

预处理焦粉对焦化厂生化废水的吸附处理试验

张劲勇¹, 王环宇², 邵景景¹

(1. 黑龙江科技学院资源与环境工程系, 黑龙江 鸡西 158105;
2. 鞍钢新钢铁公司供销管理部, 辽宁 鞍山 114002)

摘要:针对目前焦化厂生化脱酚废水的化学需氧量(COD 值)普遍超标现象,采用焦化厂自产的熄焦粉经活化或酸化处理后吸附处理焦化厂生化废水,使焦化厂生化废水的化学需氧量达到了国家一级排放标准。该方法在某种程度上可以取代废水的三级处理,有着潜在的巨大的社会效益和经济效益。

关键词:生化废水;化学需氧量;熄焦粉

中图分类号:X703.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2003)03-0017-05

1 前 言

随着人们对周围环境要求的提高和环保意识的加强,水资源的有效利用和净化显得尤为重要。焦化厂产生的工业废水具有污染严重、废水量大的特点。根据废水的有害物质浓度(主要是酚的浓度),废水处理一般分为三级:一级处理方法有溶剂萃取法脱酚和蒸汽循环法脱酚,主要处理高浓度酚水;二级处理方法主要是生化处理法,也叫活性污泥法,主要处理中等浓度的酚水;三级处理方法主要有活性炭吸附法和臭氧氧化法。由于废水的三级处理投资大、处理费用高,一般中小企业甚至国有大型企业也不愿意在这方面投资。目前国内绝大多数焦化厂废水处理的结果是生化需氧量(BOD)能达到国家废水二级排放标准,但化学需氧量 COD 值却普遍偏高,达不到国家要求的排放标准。本实验主要是针对此情况予以研究,希望找到一种处理费用低又能使废水排放达标的新方法,对废水进行处理。

2 实验部分

2.1 实验原料

试样取自鸡西矿务局煤气厂熄焦塔废水中的细焦粉(简称熄焦粉)和晒焦台上的细焦粉(简称晒焦粉),以及焦化厂焦仓的粉焦(简称焦粉)。将试样在烘干箱内于 105℃干燥,然后对熄焦粉进行筛分,其粒度基本上在 40 目以下,晒焦粉和焦粉粉碎筛分粒度在 20 目以下。焦化废水和生化处理后的废水均取自该厂,以备实验用。焦化废水分析数据见表 1。

表 1 鸡西矿务局废水分析数据/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

COD	TOC	总酚	挥发酚	硫氯化物	氰化物	氨
1095.4	632.4	581.6	187.3	125	26.2	171

2.2 原料制备

(1)活性焦粉:把上述各原料焦粉在活化炉内加热并通入水蒸汽活化,活化时间分别为 25min、35min、45min;活化温度分别为 800℃、850℃、950℃。

收稿日期:2002-07-31;改回日期:2002-09-09

作者简介:张劲勇(1967—),男,副教授,黑龙江大学无机化学专业在读硕士生,主要从事化学工程与工艺方面的教学和研究,已发表论文 10 余篇。

(2)酸化焦粉:把焦粉、熄焦粉、活化焦粉、活化熄焦粉分别放入坩埚内加入 93%的浓硫酸,然后加热至 150℃,反应 60min,反应完全后,将酸处理后粉料洗净残酸并干燥。

2.3 实验方法

取 60mL 生化废水(取名原水),把各种焦粉分别加入原水中,进行吸附处理,时间为 2h,然后澄清分离,得到吸附处理后废水(取名净水),并采用高锰酸钾法分别测量原水和净水的 COD 值。

3 结果与讨论

3.1 未处理焦粉吸附试验

未处理焦粉吸附试验数据见表 2。由表 2 可见:三种焦粉中熄焦粉吸附作用最强,60mL 生化废水,加入 2g 熄焦粉,COD 脱除率可达到 64.2%;晒焦粉比熄焦粉略差,COD 脱除率可达 63.9%;焦粉最低,COD 脱除率为 62.3%。熄焦粉吸附作用强的原因是与 800~900℃的炽热焦炭在熄焦塔内用水熄焦时起到的活化作用有关,但从表 2 来看活化作用不是很明显,可能是熄焦活化产生的微孔与水中杂质形成吸附所致,故对三种焦粉进行活化和再生。

表 2 三种焦粉对生化废水吸附处理效果

名称	加入焦粉量/g	原水 COD 值/mg·L ⁻¹	净水 COD 值/mg·L ⁻¹	COD 脱除率/%	透光率
熄焦粉	1.5	262.2	97.3	62.9	91.9
晒焦粉	1.5	262.2	99.2	62.2	88.8
焦粉	1.5	262.2	103.7	60.5	83.7
熄焦粉	2.0	206.8	74.1	64.2	89.2
晒焦粉	2.0	206.8	74.7	63.9	90.3
焦粉	2.0	206.8	78.0	62.3	86.8

3.2 活化焦粉吸附试验

对不同条件下制备的活化熄焦粉进行了生化废水吸附试验,并与活化晒焦粉、活化焦粉的废水处理效果进行了比较,结果见表 3~4。

表 3 不同活化条件下熄焦粉对生化废水的处理效果

活化温度/℃	活化时间/min	原水 COD 值/mg·L ⁻¹	净水 COD 值/mg·L ⁻¹	COD 脱除率/%	透光率
950	45	232.5	54.5	76.6	94.0
950	35	232.5	51.1	78.1	94.7
950	25	232.5	50.0	78.9	95.1
850	45	232.5	67.6	70.9	92.3
850	35	232.5	67.2	71.1	92.8
850	25	232.5	65.0	72.4	94.2
800	45	219.7	80.2	63.5	88.6
800	35	219.7	70.0	68.1	91.8
800	25	219.7	67.5	69.3	93.2

注:60mL 生化废水加入 2g 活化后的熄焦粉,吸附处理 2h,澄清分离,测量净水的 COD 值。

表 3 表明,活化效果中活化温度是主要因素,最佳活化温度 950℃;活化时间次之,最佳活化时间 25min。其中,活化温度愈高效果愈明显,原因是成焦过程温度可达 950~1050℃,使焦粉质硬,难于反应。所以活化温度低,焦粉中炭与水蒸气反应速率低;活化温度高反应速度快,同时使熄焦粉中被吸附堵塞的微孔打开。活化时间短一些好,原因是随着活化反应时间的延长,熄焦粉中的微孔被活化成过渡孔、甚至中孔,虽然熄焦粉孔隙率增加了,但熄焦粉的内比表面积却下降了^[1],造成对废水处理效果下降。表 3 还可以看出,生化废水的 COD 脱除率可高达 78.9%,净水的透光率可达 95 左右(原水在 40~50 之间),不仅 COD 脱除率高,而且具有相当好的脱色、脱臭能力。国外有学者对干熄焦的焦尘做过处理生化废水的实验,废水 COD 脱除率仅为 50%左右,并且干熄焦的焦尘与活性炭相比,吸附性相差很小^[2]。

表 4 说明,三种焦粉活化后,对废水处理效果以熄焦粉最好,晒焦粉次之,焦粉效果最差,进一步证明了水熄焦时对熄焦粉的活化作用。

熄焦粉粒度小,几乎在 40 目以下,不用

粉碎;系焦化厂自产,节省资金;吸附处理后
可作配煤炼焦瘦化剂,不存在二次污染;并且

经活化后吸附效果甚佳。因此,宜采用活化熄
焦粉对生化废水进行吸附处理。

表 4 活化后各种焦粉对生化废水的处理效果

名 称	熄焦粉	晒焦粉	焦 粉	熄焦粉	晒焦粉	焦 粉
活化温度/℃	850	850	850	950	950	950
活化时间/min	45	45	45	25	25	25
加焦粉量/g	1.5	1.5	1.5	2.0	2.0	2.0
原水 COD 值	219.7	219.7	219.7	322.7	322.7	322.7
净水 COD 值	68.5	74.5	80.0	67.1	79.4	96.2
脱除率/%	68.8	66.1	64.5	79.2	75.4	70.2
透光率	93.4	92.6	89.3	96.5	94.6	92.2

注:生化废水量 60mL,吸附处理时间 2h。

3.3 酸化焦粉吸附试验

取经酸处理后的熄焦粉、活化熄焦粉、焦粉、活化焦粉各 2g 加入 60mL 生化废水中,进行吸附处理,测量净水的 COD 值,并与未经酸处理的各种焦粉的废水吸附效果进行对比,其结果见表 5。

表 5 未经酸处理和酸处理后的各种焦粉对生化废水的处理效果对比

名 称	原水 COD 值 /mg·L ⁻¹	净水 COD 值 /mg·L ⁻¹	脱除率 /%	透 光 率
酸处理后的 熄焦粉	254.8	81.6	67.97	86.5
熄焦粉	206.8	74.1	64.17	89.2
酸处理后的 活化熄焦粉	254.8	70.5	72.33	91.4
活化熄焦粉	232.5	65.0	72.04	92.2
酸处理后的焦粉	254.8	86.8	65.94	84.2
焦 粉	206.8	78.0	62.29	82.8
酸处理后的 活化焦粉	254.8	83.3	67.31	84.4
活化焦粉	219.7	71.7	67.38	86.0

注:活化条件为温度 850℃、时间 25min,先活化后酸化。

由表 5 可看出,各种焦粉经酸处理后比不经处理 COD 脱除率增加 3 个百分点,说明各种焦粉吸附的杂质经硫酸处理后有一定的脱除作用,但比起水蒸汽的高温活化作用要差一些。笔者认为水蒸汽高温活化作用有除杂和造孔作用,而酸处理仅有除杂作用。从表

5 还可以看出,活化的各种焦粉是否经酸处理对 COD 脱除率基本没有影响,也证实了酸处理作用仅脱除杂质。

4 结 论

1. 通过考查三种焦粉对生化废水的吸附处理效果可知,以熄焦粉处理效果最好。其因为:在水熄焦时会对熄焦粉产生活化作用,形成大量微孔。

2. 国家废水排放标准为石油化工工业:一级标准 COD 值不大于 100;二级标准 COD 值不大于 150。城镇二级污水处理厂:一级标准 COD 值不大于 60;二级标准 COD 值不大于 120^[3]。若以焦化厂生化废水 COD 值超标为 200 计算,每 1m³ 废水加 33kg 熄焦粉,熄焦粉活化后脱除率为 76%(最高可达 79%左右),处理后净水 COD 值可控制在 50 以内,远超过石油化工工业一级排放标准,可达城镇二级污水处理厂一级标准,即使不活化 COD 脱除率为 60%,也可达到国家石油化工工业一级排放标准。若活化后熄焦粉脱除率为 76%,要达到国家石油化工工业一级排放标准,最高可处理的生化废水 COD 值可达 400 左右,熄焦粉完全有可能取代废水的三级处理。

3. 酸处理对活化后的各种焦粉基本没有
(下转 32 页)

的资源化还较低,需加大这方面的科研力度,强化这方面的意识,提高综合利用水平。

参考文献:

[1]攀钢高炉渣综合利用技术研究[R].攀枝花:攀钢研究院,1998.

[2]隋智通. 硼渣中硼组分选择性析出行为[J]. 金属学报,1997,33(9):943.

[3]李英堂. 应用矿物学[M]. 北京:科学出版社,1995.

[4]李辽沙,等. TiO_2 选择性富集的物理化学行为[J]. 物理化学学报,2001,17(9):845~849.

[5]李辽沙. 五元渣(CMSTA)中钛选择性富集的基础研究[D]. 沈阳:东北大学,2001.

[6]李玉海,等. 含钛高炉渣中钛组分选择性富集及钙钛矿结晶行为[J]. 中国有色金属学报,2000,10(5):719~722.

[7]马俊伟. 攀钢含钛高炉渣中钛组分选择性分离的研究[D]. 沈阳:东北大学,2000.

[8]孟繁杓. 重有色冶炼渣处理及综合回收方法述评

[J]. 甘肃环境研究与检测,1996,9(3):50~53.

[9]王书民,等. 商洛冶炼厂废渣回收与处理(Ⅲ)[J]. 商洛师范专科学校校报,2000,14(2):59~67.

[10]李坚,等. 用含铜废渣制取试剂硫酸铜[J]. 云南化工,1998(2):50~52.

[11]梁华. 赤泥利用的近期研究动态[J]. 世界有色金属,1999(3):32~34.

[12]杨绍文,等. 氧化铝生产赤泥的综合利用现状及进展[J]. 矿产保护与利用,1999(6):46~49.

[13]兰嗣国,等. 浅谈铬渣解毒技术[J]. 环境科学研究,1998,11(3):53.

[14]黎小华. 含铬废渣的综合利用[J]. 重庆环境科学,1995,17(2):48.

[15]兰嗣国,等. 解毒铬渣安全性研究[J]. 环境科学研究,1998,11(1):53.

[16]隋智通,等. 基于选择性析出的冶金废渣增值新技术[J]. 中国稀土学报,1998(16):731.

The Comprehensive Utilization of Smelting Slag

WANG Ming-yu,LIU Xiao-hua,SUI Zhi-tong

(Northeastern University,Shenyang,Liaoning,China)

Abstract: Plenty of waste slags were produced by the steelwoks,nonferrous enterprises and chemical plants. These slags have become the important second resource. The comprehensive utilization of several waste slag at home was introduce particularly,on the basis of author's work,the utilization of Pangang's blast furnace slag was introduced in detail.

Key words: Smelting slag; Blast furnace slag; Copper residue; Red mud; Chromium slag; Arsenic residue

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

(上接 19 页)

影响,但对未经活化的焦粉有一定的脱杂作用,使各种焦粉对生化废水 COD 的脱除率提高了 3 个百分点左右,同时也证明了酸处理不能取代水蒸汽的高温活化作用。

4. 熄焦粉具有自产、不用粉碎的特点,可以大大降低废水处理费用。吸附处理后可作配煤炼焦的瘦化剂,不产生二次污染。关于熄焦粉的孔隙率、孔径分布、比表面积等性质需

万方数据

作进一步研究。

参考文献:

[1]杨国华.《碳素材料》下册[M]. 北京:中国物资出版社,1999,299~301.

[2]《Coke Making International》Vol. 7,1995(1):49~53.

[3]张殿印.《环保知识 400 问》[M]. 北京:冶金工业出版社,2000,42.

掺合料的研究和应用[J]. 冶金环境保护, 1999(5-6): 48~50.

冶金环境保护, 1999(5-6): 42~45.

[8]汤章其. 利用高炉渣开发硅肥[J]. 冶金环境保护, 1999(5-6): 46~47.

[10]王彩英,李立森. 宝钢粒化高炉矿渣的开发、生产及利用[J]. 冶金环境保护, 1999(5-6): 37~41.

[9]王纪曾. 掺粒化高炉矿渣微粉混凝土的性能[J].

The Research on Utilization of BlastFurnace Water Quenching Residue

LIU Jia-xiang¹, YANG Ru¹, HU Ming-hui²

(1.Beijing University of Chemical Technology,Beijing,China)

(2. Handan Iron and steel Company Ltd. ,Handan,Hebei,China)

Abstract: The grinding characteristics of water quenching residue of Handan Iron and Steel Limited Company were experimented. At the same time, the cement micelle and concrete strengths were tested in adding different amount of water quenching residue with various particle size. The results indicated that the cement micelle strength increased with the decrease of the particle size and decreased with the increase of the amount of water quenching residue. In the condition that the water quenching residue whose particle size was smaller than 0.074mm surpassed 98 percent and the quantities of the residue surpassed 30 percent, the value of cement micelle strength still could exceed the standard of GB175—1999—42.5. The water quenching residue powder may make up C40 concrete. Adding equal amount of water quenching residue to the concrete, the strength in different periods increased as the particle size of the water quenching residue decreased. While increasing of water quenching residue with the same particle size, the strength of concrete in early period decreased obviously and that in the late period increased rapidly. The strength value of 28 days' concrete in the presence of water quenching residue powder is bigger than that without water quenching residue powder. The addition of water quenching residue to the C40 concrete may surpass 35 percent.

Key words: Blast furnace water quenching residue; Grinding; Cement micelle strength; Concrete strength

✖ ✖ ✖ ✖ ✖ ✖ ✖ ✖ ✖ ✖ ✖ ✖ ✖ ✖ ✖ ✖ ✖ ✖ ✖ ✖

(上接 32 页)

Adsorption Treatment of Coking Effluent by Preprocessed Coke Powder

ZHANG Jin-yong, WANG Huan-yu², SHAO Jing-jing¹

(1. Heilongjiang Institute of Science and Technology, Jixi, Heilongjing, China;

2. New Iron and Steel Company in Anshan, Anshan, Liaoning, China)

Abstract: At present, the chemical oxygen demand (COD) in dephenolizing effluent of coking plant generally exceeds national standard. A new method for disposal of coking plant effluent by activated (or acidified) extinguishing coke powder obtained from this plant was developed. Test results show that after adsorption treatment, the COD in the coking plant biochemical effluent can reach discharging standard. To some extent, this disposal method can replace the waste water three grade disposal.

Key words: Biochemical effluent; Chemical oxygen demand; Extinguishing coke powder; Disposal