

改性粉煤灰对焦化废水深度处理的实验研究

朱百泉¹, 李 佳¹, 杨雅雯²

(1. 中国肉类食品综合研究中心, 北京 100067; 2. 北京市劳动保护科学研究所, 北京 100054)

摘要:采用高温和酸分别对粉煤灰进行改性, 对比了改性后的粉煤灰对焦化废水深度处理的效果, 确定了最佳工艺条件。结果表明, 焦化废水 COD_{135~170} mg/L, NH₃-N 96~135 mg/L, 体积 150 mL, pH 值 5, 改性粉煤灰投加量 25 g, 粒径 100~160 目, 吸附时间 60 min, 石灰量 0.25 g, 高温改性粉煤灰对焦化废水 COD 和氨氮的去除率分别达到了 85.2% 和 89.6%, 而酸改性粉煤灰对焦化废水 COD 和氨氮的去除效果劣于高温改性粉煤灰, 去除率分别为 78.3% 和 82.7%。

关键词:粉煤灰; 高温改性; 酸改性; 焦化废水; 深度处理

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2015)03-0083-04

DOI:10.16160/j.cnki.tsxyxb.2015.03.027

An Experimental Study of the Advanced Treatment of Coking Wastewater with Modified Fly Ash

ZHU Bai-quan¹, LI Jia¹, YANG Ya-wen²

(1. China Meat Research Centre, Beijing 100067, China; 2. Beijing Municipal Institute of Labor Protection, Beijing 100054, China)

Abstract: The authors of this paper modified fly ash with high temperature and acid respectively, studied the advanced treatment effect of coking wastewater with modified fly ash and finally acquired the optimum technological conditions. The results show that COD of coking wastewater is 135~170 mg/L, NH₃ is N 96~135 mg/L, the volume is 150 mL, pH value is 5, the amount of added modified fly ash is 25 g, the particle size is 100 to 160 mesh, the adsorption time is 60 min, the quantity of lime is 0.25 g, the removal rates of the coking wastewater COD and ammonia nitrogen with high-temperature modified fly ash reach 85.2% and 89.6% respectively, and the removal of them with acidly modified fly ash is less efficient that that of high-temperature modified fly ash and its removal rates are 78.3% and 82.7%, respectively.

Key Words: fly ash; high-temperature modification; acid modification; coking wastewater; advanced treatment

焦化废水主要来自煤气净化、化工产品的精制以及炼焦等过程, 由荒煤气冷却和煤高温裂解产生的剩余氨水, 煤气净化过程中粗苯分离槽和煤气终冷器排水, 精苯、煤焦油以及其他工艺过程的排水组成, 其中蒸氨过程中产生的剩余氨水是主要的, 具有排放量大、有机物浓度高、成分复杂、水质波动大等特点^[1-2]。目前, 国内一般采用生物处理方法处理

焦化废水^[3-10], 后续处理方法有混凝方法、吸附法等^[11-13]。

粉煤灰颗粒呈孔状结构, 具有吸附作用, 能够应用到废水处理工艺中, 但未改性的粉煤灰处理废水的能力不强。本文分别采用高温和酸对粉煤灰进行改性, 并利用改性后的粉煤灰对焦化废水进行深度处理, 研究其对废水 COD 和氨氮的去除效果。

收稿日期: 2015-01-23

基金项目: 唐山市科技计划项目(13130222A)

作者简介: 朱百泉(1971-), 男, 河南开封人, 工程师, 主要从事水处理与污染治理工程设计研究。

1 实验装置及材料

1.1 实验材料

实验用水取自唐山市某焦化厂废水处理站曝气池后的沉淀池出水,焦化废水水质为:COD $135\sim 170$ mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ $96\sim 135$ mg/L, pH 值 $7.20\sim 7.75$ 。

粉煤灰取自唐山市某电厂,呈颗粒状。实验过程中研磨过筛分别得到 $60\sim 100$ 目、 $100\sim 160$ 目、 $160\sim 200$ 目、 $200\sim 250$ 目、 250 目以上粒径的粉煤灰,待用。原状粉煤灰 SEM 图见图 1。由图 1 的电镜扫描结果可知,原状粉煤灰颗粒表面比较光滑,有孔洞,但孔洞较少。

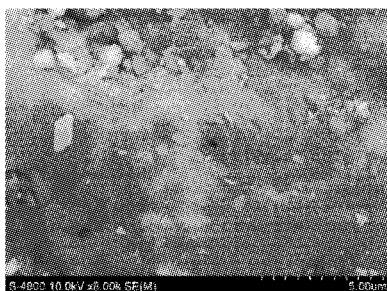


图 1 原状粉煤灰 SEM 图

1.2 实验方法

分别采用酸和高温对粉煤灰进行改性,研究其对焦化废水深度处理的效果,评价指标为 COD 和氨氮的去除率。

1.2.1 粉煤灰的改性方法

粉煤灰高温改性流程见图 2,粉煤灰酸改性过程见图 3。

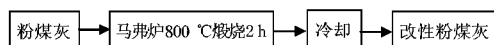


图 2 粉煤灰高温改性流程

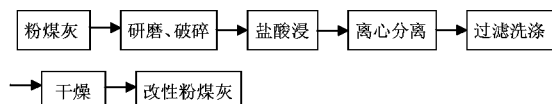


图 3 粉煤灰酸改性流程

1.2.2 影响改性粉煤灰处理废水效果的优化实验

影响改性粉煤灰处理焦化废水效果的因素主要包括粉煤灰粒径、废水 pH 值、粉煤灰投加量、石灰投加量、吸附时间。采用单因素实验,将 150 mL 焦化废水加入到 250 mL 锥形瓶中,分别加入一定量不同粒径的经过高温改性和酸改性后的粉煤灰,与水样混合后加入一定量的石灰调节废水的 pH 值,在 $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温振荡,经过不同时间吸附后过滤,检测水样中的 COD 和氨氮含量,根据废水 COD 和氨氮的去除率确定废水处理最佳工艺条件。

2 结果与分析

2.1 不同改性条件下粉煤灰的电镜扫描结果

酸改性后和高温改性后的粉煤灰的电镜扫描结果分别见图 4 和图 5。由图 4 和图 5 的电镜扫描结果可知,粉煤灰

经酸改性后的孔洞有所增加,而高温改性后的粉煤灰的孔洞更多,且分布均匀。其原因是由于原状粉煤灰主要成分为铝盐、硅盐,在高温条件下煅烧,粉煤灰中的铝盐、硅盐会形成类沸石结构,沸石具有非常大的比表面积^[14];酸改性粉煤灰是由于酸的腐蚀作用使表面微孔内变得粗糙,打开了粉煤灰封闭的孔道,因而增大了孔洞。

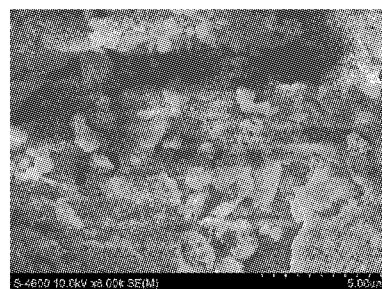


图 4 酸改性后粉煤灰的 SEM 图

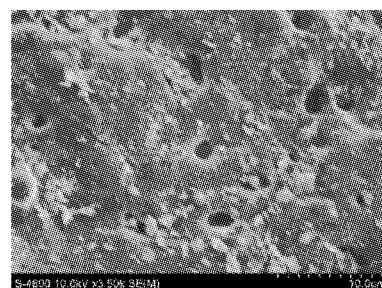


图 5 高温改性后粉煤灰的 SEM 图

2.2 改性粉煤灰深度处理焦化废水的效果

2.2.1 粒径的影响

焦化废水 150 mL,经高温改性和酸改性的粉煤灰各 25 g,石灰 0.25 g,废水 pH 值为 5 ,吸附时间 60 min,改变粉煤灰粒径考察改性后的粉煤灰对焦化废水的处理效果,结果见图 6。

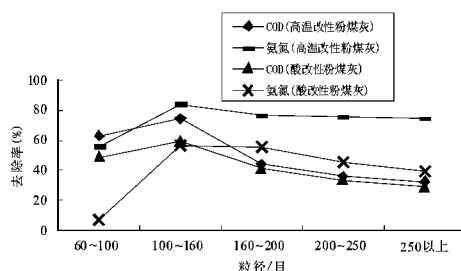


图 6 粒径的影响规律

从图 6 可看出,两种改性方法均出现随着粒径的减小,粉煤灰对废水 COD 和氨氮的去除呈现先升高后降低的变化趋势。但高温改性条件下的粉煤灰对氨氮的去除效果要好于酸改性条件下的处理效果,且当粒径小于 $100\sim 160$ 目时氨氮的去除率变化平缓。当酸改性粉煤灰粒径为 $100\sim 160$ 目时,粉煤灰对焦化废水 COD 和氨氮的去除率分别达到

59.8%和56.8%。因此,确定最佳粒径为100~160目。

分析原因:可能是因为高温改性后粉煤灰中的铝盐、硅盐会形成类沸石结构,沸石具有非常大的比表面积,而且沸石上的平衡阳离子容易与焦化废水中的物质反应,所以沸石有很好的吸附性和交换性,而酸改性粉煤灰只是由于酸的腐蚀作用增大了粉煤灰的孔洞。

2.2.2 pH值的影响

焦化废水150 mL,经高温改性和酸改性的粒径为100~160目的粉煤灰各25 g,石灰0.25 g,吸附时间60 min,在改变废水pH值的条件下考察改性粉煤灰对焦化废水深度处理的效果,结果见图7。

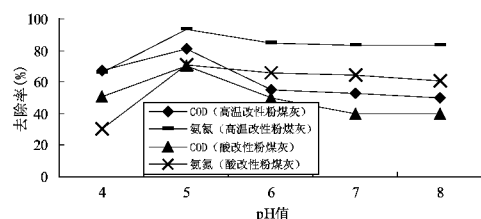


图7 pH值的影响规律

从图7可看出,当pH值为5时,高温改性粉煤灰处理焦化废水的效果要好于酸改性粉煤灰,此时高温改性的粉煤灰对焦化废水COD和氨氮的去除率分别达到81.3%和93.4%。

分析原因:因为在偏酸性条件下,改性后的粉煤灰具有的离子交换和化学吸附作用使得氨氮的去除率较高,另外氨氮呈碱性,在偏酸性条件下的去除效率略高,因此,选择废水最佳pH值为5。

2.2.3 粉煤灰投加量的影响

焦化废水150 mL,经高温改性和酸改性的粉煤灰粒径100~160目,0.25 g石灰,废水pH值为5,吸附时间60 min,改变改性粉煤灰投加量研究改性粉煤灰对焦化废水深度处理的效果,结果见图8。

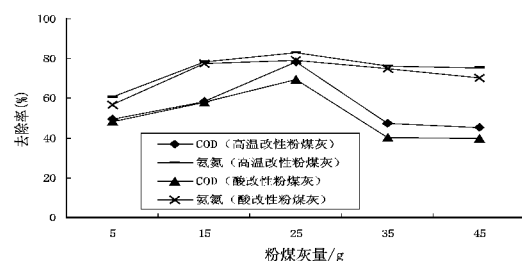


图8 粉煤灰投加量的影响规律

由图8可看出,高温改性和酸改性的粉煤灰均在粉煤灰投加量为25 g时对焦化废水的深度处理效果最佳,此时,高温改性粉煤灰对废水COD和氨氮的去除率分别达到78.2%和85.3%,且随粉煤灰投加量的增加,氨氮的去除率变化平缓。在酸改性粉煤灰投入量为25 g时,对废水COD和氨氮去除率达到69.5%和79.4%,而后随着投加量的增加去除率呈现下降趋势。

分析原因:可能是因为随粉煤灰投加量的增加,废水的pH值增加,从前面的实验结果可知pH值增加会对COD和氨氮的吸附不利;另外随着粉煤灰投加量的增加,粉煤灰和废水的混合物会变得越粘稠,影响COD和氨氮的扩散吸附,影响去除效果。因此,确定本实验改性粉煤灰最佳投加量为25 g。

2.2.4 吸附时间的影响

焦化废水150 mL,pH值为5,高温改性和酸改性粉煤灰投加量各25 g,粒径160~200目,石灰0.25 g,改变吸附时间考察改性粉煤灰对焦化废水处理效果的影响,结果见图9。

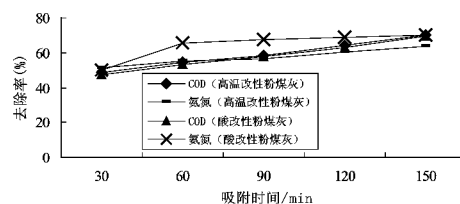


图9 吸附时间的影响规律

从图9可看出,随吸附时间的增加COD和氨氮的去除率呈上升趋势,当吸附时间达60 min后,两种改性粉煤灰对焦化废水中COD和氨氮的去除率均能达到50%以上。

分析原因:随着反应时间的增加,粉煤灰的吸附容量逐渐达到饱和,之后即使再增加搅拌反应时间,去除率虽有增加,但增加趋势平缓,考虑反应的实际状况,本实验的吸附时间确定为60 min。

2.2.5 石灰投加量的选择

焦化废水150 mL,pH值为5,高温改性和酸改性粉煤灰投加量各25 g,粒径160~200目,吸附时间60 min,改变石灰量考察改性粉煤灰对焦化废水处理效果的影响,结果见图10。

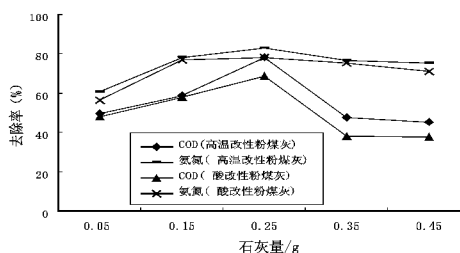


图10 石灰用量的影响规律

从图10可看出,当石灰量为0.25 g,COD和氨氮的去除率达到最高,高温改性粉煤灰对焦化废水COD和氨氮的去除率分别达到78.3%和83.1%,酸改性粉煤灰对焦化废水COD和氨氮的去除率分别达到68.5%和78.1%。可见石灰的加入对氨氮的去除有一定影响。本实验选择石灰的投加量为0.25 g。

2.2.6 最佳实验条件的确定

总体上,深度处理焦化废水,用高温改性的粉煤灰处理效果要好于酸改性粉煤灰。粉煤灰处理焦化废水的工艺条件确定为:焦化废水150 mL,pH值为5左右,粉煤灰投加量

25 g, 粒径 100~160 目, 吸附时间 60 min, 石灰量 0.25 g。此条件下, 高温改性粉煤灰对废水 COD 和氨氮的去除率分别达到了 85.2% 和 89.6%; 酸改性粉煤灰对废水 COD 和氨氮的去除率分别达到了 78.3% 和 82.7%。

2.3 改性粉煤灰深度处理焦化废水的原理

原状粉煤灰主要由晶体矿物石英和莫来石等组成, 粉煤灰在高温和助熔剂的作用下, SiO_2 和 Al_2O_3 的结合键大大减弱, 导致晶相结构的破坏, 玻璃体熔融生成新的活性物质, 称之为类沸石^[15], 沸石非常大的比表面积大大增强了粉煤灰的吸附能力, 尤其在弱酸性环境下对氨氮的化学吸附效果好, 因此高温改性粉煤灰对焦化废水的氨氮去除率较高。而酸改性粉煤灰是利用酸的腐蚀作用打通粉煤灰的通道, 增大了粉煤灰的孔洞, 增加了粉煤灰的吸附作用。

3 结论

(1) 通过高温改性和酸改性粉煤灰深度处理焦化废水中的 COD 和氨氮的实验对比, 表明高温改性粉煤灰去除效果要好于酸改性粉煤灰。

(2) 改性粉煤灰深度处理焦化废水的最佳工艺条件: 焦化废水 150 mL, pH 值 5 左右, 改性粉煤灰投加量 25 g, 粒径 100~160 目, 吸附时间 60 min, 石灰量 0.25 g, 高温改性粉煤灰对焦化废水 COD 和氨氮的去除率分别达到了 85.2% 和 89.6%; 酸改性粉煤灰对焦化废水 COD 和氨氮的去除率分别达到了 78.3% 和 82.7%。

参考文献:

- [1] 江吉吉, 宁平, 普红平, 等. 改性沸石去除水中低浓度氨氮的研究[J]. 安全与环境学报, 2004, 4(2): 40-43.
- [2] 单明军, 吕艳丽, 丛蕾. 焦化废水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [3] 皮科武, 罗永强, 龚文琪. 混凝沉淀工艺处理酚、氰废水工程实例[J]. 湖北工业大学学报, 2009, 24(1): 17-19.

- [4] 杨国义, 王婷. A/O 工艺处理焦化废水的实践研究[J]. 2010, 10(2): 185-188.
- [5] 郭建英, 杨斌, 鲁红志, 等. 内循环 A/O 工艺处理焦化废水运行分析[J]. 节能与环保, 2012, 38(11): 114-117.
- [6] Zhao Yuxiang, Qi Rong, Yin Yanjun. Treatment of coke plant wastewater by A/O fixed biofilm system [J]. Science in China Ser. B Chemistry, 2005, 48(5): 489-496.
- [7] 张能一, 唐秀华, 邹平, 等. 我国焦化废水的水质特点及其处理方法[J]. 净水技术, 2005, 24(2): 42-47.
- [8] 王纪军. A²/O 工艺处理焦化废水工程实例[J]. 技术应用, 2006, 38(3): 14-16.
- [9] 李亚新, 李林永. A²/O 工艺处理焦化废水[J]. 科技情报开发与经济, 2004, 14(1): 128-131.
- [10] Li Bing, Sun Yinglan, Li Yuying. Pretreatment of coking wastewater using anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) [J]. Journal of Zhejiang University Science, 2005, 6B(11): 1115-1123.
- [11] 剑平, 赵娜. 混凝气浮在焦化废水生化尾水深度处理中的应用[J]. 工业水处理, 2010(7): 84-86.
- [12] 周静, 李素, 苍大强, 等. 粉煤灰深度处理焦化废水中氨氮的研究[J]. 能源环境保护, 2007, 21(6): 30-32.
- [13] 金文杰, 左宇, 于群. 混凝吸附法深度处理焦化废水[J]. 环境工程, 2009, 27(2): 3-5.
- [14] 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, 2002.
- [15] 滕宗焕, 陈建中. 改性粉煤灰的吸附机理及其在废水处理中的应用[J]. 西南给排水, 2007, 29(4): 24-26.

(责任编辑: 李秀荣)

(上接第 31 页)

- [4] 卢佳华. 基于属性频率函数的粗糙集属性约简算法[J]. 武汉大学学报: 理学版, 2006, 52(3): 331-334.
- [5] 蒋瑜, 王燮, 叶振. 基于差别矩阵的 Rough 集属性约简算法[J]. 系统仿真学报, 2008, 20(14): 3717-3720.
- [6] 廖启明. 基于粗糙集理论的属性约简与求核算法研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2012.
- [7] 周献中, 黄兵, 李华雄, 等. 不完备信息系统知识获取的

粗糙集理论与方法[M]. 南京: 南京大学出版社, 2010: 120-121.

- [8] 丁军, 高学东. 一种信息系统的快速属性约简算法[J]. 计算机工程与应用, 2007, 3(14): 173-176.
- [9] 李俭. 大型电力变压器以油中溶解气体为特征量的内部故障诊断模型研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2001.

(责任编辑: 李高峰)