

可燃吸附剂从焦化废水中分离潜热实现 低能耗工艺的实验研究 ——以活性炭为例*

张 志 韦朝海** 麦礼杰 刁春鹏 龚 倩 关清卿
于旭彪 吴超飞 胡 芸

(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)

摘 要 以活性炭和焦化废水为例,将吸附废水尾水的粉末活性炭(PAC)分离,再吸附原水,从吸附过程和投加量考察 COD 的去除,运用 GC/MS 对吸附过程的微观组分进行解析,再进行燃烧热值测定. 研究表明,针对尾水选择合适粉末活性炭,少量投加即可使出水 COD 达标排放;吸附尾水时主要去除生物系统难以降解的有机组分,再吸附原水时,对酚类物质、氮杂环化合物以及多环芳烃类都具有显著的效果,表现出非选择性,吸附过程完全受控于高浓度组分;单位废水可提供的热值 $Q_w = (45.990 \pm 3.521) \times C_m$, 吸附原水有机物的活性炭,其燃烧热值有显著提高,增量 ΔQ 由 $\Delta Q = (45.990 \pm 3.521) \times (C_m - C_e) \times V$ 决定. 针对高浓度难降解的工业有机废水,上述工艺通过能源回收的方式可实现工程造价与运行费用的显著降低.

关键词 活性炭, 焦化废水, 吸附, 燃烧热.

焦化废水是炼焦过程中产生的工业有机废水,主要有机成分为酚类、氨氮、吡啶类、喹啉类、苯系物、胺类、长链烃类等,还含有氨氮、氰化物、硫氰化物和硫化物等无机物^[1-2]. 国内目前的焦化废水处理普遍采用 A/O、A²/O、A/O²、O/H/O 等生物工艺^[3],由于部分污染物难降解的特性而在尾水中残留,活性炭吸附可自发进行,具有非选择性^[4-5],在处理该类惰性废水时表现出有效性,实践证明生物尾水经活性炭吸附处理后可达到排放的要求. 另外,由于存在毒性抑制,高浓度焦化废水难以厌氧降解,好氧降解耗能巨大,造成了很高的运行费用(普遍超过 8 元·m⁻³).

张小璇等^[5]对粉末活性炭吸附焦化废水尾水中的有机物进行研究,在生物尾水中加入 1.0 g·L⁻¹ 的粉末活性炭,TOC 去除效率超过 60%. 帅伟等^[6]在对活性炭吸附焦化废水尾水进行条件优化时,建议将吸附饱和的活性炭分离回流到好氧流化床进行生物处理来实现活性炭的再利用. Zhang Mohe 等^[7]用颗粒活性炭吸附焦化废水原水,投加量为 100 g·L⁻¹时,活性炭吸附容量达到 150 mg COD·g⁻¹,COD 去除率接近 90%. 胡记杰等^[8]利用粉末活性炭吸附焦化废水原水,投加量 6.0 g·L⁻¹,30 °C 反应 20 min,TOC、COD 和色度去除率均超过 70%. 针对吸附焦化废水尾水后的活性炭如何处理或处置,以上研究者均未作考虑. 吸附酚类的活性炭热再生造成其比表面积下降,吸附效果变差或失效^[9],化学再生不能将吸附的焦化废水成分全部脱附造成吸附效果率下降,生物再生需要时间太长. 活性炭吸附尾水达到平衡后,相比高浓度原水仍具有吸附能力,如果分离后用于原水 COD 的去除,将降低生物系统的处理负荷. 考虑到原水中有有机物是荒煤气及煤焦油的成分,存在燃烧热值,吸附有机物的活性炭进行燃烧,有机物可彻底去除,同时得到燃烧热值的增加以及活性炭的最终处置.

以河北某焦化厂隔油-气浮-调节-O/H/O-混凝-砂滤工艺调试期处理的焦化废水作为研究对象,采用静态吸附法,研究活性炭投加量对不同浓度生物尾水的影响,吸附平衡后过滤分离,再投入原水中进行 COD 的去除,运用 GC/MS 分析吸附过程中有机物组成的变化,最后考察吸附前后活性炭燃烧的热值

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

变化,推算该方法利用活性炭的经济费用.希望开发面向高浓度难降解有机废水处理的经济技术,即通过可燃吸附剂的活用实现污染物梯级去除与回收废水中潜热的结合.

1 实验部分

1.1 实验材料

选用5种粉末活性炭(PAC),均为煤质活性炭,由太原新华活性炭有限公司提供(各项指标见表1),其中2[#]为配煤压块炭;分别取80 g经纯净水3次清洗后于105 ℃烘干备用.常规化学试剂均为市售分析纯.水样取自河北金牛天铁焦化废水厂,表2是2011年8月取样点水质检测结果的统计值.

表1 活性炭的商业指标

Table 1 Technical indexes of commercial activated carbons

编号	灰分/%	水分/%	碘值/(mg·g ⁻¹)	亚甲基蓝值/(mg·g ⁻¹)
1 [#]	<23	/	≥650	≥70
2 [#]	<23	/	≥1000	≥180
3 [#]	<16	<5	≥900	≥130
4 [#]	<16	<5	≥850	≥110
5 [#]	<16	<5	≥800	≥90

表2 水样的水质指标

Table 2 Quality of coking wastewater

水样	pH值	COD /(mg·L ⁻¹)	氨氮 /(mg·L ⁻¹)	S ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	CN ⁻ /(mg·L ⁻¹)	挥发酚 /(mg·L ⁻¹)	色度 /倍	SS /(mg·L ⁻¹)
原水	8—10	6000 ± 540	85.7 ± 20.4	52.4 ± 16	20.1 ± 10	1180 ± 120	450 ± 70	70 ± 20
尾水	7—8	316 ± 76	25.0 ± 15.3	10.5 ± 4	0.8 ± 0.4	1.0 ± 0.5	45 ± 20	50 ± 15

1.2 实验仪器

电子天平(北京丹佛仪器公司)、COD分析仪(连华科技公司)、离心机(上海安亭仪器厂 TDL-5-A), pH S-3C 精密 pH 计(上海雷磁公司)、TOC分析仪(Shimadzu TOC-V)、气相质谱仪(Agilent 6890-5973N)、冷冻干燥机(Virtis 4K)、微电脑自动量热仪(长沙奔特仪器公司 WZR-1T-CII)、比表面积分析仪(美国麦克仪器公司 ASAP2020N).

1.3 实验方法

活性炭吸附:测定尾水及原水浓度.取200 mL尾水至烧杯,磁力搅拌,加入0.20 g活性炭,分别在0、2、5、15、30、60、120 min 取样过滤测定COD值;2000 r·min⁻¹离心5 min 分离,再投入200 mL原水中,0、2、5、15、30、60、120 min 取样过滤测定COD值.分别投加0.10、0.20、0.30、0.40、0.50 g活性炭至100 mL尾水中,吸附60 min,过滤测定COD值;离心分离后,加入100 mL原水中,吸附30 min,过滤测定COD值.

燃烧热测定:取4份蒸馏水、1份焦化废水原水各10 L,向其中3份蒸馏水中加入5.00、10.00、15.00 mL的苯酚,分别加入50.0 g的活性炭,进行吸附,测定吸附前后TOC值.过滤活性炭,进行冷冻干燥,低温保存,然后进行热值测定.

1.4 分析方法

COD、挥发酚采用分光光度法、氨氮采用纳氏试剂比色法,CN⁻、S²⁻采用滴定法,SS采用重量法,参考文献[10].活性炭碘值、甲基蓝测定分别依据GB/T 7702.7—2008、GB/T 7702.6—2008.SCN⁻参考文献[11].GC/MS前处理及分析见文献[1],分别取300 mL尾水、100 mL原水前处理.热值测定采用微电脑自动量热仪.

2 结果与讨论

2.1 PAC的筛选

将5种PAC分别投加至生物尾水(pH值7.46),投加量控制为1.00 g·L⁻¹,吸附120 min,离心分离

后,投入原水(pH 值 9.34)吸附 120 min. 分别测定吸附前后水样的 COD 值,求出活性炭的表观吸附容量,如图 1 所示,5 种活性炭的吸附容量均因废水浓度的提高而增大. 其中,2[#]和 3[#]活性炭的效果较好,2[#]炭样的吸附容量由 136 mg COD·g⁻¹提高到 731 mg COD·g⁻¹,3[#]炭样的吸附容量由 45 mg COD·g⁻¹提高到 528 mg COD·g⁻¹. 在溶液性质固定的情况下,吸附容量的大小与表 3 所示的活性炭技术指标呈正相关关系,比表面积和孔容是主要的因素. 范延臻^[12]等对活性炭吸附有机物的研究中发现,减少活性炭表面内酯基及羧基等含氧官能团,增加活性炭表面的疏水性,可提高活性炭吸附有机物的性能,这也为活性炭改性提供了方向.

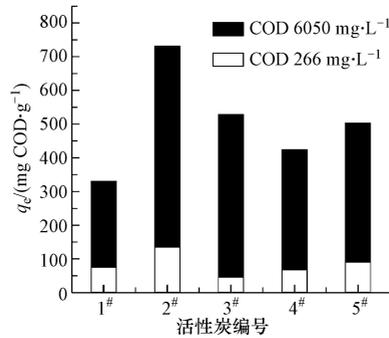


图 1 不同粉末活性炭对水中 COD 的吸附量

Fig. 1 Adsorption capacity of COD on different powdered activated carbon (PAC)

表 3 活性炭的技术指标

Table 3 Technical indexes of PAC 2[#], 3[#]

编号	碘值/(mg·g ⁻¹)	亚甲基蓝值/(mg·g ⁻¹)	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)
2 [#]	865	206	882.7	0.595
3 [#]	629	125	703.6	0.347

2.2 PAC 吸附过程及投加量

将 2[#]活性炭投加至生物尾水中,投加量控制为 1.00 g·L⁻¹,考察达到吸附平衡所需的时间,将过滤分离的活性炭,用于再次吸附原水,分析吸附过程中水样 COD 值的变化,结果如图 2 所示. 由图 2 可见,低浓度和高浓度的吸附平衡时间均接近 30 min. 图 3(a)考察了不同初始浓度尾水的吸附效果,当活性炭投加量为 3.00 g·L⁻¹,COD 的去除率维持在 70% 左右. 如图 3(b)所示,已经平衡吸附了尾水的炭样对高浓度废水原水都具有较高的吸附容量.

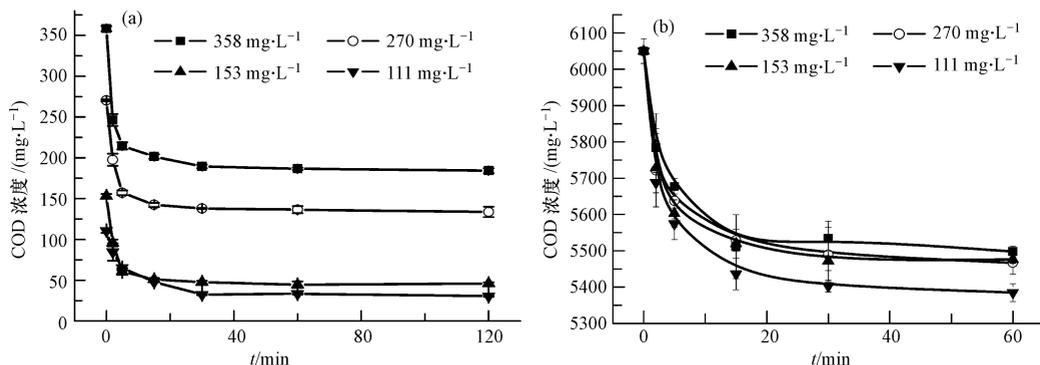


图 2 尾水(a)和再吸附原水(b) COD 随时间的变化

Fig. 2 COD removal efficiency over time in tail water(a) and raw water(b)

2[#]活性炭的结果显示,投入超过 3.00 g·L⁻¹的活性炭时,去除焦化废水中的有机物的效率并未提高,说明 2[#]活性炭不能对残余的 COD 物质发生吸附. 残余 COD 物质一般为 SCN⁻、CN⁻、S²⁻以及少量低分子量有机物. 配制 KSCN 溶液 41.8 mg·L⁻¹, Na₂S 溶液 48.7 mg·L⁻¹, 稀释 KCN 标液至

25.0 mg·L⁻¹,活性炭投加量为 3.00 g·L⁻¹,图 4 结果显示,活性炭对该类无机离子没有吸附效果.将分离得到的活性炭再用于吸附原水,如图 3(b)所示,其去除 COD 的效果与图 5 所示活性炭直接吸附原水的趋势类似,对吸附过程进行线性拟合,得到吸附容量 q_e (mg COD·g⁻¹)与活性炭投加量 m/V (g·L⁻¹)的关系为 $q_e = 815.8 - 49.6 \times (m/V)$.在求算吸附过程原水 COD 去除量时,可根据该式进行活性炭投加量的估算.

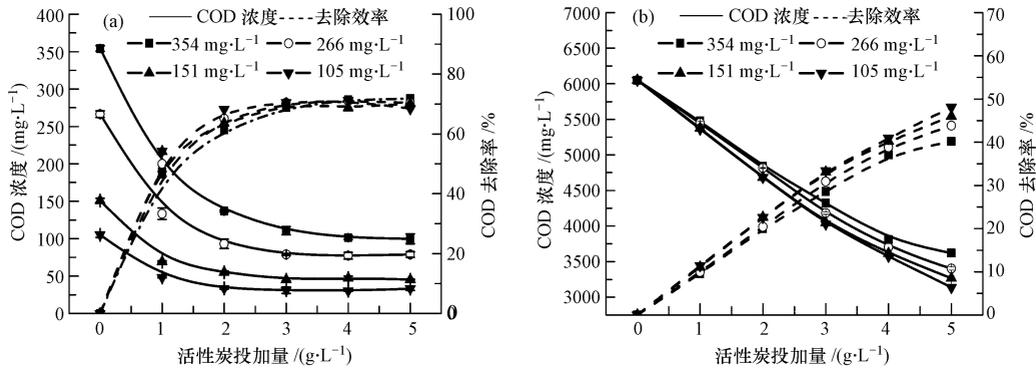


图 3 吸附尾水(a)和再吸附原水(b)不同活性炭投加量对 COD 的去除

Fig. 3 Effects of dose PAC on COD removal efficiency in tail water and secondary adsorption in raw water

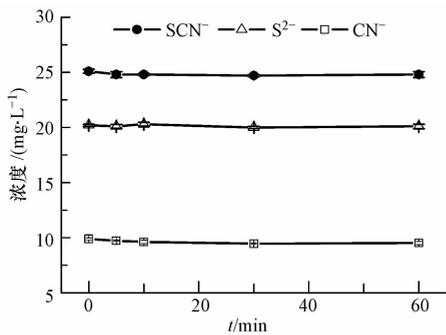


图 4 活性炭对 SCN⁻、CN⁻、S²⁻ 的吸附

Fig. 4 The adsorption of PAC on SCN⁻, CN⁻ and S²⁻

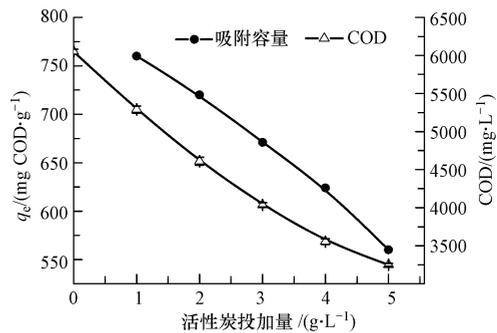


图 5 原水吸附容量与活性炭投加量的关系

Fig. 5 The adsorption capacity of PAC in different dose in raw water

以 358 mg·L⁻¹的尾水为例,对吸附过程进行吸附动力学拟合(表 4),结果显示,吸附趋近拟二级动力学,这与张小璇^[5]、Zhang Mohe^[7]对焦化废水吸附的研究结果基本一致.根据前面两位研究者的研究结果,活性炭对尾水中 TOC 的吸附等温过程趋近于 linear 线性方程^[5],活性炭对原水中 COD 的吸附等温过程趋近于 Redlich-Peterson 等温线^[7].

表 4 PAC 吸附废水 COD 的动力学拟合参数

Table 4 The kinetic fitting parameters for the adsorption of COD onto PAC

废水	实验 q_e /(mg·g ⁻¹)	拟一级动力学			拟二级动力学		
		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
尾水(358 mg·L ⁻¹)	174.1	66.2	0.0642	0.8522	172.4	0.0053	0.9930
原水	552	290	0.0966	0.6042	588	0.0007	0.9840

2.3 吸附微观组分的 GC/MS 分析

按照 1.4 的分析方法,尾水及原水吸附前后的 GC/MS 结果如图 6 所示.尾水中,15.1—22.3 min 的出峰为少量酚类及代谢中间产物,22.4—32.6 min 主要为含氮杂环类化合物,32.6 min 后为长链烃类化合物.而原水中,12.4—20.8 min 的出峰为酚类物质,包括一元酚、多元酚等;20.8 min 后的出峰表示含氮杂环类化合物,包括喹啉、吡啶等衍生物;未发现长链烃类.焦化废水经生物处理后,其主要成分发生

了变化,原水中大分子复杂有机物被微生物吸附和降解,包括开环和断链.从尾水成分来看,主要包括氮杂环和长链烃等,而易被生物降解的酚类种类很少;活性炭吸附尾水时主要去除的污染物包括氮杂环和长链烃类,此类污染物难以生物降解,然而吸附效果较好.原水中含有大量挥发酚类及氮杂环类化合物,用已经吸附了尾水的活性炭再吸附时,对酚类物质、氮杂环化合物以及多环芳烃类都具有明显的效果,表现出非选择性,如图6所示.直接利用活性炭对原水进行吸附的对照实验结果发现,活性炭直接吸附原水的有机物种类并无选择性,且和再吸附无明显差异,表明吸附过程完全受控于高浓度组分,这一点为活性炭的二次利用提供了理论基础.吸附实际废水时往往涉及多组分体系,存在着竞争吸附,强吸附组分比弱吸附组分具有更强的被活性炭吸附的趋势^[13].对于焦化废水体系,多环芳烃和含氮杂环有机物为强吸附组分,而苯酚和间甲苯酚等有机物表现为弱吸附组分^[8],这也将造成活性炭对不同组分吸附平衡时间的差异,但并不改变活性炭的吸附规律.

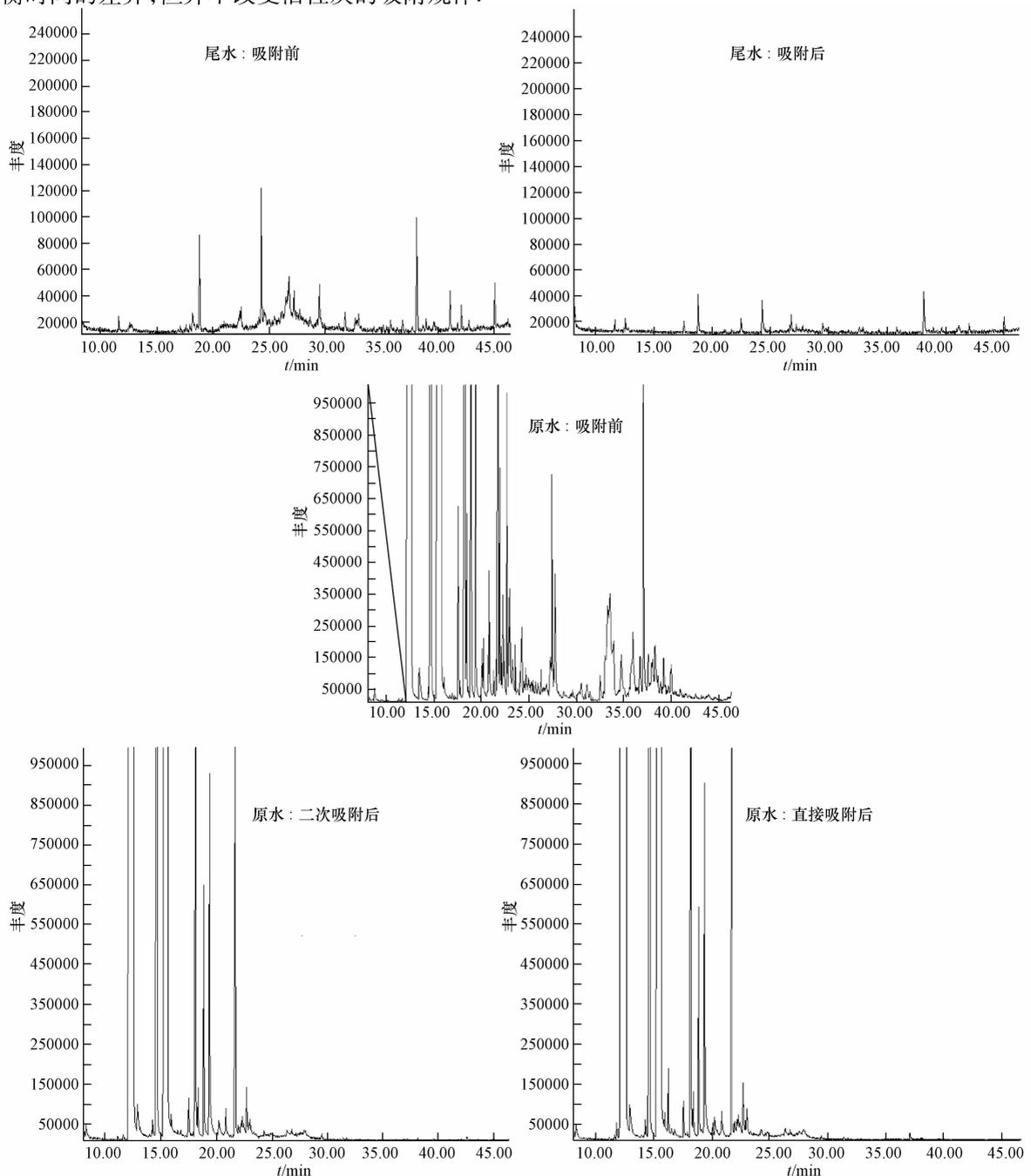


图6 尾水和原水吸附前后的 GC-MS 结果

Fig. 6 The result of GC-MS of bio-treatment water and raw water

2.4 吸附后活性炭热值的考察

按照 1.3 的方法,将吸附原水的活性炭,与分别吸附不同浓度苯酚溶液的活性炭同时进行 24 h 冷冻干燥,含水率不超过 1%,低于 4 °C 保存以防止有机物挥发,然后进行热值测定,结果见表 5. 吸附后活性炭的燃烧热值是活性炭自身热值与吸附质的热值之和. 根据吸附前后热值变化的数据,计算得到吸附在活性炭表面上苯酚及其它有机物的单位热值,如表 6 所示. 根据化学手册^[14]可知,苯酚的标准燃烧焓为 3055 kJ·mol⁻¹,苯酚的 TOC 值为 72.0 g·mol⁻¹,则其 TOC 热值当量可以用苯酚标准燃烧焓与苯酚分子中碳原子分子量的比值表示,计算结果为 42.4 kJ·g⁻¹,同理可求间甲酚的 TOC 热值当量. 苯酚热值当量的测定值比理论值略小,估计是活性炭引燃时温度升高,少量吸附在活性炭表面的苯酚挥发引起. 实际测定废水有机物的 TOC 热值当量高于苯酚,说明吸附在表面的物质并非完全是酚类. 通过对含氮杂环物质如吡咯、吡啶、喹啉等的计算发现,吡咯、吡啶的 TOC 热值当量超过酚,说明活性炭表面吸附了氮杂环有机物,这和 GC/MS 的检测结果是—致的. 以 TOC 浓度为 C_m (mg·L⁻¹) 的焦化废水,投加 m/V 的某类可燃吸附材料为例,单位废水可提供的热值 Q_w 可表示为 $Q_w(\text{J} \cdot \text{L}^{-1}) = (45.990 \pm 3.521) \times C_m$,只要测定吸附平衡时废水的浓度 C_e (mg·L⁻¹),则活性炭热值增量 $\Delta Q(\text{J})$ 可由 $\Delta Q = (45.990 \pm 3.521) \times (C_m - C_e) \times V$ 决定.

表 5 活性炭燃烧热值测定
Table 5 The result of calorific value of PAC

序号	水样 (10 L)	PAC 投加量 /(g·L ⁻¹)	TOC/(mg·L ⁻¹)			表观吸附量 q_e /(mg TOC·g ⁻¹ PAC)	燃烧热 /(J·g ⁻¹)
			吸附前	吸附后	变化值		
1	蒸馏水		0.42	0	0.42	0.084	9910
2	535 mg·L ⁻¹ 苯酚		396.8	74.27	322.5	64.51	11680
3	1070 mg·L ⁻¹ 苯酚	5.00	804.3	304.4	499.9	99.98	12530
4	1605 mg·L ⁻¹ 苯酚		1258	626.2	631.8	126.4	13020
5	焦化废水原水		816.8	415.4	401.4	80.24	12590

表 6 有机物 TOC 热值当量计算
Table 6 The calculation of TOC calorific value

物质	燃烧热变化 /(J·g ⁻¹)	TOC 热值当量 /(J·g ⁻¹ TOC)	物质	理论燃烧 ^[14] /(kJ·mol ⁻¹)	TOC 热值当量 /(J·g ⁻¹ TOC)
苯酚(0)	—	—	苯酚	3054.9	42369
苯酚(535 mg·L ⁻¹)	2370	39117	间甲酚	3685.8	43815
苯酚(1070 mg·L ⁻¹)	3520	38753	吡咯	2376.4	49437
苯酚(1605 mg·L ⁻¹)	4222	37632	吡啶	2783.7	46328
原水有机物	3416	45990	喹啉	4703.0	43484

2.5 经济费用评估

焦化废水处理成本普遍在 6—14 元·m⁻³ 范围内^[3],平均处理费用约 8 元·m⁻³ (COD 为 5000 mg·L⁻¹ 左右时),随进水 COD 值增大而升高. 尾水采用混凝沉淀或高级氧化的平均费用约合 3.0 元·m⁻³,污泥压滤及填埋产生的处置费用约 1.2 元·m⁻³. 在原有废水处理工艺基础上若采用本文研究的新技术,每处理 1 m³ 废水可以产生如下的运行费用变化. 以 2[#] 活性炭 (其市场价以 3000 元·t⁻¹ 计算) 为例,活性炭需投加约 1 kg·m⁻³ 使尾水达标,该单元的运行成本为 3 元·m⁻³. 再次吸附原废水时,可去除 15% 以上的 COD 值,由于负荷降低,风机电耗可相应降低 15% 以上;药剂投加量 (如磷源)、污泥产量及处置费用都相应减少;工程占地及土建成本相应降低. 根据工程经验,以上 3 项合计可节省费用超过 1.2 元·m⁻³. 吸附饱和的活性炭其热值得到提高,单位发热量约为标准煤 (其市场价以 1000 元·t⁻¹ 估算) 的 40%,潜热价值折合 0.4 元·m⁻³. 活性炭采用投药方式,吸附后重力沉淀分离,活性炭压滤及污泥干化机费用约为 1.3 元·m⁻³. 两个处理技术的费用评估见表 7. 废水处理运行费用由原来的 8 元·m⁻³ 降到 6.5 元·m⁻³,取得 1.5 元·m⁻³ 的经济效益. 如果吸附剂的价格更低或吸附性能更好,经济效益会进一步提高,反之亦然.

由于废水浓度、吸附剂的性能、吸附剂的价格均是可变因素,需要建立普适性的计算方法. 设某高浓度有机废水原处理成本为 F (元·m⁻³), 混凝或高级氧化的深度处理费用为 M (元·m⁻³), 污泥处置费用 S (元·m⁻³) (根据工程经验, M 约为 F 的 40%, S 约为 F 的 15%). 深度处理若采用某种廉价吸附剂, 其吸附规律在废水中类似于 2[#] 活性炭. 在尾水中投加吸附剂量为 $x = (m/V)$ kg·m⁻³, 其价格为 C ($C > 0$) (元·kg⁻¹), 则吸附单元的处理成本为 $x \cdot C$ (元·m⁻³). 吸附剂分离后二次吸附原水 (COD 值为 $C_0 > 3500$ (mg·L⁻¹)) 时, COD 的去除率 $A = (815.8 - 49.6x)x/C_0$, 从而引起电耗、药剂及污泥等的减少, 该项效益可表示为 $(A \cdot F)$ (元·m⁻³). 吸附剂吸附 COD 饱和后, 其单位发热量折合为标准煤的比例是 B , 于是该吸附剂潜热价值为 $x \cdot B$ (元·m⁻³). 根据目前的技术, 压滤污泥干化的费用约为 1.3 元·m⁻³. 产生效益与成本抵消后, 成本 $N = (F - M - S + xC - (815.8 - 49.6x)x/C_0 - xB + 1.3)$ (元·m⁻³). 令 $N = 0$, 则 $C = (815.8 - 49.6x)F/C_0 + B - (F - M - S + 1.3)/x$. 以原水 COD 浓度为 6050 mg·L⁻¹ 的焦化废水为例, 当投加量控制在 5 kg·m⁻³ 时, 热值当量 $B = 0.5$ 的吸附剂价格需控制在 0.27 元·kg⁻¹ 以内, 即可实现废水处理零运行费用的目标.

表 7 废水处理费用的评估

Table 7 Assessment of the cost of wastewater treatment

原技术项目	处理效果	运行费用/ (元·m ⁻³)	新技术项目	处理效果	运行费用/ (元·m ⁻³)
混凝沉淀	达标排放	2—4.5	尾水吸附	达标排放	3
臭氧氧化	达标排放	2—5.5	二次吸附	COD 降低约 15%	-1.2
			废炭压滤	含水率约 70%—75%	0.2
污泥压滤	含水率约 70%—75%	1.2	废炭干化	含水率约 30%	1.1
污泥填埋	妥善处置		废炭焚烧	充分灼烧	-0.4
			废渣填埋	妥善处置	≈0
小计	—	3.2—6.7	小计	—	2.7

3 结论

(1) 活性炭(可燃吸附剂)可去除废水中的有机物,使外排水达标并提高了水质,再应用于原水的吸附,实现了活性炭的二次利用,有效地降低原水的 COD 负荷,减少污泥产生量;饱和吸附的活性炭负载了由有机物带来的潜热,分离后用于燃烧,既回收了热能,又实现了活性炭的最终处置.

(2) C_m (mg·L⁻¹) 表示焦化废水 TOC 质量浓度,单位废水可提供的热值为 $Q_w = (45.990 \pm 3.521) \times C_m$ (J·L⁻¹). 针对尾水选择合适的活性炭,少量投加即可使出水 COD 达标,去除的对象物质主要是生物系统难降解的有机组分,包括氮杂环、长链烃类等,对 SCN⁻、S²⁻ 等无机离子没有吸附效果;再吸附原水时,对酚类物质、氮杂环化合物以及多环芳烃类都有显著的效果,表现出非选择性,而吸附过程完全受控于高浓度组分. 在活性炭投加量不足时,吸附容量 q_e (mg COD·g⁻¹) 与投加量 m/V (g·L⁻¹) 呈线性关系: $q_e = 815.8 - 49.6 \times (m/V)$; 吸附原水有机物的活性炭,其燃烧热得到显著提高,活性炭热值的增量 ΔQ 由 $\Delta Q = (45.990 \pm 3.521) \times (C_m - C_e) \times V$ 确定.

(3) 寻找廉价可燃的吸附材料进行高浓度废水有机物的吸附富集与分离,或充分利用有机物的热值(如配制水煤浆)以转化为热能,或分离提纯得到高附加值的产品,进而实现工业有机废水处理时工程造价和运行成本的显著降低,甚至出现零费用的处理工艺.

参 考 文 献

- [1] 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
- [2] Lim B R, Hu H Y, Fujie K, Biological degradation and chemical oxidation characteristics of coke-oven wastewater[J], Water Air Soil Pollut, 2003, 146: 23-33
- [3] 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) : 1083-1093

- [4] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京:化学工业出版社,2005 :341-343
- [5] 张小璇,任源,韦朝海,等. 焦化废水生物处理尾水中残余有机污染物的活性炭吸附及其机理[J]. 环境科学学报,2007,27(7):1113-1120
- [6] 帅伟,吴艳林,胡芸,等. 焦化废水生物处理尾水的活性炭吸附及条件优化研究[J]. 环境工程学报,2010,4(6):1201-1207
- [7] Zhang Mohe,Zhao Quanlin,Bai Xue, et al. Adsorption of organic pollutants from coking wastewater by activated coke[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochem Engk, 2010 ,Aspects 362 :140-146
- [8] 胡记杰,肖俊霞,任源,等. 焦化废水原水中有机污染物的活性炭吸附过程解析[J]. 环境科学,2008,29(6):1567-1571
- [9] Salvador F, Sanchez Jimenez C. A new method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions[J]. Carbon ,1996,34(4) :511-516
- [10] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002 :211-213,132-136
- [11] 潘霞霞,黄会静,冯春华,等. 焦化废水中硫氧化物的快速检测方法[J]. 煤化工,2011,2(1):15-18
- [12] 范延臻,王宝贞,王琳,等. 改性活性炭对有机物的吸附性能[J]. 环境化学,2001,9(5):444-448
- [13] 杨骏,陈诵英,彭少逸. 动态法研究酚类在活性炭上的竞争吸附[J]. 环境化学,1996,15(3):221-227
- [14] Handbook of Chemistry and Physics (55th edition) [M]. California: Chemical Pubber Pablising Company, 1974-1975 :D243-248

Study of combustible adsorbent for separation of potential heat from coking wastewater to reduce energy consumption of water technology : an example of activated carbon

ZHANG Zhi WEI Chaohai* MAI Lijie DIAO Chunpeng GONG Qian
GUAN Qingqing YU Xubiao WU Chaofei HU Yun

(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)

ABSTRACT

The application of activated carbon (AC) served as both adsorbent and fuel in the treatment of coking wastewater was investigated in this work. Powdered activated carbon (PAC) was firstly used for the adsorption of tail effluent, and then it was reused to treat the influent of coking wastewater. The adsorption processes were investigated by GC/MS, and the calorific value of saturated PAC was tested after the secondary adsorption. The results indicated that the effluent can meet the COD discharge standard with a small dose of PAC. The refractory compounds and long chain hydrocarbon compounds in tail effluent can be removed by adsorption. Moreover, phenols in coking wastewater were removed during the second adsorption process, suggesting that the removal efficiency of PAC was not affected. The calorific value of coking wastewater per unit mass can be calculated by equation of $Q_w = (45.990 \pm 3.521) \times C_m$. After adsorption, the calorific value of PAC increased and it was determined by: $\Delta Q = (45.990 \pm 3.521) \times (C_m - C_e) \times V$. The energy recovery process can reduce the cost on project and operation for coking wastewater treatment.

Keywords: activated carbon, coking wastewater, adsorption, calorific value.