

# 微波-吸波介质处理焦化废水中低环 PAHs

石焱\*, 赵莹, 赵鑫, 孔征, 冯英英

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北省现代冶金技术重点实验室, 河北唐山 063210)

**摘要:**以焦化废水中低环 PAHs 为研究对象, 通过微波和吸波介质协同作用分析微波加热时间、不同种类和质量的吸波介质对焦化废水中各低环 PAHs 处理效果的影响。结果表明, 微波加热时间在 6~9 min 时各低环 PAHs 去除效果最理想, 二环 PAHs 最高去除率为 59%, 三环 PAHs 去除率为 70%。在微波作用下, 黑碳化硅作为吸波介质对低环 PAHs 去除效果最好。黑碳化硅质量为 5 g 时, 低环 PAHs 总去除率为 40%, 二环 PAHs 最高去除率为 40%, 三环 PAHs 去除率为 50%, 四环 PAHs 质量分数很少, 基本保持不变。

**关键词:**焦化废水; 低环 PAHs; 去除率; 微波; 碳化硅; 钢渣

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)02-0094-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.021

## Treatment of low-ring PAHs in coking wastewater by microwave-wave absorbing media

SHI Yan\*, ZHAO Ying, ZHAO Xin, KONG Zheng, FENG Ying-ying

(Hebei Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

**Abstract:** Taking low-ring PAHs contained in coking wastewater as study object, the effects of microwave heating time and different kinds and qualities of wave-absorbing mediums on the treatment efficiency of low-ring PAHs in coking wastewater are analyzed through the synergistic action of microwave and wave absorbing medium. It is shown that when microwave heating time is in the range of 6-9 minutes, the excellent removal efficiency of low-ring PAHs can be achieved, with the highest removal rate of 59% for bi-cyclic PAHs and a removal rate of 70% for tri-cyclic PAHs. Under microwave irradiation, black silicon carbide as a wave absorbing medium gives the best removal effect of low-ring PAHs. The total removal rate of low-ring PAHs can reach 40%, the highest removal rate of bicyclic PAHs is 40%, the removal rate of tricyclic PAHs is 50%, and the content of tetracyclic PAHs is very small and remains basically unchanged when the mass of black silicon carbide is 5 g.

**Key words:** coking wastewater; low-ring PAHs; removal rate; microwave; silicon carbide; steel slag

焦化行业是以煤为原料进行高温干馏来炼制焦炭的生产企业, 在经济和社会发展中占有举足轻重的地位<sup>[1]</sup>。多环芳烃(PAHs)是存在于焦化厂排放废水中一类广泛的有机污染物, 性质稳定, 能够较长时间存在水中, 通过生物富集作用进入动物及人体, 严重污染水体环境, 危害人体健康<sup>[2-5]</sup>。近年来, 我国加大了环保力度并制定了相关法律法规, 严格规定多环芳烃的质量分数<sup>[6]</sup>。因此, 减少焦化废水中多环芳烃排放具有重要的意义<sup>[7-8]</sup>。微波是一种清洁、节能和环保的技术, 在污染物处理方面有很好的效果<sup>[9]</sup>。有些废水中的有机物不能直接吸收微波, 可先用微波辐射吸波介质(碳化硅、钢渣等), 通过吸波介质将微波能传递给有机物, 以达到降解废水有机物的目的<sup>[10]</sup>。笔者通过微波和吸波介质的协

同作用, 分析了微波与吸波介质共同处理对焦化废水中低环 PAHs 去除的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验用品

#### 1.1.1 焦化废水

采用唐山某焦化厂废水, 在污水处理系统入口收集未处理焦化废水, 该废水主要为蒸氨废水, 含有联苯、杂环、多环芳烃等有机物质。

#### 1.1.2 吸波介质

吸波介质有钢渣、碳化硅 2 类。钢渣分别为粒径不同的国丰和瑞丰钢渣; 碳化硅分为 2 种, 分别呈黑色和绿色粉末状。利用比表面积积孔微孔分析仪对 2 种类型吸波介质进行测量, 结果如表 1 所示。

收稿日期: 2018-05-24; 修回日期: 2018-12-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(51274084); 河北省自然科学基金-钢铁联合基金(E2014209152)

作者简介: 石焱(1980-), 女, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为冶金节能与资源优化, 通讯联系人, yan.sky@126.com。

表1 吸波介质孔容、孔径及表面积

吸波介质	孔容/(cc·g <sup>-1</sup> )	孔径/nm	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
国丰钢渣	0.011455	5.59	4.0990
瑞丰钢渣	0.013390	3.88	6.9087
绿碳化硅	0.005200	148.20	0.7020
黑碳化硅	0.007420	108.70	1.3660

### 1.1.3 药品和试剂

二氯甲烷(液相色谱纯)、乙腈(液相色谱纯)、甲醇(液相色谱纯)、正己烷(液相色谱纯)、硫代硫酸钠、无水硫酸钠、液氮。

### 1.2 实验设备及流程

唐山任氏巨源微波仪器有限公司生产的WBMW-GS4型微波马弗炉,微波频率为2.45 GHz,最大功率为4 kW(功率可调)。取一定浓度的焦化废水于三口圆底烧瓶中,通过改变微波炉的温度、时间、吸波介质的种类和质量处理焦化废水中PAHs,用棕色细口瓶收集反应后废水,采集并检测。

### 1.3 多环芳烃的测定

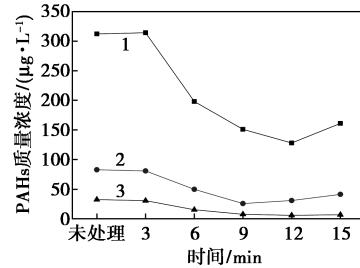
首先用超声波及二氯甲烷进行萃取;再用弗罗里硅土柱净化,二氯甲烷和正己烷的混合溶剂洗脱,洗脱液浓缩净化;最后用高效液相色谱法进行检测,采用安捷伦1200系列快速高分离LC系统分离16种PAHs,定性定量分析废水中产生的各低环PAHs。

## 2 结果与讨论

### 2.1 加热时间对低环 PAHs 处理效果的影响

在微波加热温度为60℃,加热时间分别为3、6、9、12、15 min,反应结束后静置冷却,测定反应前后各低环PAHs质量浓度,不同加热时间对各低环PAHs去除效果的影响如图1所示。由图1可以看出,未处理时低环PAHs主要以二环PAHs为主,占总量的73%左右,三环、四环质量浓度相对较少。随着微波加热时间的增加,各环PAHs质量浓度均不断降低,说明增加微波处理时间有利于低环PAHs的分解。当加热时间在3 min时,二环PAHs处理效率较低,超过6 min后二环PAHs的去除效果进一步提高,在12 min时,二环PAHs的去除率高达59%,去除效果最好。三环PAHs在9 min时质量浓度最小,去除率为70%。四环PAHs在微波作用下有很好的处理效果,当时间超过9 min时,四环PAHs的质量浓度趋于0,去除效果更明显。这是由于增加微波处理时间可使低环PAHs充分分解,更

好地促进了低环PAHs的去除,从不同环数PAHs总体去除效果来看,增加微波辐射时间提高了各低环PAHs的去除率。



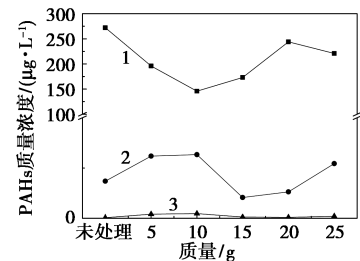
1—二环;2—三环;3—四环

图1 加热时间对低环 PAHs 去除效果的影响

### 2.2 钢渣对低环 PAHs 处理效果的影响

#### 2.2.1 瑞丰钢渣对各环 PAHs 处理效果的影响

在微波加热温度为60℃,加热时间为6 min,瑞丰钢渣质量分别为5、10、15、20、25 g,测定反应前后各低环PAHs的质量浓度,不同质量的瑞丰钢渣对各低环PAHs去除效果的影响如图2所示。由图2可以看出,随着瑞丰钢渣质量的增加,二环PAHs的质量浓度急剧下降,在质量为10 g时,其质量浓度达到最小值,去除率为46%;在钢渣质量超过10 g后,二环PAHs去除率变差。三环PAHs质量浓度在钢渣质量为15 g时达到最小值,去除率为45%。四环PAHs质量浓度较低,只占低环PAHs总量的0.1%左右,微波与瑞丰钢渣协同作用对其影响不大。瑞丰钢渣具有一定的空隙结构,表面还含有活性基团,具有很强的吸附性能。随着钢渣质量的增多,在微波辐射作用下加快对PAHs进行吸收,焦化废水中二环、三环PAHs在钢渣吸附和微波作用下逐渐分解,但是当钢渣质量继续增加时,去除率反而下降,原因是随着钢渣面积增大,微波辐射钢渣表面的有效面积减小,同时钢渣中可能含有某些物质并不能很好地吸波,抑制了对低环PAHs的分解和吸收,致使各低环PAHs去除率变差。

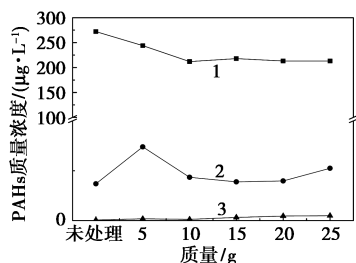


1—二环;2—三环;3—四环

图2 瑞丰钢渣质量对低环 PAHs 去除效果的影响

### 2.2.2 国丰钢渣对各环 PAHs 处理效果的影响

在微波加热温度为 60℃,加热时间为 6 min,国丰钢渣质量分别为 5、10、15、20、25 g,测定反应前后各低环 PAHs 质量浓度,不同质量的国丰钢渣对各低环 PAHs 去除效果的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着国丰钢渣质量的增加,二环 PAHs 的去除率迅速提高,当质量为 10 g 时,二环 PAHs 的去除率达到最大值 22%,随着钢渣质量的持续增加,二环 PAHs 质量浓度变化不大。三环 PAHs 的质量浓度则随钢渣质量增加而有所增加,但总体质量浓度变化不大。四环 PAHs 质量浓度较小,随着钢渣质量的增加其质量浓度基本保持不变,可见国丰钢渣质量的增加对其影响不大。因此,微波与国丰钢渣协同处理对各环 PAHs 处理效果较差。

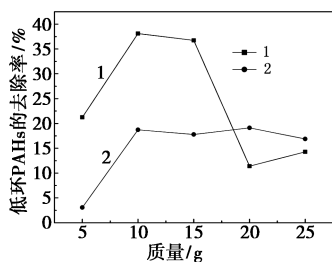


1—二环;2—三环;3—四环

图 3 国丰钢渣对低环 PAHs 去除效果的影响

### 2.2.3 不同钢渣对低环 PAHs 影响效果分析

不同钢渣对低环 PAHs 的影响效果如图 4 所示。当瑞丰钢渣质量由 5 g 提高到 15 g 的过程中,低环 PAHs 去除率逐渐升高。瑞丰钢渣质量为 10 g 时,低环 PAHs 去除率最高为 37%。随着钢渣质量的逐渐增加,低环 PAHs 处理效果变差;国丰钢渣质量超过 10 g 后,PAHs 去除率达到最大,去除率在 10%~20% 之间,当其质量继续增加时,低环 PAHs 去除率基本不变。由于瑞丰钢渣拥有较大的比表面积,并且其孔径较小,具有更大的吸附力,能更多地吸附低环 PAHs,提高微波对低环 PAHs 的辐射能力,加快低环 PAHs 的分解。很明显,瑞丰钢渣更能



1—瑞丰钢渣;2—国丰钢渣

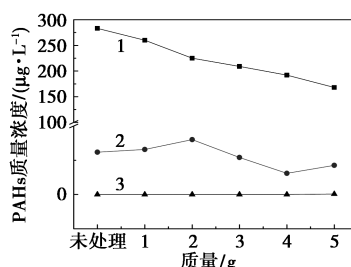
图 4 不同钢渣质量对低环 PAHs 影响效果分析

适合于微波环境,瑞丰钢渣与微波协同处理对焦化废水中低环 PAHs 影响更大。

### 2.3 碳化硅对低环 PAHs 处理效果的影响

#### 2.3.1 黑碳化硅对各环 PAHs 处理效果的影响

在微波加热温度为 60℃,加热时间为 6 min,黑碳化硅质量分别为 1、2、3、4、5 g 的条件下,测定反应前后各低环 PAHs 质量浓度,不同质量的黑碳化硅对各低环 PAHs 去除效果的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,随着黑碳化硅质量的增加,二环 PAHs 的质量浓度不断减少,在黑碳化硅质量为 5 g 时,二环 PAHs 的质量浓度最低,去除率达 40%,去除效果最理想。当黑碳化硅质量增加时,三环 PAHs 只有少量变化,在其质量为 4 g 时,去除率达 50%。四环 PAHs 质量浓度几乎为 0,黑碳化硅质量的改变对其影响不大。碳化硅是很好的吸波介质,常被用作微波炉加热腔涂层,具有很好的吸波性能,黑碳化硅在微波作用下产生高温,二环 PAHs 分子结构简单,在微波作用下快速分解。而水中高环 PAHs 在高温下易分解为结构更简单的低环 PAHs,因此三环 PAHs 的质量浓度有所增加。碳化硅质量越多,其吸波性能越好,低环 PAHs 降解性能越好,去除率越高。



1—二环;2—三环;3—四环

图 5 黑碳化硅质量对低环 PAHs 处理效果的影响

#### 2.3.2 绿碳化硅对各环 PAHs 处理效果的影响

在微波加热温度为 60℃,加热时间为 6 min,绿碳化硅质量分别为 1、2、3、4、5 g 的条件下,测定反应前后各低环 PAHs 质量浓度,不同质量的绿碳化硅对各低环 PAHs 去除效果的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着绿碳化硅质量的增多,二环 PAHs 质量浓度逐渐减小,在绿碳化硅质量为 5 g 时,二环 PAHs 去除率为 36%。绿碳化硅质量的改变对三环 PAHs 处理影响较小,质量浓度基本保持不变。四环 PAHs 质量浓度很小,绿碳化硅对其影响可以忽略不计。可以看出,绿碳化硅与微波协同

作用对二环PAHs有一定的影响,可促进二环PAHs的分解。绿碳化硅作为吸波介质有很好的吸波能力,随着绿碳化硅质量的提高,微波辐射能力提高,加快低环PAHs的分解。

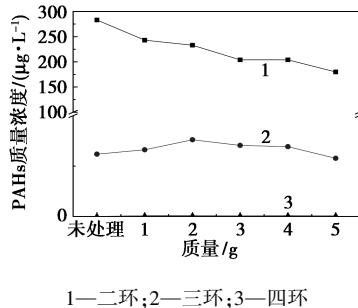


图6 绿碳化硅对低环PAHs处理效果的影响

### 2.3.3 不同碳化硅对低环PAHs影响效果分析

不同碳化硅对低环PAHs的影响效果如图7所示。由图7可以看出,当黑碳化硅质量较小时,低环PAHs去除率较低,随着黑碳化硅质量的增加,低环PAHs去除率呈一定比例升高,碳化硅质量为5g时,低环PAHs去除率达40%。绿碳化硅质量小于2g时,低环PAHs去除率较低,随着绿碳化硅质量的增加,低环PAHs去除率相应增加。当绿碳化硅质量为5g时,低环PAHs去除率为33%。随着2种碳化硅质量的增加,低环PAHs去除率也在增加。因此,绿碳化硅作为吸波介质处理低环PAHs时降解幅度较小,并且处理效果低于黑碳化硅。这是由于黑碳化硅有较大的比表面积,并且其孔径较小,提高了微波对低环PAHs的辐射能力,加快了低环PAHs的分解。因此,黑碳化硅作为吸波介质与微波协同作用对低环PAHs处理效果更好。

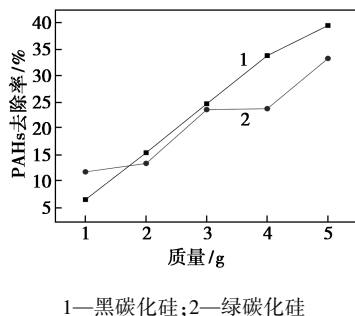


图7 不同碳化硅对低环PAHs的影响

## 3 结论

(1)微波处理时间的增加有利于二环和三环PAHs的降解,微波温度一定时,随着时间的增加,

二环PAHs最高去除率为59%,三环PAHs去除率为70%。

(2)2种钢渣与微波协同处理低环PAHs均有一定的影响,瑞芳钢渣拥有较大的比表面积,并且其孔径较小,具有更大的吸附力,在其质量为10g时,低环PAHs最高去除率为37%,二环PAHs最高去除率为46%,三环PAHs去除率为44%。

(3)碳化硅作为吸波介质可以提高微波辐射能力,提高低环PAHs去除率。黑碳化硅作为吸波介质对低环PAHs去除效果更好,黑碳化硅质量为5g时,低环PAHs去除率为40%,二环PAHs最高去除率为40%,三环PAHs去除率为50%。

(4)微波与吸波介质协同处理焦化废水中的低环PAHs有很好的作用效果,通过对比可知,在微波作用下,碳化硅作为吸波介质对焦化废水中各低环PAHs的处理效果要优于钢渣,说明碳化硅作为吸波介质对焦化废水中低环PAHs有更好的降解能力。

## 参考文献

- [1] 方美弟,许民强.我国焦炭行业运行现状及发展方向[N].期货日报,2011,06-15004.
- [2] 李恩科,程相利,苍大强,等.炼焦过程中多环芳烃产生特性的研究[J].现代化工,2010,1:74-77.
- [3] 杨发忠,颜阳,张泽志,等.多环芳烃研究进展[J].云南化工,2005,2:44-48.
- [4] 王菲.多环芳烃污染土壤的微生物修复对微生物种群的影响[D].青岛:中国海洋大学,2010.
- [5] Wei C, Bandowe B A, Han Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (alkyl-PAHs, oxygenated-PAHs, nitrated-PAHs and azaarenes) in urban road dusts from Xi'an, Central China[J].Chemosphere, 2015, 134: 512-520.
- [6] 王薛平.上海市地表水体中多环芳烃与多氯联苯的环境行为与风险研究[D].上海:华东师范大学,2017.
- [7] 石焱,赵鑫,冯英英,等.微波-吸波介质处理炼焦烟气中五环多环芳烃[J].现代化工,2017,37(12):76-78,80.
- [8] Liu Zuohua, Tao Changyuan, Liu Renlong, et al. Study on treatment of landfill leachate aided by microwave fenton process[J].Piezoelectrics and Acoustooptics, 2007, 29(3): 344-349.
- [9] 徐文倩,郑广宏,黄钟霆.微波技术在水污染治理中的应用[J].江苏环境科技,2006,1:26-27.
- [10] Vitthal L Gole, Gole V L, Gogate P R. Intensification of glycerolysis reaction of higher free fatty acid containing sustainable feedstock using microwave irradiation[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 118: 110-116. ■