

附件一

编号：

绿苗计划申请表（学术研究）

单 位： 华南理工大学环境科学与工程学院

项目名称： 水质结构调控对焦化废水处理过程能耗的影响

项目负责人： 徐荣华

申请日期： 2012 年 10 月

单位	华南理工大学	项目负责人	徐荣华	联系电话	13826067910	
专业	环境工程	年(班)级	2012级 环境工程硕士	E-mail	rhxu915@163.com	
项目名称: 水质结构调控对焦化废水处理过程能耗的影响				经费预算	30,000 元	
项目 参加 者	姓名	所在学院	专业	年(班)级	联系电话	E-mail
	韩涛	环境科学与工程学院	环境工程	12级	13826068093	ht20081081@sina.cn
	袁延磊	环境科学与工程学院	环境工程	12级	13826068450	yuanyanlei521011@163.com
起止时间	2012.11-2013.5					
<p><b>一、立项依据(项目的背景及意义)</b></p> <p>我国的焦炭产量占世界总产量的60%以上,为世界焦炭第一生产和出口大国,由此每年所产生的焦化废水量超过2亿t(韦朝海等,2011)。焦化废水产生于煤的高温裂解过程,其中含有大量毒性和惰性芳香族有机化合物,属于典型难降解有机工业废水。其中的多环芳烃、杂环化合物、联苯、卤代有机物、氰化物等物质具有强烈的生物毒性,导致焦化废水的BOD/COD仅为0.1~0.3(韦朝海等,2007,Zhu et al.,2009),生物处理难度极大。申请人在焦化废水处理工程运行中发现:多环芳烃、杂环化合物、有机卤化物、氰化物等有毒物质会对生化活动造成强烈的抑制,导致焦化废水难以直接进行厌氧处理,即无法进行传统的A/O工艺,须通过高强度的好氧处理方能维持出水达标,由此焦化废水的处理能耗较一般工业废水大大增加。</p> <p>在焦化废水中,酚类、胺类等易降解组分占COD的90%以上,其中仅苯酚的含量就超过25%,而多环芳烃、杂环化合物、氰化物等强毒性、惰性组分的含量仅占5%左右(任源等,2006,时孝磊等,2010,Han et al.,2011)。然而,虽然毒性、惰性组分的含量不高,但其对微生物活性的抑制与毒性作用极大,这一特点构成了焦化废水水质结构的重要特征。因此,寻求适合焦化废水水质特征的强化处理技术是改善焦化废水处理效果、降低处理能耗的关键环节。目前的解决方案包括:强化预处理技术、强化生物处理技术和深度处理技术(任南琪,2010)。在这些技术中,吸附法因可快速削减废水毒性且工艺灵活简便,作为预处理技术可快速调控废水的水质结构,因而在焦化废水等难降解有机工业废水处理中具有重要地位(Gulyas,1997)。</p> <p>目前,吸附剂的费用问题仍是制约吸附法大规模应用的主要原因,常规的解决思路是寻找廉价替代材料,并以COD的去除率为标准筛选“性价比”高的吸附剂。然而,这却忽视了焦化废水水质的关键特征——毒性和惰性组分。以活性炭进行处理,则其去除的大部分污染物为易降解物,而毒性、惰性物质得不到根本削减,虽然废水的COD有所降低,但后续的生物处理依然受到抑制。因此,针对焦化废水的吸附技术,需着重考虑废水水质特征-吸附剂性质-毒性削减之间的关联性,应采用对毒性、惰性成分具有高效识别能力的“靶向吸附材料”进行处理。对于此类难降解有机工业废水,吸附的目的不应仅停留在对COD的去除,还应重点关注影响废水可生化性的关键毒性物质的削减,力图实现难降解有机工业废水向一般工业废水的转化。</p> <p>基于以上分析,申请者拟在系统地分析焦化废水成分的基础之上,建立焦化废水水质结构模型,区分易降解成分和毒性、惰性成分,研制功能化吸附材料对毒性、惰性成分进行选择分离,提高废水的可生化性。以生物降解实验考察焦化废水水质结构的调控效果,探索实现焦化废水高效厌氧处理的技术关键,并对处理过程的能耗变化进行分析与计算。本项目从焦化废水的水质结构上入手,以关键目标污染物的靶向去除降低生物单元的处理难度,旨在为焦化废水等高浓度、难降解有机工业废水处理的节能降耗进行初步探讨。</p>						

## 参考文献:

- 任南琪 2010. 高浓度难降解有机工业废水生物处理技术关键 [J]. 给水排水, 36(09): 1-4
- 任源, 韦朝海, 吴超飞, 吴锦华, 谭展机 2006. 生物流化床 A/O<sup>2</sup> 工艺处理焦化废水过程中有机组分的 GC/MS 分析 [J]. 环境科学学报, 26(11): 1785-1791
- 时孝磊, 丁丽丽, 任洪强, 王智, 马旭红 2010. 厌氧-缺氧-预曝气-移动床生物膜系统对焦化废水特征有机污染物降解研究 [J]. 环境科学学报, 30(06): 1149-1157
- 韦朝海, 贺明和, 吴超飞, 李磊, 晏波, 陈金贵, 李国保, 江承付, 乔显辉, 曾宗浪 2007. 生物三相流化床 A/O<sup>2</sup> 组合工艺在焦化废水处理中的工程应用 [J]. 环境科学学报, 27(07): 1107-1112
- 韦朝海, 朱家亮, 吴超飞, 吴海珍, 卢彬, 李国宝, 陈金贵 2011. 焦化行业废水水质变化影响因素及污染控制 [J]. 化工进展, 30(01): 225-232
- Gulyas H. 1997. Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters [J]. Water Science and Technology, 36(2-3): 9-16
- Han M., Li G., Sang N. and Dong Y. 2011. Investigating the bio-toxicity of coking wastewater using Zea mays L. assay [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 74(4): 1050-1056
- Zhu X., Ni J. and Lai P. 2009. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes [J]. Water Research, 43(17): 4347-4355

## 二、项目主要研究内容

### 1. 焦化废水水质结构分析与毒性、惰性成分鉴别

采用 GC-MS 分析对焦化废水进行全分析, 考察污染物的成分、浓度及其溶液化学性质, 按其生物毒性、惰性进行分类, 建立焦化废水的水质结构模型, 确定具有高毒性、惰性需选择性分离的目标污染物。

### 2. 毒性、惰性污染物的选择性分离

高比表面积吸附材料的有机负载: 根据前期的研究结果, 酸浸后的粘土等材料会演变成多孔的  $\beta$ -FeOOH 化合物, 比表面积可提高至 500 m<sup>2</sup>/g 以上, 最重要的是其表面生成大量活性硅羟基 (SiOH), 非常适合于进行均匀的有机负载。通过分子模拟的理论化学计算, 筛选对目标污染物具有高效富集能力的官能团, 将优化的疏水基团以共价键 (Si-O-Si) 形式接枝到活化粘土的表面, 制备出系列有机-无机复合吸附材料。

吸附材料的表征: 采用 N<sub>2</sub> 吸附-脱附实验考察材料的比表面积和孔结构; 以元素分析的方法测量材料的总有机负载量; 以 FTIR 和 <sup>29</sup>Si NMR 技术考察材料表面硅羟基的反应情况, 并计算单位面积上有机官能团的接枝数量; 以 TEM、SEM 技术观察材料表面形貌; 以亲水角表征材料表面的疏水性。

### 3. 水质调控对焦化废水水质结构与可生化性的改变

单组分吸附试验: 以 PAHs、杂环化合物和邻苯二甲酸酯等单组分吸附实验, 验证材料的吸附性能与分子结构之间的关系, 考察吸附的动力学、热力学、条件因子影响及吸附等温线, 测算饱和吸附容量 ( $q_m$ ) 并与文献报道的吸附材料进行对比。

焦化废水吸附试验: 以焦化废水原水及达标外排水为处理对象, 测试吸附材料的实际应用效果。采用 GC-MS 分析技术检测典型疏水性有机污染物的去除效果, 考察靶向吸附对原水可生化性 (BOD/COD) 的改善作用及对外排水中残留有机微污染物的去除效果。

### 三、项目实施方案和可行性分析

#### 实施方案:

活化粘土材料的制备: 将天然粘土与一定浓度的盐酸置于具塞磨口锥形瓶中, 在磁力搅拌下连续反应。将酸化粘土烘干、过筛, 装入密封瓶备用。以 XRD、FTIR、SEM、N<sub>2</sub> 吸附-脱附等方法对材料的孔结构和表面性质进行表征, 实验考察反应温度、反应时间及蛭石粒径等因素对材料性质的影响, 优化反应条件。

无机载体材料的有机修饰: 以甲苯、丙酮等为溶剂配制一定浓度的改性剂溶液, 将无机材料加入其中, 将反应的锥形瓶置于恒温摇床中振荡。待反应结束后, 将固体样品离心分离, 在 90℃ 条件下对样品烘干 5 h, 密封储存备用。

对典型疏水性污染物的吸附性能测试: 取一定量性吸附材料样品于带聚四氟乙烯垫片的螺口玻璃瓶中, 分别加入一定体积不同浓度的有机污染物 (茈、吡啶、邻苯二甲酸二乙酯等) 溶液, 在恒温条件下置于振荡器中进行吸附反应, 吸附结束后离心分离。采用高效液相色谱法 (HPLC) 测定离心液中的有机物浓度。考察吸附的动力学、热力学、等温线及条件因子的影响。

对焦化废水的靶向吸附性能测试: 以焦化废水原水和达标外排水为处理对象, 测试吸附剂的靶向吸附效果。取一定量的吸附剂样品于一系列带聚四氟乙烯垫片的螺口玻璃瓶中, 分别加入一定体积的焦化废水原水或外排水, 在恒温条件下置于振荡器中进行吸附反应, 吸附结束后离心分离。各组经萃取、旋转、氮气吹脱浓缩至 0.5 mL 后进行 GC-MS 分析。BOD、COD 等常规水质指标测定参照国标方法。

#### 可行性分析:

焦化废水中含有大量结构复杂的毒性有机污染物, 是难降解有机工业废水的典型代表。我们在焦化废水处理工程运行中发现: 多环芳烃、杂环化合物、有机卤化物等有毒物质会对生化活动造成强烈的抑制, 导致焦化废水难以采取先厌氧的 A/O 工艺, 因此迫切需要有效的物化技术以降低废水的生物毒性, 并削减外排中有机微污染物的排放。基于对焦化废水水质的初步分析发现: 其中毒性、惰性有机物多为疏水性, 以疏水性吸附材料对毒性组分进行靶向分离在理论上是可行的。此外, 其他毒性、惰性污染物通常具有某些共性, 若能找到这些共性, 则可选择性的进行去除并保留废水中的易降解物, 从而为生物处理过程降低毒性负荷, 实现高效厌氧等低能耗处理过程。

### 四、创新点简介

1. 从焦化废水水质结构的角度入手, 建立以生物毒性、惰性为评价指标的水质结构模型, 为实现更高效的生物处理过程、降低系统运行的能耗提供新依据。

2. 以功能化的吸附材料对目标污染物进行选择性的去除, 提高焦化废水可生化性以实现降低处理过程能耗的目的。

### 五、预期目标及成果形式

1. 建立焦化废水水质结构模型。

2. 试制可选择性分离毒性、惰性污染物的吸附材料。

3. 预计发表中文核心期刊论文 1-2 篇。

六、项目经费预算计划（明细表）：

1.材料费：13,000元

有机物GC-MS分析标样；附剂、无机载体材料等；化试验药剂；有机溶剂；玻璃仪器等

2.资料费：5,000 元

购买相关文献资料、图书等

3.加工费：2,000 元

用于加工小型吸附反应器等

4.检测费：5,000 元

水样分析 GC-MS; HPLC; TOC; BOD 等；附剂表征 XRD; FTIR; SEM; BET; TG 等

5.交通费：5,000 元

焦化废水取样、运输费用等

经费合计：30,000 元

推荐意见：

推荐人签字

年 月 日

学校意见：

学校公章

负责人签字：

年 月 日

联合国环境规划署-同济大学环境与可持续发展意见

公章

负责人签字：

年 月 日

基金委员会专家委员会意见：

公章

负责人签字：

年 月 日