

# 混凝联合 O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/UV 深度处理焦化废水的研究

雷 霆<sup>1</sup>, 赵文涛<sup>2,3</sup>, 黄 霞<sup>2,3</sup>, 王晓昌<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 清华大学 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 3 清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084)

**摘 要:** 采用混凝联合 O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/UV 深度处理焦化废水的生物处理出水。试验结果表明:当混凝剂 A<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的投量为 900 mg/L 时,对 TOC、COD、色度和 UV<sub>254</sub> 的去除率分别为 23.2%、19.5%、33.6% 和 27.1%,相应的出水值分别为 55.5 mg/L、196 mg/L、680 倍和 2.53 cm<sup>-1</sup>。混凝出水经 O<sub>3</sub>/UV 深度处理的效果优于单独 O<sub>3</sub> 氧化的,当臭氧投量为 2.8 g/L、反应时间为 80 min、UV 照射强度为 30 W 时,对 TOC、COD、色度和 UV<sub>254</sub> 的去除率分别达到 91.8%、73.1%、96.1% 和 97.6%,相应的出水值分别为 5.9 mg/L、60 mg/L、40 倍和 0.081 cm<sup>-1</sup>,出水 COD 浓度达到《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)的一级标准,且大大提高了废水的可生化性。

**关键词:** 焦化废水; 混凝; O<sub>3</sub>; O<sub>3</sub>/UV; 可生化性

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)05-0100-04

## Advanced Treatment of Coke Plant Wastewater by Coagulation Combined with O<sub>3</sub> or O<sub>3</sub>/UV

LEI Ting<sup>1</sup>, ZHAO Wen-tao<sup>2,3</sup>, HUANG Xia<sup>2,3</sup>, WANG Xiao-chang<sup>1</sup>

(1 School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2 State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3 Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** The treatment effect of bio-treated coke plant wastewater using coagulation combined with O<sub>3</sub> or O<sub>3</sub>/UV was investigated. The experimental results indicate that when coagulant A<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> dosage is 900 mg/L, the removal rates of TOC, COD, color and UV<sub>254</sub> are 23.2%, 19.5%, 33.6% and 27.1% respectively and their values in the effluent are 55.5 mg/L, 196 mg/L, 680 times and 2.53 cm<sup>-1</sup> respectively. O<sub>3</sub>/UV after coagulation is more efficient in removing pollutants than O<sub>3</sub>. When the ozone dosage is 2.8 g/L, the reaction time is 80 min and UV irradiation intensity is 30 W, the removal rates of TOC, COD, color and UV<sub>254</sub> are 91.8%, 73.1%, 96.1% and 97.6% respectively, and their values in the effluent are 5.9 mg/L, 60 mg/L, 40 times and 0.081 cm<sup>-1</sup> respectively. The effluent COD concentration meets the first criteria specified in *Integral Wastewater Discharge Standard* (GB 8978-1996). The goal of improving wastewater biodegradability is achieved.

**Key words** coke plant wastewater; coagulation; O<sub>3</sub>; O<sub>3</sub>/UV; biodegradability

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59738150)

焦化废水是一种高污染、高毒性、高色度的有机工业废水, 如果不经过有效处理就直接排放会严重污染水环境。由于焦化废水中含有大量的难降解污染物, 采用常规生物处理工艺处理后的出水中残余的有机污染物浓度和色度仍较高<sup>[1, 2]</sup>, 需进行深度处理。混凝作为一种相对简单的技术已经用于焦化废水的深度处理, 然而单独混凝对残留有机物的去除效果相对较差。近年来, 臭氧 ( $O_3$ ) 和  $O_3/UV$  氧化技术在处理难降解工业废水和垃圾渗滤液中的应用已有相关报道, Wang 等<sup>[3]</sup> 采用不同的高级氧化工艺对垃圾渗滤液进行处理, 发现  $O_3/UV$  能有效去除垃圾渗滤液中的难降解有机物。

笔者采用混凝预处理方法, 结合  $O_3$  和  $O_3/UV$  氧化技术, 对焦化废水的生物处理出水进行深度处理, 考察了其对焦化废水生物处理出水中残留的 COD、TOC、色度和  $UV_{254}$  的去除效果。

## 1 试验材料与试验方法

### 1.1 焦化废水生物处理出水的水质特性

试验用水为处理焦化废水的厌氧、缺氧、好氧膜生物反应器小试系统出水, 该系统稳定运行了 600 d, 其水质特性见表 1。

表 1 焦化废水生物处理出水水质

Tab 1 Quality of bio-treated coke plant wastewater

项 目	范 围	均 值
$BOD_5 / (mg \cdot L^{-1})$	10.8~17.3	13.3
$TOC / (mg \cdot L^{-1})$	48.1~76.8	53.7
$COD / (mg \cdot L^{-1})$	230~360	319
色度 / 倍	990~1060	1025
$UV_{254} / cm^{-1}$	3.18~3.61	3.49
pH	7.5~8.6	8.3
碱度 $/(mg \cdot L^{-1})$	160~287.9	213.4
$NH_3 - N / (mg \cdot L^{-1})$	0.09~0.72	0.46
$Cl^- / (mg \cdot L^{-1})$	1100~1800	1360

由表 1 可知, 焦化废水经生物处理后, COD 和色度仍较高, 均未达到《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 的一级标准。从  $BOD_5/COD$  值 (平均为 0.041) 来看, 残留有机物主要为难生物降解有机物。

### 1.2 混凝试验

采用 MY3000-6 型混凝搅拌机进行混凝试验。硫酸铝的投加量分别为 100、300、600、900、1200 和 2000 mg/L。混凝条件: 先在 200 r/min 下搅拌 30 s 以混匀混凝剂, 然后在 100 r/min 下搅拌 5 min, 最后

在 50 r/min 下搅拌 10 min 停机, 静置沉淀 15 min, 取其上清液, 用滤纸过滤, 进行水质分析。

### 1.3 试验装置与方法

$O_3$ 、 $O_3/UV$  试验装置如图 1 所示。

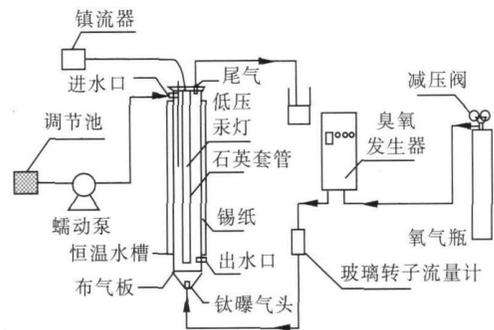


图 1  $O_3/UV$  试验装置

Fig 1 Schematic diagram of  $O_3/UV$  system

试验装置由臭氧发生系统和气水接触反应器组成。气水接触反应器采用无机玻璃制成, 直径为 80 mm, 高度为 700 mm, 容积为 3.5 L。30 W 低压汞灯置于反应器中部的石英套管中, 石英套管的直径为 30 mm, 高度为 670 mm。气体管路均采用聚四氟乙烯管材, 连接软管部分采用硅胶管。

试验用水量为 2.5 L/次, 水样经过混凝沉淀预处理并用滤纸过滤, 初始 pH 值为 6.86。在  $O_3$  氧化试验中, 供给的臭氧化气体流量为 5 L/min,  $O_3$  浓度为 7.0 mg/L, 反应温度为 25 °C。在  $O_3/UV$  氧化试验中, 在供给臭氧化气体的同时开启紫外灯, 提供紫外辐照。每隔一段时间采集反应器内的水样, 进行水质分析。

### 1.4 分析项目及方法

COD、 $BOD_5$ 、色度、碱度和  $NH_3 - N$  均采用国家标准方法<sup>[4]</sup>测定, TOC 采用 TOC-5000A 总有机碳分析仪测定,  $UV_{254}$  采用 DR-5000 紫外可见分光光度计测定, 臭氧采用碘量法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混凝剂投加量对处理效果的影响

试验结果表明, TOC、COD、色度均随硫酸铝投加量的增大而逐渐减少, 当硫酸铝的投加量为 900 mg/L 时, 对 TOC、COD、色度的去除率分别为 23.2%、19.5%、33.6%, 相应的出水值分别为 55.5 mg/L、196 mg/L、680 倍, 之后增加硫酸铝的投加量对去除效果影响不大。综合考虑各项指标, 确定硫酸铝的最佳投加量为 900 mg/L。

UV<sub>254</sub>在一定程度上反映芳香族化合物和不饱和有机物的含量。焦化废水生物处理出水中 UV<sub>254</sub>接近 3.5 cm<sup>-1</sup>,随着硫酸铝投加量的增加,UV<sub>254</sub>逐渐降低,当硫酸铝投加量 > 900 mg/L 时,UV<sub>254</sub>趋于稳定,去除率为 27.1%,出水值为 2.53 cm<sup>-1</sup>。尽管混凝对 UV<sub>254</sub>有较好的去除效果,但对 SUV<sub>254</sub>的去除效果不理想。

焦化废水生物处理出水的碱度很高,平均为 213.4 mg/L,碳酸根和碳酸氢根离子是羟基自由基的捕获剂<sup>[5]</sup>,会影响后续高级氧化工艺的去除效果。由试验结果可知,当硫酸铝的投加量为 900 mg/L 时,水体中无机碳的含量由 47.1 mg/L 降到了 17.2 mg/L,去除率为 63.5%,表明硫酸铝在去除有机物的同时,可以同时去除碳酸根和碳酸氢根离子。

混凝剂的投加对溶液的 pH 有一定的影响,随着其投量的增加,受试水样的 pH 逐渐降低,当混凝剂的投加量为 900 mg/L 时,水样的 pH 值由原来的 8.61 降到了 6.21。

## 2.2 O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/UV 强化处理混凝出水

由试验结果可知,当反应时间为 80 min 时,无论是单独 UV 照射,还是 O<sub>2</sub> 吹脱,对 TOC、COD、色度都基本没有去除,而 O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/UV 氧化对 COD 的去除率则分别为 47.8% 和 73.1%,相应的出水浓度分别为 122.60 mg/L; O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/UV 对 TOC 的去除率分别为 46.8% 和 91.8%,相应的出水浓度分别为 38.4 和 5.9 mg/L。

O<sub>3</sub>/UV 对 COD 和 TOC 的去除效果明显优于直接的 O<sub>3</sub> 氧化和 UV 辐照。在混凝联合 O<sub>3</sub> 工艺中,当臭氧投量为 0.84 g/L,反应时间为 24 min 时,出水 COD 为 147 mg/L,达到 GB 8978—1996 的二级排放标准;在混凝联合 O<sub>3</sub>/UV 高级氧化工艺中,当臭氧投量为 0.28 g/L,反应时间为 8 min 时,出水 COD 为 145 mg/L,达到 GB 8978—1996 的二级排放标准,当臭氧投量为 2.8 g/L,反应时间为 80 min 时,出水 COD 为 60 mg/L,达到 GB 8978—1996 的一级排放标准。

O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/UV 对色度均有很好的去除效果,当反应时间为 8 min 时,O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/UV 对色度的去除率分别达到 86.1% 和 92.9%,反应时间为 80 min 时分别达到 95.1% 和 96.1%,O<sub>3</sub>/UV 高级氧化对色度的去除效果略优于单独 O<sub>3</sub> 氧化的。

O<sub>3</sub> 和 O<sub>3</sub>/UV 氧化对 UV<sub>254</sub> 和 SUV<sub>254</sub> 的去除效

果明显,当氧化时间为 8 min 时,对 UV<sub>254</sub> 的去除率分别为 61.7% 和 78.3%,对 SUV<sub>254</sub> 的去除率分别为 57.8% 和 73.8%;当接触时间为 80 min 时,对 UV<sub>254</sub> 的去除率分别为 80.2% 和 97.6% (出水值为 0.081 cm<sup>-1</sup>),对 SUV<sub>254</sub> 的去除率分别为 71.5% 和 87.9%。可见,O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/UV 能氧化不饱和芳香化合物,导致芳香环开环。从对 UV<sub>254</sub> 和 SUV<sub>254</sub> 的去除率来看,O<sub>3</sub>/UV 较 O<sub>3</sub> 的去除效果好。

在 O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/UV 氧化过程中,溶液的 pH 有所降低,呈弱酸性,反应 8 min 后,pH 趋于稳定,O<sub>3</sub>/UV 氧化体系的 pH 稍低于 O<sub>3</sub> 氧化体系的。在 O<sub>3</sub> 氧化过程中,臭氧只是将大分子有机物降解为带—ROOH 基团的小分子有机物,从而引起 pH 的降低;而在 O<sub>3</sub>/UV 体系中,不仅有 O<sub>3</sub> 将大分子有机物氧化成带—ROOH 基团的小分子有机物的过程,另外 O<sub>3</sub> 在 UV 的照射下会产生·OH,而·OH 更容易氧化有机物,从而产生较多的羧酸,引起 pH 的进一步降低<sup>[6,7]</sup>。

混凝对焦化废水的可生化性影响较小,BOD<sub>5</sub>/COD 由 0.031 提高到 0.041。无论是 O<sub>3</sub> 氧化还是 O<sub>3</sub>/UV 氧化过程均可使废水的可生化性明显改善,当臭氧投量分别为 1.12 和 1.68 g/L,氧化时间为 80 min 时,BOD<sub>5</sub>/COD 值达到最大,由原来的 0.041 分别提高到 0.14 和 0.26。

## 2.3 不同方法深度处理效果的比较

不同方法对焦化废水生物处理出水的深度处理效果见表 2。

表 2 不同方法对焦化废水生物处理出水的处理效果

Tab 2 Treatment efficiency of bio-treated coke plant wastewater by different processes

处理方法	时间 /min	去除率 /%		
		TOC	COD	色度
O <sub>3</sub> 氧化	48	28.6	24.8	93.8
	80	31.2	34.1	94.1
O <sub>3</sub> /UV 高级氧化	48	32.9	33.3	94.3
	80	58.4	38.6	95.1
混凝联合 O <sub>3</sub> 氧化	48	38.1	41.3	94.6
	80	46.8	47.8	95.1
混凝联合 O <sub>3</sub> /UV 高级氧化	48	77.3	64.2	95.6
	80	91.8	73.1	96.1

从表 2 可以看出,O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/UV 和混凝联合 O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/UV 均能有效去除一定浓度的难降解有机污染物,但混凝联合 O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/UV 工艺较单独 O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/UV

工艺的去除效果更明显, 原因在于混凝能有效去除水体中的碳酸根离子和碳酸氢根离子, 这两种离子是羟基自由基的捕获剂。

### 3 结论

① 当混凝剂  $Al_2(SO_4)_3$  的投量为  $900\text{ mg/L}$  时, 混凝对 TOC、COD、色度和  $UV_{254}$  的去除率分别为 23.2%、19.5%、33.6% 和 27.1%, 相应的出水值分别为  $55.5\text{ mg/L}$ 、 $196\text{ mg/L}$ 、680 倍和  $2.53\text{ cm}^{-1}$ 。混凝对水体中碳酸根离子、碳酸氢根离子的去除效果较好, 水体中的无机碳由原来的  $47.1\text{ mg/L}$  降低到  $17.2\text{ mg/L}$ , 去除率达到 63.5%。

②  $O_3/UV$  对焦化废水混凝出水的处理效果优于单独  $O_3$  氧化的, 当臭氧投加量为  $2.8\text{ g/L}$ 、反应时间为  $80\text{ min}$ 、 $UV$  照射强度为  $30\text{ W}$  时,  $O_3/UV$  对 TOC、COD、色度的去除率分别达到了 91.8%、73.1%、96.1%, 出水值分别为  $5.9\text{ mg/L}$ 、 $60\text{ mg/L}$ 、40 倍, COD 浓度达到 GB 8978—1996 的一级排放标准。

③ 混凝联合  $O_3$ 、 $O_3/UV$  对焦化废水的处理效果明显优于直接  $O_3$ 、 $O_3/UV$  氧化的, 因为混凝能有效去除水体中的碳酸根离子和碳酸氢根离子。

### 参考文献:

[1] 赵文涛, 黄霞, 何苗, 等. 沸石床多级生物膜系统处理

焦化废水的研究 [J]. 中国给水排水, 2008, 24(13): 18-22

- [2] 左晨燕, 何苗, 张彭义, 等. Fenton 氧化/混凝协同处理焦化废水生物出水的研究 [J]. 环境科学, 2006, 27(11): 2201-2205
- [3] Wang F Q, Smith D W, Gamal El-H in M. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment—A review [J]. J Environ Eng Sci 2003, 2(6): 413-427.
- [4] 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
- [5] 李亚新, 赵晨红. 紫外分光光度法测定焦化废水的主要污染物 [J]. 中国给水排水, 2001, 17(1): 54-56
- [6] Wang J L, Quan X C, Wu L B, et al. Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant wastewater [J]. Process Biochem, 2002, 38(5): 777-781.
- [7] Ning P, Bart H J, Jiang Y J et al. Treatment of organic pollutants in coke plant wastewater by the method of ultrasonic irradiation, catalytic oxidation and activated sludge [J]. Sep Purif Technol 2005, 41(2): 133-139.

电话: 15810394463

E-mail: leitng424@gmail.com

通讯作者: 黄霞

收稿日期: 2009-09-15

(上接第 99 页)

- 理系统硝化能力研究 [J]. 环境科学, 2003, 24(1): 80-83
- [3] 丛科明, 刘书宇, 王立, 等. 复合生态床修复北方景观水体的影响因素研究 [J]. 中国给水排水, 2009, 25(13): 77-79.
- [4] 韩潇源, 毕继胜, 宋志文. 水生植物在水污染控制中的应用与发展 [J]. 青岛理工大学学报, 2005, 26(6): 88-91.
- [5] 高阳俊, 赵振, 孙从军. 组合生态浮床在滇池入湖河流治理中的应用 [J]. 中国给水排水, 2009, 25(15): 46-48.
- [6] 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
- [7] 尹军, 崔玉波. 人工湿地污水处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006

- [8] Michal G, Eran F. Enhancing nitrification in vertical flow constructed wetland utilizing a passive air pump [J]. Water Res 1998, 32(12): 3513-3520
- [9] Reddy K R, Connor G A O, Gale P M. Phosphorus sorption capacities of wetland soils and stream sediments impacted by dairy effluent [J]. J Environ Qual 1998, 27(2): 438-447.
- [10] 彭剑峰, 王宝贞, 夏圣骥, 等. 复合塘—湿地系统水生植物时空分布对氮磷去除的影响 [J]. 生态环境, 2004, 13(4): 508-511.

电话: 13436134545

E-mail: celine\_1109@hotmail.com

收稿日期: 2009-10-15