

焦化废水缓冲体系的存在证明与 集水调节池中水质结构调控*

林冲¹ 袁孟阳¹ 韦朝海^{1**} 冯春华¹ 胡芸¹
任源¹ 吴超飞¹ 吴海珍²

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 污染控制与生态修复广东省普通高等学校重点实验室, 广州, 510006; 2. 华南理工大学生物科学与工程学院, 广州, 510006)

摘要 采用 FeSO_4 对焦化废水原水进行 pH 调节, 发现焦化废水原水中存在酸碱缓冲体系, 具有很强的酸碱缓冲能力. 焦化废水原水 pH 值约为 9.6 时, HCO_3^- 、 CN^- 、 HS^- 、 S^{2-} 、 NH_3 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 和胺类等以共轭碱的形式存在, 对应的缓冲容量较高; 随着 pH 的降低, 共轭碱所占比例逐渐减少, 对应的弱酸分布分数逐渐增多, 缓冲容量逐渐减小; 当 pH 调节至中性时, pH 与 $\text{p}K_a$ 值接近, 共轭碱与弱酸的分布分数近似相等, 废水的缓冲容量有升高的趋势. 在调节 pH 的过程中, 由于 FeSO_4 的水解、沉淀与络合作用, 在投加量为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间 15 min 时, 焦化废水中的氰化物、硫化物、油分及 COD 的去除量分别为 $1.5 \text{ mg CN}^- \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $27.3 \text{ mg S}^{2-} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 15 mg 总油 $\cdot \text{g}^{-1}$ 及 $504 \text{ mg COD} \cdot \text{g}^{-1}$, pH 影响各种污染物的形态分布而实现水质结构的调控.

关键词 焦化废水, 缓冲容量, 硫酸亚铁, 水质调控.

焦化废水中含有大量有毒有害物质, 成分极其复杂, 包括挥发酚、油类、萘、联苯、吡啶、吡啶、喹啉、蒽等杂环及多环芳香族化合物和氧、硫、氮等杂环化合物, 以及氰、硫、硫氰酸根、氨氮、铁、锰等离子类化合物, 其中大部分物质在焦化废水原水中表现为酸碱碱性^[1-2]. 一般情况下, 焦化废水 pH 范围在 9.0—11.0 之间^[3], 在进入生物系统处理之前, 用稀 H_2SO_4 对调节池中焦化废水的 pH 进行调节, 以满足生物处理的要求^[4-5]. 若进入生物系统的废水 pH 较高, 废水中的酚类物质浓度过高, 微生物在好氧降解污染物时会产生大量的泡沫, 覆盖水池表面甚至溢出, 降低生物系统中溶解氧的利用率以及水池中的污泥浓度^[6]; 若进入生物系统的废水 pH 较低, 生物系统要完成脱氮过程会导致碱度不足^[7], 因此需要补充碱, 就会造成药剂的浪费. 焦化废水原水中表现为酸碱性的物质很多, 水解或者电离作用使系统表现出对酸碱的缓冲, 表观的 pH 难以指导调节过程的用药量以及预测后续硝化过程的碱度需求, 因此, 集水调节池焦化废水的酸碱缓冲体系的研究及其机理的分析非常重要, 目前尚鲜有文献可以借鉴.

由于 Fe^{2+} 的水解作用和还原作用, FeSO_4 经常用作水处理药剂^[8]. Fe^{2+} 的水解作用使 FeSO_4 的水溶液呈酸性, 能起到调节废水 pH 的作用^[9]. 另外, Fe^{2+} 水解并接触空气可以产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的絮体, 它们与焦化废水中的组分形成吸附架桥作用, 可以达到降低焦化废水 COD 的目的^[10]. 焦化废水中的 S^{2-} 可与 Fe^{2+} 形成 FeS 沉淀物^[11], CN^- 可与 Fe^{2+} 络合形成亚铁蓝 $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[12], 使焦化废水在用 FeSO_4 调节 pH 的过程中存在氧化还原平衡、沉淀平衡与络合平衡过程, 直接影响着 FeSO_4 的用量. 因此, 有必要研究 FeSO_4 与稀 H_2SO_4 调节 pH 的效果差异及其可能导致的水质组成结构的变化.

本文以河北某焦化厂焦化废水原水作为研究对象, 在分析各种污染指标的同时, 采用 GC-MS 对焦化废水原水有机物种类进行定性分析, 明确具有酸碱特性的物质. 采用 FeSO_4 对焦化废水原水进行 pH 调节, 记录 pH 随 FeSO_4 加入量的变化情况, 明确酸碱缓冲容量的影响因素, 并与稀 H_2SO_4 溶液调节的效果进行比较. 通过合理的药剂用量调控水质结构, 实现废水处理全过程的优化.

2012 年 2 月 20 日收稿.

* 国家自然科学基金重点项目(21037001); “十一五”国家科技支撑计划重点项目(2008BAC32B06-1); 国家高技术研究发展计划项目(2009AA06Z319); 华南理工大学中央高校基本科研业务经费(2011ZP0006)资助.

** 通讯联系人, TEL: 020-39380502; E-mail: cechwei@scut.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验废水

实验的废水取自河北某焦化厂,原始废水由蒸氨废水和脱硫废液混合而成,其水质随生产工艺的运行情况不同而发生变化,各指标污染物一个月内连续监测统计的数据见表 1.

表 1 焦化废水原水水质

Table 1 Characteristics of the coking wastewater

| 指标 | pH | COD /(mg·L ⁻¹) | 氨氮 /(mg·L ⁻¹) | S ²⁻ /(mg·L ⁻¹) | CN ⁻ /(mg·L ⁻¹) | 挥发酚 /(mg·L ⁻¹) | SCN ⁻ /(mg·L ⁻¹) | SS /(mg·L ⁻¹) |
|----|-----------|-------------------------------|------------------------------|---|---|-------------------------------|--|------------------------------|
| 水质 | 9.5 ± 0.3 | 6500 ± 500 | 85 ± 20 | 52 ± 10 | 21 ± 5 | 1180 ± 50 | 596 ± 50 | 70 ± 10 |

1.2 实验仪器

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义予华仪器厂);PHS-29A 型酸度计(上海雷磁仪器厂);752 分光光度计(上海光谱仪器有限公司);MS-3 型微波消解 COD 测定仪(华南环科所);JA1003N 电子天平(北京丹佛仪器公司);JDS-107D 型红外分光测油仪(吉林市北光分析仪器厂);岛津 GC-MS 分析仪.

1.3 实验方法

(1) 焦化废水缓冲体系的证明

焦化废水中缓冲容量的测定:选择 FeSO₄ 和稀 H₂SO₄ 分别对焦化废水原水进行 pH 调节,通过酸滴定法测定焦化废水原水中缓冲容量的大小.在 1000 mL 的烧杯中加入 500 mL 焦化废水原水,用带刻度的移液管分别加入 1.0 mol·L⁻¹ 的 FeSO₄ 和稀 H₂SO₄ 溶液,调节焦化废水原水 pH,记录 pH 值为 9.0、8.5、8.0、7.5、7.0、6.5、6.0 时 FeSO₄ 溶液和 H₂SO₄ 溶液的用量.

(2) 焦化废水调节池中水质结构调控

调节池可均衡水质,避免废水水质突变对生物系统造成冲击,在调节池中对废水的 pH 进行调节,以满足生物系统处理的要求.在焦化废水处理工艺中,采用 FeSO₄ 对焦化废水调节池中的水质进行调节,满足均衡水质的目的.同时,可影响废水的水质结构,沉降废水中的污染物.在 500 mL 的烧杯中加入 500 mL 原水,加入 1.0 mol·L⁻¹ FeSO₄ 溶液,在室温条件下磁力搅拌反应 15 min,静置,取上清液测定 COD、S²⁻、CN⁻ 的浓度.在加入 FeSO₄ 溶液的同时,监测烧杯中原水的 pH 变化.

1.4 分析方法

GC-MS 分析前处理条件^[13]:取 50 mL 水样,用 0.77 μm 孔径玻璃纤维滤膜收集颗粒物,过滤液过 C18(ENV+, 1g) 固相萃取小柱, C18 小柱购于美国 Supelco 公司.过柱子后溶液调 pH ≤ 2,用 5 mL CH₂Cl₂ 萃取 3 次,收集萃取液;每个样品的 C18 柱子用 5 mL CH₂Cl₂ 洗脱 3 次,将萃取液、洗脱液混合,在 20 °C 条件下旋转蒸发至 0.5 mL 左右,用正己烷进行溶剂替换.之后过装有硅胶:氧化铝(V/V = 2:1) 和 1.0 g 无水硫酸钠的柱子.硅胶与氧化铝活化是经过色谱纯二氯甲烷抽提 72 h 后,于 180 °C 煅烧 12 h 活化,然后用 3% 去离子水去活化,用正己烷封存备用.

样品首先采用 15 mL 正己烷洗脱,收集洗脱液;然后用 70 mL CH₂Cl₂ + 正己烷(3:7) 的混合溶液洗脱,收集洗脱液;最后采用 30 mL 甲醇洗脱,收集洗脱液.

甲醇洗脱液要进行衍生化,采用 BSTFA(N, O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide) 作为衍生化试剂来衍生酚类化合物,取 2.0 mL 样品于 10 mL 带 PTFE 盖的玻璃试管(KIMAX, USA) 中,分别加入 4.0 mL 饱和的食盐水并调至 pH < 2,采用 6.0 mL CH₂Cl₂ 分 3 次萃取,将萃取液用氮气吹至干加入 200 μL 丙酮溶液,然后依次加入 50 μL 10% 吡啶的甲苯溶液和 50 μL 2% 的 BSTFA 溶液,在室温下静置 1 h,然后转移至 2 mL 的进样小瓶中并用正己烷定容至 0.5 mL,待 GC-MS 分析.

GC-MS 分析条件: GC/MS-QP2010 Plus(Shimadzu), RXI-5MS 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气:氦气;流速 1 mL·min⁻¹;进样口温度 250 °C;电子能量 70 eV;离子源温度 250 °C;升温程序为:起始温度为 60 °C,按照 5 °C·min⁻¹ 的速度上升至 300 °C,在 300 °C 保持 30 min;进样量:1 μL;分

流比为 10:1.

COD 由 COD 测定仪测定,方法见国标^[14];硫离子,氰化物,总油的浓度测定参考书籍《水和废水监测分析方法(第四版)》^[15].

2 结果与讨论

2.1 焦化废水缓冲体系

(1) FeSO_4 与稀 H_2SO_4 的投加量对焦化废水原水 pH 响应的影响

采用 FeSO_4 与稀 H_2SO_4 对焦化废水原水进行 pH 调节时的变化规律如图 1 所示.由图 1 可以看出,焦化废水原水的 pH 值在 6.0—10.0 之间呈非线性分布,在 pH 值为 9.0 与 7.5 附近出现拐点, FeSO_4 对焦化废水 pH 的响应比 H_2SO_4 要迟缓.

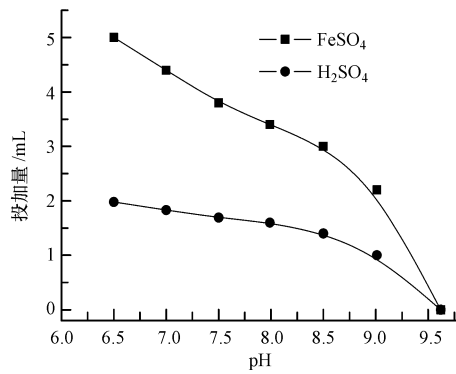


图 1 FeSO_4 与稀 H_2SO_4 的投加量对焦化废水原水 pH 值响应的影响

Fig. 1 The effect of ferrous sulfate and dilute sulphuric acid dosage on pH for coking wastewater

缓冲容量是一定体积的缓冲体系 pH 每增加或者减小一个单位时所需要的强酸或强碱的物质的量.缓冲容量用 α 表示,

$$\alpha = -C_A V / \Delta \text{pH} \quad (1)$$

或者:

$$\alpha = C_B V / \Delta \text{pH} \quad (2)$$

式中, C_A 、 C_B 为加入强酸或者是强碱的摩尔浓度; V 为加入酸或者碱的体积; ΔpH 为相应的 pH 变化值.

根据图 1 可以分别计算出每个单位的 pH 变化实际需要的 FeSO_4 和稀 H_2SO_4 的量,表 2 给出了以 FeSO_4 和稀 H_2SO_4 用量表示的焦化废水酸碱缓冲容量.

表 2 基于稀 H_2SO_4 与 FeSO_4 调节 pH 的焦化废水的缓冲容量变化

Table 2 Changes of the coking wastewater buffer capacity based on the dilute sulphuric acid and ferrous sulfate adjusting pH

| | pH | | | | | | |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 9.5—9.0 | 9.0—8.5 | 8.5—8.0 | 8.0—7.5 | 7.5—7.0 | 7.0—6.5 | 6.5—6.0 |
| α (稀硫酸溶液)/mmol | 2.0 | 0.8 | 0.4 | 0.18 | 0.28 | 0.30 | 1.42 |
| α (硫酸亚铁固体)/mmol | 4.4 | 1.6 | 2.0 | 1.0 | 2.8 | 1.2 | — |

注:“—”表示未检测.

由表 2 中可以看出,不论是用稀 H_2SO_4 还是用 FeSO_4 对焦化废水原水进行 pH 调节,焦化废水缓冲容量变化规律一致.焦化废水原水在碱性条件下,缓冲容量随着 pH 的降低而减小,趋于 pH 7.0 时,缓冲容量逐渐增大.

由于 FeSO_4 的水解,表现出一定的酸性,其水解化学方程式为 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}^+$. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 不稳定,进一步氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,化学方程式为 $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀具有絮凝作用,能有效沉淀废水中的污染物质.从理论上可推算出式(3),计算 pH 变化时硫酸亚铁的理论需要量.

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \Delta[\text{H}^+] / 2 + K_{\text{spFe}(\text{OH})_2} / [\text{OH}^-]^2 + K_{\text{spFe}(\text{OH})_3} / [\text{OH}^-]^3 \quad (3)$$

式中, $\Delta[\text{H}^+]/2$ 表示亚铁离子水解产生的 $[\text{H}^+]$; $K_{\text{spFe}(\text{OH})_2}/[\text{OH}^-]^2$ 表示产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的部分亚铁离子; $K_{\text{spFe}(\text{OH})_3}/[\text{OH}^-]^3$ 表示氧化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的部分亚铁离子.

从表 3 可以看出, 若用 FeSO_4 溶液对焦化废水 pH 进行调节, FeSO_4 的理论计算量逐渐增加, 但与表 2 中 FeSO_4 的实际加入量不能保持一致, 单位体积的焦化废水 pH 值调整至 8.0 时, 理论需要的 FeSO_4 量为 0.88 mmol, 明显少于实际的加入量 8.8 mmol, 说明焦化废水中确实存在着强大的缓冲体系.

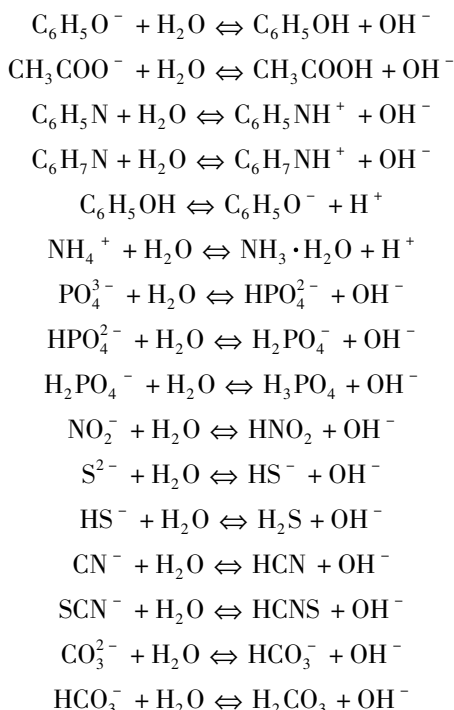
表 3 基于 FeSO_4 调节 pH 时硫酸亚铁理论需要量

Table 3 Theory requirement dose calculated on the pH adjusting with ferrous sulfate

| | pH | | | | |
|--------------------------------|----------------------|----------------------|---------|---------|---------|
| | 9.5—9.0 | 9.5—8.5 | 9.5—8.0 | 9.5—7.5 | 9.5—7.0 |
| $n(\text{FeSO}_4)/\text{mmol}$ | 8.0×10^{-3} | 8.0×10^{-2} | 0.8 | 8.0 | 80.0 |

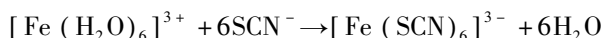
(2) 酸碱平衡对缓冲体系存在的影响

采用 GC/MS 方法对该焦化废水原水中的有机物的组分进行分析, 检测到焦化废水原水中存在 500 多种有机物. 焦化废水原水中具有酸碱性的有机物中, 表现为酸性的有机物占多数, 比较有代表性的物质为苯酚、甲基酚、二甲基酚等. 焦化废水原水 pH 值为 9—11 时, 多数的酚类物质以共轭碱存在, 随着 pH 逐渐降低, 废水中的氢离子浓度逐渐增高, 使共轭碱逐渐转化为苯酚类, 共轭酸碱对的存在使废水在 pH 变化过程中产生缓冲能力变化, 表现为缓冲体系; 表现为碱性的有机物中比较有代表性的为苯胺类和含氮杂环类物质如吡啶、喹啉类, 它们在与酸的作用下, 会生成苯胺盐、吡啶酸盐和喹啉盐, 形成共轭酸, 同样也可以形成缓冲体系. 另外, 焦化废水原水中表现为酸碱特性的无机物有 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 NO_2^- 、 SCN^- 、 S^{2-} 、 HS^- 、 CN^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等, 这些物质在焦化废水原水中发生电离或水解反应, 产生共轭酸碱对, 使废水表现出酸碱缓冲能力. 因此, 在调节池中进行水质调控时, 需要考虑缓冲体系的影响. 具体的化学方程式如下:



(3) 络合平衡对缓冲体系的影响

焦化废水中已被检测到的有机物中, 许多含有两个或者两个以上孤对电子(或 π 键)的有机分子可作为配位体, 与 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 可形成络合物; 废水中的 S^{2-} 、 CN^- 、 SCN^- 也是很常见的配位体, 易与 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 形成沉淀或络合物. 如 SCN^- 与 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 会发生络合反应, 产生血红色的络合物. 所以, 沉淀平衡、络合平衡以及氧化还原平衡的存在使焦化废水表现出强大的缓冲作用.



2.2 集水调节池中水质结构的调控

(1) pH 对水质结构的影响

调节池汇集了焦化废水原水、脱硫废水预处理后废水、系统工艺回流水等,水质组成较焦化废水原水更加复杂.生物系统处理能力的好坏与集水调节池中水质结构有很大的关系.由于存在酸碱缓冲体系,当调节废水的 pH 时,同一种物质可能会以不同形态存在于废水中,使废水表现出不同的水质结构.以焦化废水中较有代表性的污染物质如苯酚、 NH_4^+ 、 CN^- 和 S^{2-} 为代表,分析焦化废水调节池中不同 pH 时它们在水中的组成形态.表 4 列出了在温度为 25 °C,离子强度为 0 时,它们在水中的解离常数.根据分布分数的计算公式可以计算出在不同的 pH 时,焦化废水中有代表性的组分如 CN^- 、 S^{2-} 、 NH_4^+ 和苯酚等的理论分布分数,如图 2 所示.

表 4 弱酸及其共轭碱在水中的解离常数(25 °C, $I=0$)

Table 4 Dissociation constants of dilute acids and their conjugate base in aqueous solution

| 弱酸 | 分子式 | K_a | $\text{p}K_a$ | 共轭碱 | |
|-----|---------------------------------|-------------------------------|---------------|---------------|-------------------------------|
| | | | | $\text{p}K_b$ | K_b |
| 氢氰酸 | HCN | 6.2×10^{-10} | 9.21 | 4.79 | 1.6×10^{-5} |
| 氢硫酸 | H_2S | $1.3 \times 10^{-7} (K_{a1})$ | 6.88 | 7.12 | $7.7 \times 10^{-8} (K_{b2})$ |
| 氨离子 | NH_4^+ | 5.5×10^{-10} | 9.26 | 4.74 | 1.8×10^{-5} |
| 苯酚 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | 1.1×10^{-10} | 9.95 | 4.05 | 9.1×10^{-5} |

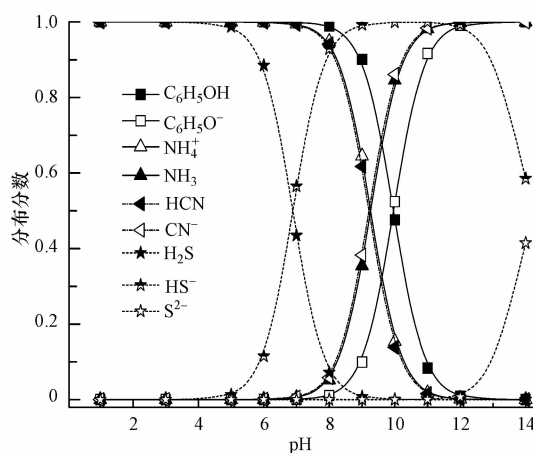


图 2 溶液 pH 值对分布分数的影响

Fig. 2 Effect of pH on the distribution fraction

由图 2 并结合表 4 与表 5 的数据可以看出,在焦化废水原水 pH 值为 9.6 左右时, H_2S 、 NH_4^+ 、酚类、胺类等以共轭碱的形式存在,此时缓冲容量较高,对应所需的酸量就比较大.随着 pH 的降低,共轭碱所占比例逐渐减少,相对应的弱酸分布分数逐渐增大,缓冲容量逐渐减小;当焦化废水原水 pH 调节至中性时,此时的 pH 值与 H_2S 等 $\text{p}K_a$ 值接近,共轭碱与弱酸的分布分数相等,表现出较强的缓冲能力,使废水的缓冲容量有升高的趋势.随着 pH 值逐渐降低至 7.0 时,焦化废水中表现为弱酸性的物质分布分数逐渐增多,共轭碱的分布分数逐渐减少.在用 FeSO_4 调整 pH 时,实际所需的 FeSO_4 的量逐渐减少.

表 5 不同 pH 时焦化废水中主要组分的分布分数

Table 5 Theoretical distribution of the major components in coking wastewater at different pH

| pH | 苯酚 | | CN^- | | NH_4^+ | | S^{2-} | | |
|-----|------------|------------|---------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|------------------------|
| | δ_0 | δ_1 | δ_0 | δ_1 | δ_0 | δ_1 | δ_0 | δ_1 | δ_2 |
| 9.5 | 0.7419 | 0.2581 | 0.3376 | 0.6624 | 0.3649 | 0.6351 | 0.002378 | 0.9783 | 2.198×10^{-5} |
| 9.0 | 0.9009 | 0.09991 | 0.6173 | 0.3827 | 0.6452 | 0.3548 | 0.007634 | 0.9924 | 7.046×10^{-5} |
| 8.5 | 0.9664 | 0.03364 | 0.8359 | 0.1641 | 0.8518 | 0.1842 | 0.02373 | 0.9763 | 2.194×10^{-5} |
| 8.0 | 0.9891 | 0.01091 | 0.9416 | 0.05838 | 0.9479 | 0.05213 | 0.07142 | 0.9285 | 6.593×10^{-5} |
| 7.5 | 0.9965 | 0.003469 | 0.9807 | 0.01930 | 0.9829 | 0.01711 | 0.1955 | 0.8044 | 1.808×10^{-5} |
| 7.0 | 0.9990 | 0.0009991 | 0.9938 | 0.006162 | 0.9945 | 0.005270 | 0.4348 | 0.5652 | 4.013×10^{-5} |

(2) 硫酸亚铁的投加量对集水调节池水质结构的影响

考虑到脱硫废水中残留的污染物如 S^{2-} 、 CN^- 、 SCN^- 等, Fe^{2+} 可沉淀去除废水中的部分无机污染物, 可以调控废水的 pH 值, 控制废水中的无机离子浓度, 实现水质调控的目的. 利用 $FeSO_4$ 调节废水水质的结果如图 3 所示.

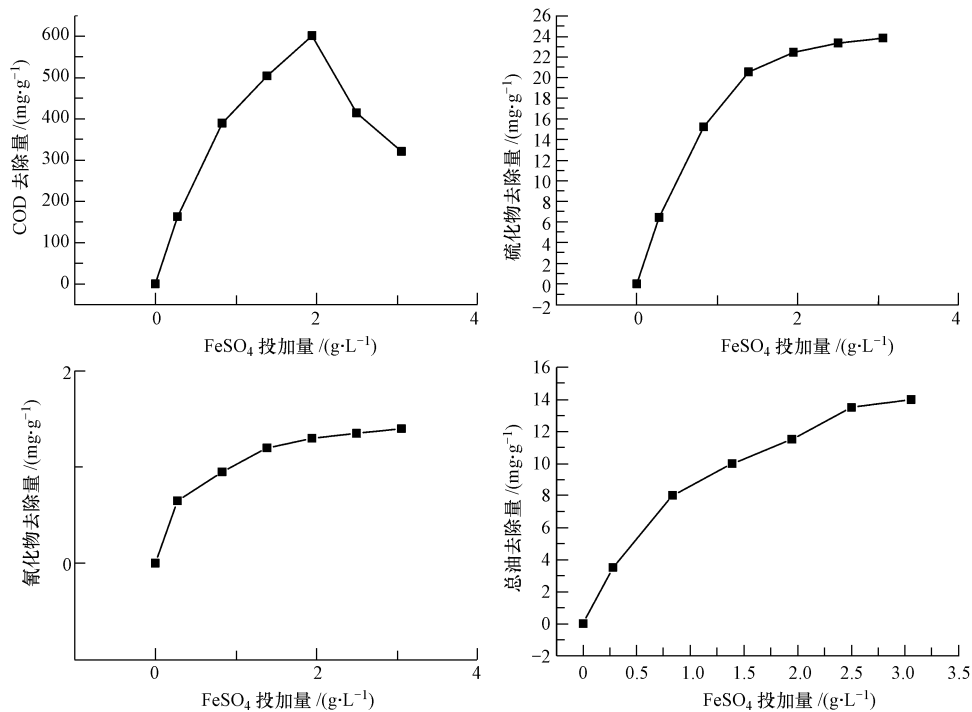
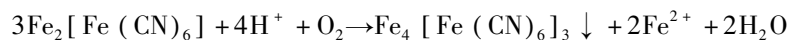
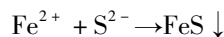


图 3 硫酸亚铁对焦化废水原水絮凝效果的影响

Fig. 3 The effect of ferrous sulfate dosage on flocculation for coking wastewater

由图 3 可以看出,随着 $FeSO_4$ 投药量的增大,焦化废水原水的 COD 去除量先升高后降低,继续投加 $FeSO_4$ 后 COD 浓度反而会升高,认为是过量的 Fe^{2+} 对 COD 产生贡献所致;废水中的硫化物去除量随着 $FeSO_4$ 投加量的增加而增加,即 S^{2-} 因形成 FeS 沉淀而被去除; Fe^{2+} 与废水中的 CN^- 发生化学反应,首先产生亚铁蓝 $Fe_2[Fe(CN)_6]$ ($K_{sp} = 10^{-39}$) 沉淀,在有氧气存在的情况下,转化为溶解度更小的铁蓝 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (普鲁士蓝, $K_{sp} = 10^{-42}$,在酸性条件下稳定)^[16],因此,氰化物去除量随着 $FeSO_4$ 投加量的增加而增加.上述过程的反应表示如下:



$FeSO_4$ 水解产生的 $Fe(OH)_3$ 和 $Fe(OH)_2$ 沉淀会发生絮凝作用,可吸附焦化废水中的部分油分,油分的浓度会降低^[16].由图 3 可知,在投药量为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,反应时间 15 min 时,焦化废水中的氰化物、硫化物、油分及 COD 的去除量分别为 $1.5 \text{ mg CN}^- \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $23.3 \text{ mg S}^{2-} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $12 \text{ mg 总油} \cdot \text{g}^{-1}$ 及 $504 \text{ mg COD} \cdot \text{g}^{-1}$.

3 结论

(1) 通过酸滴定法比较理论计算和实际投加酸量,明确焦化废水存在酸碱缓冲作用,水质分析表明焦化废水中共存阴阳离子较多,废水中多组分存在共轭酸碱平衡、络合平衡和氧化还原平衡的共同作用,使焦化废水原水表现出较强的酸碱缓冲能力.

(2) 集水调节池中水质结构受 pH 控制,pH 直接影响废水中各组分的分布分数;由于 $FeSO_4$ 的水解、化学沉淀、络合与絮凝作用, $FeSO_4$ 在调节焦化废水 pH 的同时,还调控了废水的水质结构,对后续生物

系统的运行构成影响.

参 考 文 献

- [1] Ghose M K. Complete physic-chemical treatment for coke plant effluent [J]. *Water Research*, 2002, 36: 1127-1134
- [2] 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
- [3] 王绍文, 秦华, 钱雷, 等. 《焦化废水无害化处理与回用技术》[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005
- [4] Vazquez I, Rodriguez J, Maran on E, et al. Study of the aerobic biodegradation of coke wastewater in a two and three-step activated sludge process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137: 1681-1688
- [5] 韦朝海, 贺明和, 任源, 等. 焦化废水污染特征及其控制过程与策略分析[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(7): 1083-1100
- [6] Amor L, Eiroa M, Kennes C, et al. Phenol biodegradation and its effect on the nitrification process [J]. *Water Research*, 2005, 39: 2915-2920
- [7] Ruiz G, Jeison D, Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration [J]. *Water Research*, 2003, 37: 1371-1377
- [8] Zazo J A, Casas J A, Mohenano A F, et al. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by fenton's reagent [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 9295-9302
- [9] 金菁, 郭晓滨, 李天良. 絮凝剂在有机废水处理中的应用与研究进展[J]. *科技信息*, 2007, 31: 619-621
- [10] 张水燕, 陈昌华, 李增强, 等. 不同电荷的聚丙烯酰胺对焦化废水的絮凝性能研究[J]. *环境工程*, 2011, 29(1): 67-71
- [11] 李彦俊, 魏宏斌. 废水处理中硫化物去除技术的研究与应用[J]. *净水技术*, 2010, 29(6): 9-12
- [12] 陈来福, 刘宪, 乔治强, 等. 硫酸亚铁-次氯酸钙处理高浓度含氧废水[J]. *工业水处理*, 2011, 31(6): 73-77
- [13] Zhang Wanhui, Wei Chaohai, Feng Chunhua, et al. Distribution and health-risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils at a coking plant. [J]. *Journal Environmental Monitoring*, 2011, 13: 3429-3436
- [14] HJ-T 399—2007, 水质 化学需氧量的测定快速消解分光光度法[S].
- [15] 国家环境保护总局主编. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [16] 李瑞华, 韦朝海, 魏光涛. 组合除油系统在焦化废水预处理中的应用[J]. *燃料与化工*, 2009, 20(1): 45-48

The buffer system in coking wastewater and the water quality control in water regulating tank

LIN Chong¹ YUAN Mengyang¹ WEI Chaohai^{1*} FENG Chunhua¹
 HU Yun¹ REN Yuan¹ WU Chaofei¹ WU Haizhen²

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology;

The Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters of Ministry of Education;

The Key Laboratory of Environmental Protection and Eco-Remediation of Guangdong Regular Higher Education Institutions, Guangzhou, 510006, China; 2. College of Bioscience and Bioengineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

ABSTRACT

Based on the chemical characteristics of coking wastewater, pH adjustment by ferrous sulfate was conducted and a strong acid-base buffering capacity was found in coking wastewater. At the original pH of 9.6, HCO_3^- , CN^- , HS^- , S^{2-} , NH_4^+ , phenol and aniline existed as their conjugate base, which corresponded a high buffer capacity. With the reduction of the pH value, the ratio of the conjugate base decreased and the buffer capacity became smaller. At the pH of 7, the ratio of conjugate base and conjugate acid were approximately equal because pH was close to $\text{p}K_a$ and the buffer capacity had a growing tendency. Moreover, the hydrolysis of FeSO_4 had a coagulating and complexing effect for pollutants. The removal amounts of CN^- , S^{2-} , oil and COD were 1.5, 27.3, 15, and 504 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ with the FeSO_4 dosage of 2.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in 15 minutes. pH has an influence on the concentration distribution of various pollutants so that it is critical for controlling the structure of water quality. Therefore, it is expected that pH can be a useful parameter for controlling the quality of coking wastewater under the acid-base buffering system.

Keywords: coking wastewater, buffer capacity, ferrous sulfate, water quality control.