响;大概有99%的概率可认为焦粉投加量、吸附时间水平改变对试验有非常显著影响,即焦粉投加量和吸附时间对 COD 去除率影响最大。

2.2.2 色度去除率试验结果分析

焦化废水色度去除率正交试验结果见表6。

由表6可知,焦粉处理焦化废水后,焦化废水中色度去除率的极差大小为 $A>C>B>D$,即各因素影响色度去除率的主次顺序为: $A>C>B>D$,即在焦粉投加量、焦粉粒径、吸附时间、pH 值4

个因素中,对色度去除率影响大小为:焦粉投加量>吸附时间>焦粉粒径>溶液 pH 值,其中焦粉投加量的影响最大。

由表6中 k_1 、 k_2 、 k_3 大小关系可知 $A_3B_2C_3D_2$ 是4个因素的最优水平组合,即焦粉吸附去除焦化废水中色度的最优工艺条件为焦粉投加量 200 g/L,焦粉粒径为 5~6 mm,吸附时间为 3.5 h,溶液 pH=8。

根据正交设计试验做方差分析,结果见表7。

由表7可知,大概有99%的概率可认为焦粉投加量、焦粉粒径、吸附时间、溶液 pH 值水平改变对试验有非常显著影响。

表6 焦化废水色度去除率正交试验结果

Table 6 Orthogonal experiment results about chromaticity removal of coking wastewater

序号	因素 A	因素 B	误差	因素 C	误差	因素 D	误差	色度去除率/%
1	1	1	1	1	1	1	1	46.77
2	1	2	2	2	2	2	2	55.61
3	1	3	3	3	3	3	3	53.13
4	2	1	1	2	2	3	3	61.56
5	2	2	2	3	3	1	1	64.07
6	2	3	3	1	1	2	2	56.5
7	3	1	2	3	3	2	3	65.75
8	3	2	3	1	1	3	1	68.28
9	3	3	1	2	2	1	2	64.81
10	1	1	3	2	2	2	1	52.94
11	1	2	1	3	3	3	2	45.33
12	1	3	2	1	1	1	3	44.01
13	2	1	2	1	1	3	2	62.54
14	2	2	3	2	2	1	3	57.34
15	2	3	1	3	3	2	1	59.37
16	3	1	3	3	3	1	2	66.49
17	3	2	1	1	1	2	3	72.91
18	3	3	2	2	2	3	1	61.54
k_1	49.632	59.342	58.458	55.538	58.502	57.248	58.828	
k_2	60.230	60.590	58.920	59.220	58.967	60.513	58.547	
k_3	66.630	56.560	59.113	61.733	59.023	58.730	59.117	
R	16.998	4.030	0.655	6.195	0.521	3.265	0.570	

表7 方差分析

Table 7 Variance analysis

因素	偏差平方和	自由度	F 值	$\alpha=0.05$		$\alpha=0.01$	
				F 临界值	显著性	F 临界值	显著性
A	884.456	2	799.930	5.140	*	10.900	**
B	51.074	2	46.193	5.140	*	10.900	**
C	116.499	2	105.365	5.140	*	10.900	**
D	32.072	2	29.007	5.140	*	10.900	**
误差	3.320	6					

2.3 试验方案优化

由 COD 和色度去除率的正交试验结果可以看出, COD 去除率的最佳方案为 $A_3B_2C_2D_2$, 而色度去除率的最佳方案为 $A_3B_2C_3D_2$, 二者在吸附时间上有所不同。因此, 在焦粉投加量 200 g/L、焦粉粒径 5~6 mm、溶液 pH=8 的最优条件下, 考察吸附时间分别为 3 和 3.5 h 对色度去除率的影响。结果表明, 吸附时间为 3 和 3.5 h 时, 色度去除率分别为 71.3% 和 71.4%, 差距不大。而 COD 去除率最佳理论方案的吸附时间为 3 h, 充分考虑工厂实际经济效益, 将最优吸附时间定为 3 h。因此, 兼顾 COD 和色度去除率的最优试验方案为 $A_3B_2C_2D_2$ 。

优化后的工艺方案为: 焦粉投加量 200 g/L、焦粉粒径 5~6 mm、吸附时间 3 h、溶液 pH=8。在此条件下进行 5 次平行试验, 结果见表 8。由表 8 可知, COD 去除率和色度去除率稳定在较高水平, COD 去除率平均值为 66.8%, 标准差为 0.48%; 色度去除率平均值为 71.2%, 标准差为 0.54%。两者标准差都较小, 说明试验结果稳定, 偏差小, 该试验条件下可以得到最佳试验结果。黑猫焦化厂焦化废水经 A_2/O 工艺处理后的生化出水 COD 值在 120~200 mg/L, 按照优化后工艺估算焦粉处理后 COD 值降为 40~67 mg/L, 可达到化学需氧量 (COD_{Cr}) 直接排放限值 80 mg/L 的标准。

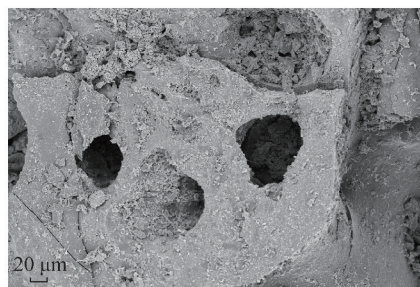
表8 平行试验结果

Table 8 Parallel experiment results

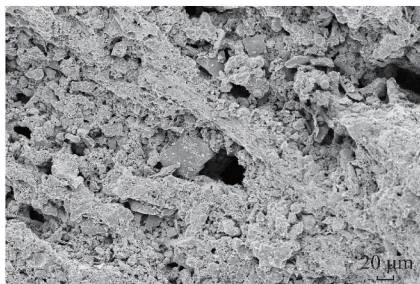
项目	试验1	试验2	试验3	试验4	试验5	平均值	标准差
COD去除率/%	66.5	67.3	66.1	67.1	66.9	66.8	0.48
色度去除率/%	71.0	72.0	71.2	71.3	70.5	71.2	0.54

2.4 焦粉吸附前后的SEM-EDX表征

5~6 mm 焦粉吸附前后的SEM照片如图6所示,两者同为400倍放大照片。由图6可知,吸附前,焦粉孔径大,表面有较大缝隙,吸附后孔径和缝隙明显减小,分析原因可能是有较多物质附着在焦粉表面及孔道内造成。



(a) 吸附前



(b) 吸附后

图6 吸附前后焦粉表面扫描电镜照片

Fig.6 SEM images of coke powder surface before and after adsorption of coke powder

通过分析焦粉吸附前后的EDX谱图,得到非金属元素含量变化情况,见表9。可知,吸附后,焦粉表面碳、氧、硫、氮元素相对含量都大幅增加,其中碳元素和氧元素增加最多,这说明焦粉能吸附废水中大量的有机物和部分含硫、含氮物质。

表9 焦粉吸附前后非金属元素含量

Table 9 Percentage of non-metallic elements before and after adsorption of coke powder

项目	C	O	S	N
吸附前	55.6	21.8	1.1	0
吸附后	62.5	30.0	3.2	1.7

3 结论

1) 单因素试验表明:焦粉投加量大于120 g/L

时,COD与色度去除率增速减缓,达到相对稳定值;焦粉粒径大于4~5 mm时,COD和色度去除率基本稳定;溶液pH=8时,两者去除率均出现最大值;吸附时间超过2.5 h后,两者去除率基本稳定。

2) 正交设计试验结果表明:焦粉投加量是影响最显著的因素,其次为吸附时间;优化试验条件为焦粉投加量200 g/L,吸附时间3 h,焦粉粒径5~6 mm,溶液pH=8,此时COD和色度去除率分别达到66.8%和71.2%。

3) 吸附前后焦粉的电镜及能谱对比分析表明,其表面碳、氧、硫、氮元素的相对含量大幅增加,说明焦粉对废水中的有机物和含硫、含氮物质具有较好的吸附作用。

参考文献(References):

- [1] 任源,韦朝海,吴超飞,等.焦化废水水质组成及其环境学与生物学特性分析[J].环境科学学报,2007,27(7):1094-1100.
REN Yuan, WEI Chaohai, WU Chaofei, et al. Environmental and Biological characteristics of coking wastewater[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(7): 1094-1100.
- [2] 蒋庆.黑猫焦化废水的水质分析及工艺优化[D].西安:西北大学,2016:21-53.
- [3] 刘尚超,薛改凤,张垒,等.焦化废水处理技术研究进展[J].工业水处理,2012,32(1):15-17.
LIU Shangchao, XUE Gaifeng, ZHANG Lei, et al. Research progress in the treatment technology of wastewater from coke plants[J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(1): 15-17.
- [4] 田永淑,侯润欣.焦化废水深度处理技术研究进展[J].河北联合大学学报,2013,35(3):113-116.
TIAN Yongshu, HOU Runxin. Research progress on advanced treatment for coking wastewater[J]. Journal of Hebei United University, 2013, 35(3): 113-116.
- [5] 黄源凯,韦朝海,吴超飞,等.焦化废水污染指标的相关性分析[J].环境化学,2015,34(9):1661-1670.
HUANG Yuankai, WEI Chaohai, WU Chaofei, et al. The correlation analysis of pollution indexes in coking wastewater[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(9): 1661-1670.
- [6] 潘碌亭,吴锦峰.焦化废水处理技术的研究现状与进展[J].环境科学与技术,2010,33(10):86-90.
PAN Luting, WU Jinfeng. Progress on treatment technique of coking wastewater[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(10): 86-90.
- [7] 刘聪,陈吕军,朱小彪,等.焦化废水A²/O处理过程中的组成和毒性变化规律[J].生态毒理学报,2014,9(2):291-298.

- LIU Cong, CHEN Lujun, ZHU Xiaobiao, et al. Compositional and Toxic Variations of Coking Wastewater in an A²/O Treatment Process[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014, 9(2): 291-298.
- [8] 彭枫, 潘霞. 焦化废水生化出水深度处理试验研究[J]. 环境工程, 2014, 32(5): 14-16.
- PENG Feng, PAN Xia. Experimental study on advanced treatment of biologically treated coking wastewater[J]. Environmental Engineering, 2014, 32(5): 14-16.
- [9] 刘纯玮, 吴超, 刘少芳, 等. 处理焦化废水活性炭的制备及性能表征的研究[J]. 中国煤炭, 2016, 42(9): 75-79.
- LIU Chunwei, WU Chao, LIU Shaofang, et al. Research on preparation and property characterization of activated carbons for coking wastewater treatment[J]. China Coal, 2016, 42(9): 75-79.
- [10] REN Yuan, LI Ting, WEI Chaohai. Competitive adsorption between phenol, aniline and n-heptane in tailrace coking wastewater[J]. Water Air & Soil Pollution, 2012, 224(1): 1-11.
- [11] 陈鹏, 胡绍伟, 王飞, 等. 焦粉吸附深度处理焦化废水实验[J]. 钢铁, 2015, 50(12): 38-41.
- CHEN Peng, HU Shaowei, WANG Fei, et al. Experiment on the advanced treatment of coking wastewater by coke powder adsorption[J]. Iron & Steel, 2015, 50(12): 38-41.
- [12] 张洪恩, 任云亮, 李红超, 等. 焦粉吸附 COD、挥发酚和氨氮的研究[J]. 燃料与化工, 2016, 47(4): 57-59.
- ZHANG Hongen, REN Yunliang, LI Hongchao, et al. Research on adsorption of COD, volatile phenol and NH₃-N in coking wastewater by CDQ coke breeze[J]. Fuel & Chemical Processes, 2016, 47(4): 57-59.
- [13] 魏锦扬. 去除焦化反渗透浓水有机污染物试验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2017: 30-46.
- [14] 刘红, 张林霞, 吴克明. 吸附-氧化法处理焦化废水的研究[J]. 工业水处理, 2003, 23(5): 35-37.
- LIU Hong, ZHANG Linxia, WU Keming. Study on the treatment of coke plant wastewater by adsorption catalytic oxidation process[J]. Industrial Water Treatment, 2003, 23(5): 35-37.
- [15] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2010: 102-103.
- [16] 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(6): 221-223.
- WU Shengbiao, XIAO Bo, SHI Xiaoyan, et al. Removal of COD from coking wastewater by powdered activated carbon[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2004, 24(6): 221-223.
- [17] 刘宪, 李娅, 沈毅, 等. 焦粉吸附法深度处理焦化生化废水的研究[J]. 工业安全与环保, 2008, 34(11): 19-22.
- LIU Xian, LI Ya, SHEN Yi, et al. Study on coking wastewater treatment by adsorption with dry extinguishing coke powder[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2008, 34(11): 19-22.
- [18] 刘剑平, 徐焱, 李静, 等. 吸附法处理焦化尾水的实验研究[J]. 工业水处理, 2013, 33(11): 53-55.
- LIU Jianping, XU Yan, LI Jing, et al. Experimental study on treatment of coking tail water by adsorption[J]. Industrial Water Treatment, 2013, 33(11): 53-55.