

· 控制技术 ·

doi:10.3969/j.issn.1674-6732.2011.03.012

超声波技术在焦化废水处理中的应用研究

陈振飞, 卢桂军, 李茂静

(唐山市环境监测中心站, 河北 唐山 063000)

摘要:以某焦化厂的焦化废水为研究对象,通过试验分析了超声功率、初始浓度、溶液 pH、反应时间、空化气体及反应器中的静水压力等因素对超声降解焦化废水的影响,采用正交试验的方法确定了最佳的工艺条件。在最佳工艺条件下,对焦化废水中 PAHs 的脱除效果进行了分析。

关键词:超声波技术;降解;焦化废水;有机物

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1674-6732(2011)-03-0048-06

Application of Ultrasonic Technology in Coke Plant Wastewater Treatment

CHEN Zhen-fei, LU Gui-jun, LI Mao-jing

(Tangshan Environmental Monitoring Central station, Tangshan, Hebei 063000, China)

ABSTRACT: A method for the decomposition of the pollutants of coke plant wastewater by ultrasonic technology was studied. The factors dominating the decomposition efficiencies of the organic compounds, such as the ultrasonic power, the initial COD_{Cr} concentrations, the initial pH values, reaction time, cavitation gas and hydrostatic pressure in reactor were examined. The best technology condition was obtained by orthogonal experiment, under which, the decomposition efficiency of PAHs was analyzed.

KEY WORDS: ultrasonic technology; decomposition; coke plant wastewater; organic compounds

0 引言

焦化废水主要来自焦炉煤气初冷和焦化生产过程中的生产用水与蒸汽等形成的废水,其成分复杂多变,属于难处理的工业废水。通常焦化废水中含有大量的焦油、硫化物、氰化物和氨氮, BOD_5 和 COD_{Cr} 的浓度均很高,其中的有机物主要有酚类物质、单环芳烃和多环芳烃以及含氮、硫、氧的杂环化合物。过去,国内外去除焦化废水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 COD_{Cr} 主要采用生化法,其中以普通活性污泥法为主,该方法可有效去除焦化废水中的酚、氰类物质,但对于其中难降解有机物和氨氮的去除效果差,焦化废水经过该方法处理后,出水中的 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 均难以达到排放标准。

利用超声波处理水中的难降解有机污染物是近年发展起来的一项新型水处理技术。20世纪90年代以来,国内外学者开始将超声波应用于治理水污染方面的研究,尤其是在治理废水中的有毒

难降解有机污染物方面取得了一些进展^[1,2]。超声处理通过其空化效应、机械剪切及微絮凝作用,既可达到传统工艺的处理效果,又可在很大程度上克服其缺陷,显示出广阔的应用前景。但是仅靠超声波把难降解物质降解为稳定的终产物需要很长的时间,耗费大量的能量。因此,利用超声波瞬间空化作用对难降解的焦化废水进行预处理,可使难降解的大分子物质降解为小分子的易于生化降解的物质,从而达到提高污水可生化性的目的。

正是基于这个问题,笔者研究了焦化废水在经超声预处理后,废水中化学需氧量(COD)、挥发酚、多环芳烃(PAHs)的去除效果以及废水生化性的变化,研究了超声功率、溶液的初始浓度、溶液的pH值、反应

收稿日期:2010-06-04;**修订日期:**2011-02-17

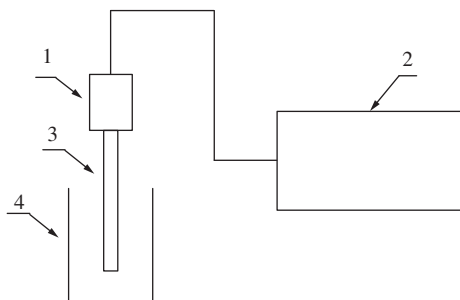
作者简介:陈振飞(1976—),男,工程师,硕士,从事环境监测工作。

时间等因素对超声降解效果的影响,通过正交试验的方法确定了最佳的工艺条件,并在该工艺条件下研究了各因素对多环芳烃去除效果的影响。

1 试验部分

1.1 试验仪器

试验装置如图1。本试验采用 QUS 2-6520 型探头式超声波发生器,频率为 20 kHz,功率 0~600 W 可调。



1—换能器, 2—超声波发生器, 3—超声探头, 4—烧杯

图1 超声空化降解试验装置

试验时,超声探头浸入液体中 10 cm 左右,由于超声的功率较大,在启动超声发生器时,反应液不需要搅拌即可混合均匀。

1.2 试验方法

取某焦化厂的焦化废水作为储备液。焦化废水水质分析结果如表1所示。取一定体积的焦化废水配制成 500 mL 的所需浓度的反应液置于 500 mL 玻璃烧杯中,用于超声空化研究。仅在试验前对反应液的初始 pH 值、初始浓度进行控制,反应液的初始 pH 值用硫酸或氢氧化钠加以调节,通过蒸馏水稀释来控制反应液的初始浓度。试验过程中不调节反应液的 pH 值,不控制离子强度。每 60 min 取样 1 次,装入 100 mL 的棕色玻璃瓶中,供分析测定。

表1 某焦化厂焦化废水水质分析结果

$\rho(\text{COD})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{挥发酚})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$	pH
3 465.1	488.6	0.15	8.89

1.3 分析方法

pH:玻璃电极法;COD:标准重铬酸钾法;挥发酚:4-氨基安替比林直接光度法;BOD:稀释倍

数法;PAHs:高效液相色谱法。

2 试验结果与讨论

2.1 单独使用超声波降解废水中污染物的降解效果及影响因素

2.1.1 超声功率对处理效果的影响

取原水样 500 mL 置于 500 mL 的烧杯中,将超声探头浸入液体中 10 cm 左右,选取超声功率 180 W,启动超声波发生器,开始反应,试验过程中每隔 60 min 取样 1 次,用于分析,共反应 4 h。然后再取 4 份 500 mL 原水样,分别置于 500 mL 烧杯中,分别选取超声功率 240,300,360 和 420 W 进行试验。

(1) 不同超声功率下废水中 COD 的降解效果见图 2。由图 2 可以看出,超声功率对焦化废水中 COD 的去除率效果影响显著。废水经过超声处理 240 min 后,在超声功率分别为 180,240,300,360,420 W 时,COD 的去除率分别为 18.3%,20.6%,28.3%,29.0%,31.0%。

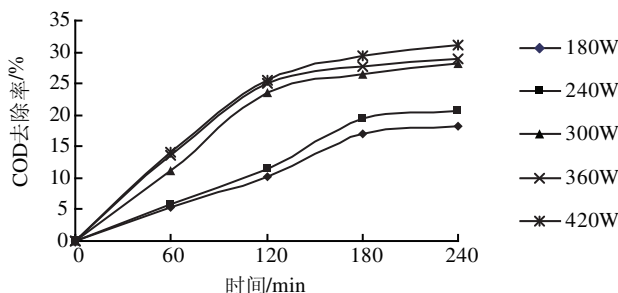


图2 超声功率对焦化废水中 COD 去除率的影响

(2) 不同超声功率下废水中挥发酚的降解效果见图 3。由图 3 可以看出,超声功率对焦化废水中挥发酚的去除效果影响显著。废水经过超声处理 240 min 后,在超声功率分别为 180,240,300,360,420 W 时,挥发酚的去除率分别为 22.4%,24.4%,33.3%,35.8%,37.4%。

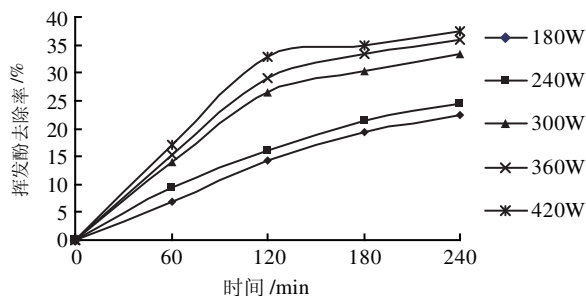


图3 超声功率对焦化废水中挥发酚去除率的影响

(3) 不同超声功率对废水 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 的影响结果见图4。由图4可以看出, 废水的 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 随着超声功率的增大不断增加, 但效果不明显。焦化废水经超声预处理 240 min 后, 在超声功率为 180, 240, 300, 360, 420 W 时, 废水的 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 分别提高了 0.15, 0.17, 0.20, 0.23, 0.24。

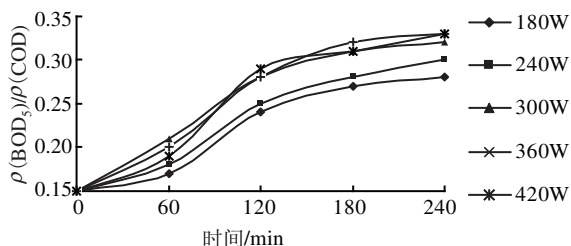


图4 超声功率对焦化废水 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 的影响

由图2—4知, 超声功率在 240~300 W 之间时, 超声降解焦化废水的速率最快; 超声功率在 0~240 W 和 300~420 W 之间时, 降解速率缓慢, 该结果同张子间的研究一致^[3]。超声功率在 240~300 W 之间时, 降解速率最快, 再增大超声功率, 降解速率平缓, 同时耗电量也增大。因此, 后面单因素的试验选择超声功率为 300 W。

2.1.2 溶液初始浓度对处理效果的影响

将原焦化废水、稀释 1 倍的焦化废水和稀释 3 倍的焦化废水分别置于 3 个 500 mL 的烧杯中。调节超声功率为 300 W, 启动超声波发生器, 试验过程中, 每隔 60 min 取样 1 次, 试验时间为 4 h。

(1) 不同初始浓度下废水中 COD 的降解效果见图5。由图5可以看出, 初始浓度对焦化废水中 COD 的降解效果影响显著。COD 的去除率随着初始浓度的增大不断减小。废水经超声处理 240 min 后, 在初始质量浓度为 3 465.1, 1 715.4, 928.2 mg/L 时, COD 的去除率分别为 28.3%, 40.7%, 53.8%。

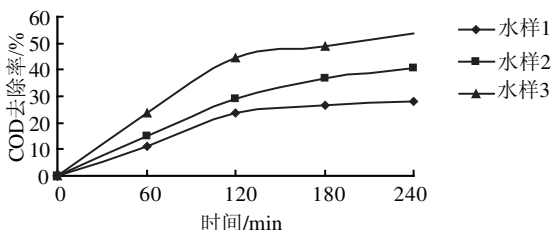


图5 初始浓度对焦化废水中 COD 去除率的影响

(2) 不同初始浓度下废水中挥发酚的降解效果见图6。由图6知, 初始浓度对超声波预处理焦化废水中挥发酚的去除率影响显著。焦化废水经超声预处理 240 min 后, 在挥发酚初始质量浓度为 488.6, 245.5, 130.0 mg/L 时, 去除率分别为 33.3%, 43.9%, 50.9%。

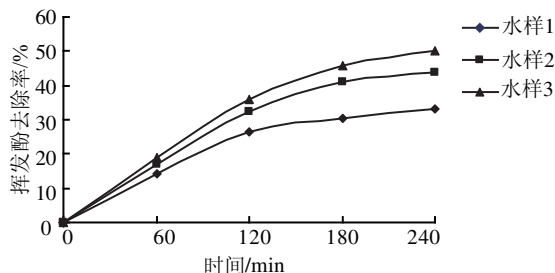


图6 初始浓度对焦化废水中挥发酚去除率的影响

(3) 不同初始浓度对废水 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 的影响结果见图7。由图7可知, 初始浓度对焦化废水的 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 影响显著。废水经 240 min 超声处理后, 初始浓度越低, $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 提高得越多。当废水中 COD 的初始质量浓度为 3 465.1, 1 715.4, 928.2 mg/L 时, 超声处理后, 废水的 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 分别为 0.32, 0.35, 0.36。

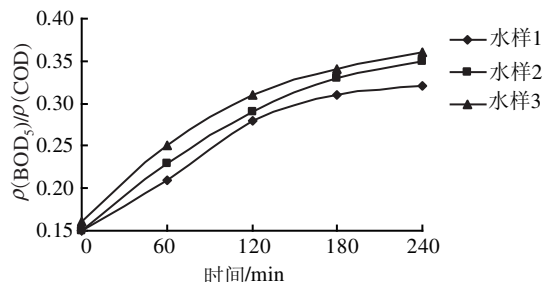


图7 初始浓度对焦化废水 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 的影响

由图5—7知, 废水中 COD 和挥发酚的去除率随着溶液初始浓度的增大呈递减趋势, 与徐金球、马晓利等得出了相同的结论^[4,5]。COD 的初始质量浓度在 928.2~1 715.4 mg/L 之间, 其去除效果明显; 当 COD 的初始质量浓度在 1 715.4~3 465.1 mg/L 之间时, COD 去除率变化趋于平缓, 且去除率较低。在 COD 的初始质量浓度为 928.2 mg/L 时的处理效果较好, COD 去除率可达 53.8%。挥发酚的初始质量浓度在 130.0~245.5 mg/L 之间, 其去除效果明显; 当挥发酚的初始质量浓度在 245.5~488.6 mg/L 之间时, 去除率较低, 变化趋于平缓。当挥发酚的

初始质量浓度为 130.0 mg/L 时的处理效果较好,去除率可达 50.3%。与此同时,废水此时有最大的 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$,为 0.36。

2.1.3 溶液 pH 值对处理效果的影响

取原水样 1 500 mL 置于 3 个 500 mL 的烧杯中,用硫酸、2% 的氢氧化钠溶液按照正交试验的要求调节 pH 值,超声功率为 300 W,启动超声波发生器,试验过程中,每隔 60 min 取样 1 次,试验时间 4 h。

(1) 不同 pH 值下废水中 COD 的降解效果见图 8。由图 8 可知,溶液的 pH 值对 COD 的超声降解效果影响显著。溶液在酸性条件下不利于废水中 COD 的降解,在偏碱性的条件下有利于 COD 的降解。废水经超声预处理 240 min,在溶液的 pH 值为 3.34, 8.91, 11.30 时, COD 的去除率分别为 20.8%, 28.3%, 25.9%。

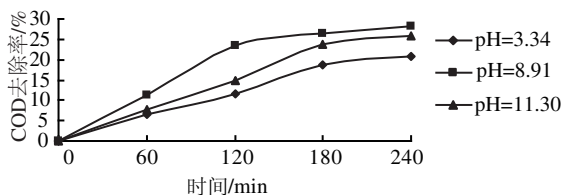


图 8 pH 值对焦化废水中 COD 去除率的影响

(2) 不同 pH 值下废水中挥发酚的降解效果见图 9。由图 9 可知,溶液的 pH 值对挥发酚的超声降解效果影响显著。废水经超声预处理 240 min,在溶液的 pH 值为 3.34, 8.91, 11.30 时,挥发酚的去除率分别为 22.3%, 33.3%, 26.9%。偏碱性的条件有利于挥发酚的降解。

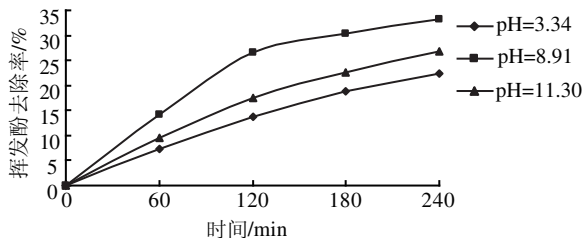


图 9 pH 值对焦化废水中挥发酚去除率的影响

(3) 不同 pH 值对废水 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 的影响结果见图 10,可知 pH 值对超声降解焦化废水 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 的影响不明显。废水经超声降解 240 min 后, $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 有所提高,偏碱性的条件有利于 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 的提高。在溶液的 pH 值为 3.34, 8.91, 11.30 时, 废水的

$\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 分别提高了 0.15, 0.17, 0.16。

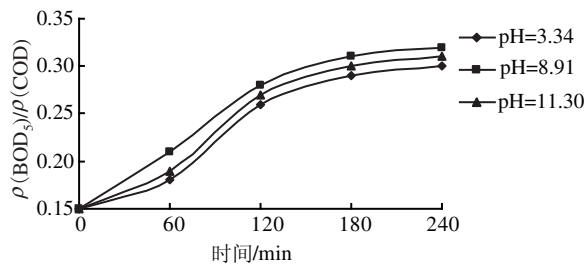


图 10 pH 值对焦化废水 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 的影响

由图 8—10 知,溶液的 pH 值对超声降解焦化废水的降解效果影响明显。徐金球等的研究得出了相同的结论^[4],当溶液偏碱性时(pH=8.91),超声波对焦化废水有较好的降解效果,废水中 COD 和挥发酚的去除率分别为 28.3% 和 33.3%, 废水的 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 由原来的 0.15 提高到 0.32。本试验中,溶液偏碱性时,超声波对焦化废水有最好的降解效果。

2.1.4 反应时间对处理效果的影响

由以上试验可知,焦化废水中 COD、挥发酚的去除率以及废水的 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 随着超声时间的延长而不断增大,但是当超声时间超过 120 min 后,增加的趋势渐缓。

由以上几个图可知,超声波对焦化废水中 COD 和挥发酚的去除率以及废水的 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 随着反应时间的增加而不断增加。反应 120 min 后,溶液中的组成趋于平稳,反应 120 min 和 180 min 接近。

2.2 正交试验

2.2.1 试验因素水平

综合上部分的试验,选取超声功率、溶液的初始浓度、溶液 pH 值及反应时间 4 个因素进行试验,见表 2。

表 2 正交试验因素水平表

A	B		C		D
超声功率/W	$\rho(\text{COD})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{挥发酚})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$	pH 值	反应时间/min
240	3 465.1	488.6	0.15	3.34	90
300	1 715.4	245.5	0.15	8.91	120
360	928.2	130.0	0.16	11.30	150

注:浓度为初始质量浓度。

2.2.2 试验结果

试验按照 L9(34) 正交试验表进行, 由于各因素对废水 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 的影响不显著, 因此正交试验部分对最佳工艺条件的选择只考虑了 COD 和酚两项指标。试验方案和结果见表 3。

表 3 正交试验方案及结果

序号	A	B	C	D	COD 去除率/ %	酚去除率/ %
1	1	1	1	1	20.1	36.5
2	1	2	2	2	35.2	44.8
3	1	3	3	3	47.8	45.2
4	2	1	2	3	28.3	33.3
5	2	2	3	1	28.0	38.6
6	2	3	1	2	47.2	48.5
7	3	1	3	2	25.9	28.5
8	3	2	1	3	37.2	42.5
9	3	3	2	1	46.5	49.5

2.2.3 极差分析

将各种因素不同水平时对 COD 和酚去除率的影响列于表 4。表中极差(R)为指标随因素水平变化而变化的最大范围, 反映了因素对试验指标影响的大小。极差大说明该因素水平的变动对试验指标的影响大, 通常为重要因素; 极差小, 说明该因素水平的变动对试验指标的影响小, 通常为次要因素。从而可以根据极差的大小分清因素的主次。

表 4 正交试验极差分析

	COD				酚			
	A	B	C	D	A	B	C	D
K ₁	34.4	24.8	34.8	31.5	39.8	32.4	42.2	40.5
K ₂	34.5	33.5	36.7	36.1	40.5	42.6	42.9	40.9
K ₃	36.5	47.2	33.9	37.8	42.2	47.4	37.4	41.0
R	2.1	22.4	2.8	6.3	2.4	15.0	5.5	0.5

由表 4 可知, (1) 各因素对超声处理废水中 COD 去除效果的影响: $R_2 > R_4 > R_3 > R_1$, 溶液的初始浓度对降解效果的影响最大, 其次是反应时间、溶液的 pH 值、超声功率; (2) 各因素对超声处理废水中挥发酚去除效果的影响: $R_2 > R_3 > R_1 > R_4$, 同样, 溶液的初始浓度对降解效果的影响最大, 其次是溶液的 pH 值、超声功率、反应时间。从各因素各水平的综合平均值, 可以找出各因素的最优水平, 根据表 2—4 可初步确定最优组合为

A3B3C2D3, 即超声功率为 360 W, 初始质量浓度 COD 为 928.2 mg/L、酚为 130.0 mg/L, 溶液的初始 pH 值为 8.91, 反应时间为 150 min。此时, 废水中 COD 和酚的去除率分别为 51.6% 和 53.0%, 废水的 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 为 0.33。

2.3 焦化废水中 PAHs 降解效果的分析

经检测, 焦化废水含有大量的 PAHs, 由于其具有毒性、生物蓄积性和半挥发性并能在环境中持久存在, 而被列入典型持久性危险有机污染物 (POPs), 受到国际科学界的广泛关注。但是目前, 超声预处理焦化废水, 对 PAHs 降解效果的研究较少。笔者在最佳工艺条件下, 经预处理后, 对焦化废水中的 PAHs 的降解效果进行了分析。

在最佳工艺条件下, 即超声功率为 360 W, 初始质量浓度 COD 为 928.2 mg/L、酚为 130.0 mg/L, 溶液的初始 pH 值为 8.91, 反应时间为 150 min, 分析焦化废水中 PAHs 的降解效果, 采用高效液相色谱法对处理前后废水中 PAHs 进行分析, 结果见表 5。

表 5 超声预处理 PAHs 的降解效果

污染物	处理前 $\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	处理后 $\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	降解率/ %
PAHs	108.7	47.2	56.7

表 5 显示, 超声预处理对于废水中 PAHs 的降解效果明显, 在最佳工艺条件下, 废水中 PAHs 的降解率达到 56.7%。由此可见, 超声预处理有利于焦化废水后续的生化处理。

2.4 充入氩气对降解效果的影响

取稀释约 3 倍的水样储备液 500 mL 于密闭罐中, 水样的 pH 值为 8.91, 调节超声功率为 360 W, 反应时间为 150 min。启动超声波反应器, 同时向密闭罐中充入单原子气体氩气, 通过阀门调节反应器中的压力, 结果分析如表 6。

由以上的试验结果可知:

(1) 反应过程中充入氩气 (Ar), 有利于超声波对焦化废水中有机物的降解。在特定的条件下, 未充气体时, 废水中 COD 和挥发酚的去除率分别为 51.6% 和 53.0%, $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 为 0.33; 当反应过程中充入氩气时, 废水中 COD 和挥发酚的去除率分别为 70.1% 和 69.6%, $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 提高到 0.43。

表 6 充氩气对废水超声降解的影响

	COD		挥发酚		$\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$	
	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	去除率/%	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	去除率/%		
原水样	928.2	0	130.0	0	0.16	
单独超声	449.2	51.6	68.9	53.0	0.33	
超声 + 充氩 气	0(kPa)	405.6	56.3	55.9	57.0	0.37
	0.05(kPa)	390.8	59.9	54.5	58.1	0.38
	0.10(kPa)	343.4	63.0	53.3	59.0	0.38
	0.15(kPa)	308.2	66.8	47.2	63.7	0.40
	0.20(kPa)	277.5	70.1	39.5	69.6	0.43

(2) 由表 5 可知,溶液的静水压力对超声降解焦化废水的效果影响显著。废水中 COD 和挥发酚的去除率随着静水压力的增加而不断增加, $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 也随着静水压力的增加而不断增加。

3 结论

针对影响超声波预处理焦化废水降解效果的相关因素进行了研究,通过正交试验对超声功率、溶液的初始浓度、溶液的 pH 值、反应时间、空化气体及反应器中的静水压力等对降解效果的影响进行了研究,得到以下结论:

(1) 超声功率在 240~300 W 之间时,超声降解焦化废水的速率最快;超声功率在 0~240 W 和 300~420 W 之间时,降解速率缓慢。

(2) 废水中 COD 和挥发酚的去除率随着溶液初始浓度的增大呈递减趋势。

(3) 溶液的 pH 值对超声降解焦化废水的降解效果影响明显。

(4) 超声波对焦化废水中 COD 和挥发酚的去除率以及废水的 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 随着反应时间的增加而不断增加。反应 120 min 后,溶液中的组成趋于平稳,反应 120 min 和 180 min 接近。

(5) 单独使用超声处理焦化废水的最佳工艺条件为:超声功率为 360 W,初始质量浓度 COD 为 928.2 mg/L、酚为 130.0 mg/L,溶液的初始 pH 值为 8.91,反应时间为 150 min。此时,废水中 COD 和酚的去除率分别为 51.6%和 53.0%,废水的 $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 为 0.33。

(6) 超声预处理对于废水中 PAHs 的降解效果明显,在最佳工艺条件下,废水中 PAHs 的降解率达到 56.7%。

(7) 反应系统中充入氩气对超声降解焦化废水的效果影响显著,当体系中的静水压力为 0.20 kPa 时,废水中 COD 和酚的去除率分别为 70.1%和 69.6%, $\rho(\text{BOD}_5)/\rho(\text{COD})$ 为 0.43。

[参考文献]

[1] 李永峰,陈宜良,郭士岭. 超声波降解氯苯水溶液的研究 [J]. 高校化学工程学报,2002,16(1):93-96.

[2] KOTRONAROU A, MILLS G, HOFFMANN M R. Decomposition of parathion in aqueous solution by ultrasonic irradiation [J]. Environmental Science & Technology,1992,26(7):1460-1462.

[3] 张子间. 超声波-SBR 法处理焦化废水的研究[J]. 江苏化工,2004,32(5):47-49.

[4] 徐金球. 超声空化效应降解焦化废水中有机物的研究 [J]. 高校化学工程学报,2004,18(3):344-350.

[5] 马晓利. 超声辐照-活性污泥法处理焦化废水中 COD 的研究[J]. 有色金属,2003,55(增刊):140-142.

(本栏目编辑 周立平)

投稿须知

为提高编辑部工作效率,缩短稿件审改周期,《环境监控与预警》编辑部在线采编系统现已启用,投稿时,请作者进入《环境监控与预警》编辑部网站(<http://www.hjjkyyj.com>)。首先注册用户名,填写相关信息后登陆,按页面提示要求进行投稿及查询。谢谢合作!

《环境监控与预警》编辑部