



Fenton 混凝沉淀法处理高浓度焦化废水的研究

Treatment of coking wastewater with Fenton oxidation-sedimentation

吴克明,陈新丽,陆艳

(武汉科技大学 环境与安全工程系,湖北 武汉 430081)

摘要:对以 H_2O_2 为氧化剂, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂的 Fenton 氧化法处理高浓度复杂焦化废水进行了系统研究,氧化处理后用氯化铁作为混凝剂,对 COD、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、色度及浊度的去除率进行了考查。确定了氧化试验的影响因素和最佳混凝试验条件。结果表明:当 pH 值控制在 3 左右,反应时间为 30 min,反应温度为 80℃ 时,焦化废水 COD、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、浊度和色度去除率分别达到了 93.1%、96.2%、90.8% 和 90.2%。

关键词:预氧化;Fenton 法;混凝;焦化废水

Abstract: Fenton oxidation-sedimentation was used to treat coking wastewater. The removal of COD, $\text{NH}_3 - \text{N}$, turbidity and color was mainly studied. The influence effects and conditions were investigated. The results show that the removal efficiency of COD, $\text{NH}_3 - \text{N}$, turbidity and color can reach 93.1%, 96.2%, 90.8% and 90.2% under the conditions of pH=3, oxidation time 30 min and temperature 80℃ respectively.

Key words: pre-oxidation; Fenton process; coagulating sedimentation; coking wastewater

中图分类号:X703

文献标识码:B

文章编号:1009-4032(2005)03-0041-03

焦化废水是煤在高温干馏以及煤气净化、化工产品精制过程中形成的废水,其中含有酚、氨氮、氰、苯、吡啶、吡啶和喹啉等几十种污染物,成分复杂,污染物浓度高、色度高、毒性大,性质非常稳定,是一种典型的难降解有机废水。它的超标排放对人类、水产、农作物都构成了很大危害。如何改善和解决焦化废水对环境的污染问题,已成为摆在人们面前的一个迫切需要解决的课题^[1]。目前焦化废水一般按常规方法(物理法)先进行预处理,然后进行生物脱酚二次处理。但是,经上述方法处理后,外排废水中氰化物、COD 及氨氮等指标仍然很难达到国家规定的焦化废水排放标准。本文采用 Fenton-混凝沉淀法处理焦化厂废水,获得了较好的效果。

1 试验

1.1 试验废水

废水取自某钢铁集团焦化厂废水的终冷水,其中主要含有酚、氨氮、氰、苯、吡啶、吡啶和喹啉等污染物,成分复杂,污染物浓度高、色度高、毒性大,其水质见表 1。

表 1 试验用终冷水水质

浊度/NUT	pH 值	色度/倍	COD _{Cr} /mg L ⁻¹	NH ₃ -N/mg L ⁻¹
110.8	7.33	90	2 693.8	73.4

1.2 主要试验仪器和药剂

1.2.1 仪器

六联电子变速搅拌器,光电式浑浊度仪,分光光度计,电子分析天平,电热恒温水浴锅。

1.2.2 药剂

H_2O_2 溶液(30%), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , 聚丙烯酰胺(PAM), 聚合氯化铝(PAC), 重铬酸钾, 硫酸亚铁铵。

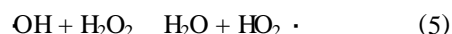
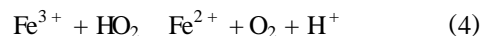
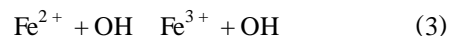
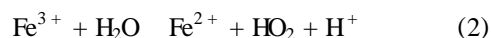
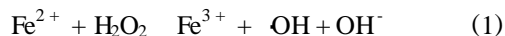
1.2.3 分析方法

浊度用光电式浑浊度仪测定;pH 值用 pH 计测定;色度采用稀释倍数法测定;COD 采用重铬酸钾法测定;氨氮采用纳氏试剂比色法测定^[2]。

2 结果与讨论

2.1 氧化-混凝试验

J. H. Fenton 在 1894 年发现二价铁和 H_2O_2 组合能氧化多种有机物^[3],其原因是 H_2O_2 能被 Fe^{2+} 催化分解生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),并引发更多的其他自由基,反应如下:





整个反应体系较复杂,但关键是 Fe^{2+} 在反应中起激发和传递作用,使链反应能持续进行,直至 H_2O_2 耗尽。

我们在研究中采用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,以 H_2O_2 氧化的方法处理焦化废水终冷水。影响 Fenton 法处理效率的因素主要有 pH 值, Fe^{2+} 浓度, H_2O_2 用量和反应温度等。

2.1.1 pH 值的影响

量取 100 ml 焦化废水置于烧杯中,加入 0.3 g/L 现配的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1 L/L 的 H_2O_2 (30 %),放入恒温水浴锅中加热到 80 ,反应时间 30 min,调节不同的 pH 值,以考察 pH 值对氧化 - 混凝效果的影响,见图 1。

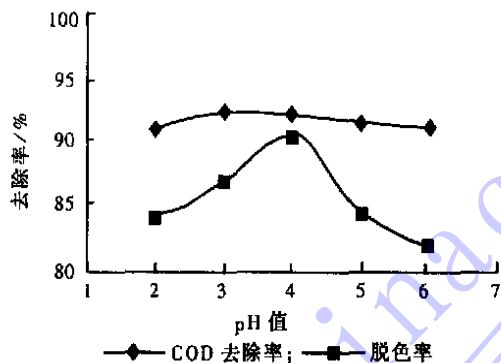


图 1 pH 值与去除率的关系

由图 1 可知,随 pH 值增大,COD 去除率和脱色率均相应增加。当 pH=3 时,COD 去除率达到最大值 92.2 %,在 pH=4 时,脱色率达到最大值 90.2 %。但当 pH 值继续增大时,COD 去除率和脱色率均呈下降趋势。这是因为 Fe^{2+} 在溶液中的存在形式受制于溶液的 pH 值,在中性和碱性环境中, Fe^{2+} 不能催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 。因此,处理该焦化废水的合适 pH 值为 3~4。

2.1.2 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量的影响

调节 pH 值为 3,投加 0.03 L/L 的 30 % H_2O_2 ,在反应时间为 30 min,温度为 80 的试验条件下,改变 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量,以考察其对氧化 - 混凝效果的影响,见图 2。

由图 2 可知,随着 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量的增加,COD 去除率和脱色率都呈明显上升趋势,当 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量为 0.3 g/L 时,COD 的去除率和脱色率分

别达到最大值 92.5 %和 79 %,继续增加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量,COD 的去除率变化不明显,但脱色率呈明显下降趋势。这是因为 Fe^{2+} 作为 Fenton 反应中的催化剂,能加速 $\cdot\text{OH}$ 自由基的产生,随着 Fe^{2+} 浓度的不断增加,产生的 $\cdot\text{OH}$ 来不及与水中的有机物反应而自身发生了复合,增加了废水的色度^[4]。

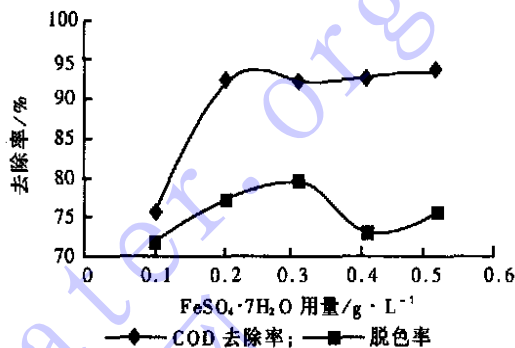


图 2 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量与去除率的关系

2.1.3 H_2O_2 投加量的影响

固定 pH 值和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量,考察不同 H_2O_2 用量对氧化 - 混凝效果的影响,结果见图 3。

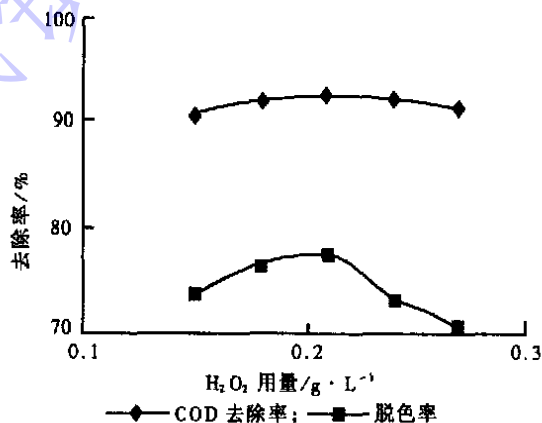


图 3 H_2O_2 用量与去除率的关系

由图 3 可知,COD 的去除率和脱色率先随 H_2O_2 的投加量增加而增加,当 H_2O_2 投加量为 0.21 mg/L 时,COD 去除率和脱色率分别达到最大值 91.9 %、77 %。 H_2O_2 投加量继续增加时,COD 去除率和脱色率呈现下降趋势。这是因为当废水中 H_2O_2 达到一定浓度后,会出现如(8)式的反应(其中 R 为有机基团),使得最初产生的 $\cdot\text{OH}$ 混灭,并且还会导致 H_2O_2 自身的无效分解:





2.1.4 反应温度的影响

固定 pH 值、 H_2O_2 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量,考察不同反应温度对氧化 - 混凝效果的影响,结果如图 4 所示。

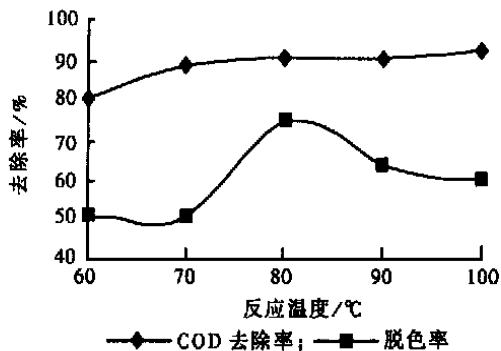


图 4 反应温度与去除率的关系

根据反应动力学原理,随着温度的增加,反应速度加快^[5]。但对于 Fenton 混凝这样的复杂反应体系,温度升高,不仅加速正反应的进行,也加速副反应。因此,温度对 Fenton 法处理废水的影响很复杂。适当的温度可以激活 $\cdot\text{OH}$ 自由基^[6],温度过高会使 H_2O_2 分解成 O_2 和 H_2O 。由图 4 可知:当温度低于 80 时,COD 去除率和脱色率随温度升高逐渐增加,即温度对降解 COD 和脱色有正效应;当温度超过 80 以后,去除率略有下降,因此,温度过高不利于焦化废水中有机物的降解及脱色。

2.2 混凝剂的选择

焦化废水中有机物经过氧化后必须进行混凝处理,为了找到合适的混凝剂,我们分别考查了聚合氯化铝(PAC)、聚硅氯化铝(PSiAC)、聚硅氯化铁(PSiFC 自制)、氯化铁(FeCl_3)等多种不同的混凝剂,试验结果见表 2。

表 2 不同混凝剂的效果

絮凝剂	用量 / mg L^{-1}	COD 去除率/%	浊度 去除率/%	沉降性能
FeCl_3	140	92.3	90.1	絮体大、少,沉降快
PAC	200	90.2	85.2	絮体大、较多,沉降较快
PSiAC	240	89.0	82.4	絮体小、多,沉降慢
PSiFC	260	89.6	84.6	絮体小、多,沉较慢

由表 2 可知: FeCl_3 的投加量较少且沉降性能较好,故本研究中采用 FeCl_3 作混凝剂。

量取 100 ml 焦化废水置于烧杯中,调节 pH 值后放入恒温水浴锅中加热到一定温度,再加入一定量现配的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O_2 (30 %)进行氧化。待氧化反应完成并冷却后再调 pH 值,加入 FeCl_3 至 140 mg/L,搅拌 5 min,静置 30 min,取上清液测废水浊度、色度、COD 和氨氮,结果见表 3。

表 3 焦化终冷水处理结果

项 目	浊度/NUT	色度/倍	COD/ mg L^{-1}	$\text{NH}_3\text{-N}/\text{mg L}^{-1}$
进水	110.8	90	2 693.8	73.4
出水	10.2	8	186	2.8
去除率/%	90.8	91.1	93.1	96.2

3 结语

(1)单独用 Fenton 法处理 COD 为 2 693 mg/L 的高浓度复杂焦化废水,其去除率为 92 %,其他污染指标也显著下降,表明 Fenton 高级氧化法对复杂焦化废水有很好的处理效果。

(2)高浓度复杂焦化废水经 Fenton 法氧化后用 FeCl_3 混凝沉淀处理,其 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、浊度和色度的去除率分别达到了 93.1 %、91.1 %和 96.2 %。

(3)Fenton 混凝沉淀法反应速度快,操作简单易控制,具有其他处理方法不可替代的作用,特别是对含有毒有害成分较多,且浓度较高的复杂焦化终冷水具有可行性。

参考文献:

- [1] 徐向荣,王文华,李华斌. Fenton 试剂处理酸性染料废水的研究[J]. 环境导报,1997:23 - 24.
- [2] 张昌鸣,余长舜. 焦化废水净化及回用技术研究[J]. 环境工程,1999,17(1):16 - 19.
- [3] 毛悌如. 化工废水处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [4] 尹成龙,单忠健. 焦化废水处理存在的问题及其解决对策[J]. 工业给排水,2000,26(6):35 - 37.
- [5] 徐新华. 工业废水中专项污染物处理手册[J]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [6] Chiang L., Chang J. Electrochemical oxidation process for the treatment of coke - plant wastewater[J]. J Environmental Science, 1995, 30(4): 753 - 771.

收稿日期:2004-12-27

作者简介:吴克明(1964-),男,湖南宁乡人,副教授,硕士生导师,主要从事水污染治理技术及设备的研究。