

# 半焦生产高浓度难降解有机废水 处理技术工艺试验研究

郝亚龙<sup>1,2</sup>, 吕永涛<sup>1</sup>, 苗 瑞<sup>1</sup>, 王 磊<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安, 710055;

2. 西安市环保局经济技术开发区分局, 陕西 西安, 710018)

**摘 要:**在系统分析兰炭废水水质的基础上,分别采用 Fenton 氧化法、蒸馏法、吹脱法及厌氧/好氧法处理兰炭废水,结果表明:Fenton 氧化法能大幅度提高兰炭废水的可生化性;蒸馏法不但能有效降低废水的氨氮浓度且可有效去除挥发酚;而吹脱法只能去除水样中的氨氮;经 Fenton 氧化后的废水可利用厌氧与好氧生物处理工艺进一步去除废水中的 COD 和氨氮;最后,结合试验研究提出了兰炭废水的处理技术方案。

**关键词:**兰炭废水;物化处理;厌氧与好氧工艺;技术方案

**中图分类号:**X703.1

**文献标志码:**A

**文章编号:**1006-7930(2012)04-0558-04

兰炭,又称半焦,以其固定炭高、比电阻高、化学活性高、含灰份低、铝低、硫低、磷低等优点成为一种不可替代的炭素材料,广泛地运用于电石、铁合金、硅铁、碳化硅等产品的生产。随着兰炭需求量的与日俱增,兰炭废水量也在不断增大。兰炭废水是指煤在中低温干馏(约 650℃)加工过程中产生的废水,含有酚、焦油及氨等难降解的有机污染物,其成分类似于焦化废水,但是 COD、氨氮和酚类的浓度远高于焦化废水<sup>[1-3]</sup>。近年来,关于兰炭废水处理的研究鲜有报道<sup>[4-7]</sup>,但是,目前国内外还没有成熟的处理工艺与成功的工程实例。

本研究在全面分析兰炭废水水质的基础上,分别采用 Fenton 氧化法、蒸馏法、吹脱法及厌氧/好氧法对兰炭废水处理进行了试验研究,提出了兰炭废水的处理技术方案,为兰炭废水的处理提供一定的理论依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验水样

兰炭废水取自陕北榆林市某兰炭生产厂产生的废水。

### 1.2 分析方法

COD:重铬酸钾法;BOD<sub>5</sub>:稀释接种法;石油类:红外分光光度法;挥发酚:4-氨基安替比林直接光度法;氨氮:纳氏试剂光度法;硫化物:对氨基二甲基苯胺光度法;氰化物:异烟酸-巴比妥酸分光光度法;SS:重量法;色度:标准目测比色法;pH 值:pHS-3C 精密 pH 计<sup>[8]</sup>。

### 1.3 试验方法

(1)Fenton 氧化法。取 100 ml 兰炭废水水样倒入烧杯,用 1+3 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节 pH 值,将产生的沉淀过滤后加入一定量的 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,磁力搅拌使 FeSO<sub>4</sub> 完全溶于水样,当温度达到 30℃ 时分批加入一定量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,此时作为反应的起始时间,反应 30 min 后,加碱除铁盐后测定 COD。

(2)蒸馏法。将原水萃取除油后,取 500 ml 水样加入蒸馏瓶进行蒸馏,每馏出 100 ml 水样进行氨氮、挥发酚及色度测定。

收稿日期:2012-02-18 修改稿日期:2012-07-16

基金项目:教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20116120120009)

作者简介:郝亚龙(1979-),男,陕西渭南人,主要研究方向为水污染控制和环境管理。

(3)吹脱法。用 NaOH 调节 pH,放入恒温水浴锅加热,用空气压缩泵通过空气流量计控制气液比为 2 000:1 进行吹脱,1.5 h 后过滤水样测定氨氮浓度。

(4)厌氧生物处理法。采用稳定运行的 UASB 反应器进行试验研究,系统运行参数:室温,HRT=30 h,污泥浓度为 4 620 mg/L,vss/ss=0.86,进水为人工配水,主要成分为葡萄糖,当进水 COD 浓度约为 4 000 mg/L 时,去除率达到 90%左右。

(5)好氧生物处理法。采用稳定运行的 SBR 反应器进行试验研究,SBR 运行参数为:1 天 4 周期运行,单周期进水 2 min,曝气 330 min,沉淀 25 min,出水 3 min,通过恒温水浴控制反应器温度为 30℃.系统污泥浓度为 3 200 mg/L,vss/ss=0.7,人工配水(主要成分是葡萄糖和氯化铵)。

2 结果与讨论

2.1 兰炭废水的水质特点

兰炭废水水质测定结果见表 1,由表可知,该兰炭废水具有以下特点:(1)污染物浓度高:其 COD、氨氮、色度、酚类指标是传统焦化废水的 10 倍左右;(2)难生物降解,可生化性差:BOD<sub>5</sub>/COD 值小于 0.3;(3)水质复杂:含有挥发酚、氨氮、硫化物、氰和石油类等物质。

2.2 Fenton 氧化法预处理试验研究

将原水的 pH 值调至 4,兰炭废水发生反应产生沉淀,过滤后测定水样的 COD 值为 34 128 mg/L;将 nH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/nFe<sup>2+</sup> 的比例确定为 20:1,通过改变氧化剂的投加量来进行试验,结果见图 1。

由图可见,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对 COD 去除率及 BOD<sub>5</sub>/COD 的影响较大;随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增加,COD 去除率及 BOD<sub>5</sub>/COD 均在不断增大。当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加浓度达 400 时,COD 浓度可降低至 2 428 mg/L,COD 的去除率达到 92.89%。此时 BOD<sub>5</sub>/COD 值从初始的 0.16 增大到 0.55,说明 Fenton 氧化法能有效提高兰炭废水的可生化性。

2.3 脱氨试验研究

(1)蒸馏法。蒸馏次数对兰炭废水的处理效果见图 2。由图可见,经两次蒸馏,氨氮的浓度即可从 5 280 mg/L 降低至 416 mg/L,此外,蒸馏法不紧能够有效降低兰炭废水中氨氮的浓度,而且对挥发酚、色度的处理效果亦非常明显。

(2)吹脱法。试验以原水和经过 Fenton 氧化后的废水为研究对象,分别进行了吹脱试验;研究了温度和 pH 值对吹脱法除氨氮的影响

①原水直接吹脱脱氨试验研究:控制温度为 50℃,pH 为 11 时进行吹脱,吹脱过程中出现大量泡沫并不断溢出烧杯,30 min 后,100 ml 水样所剩无几,分析兰炭废水中含有大量阴离子表

表 1 兰炭废水的水质

Tab.1 Characteristics of semi-coking wastewater

指标	测定结果	单位	指标	测定结果	单位
COD	40 000~50 000	mg/L	氨氮	5 200~5 500	mg/L
pH 值	8.8	/	氰化物	1.8~2.6	mg/L
石油类	1 500~1 600	mg/L	SS	220~340	mg/L
挥发酚	8 200~8 600	mg/L	色度	20 000	倍
硫化物	92.83	mg/L	BOD <sub>5</sub> /COD	0.1~0.16	/

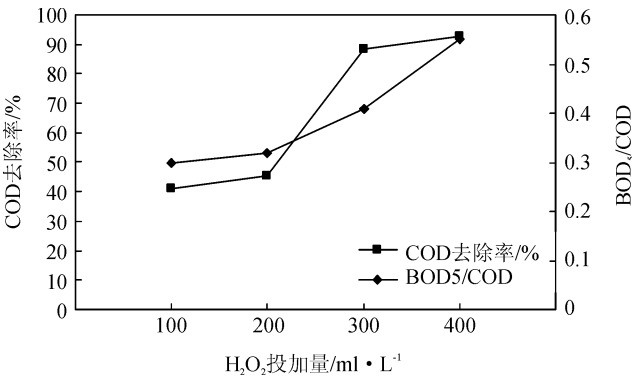


图 1 Fenton 氧化法对兰炭废水的处理效果影响  
Fig.1 Effect of Fenton on treatment of semi-coking wastewater

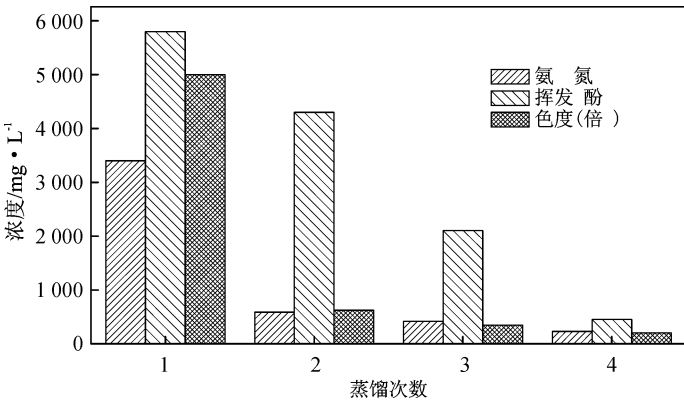


图 2 蒸馏次数对兰炭废水的处理效果影响

Fig.2 Effect of distillation on treatment of semi-coking wastewater

面活性剂,说明兰炭废水不经过预处理直接进行吹脱除氨的方案不可行。

②Fenton 氧化后吹脱脱氨试验研究:利用 Fenton 氧化后的兰炭废水作为原水,采用吹脱法对脱氨效果试验研究,当 pH 值为 11、温度为 60℃时,氨氮的去除率高达 88%,出水氨氮浓度降低至 483 mg/L;此时  $BOD_5/COD$  的值为 0.55,大大提高了可生化性。

## 2.4 厌氧法——UASB 连续试验

分别利用原水稀释 15 倍后和用 Fenton 氧化后的水样作为进水,利用 UASB 反应器研究对 COD 的去除效果;UASB 在室温运行,控制 HRT 为 30 h,所得结果见图 3。

由图可见:当以原水稀释后水样作为进水时,运行初期(前 6 d),出水 COD 浓度高于进水 COD 浓度,分析原因是部分微生物因不适应环境条件而发生分解、死亡所致;之后,COD 去除率逐渐升高达到 20%左右。当用 Fenton 氧化后的水样作为进水时,UASB 对 COD 有较好的去除,去除率由 40%逐渐升高到 60%左右;表明 Fenton 氧化法可提高废水可生化性,是生物处理前的一个重要预处理方法。

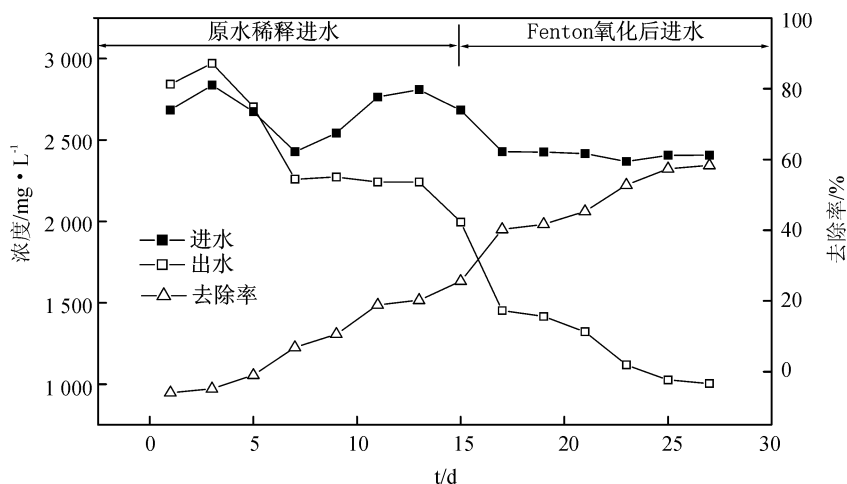


图3 UASB 对 COD 的去除效果

Fig. 3 Variation of COD removal efficiency by UASB

## 2.5 好氧法——SBR 连续试验

分别以原水进行稀释和 Fenton 氧化后的水样进行稀释作为进水,利用 SBR 反应器研究了对 COD 和氨氮的去除效果,所得结果见图 4 和图 5。

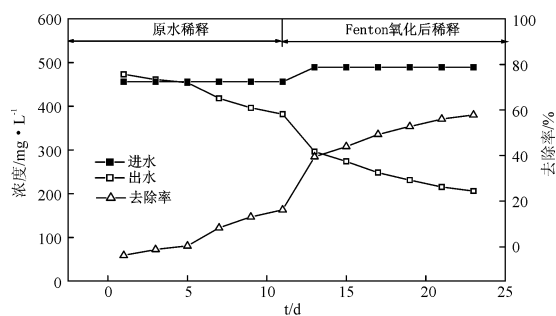


图4 SBR 对 COD 的去除效果

Fig. 4 Removal of COD by SBR

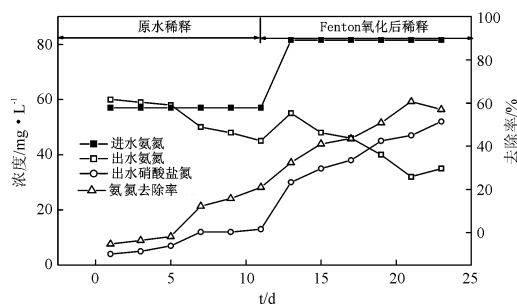


图5 SBR 对氨氮的去除效果

Fig. 5 Removal of ammonia by SBR

由图 4 可见,当以原水稀释后水样作为进水时,前 6 d 出水 COD 浓度高于进水浓度,出现污泥上浮的现象,说明部分菌种不能适应环境解体、死亡,污泥浓度降低到 2 200 mg/L;随后 COD 得到小幅度去除,且去除率不断升高到 16%左右,说明虽然稀释后的兰炭废水具有一定的可生化性,但是原水中难降解有机物过多,稀释后其可生化性仍然不够。当以 Fenton 氧化后的水样稀释后作为进水时,COD 的去除率由 40%不断升高到 60%左右,表明 Fenton 氧化后的水样可生化性得到较好的提高。

由图 5 可见,氨氮的去除特征与 COD 的去除特征相似,当以原水稀释后水样作为进水时,前 6 d 出水氨氮浓度高于进水浓度,是微生物发生自溶现象所致;之后去除率不断升高到 20%左右,出水硝酸盐氮浓度约为 13 mg/L 左右。当以 Fenton 氧化后的水样稀释后作为进水时,氨氮的去除率不断升高,最终维持在 60%左右。

综合以上方法的处理效果,得到兰炭废水处理技术方案为:

用强酸调节兰炭废水的 pH 值为 4,以  $n\text{H}_2\text{O}_2:n\text{Fe}^{2+}=20:1$  的比例投加 Fenton 试剂,氧化结束后调节 pH 值为 11 并曝气,吹氨的同时将铁盐变成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  去除.出水进入生物处理,利用 A/O 工艺进一步除碳脱氮,具体流程见图 6.

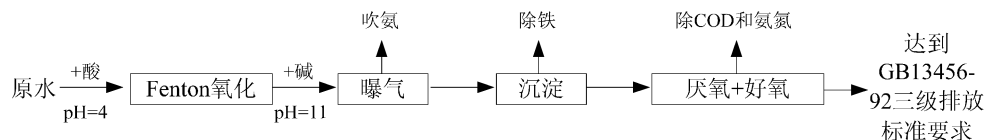


图6 兰炭废水处理技术方案

Fig. 6 Technical scheme of semi-coking wastewater treatment

### 3 结论

(1)Fenton 氧化法不但能够去除大量 COD,而且可以有效提高废水的可生化性,达到生物处理的要求.

(2)蒸馏法能将氨氮浓度降低至 500 mg/L 以下,同时能有效去除酚类物质和降低废水的色度.

(3)pH 值及温度对吹脱除氨效果的影响较大,当温度为 60℃,pH 值为 11 时,氨氮的去除率可达 88%.

(4)兰炭废水经 Fenton 氧化处理后,可生化系数提高到 0.55,在此基础上可利用厌氧+A/O 生物处理方法进行除碳、脱氮.

### 参考文献 References

- [1] 张彩凤,郭晓滨,王颖. 催化湿式氧化处理兰炭废水的工艺研究[J]. 山东化工,2011(4):37-39  
ZHANG Cai-feng, GUO Xiao-bin, WANG Ying. Study on the technology of catalytic wet oxidation of semi-coke wastewater[J]. Shandong Chemical Industry, 2011(4): 37-39
- [2] 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):221-223.  
WU Sheng-biao, XIAO Bo, SHI Xiao-yan, et al. Removal of COD in coke wastewater using powdered activated carbon[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2004(24): 221-223.
- [3] 谢成,晏渡,韦朝海,等. 焦化废水 Fenton 氧化预处理过程中主要有机污染物的去除[J]. 环境科学学报, 2007,27(7):1101-1106.  
XIE Cheng, YAN Bo, WEI Chao-hai, et al. Removal of major organic pollutants in coking wastewater by fenton oxidation pre-treatment[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(7): 1101-1106.
- [4] 吕永涛,王磊,陈祯,等. Fenton 氧化-吹脱法预处理兰炭废水试验研究[J]. 工业水处理, 2010, 30(11): 56-58.  
LU Yong-tao, WANG Lei, CHEN Zhen, et al. Research on the pretreatment of semi-coking wastewater by Fenton oxidation combined with ammonia stripping[J]. Industrial Water Treatment, 2010, 30(11): 56-58.
- [5] 何斌;王亚娥. 蒸氨-脱酚-SBR 处理兰炭废水的研究[J]. 广东化工, 2009, 36(12): 140-141.  
HE Bin, WANG Ya-e. Research on coking waste water treatment by distillation ammonia nitrogen-elimination phenol-SBR[J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(12): 140-141.
- [6] 田宇红,兰新哲,宋永辉,等. 兰炭粉基活性炭处理高 COD 焦化废水的研究[J]. 煤炭技术,2010,29(10):189-190.  
TIAN Yu-hong, LAN Xin-zhe, SONG Yong-hui, et al. Study on treatment of high COD Coking wastewater with blue coke powder-based activated carbon[J]. Coal Technology, 2010, 29(10): 189-190.
- [7] 王颖,郭晓滨,毕方方. 活性炭协同 Fenton 氧化处理兰炭废水生化出水的研究[J]. 广东化工, 2011, 38(8): 110-112.  
WANG Ying, GUO Xiao-bin, BI Fang-fang. A study on treatment of biological treated coking wastewater by Fenton reagent oxidation cooperated with active carbon[J]. Guangdong Chemical Industry, 2011, 38(8): 110-112.
- [8] 国家环境保护总局:水和废水检测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M],第4版. 北京:中国环境科学出版社. 2005.  
State Environmental Protection of China. Monitor and analysis methods of water and waste water [M], 4th ed. Beijing: Chinese Environmental Science Press. 2005.

## Experiment on treatment of high concentration of undegradable organic wastewater in semi coke production

HAO Ya-long<sup>1,2</sup>, LÜ Yong-tao<sup>1</sup>, MIAO Rui<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of architecture & Technology, Xi'an 710055, China; 2. Xi'an Municipal Environmental Protection Bureau of economic and Technological Development Zone Branch Bureau, Xi'an 710018, China)

**Abstract:** Based on testing of semi-coking wastewater quality, Fenton oxidation, distillation, stripping and anaerobic/aerobic treatment were used for treatment of semi-coking wastewater. The results showed that the semi-coking wastewater biodegradability could be greatly improved by Fenton oxidation method, and both ammonia and volatile phenol could be removed by distillation method, and only ammonia could be removed by blowing off method. After pre-treatment of semi-coking wastewater by Fenton oxidation method, COD and ammonia could be further removed by a combination of both anaerobic and aerobic biological methods. Eventually, a better technical scheme was put forward for treatment of semi-coking wastewater.

**Key words:** *Semi-coking wastewater; physicochemical treatment; anaerobic and aerobic biological treatment; technical scheme*

**Biography:** HAO Ya-long, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-015991657440, E-mail: 46035917@qq.com.

(上接第 552 页)

- [20] DESIDERI U, PROIETTI S, SDRINGOLA P. Solar-powered cooling systems: Technical and economic analysis on industrial refrigeration and air-conditioning applications[J]. *Applied Energy*, 2009(86): 1376-1386.
- [21] CHIOU C B, CHIOU C H, CHU C M, et al. The application of fuzzy control on energy saving for multi-unit room air-conditioners [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2009(29): 310-316.

## Optimization and thermo-dynamic analysis of the refrigerating system

SONG Chang-hua<sup>1</sup>, LUO Cheng<sup>1</sup>, DING Li<sup>1</sup>, WANG De-ming<sup>1,2</sup>, LI Long-jian<sup>2</sup>

(1. Department of Power Engineering, Chongqing Electric Power College, Chongqing 400053, China;  
2. College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** Owing to underproduction and processes, the refrigerating equipment, by which the production processes are cooled, often stops. The production runs seriously bad. To solve this problem, a bypass is installed in the refrigerating system, and some cooling water is led to the chilled water system. Then, even if the production load changes greatly, the refrigerating equipment will not stop any more, and the production loss caused by the refrigerating stop has been avoided. According to thermodynamic theory, the issue about cooling water quantity, which is led from the cooling water system into the chilled water system, is analyzed. The led cooling water quantity at the minimum needed refrigerating load is obtained, and the maximum and minimum led cooling water quantities at different needed refrigerating loads are obtained too. Also, a certain led cooling water quantity, at which the refrigerating equipment will not stop any more on any needed refrigerating load, is determined. And the production running stability and security are ensured.

**Key words:** *refrigerating system; optimization; cooling water; chilled water; security; stability*

**Biography:** SONG Chang-hua, Associate professor. Chongqing 400053, P. R. China, Tel: 0086-02361373277, E-mail: cqdlsh@163.com.