



Fenton 法处理焦化废水的试验研究

王春敏, 步启军, 王维军

(唐山学院土木系, 河北 唐山 063000)

摘 要: 对 Fenton 试剂处理焦化废水进行了研究,通过探讨 H_2O_2 投加量、 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 、pH 值、反应温度等因素对 COD 去除率的影响,确定了以下操作条件: H_2O_2 投加量 158 mmol/L, $n[\text{Fe}^{2+}]/n[\text{H}_2\text{O}_2]=1/10$, pH=3, 反应温度为 30℃。在上述条件下,焦化废水 COD 去除率达 89.9%。在此基础上,研究了 H_2O_2 投加方式对处理效果的影响。结果表明, H_2O_2 采用分批投加时,会改善处理效果。

关键词: Fenton 试剂; 焦化废水; COD 去除率

中图分类号: X 783 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0935(2006)03-0147-03

焦化废水中污染物组成复杂,含有挥发酚、许多难以生物降解的芳香族有机物、多环化合物和氧硫氮等杂环化合物,是一种典型的难处理高浓度有机工业废水,因此焦化废水的处理一直是国内外废水处理领域的一大难题。目前国内各焦化企业大多采用生化法处理焦化废水,据国家冶金局统计,绝大多数焦化企业对焦化废水的处理效果不理想,达不到国家规定的排放标准。

Fenton 试剂(即 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$)通过 H_2O_2 和 Fe^{2+} 作用产生 $\text{OH}^{\cdot}$ ^[1],使其具有极强的氧化能力,特别适用于生物难降解或一般化学氧化难以奏效的有机废水的氧化处理,近年来随着环境科学的发展,Fenton 试剂法在废水处理中的应用已成为研究热点之一。本文采用 Fenton 试剂处理焦化废水,取得了良好的效果。

1 实验部分

1.1 主要仪器及药品

HH-5 型 COD 测定仪(江苏电分析仪器厂),PHS-29A 型酸度计(上海雷磁仪器厂),HH-4 数显恒温水浴锅(国华电器有限公司)。

30% H_2O_2 (沈阳试剂一厂)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (沈阳化学试剂厂)、硫酸铁(沈阳试剂一厂)等均为分析纯。

实验中水样为某焦化厂生化处理前的废水,

外观呈棕色,有刺激性气味,pH 值约为 7.2,COD 为 1 935 mg/L,主要污染物包括氨氮、酚类化合物、芳香族化合物,并有少量的硫化物和氰化物。

1.2 实验方法

取水样 100 mL 于 250 mL 烧杯中,在 PHS-29A 型酸度计上用 H_2SO_4 或 NaOH 调节 pH 到一定值,再向溶液中加入一定量的 FeSO_4 和 H_2O_2 ,迅速混合,置于恒温水浴锅中反应一定时间后取出,调节其 pH 至 10 以上,静置一段时间后,取上清液测其 COD。

2 结果与讨论

2.1 H_2O_2 投加量对 Fenton 试剂处理焦化废水效果的影响

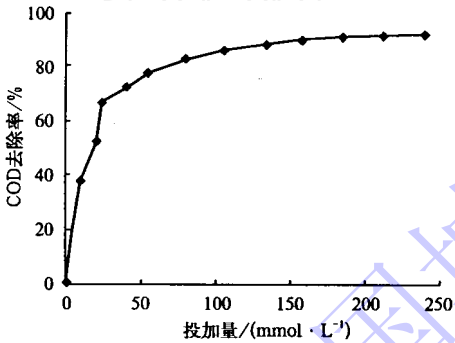
根据初步实验,确定 Fenton 试剂氧化处理焦化废水的初始 pH=3, $n[\text{Fe}^{2+}]/n[\text{H}_2\text{O}_2]=1/10$,反应温度为 30℃。在此条件下,试验 H_2O_2 投加量对焦化废水 COD 去除率的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 可见,最初焦化废水 COD 去除率随 H_2O_2 投加量的增加而迅速提高,随后 COD 去除率增加越来越缓慢。 H_2O_2 投加量为 40 mmol/L 时,COD 去除率为 72.1%; H_2O_2 投加量为 100 mmol/L

L 时,COD 去除率为 84 %,只增加了 11.9 %;H₂O₂ 投加量为 158 mmol/L 时,COD 去除率达到 89.9 %,再增加 H₂O₂ 投加量,COD 去除率几乎不再变化。也就是说,当 H₂O₂ 投加量较大时随着 H₂O₂ 投加量的增加,Fenton 氧化反应效率反而在下降。这可能是因为在 H₂O₂ 浓度较低时增加 H₂O₂ 投加量,生成的·OH 量增加,使得焦化废水 COD 去除率会迅速提高;而在 H₂O₂ 投加量较大时,较高浓度的 H₂O₂ 一方面会造成其自身分解反应加剧,另一方面 H₂O₂ 本身能清除·OH:



此外,H₂O₂ 浓度过高,还会将 Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺,而使氧化在 Fe³⁺ 的催化下进行,降低了·OH 的产生效率。



H₂O₂ 投加量对焦化废水 COD 去除率的影响

2.2 [Fe²⁺]/[H₂O₂](摩尔比)对 Fenton 试剂处理焦化废水效果的影响

实验中固定 H₂O₂ 投加量为 158 mmol/L,初始 pH=3,反应温度为 30℃,不同 n[Fe²⁺]/n[H₂O₂]与焦化废水 COD 去除率的关系见表 1。

表 1 [Fe²⁺]/[H₂O₂]值对焦化废水 COD 去除率的影响

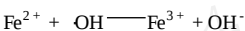
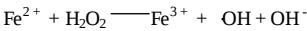
[Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]值	原 水 COD / (mg L ⁻¹)	出水 COD / (mg L ⁻¹)	COD 去除率/ %
1 20	1 935	245	87.3
1 15	1 935	231	88.1
1 10	1 935	195	89.9
1 5	1 935	173.7	91
1 3	1 935	235.8	87.8

由表 1 可见,随着 [Fe²⁺]/[H₂O₂] 的增大,COD 去除率逐渐增大,但当 [Fe²⁺]/[H₂O₂] 增加到一定程度后,再增加 [Fe²⁺]/[H₂O₂] 时,COD 去除率反而出现下降的趋势。出现这种现象的原因有两个方面:一是从 Fenton 反应机理来看,如果

Fe²⁺ 投加量越小,越不利于初始时·OH 的产生;但是如果催化剂 Fe²⁺ 过高,初始时便与 H₂O₂ 迅速反应产生大量·OH,部分·OH 未来得及与有机物反应便发生了以下副反应:



这样就导致了 H₂O₂ 利用率下降。二是因为在 Fenton 反应体系中存在以下反应:



由于 Fe²⁺ 与·OH 作用而使·OH 浓度降低,导致处理效率下降。所以 Fenton 反应体系存在一个比较合适的 [Fe²⁺]/[H₂O₂]。由表 1 可见,当 [Fe²⁺]/[H₂O₂] 在 1 10~1 5 之间时处理效果最好,因此确定 [Fe²⁺]/[H₂O₂]=1 10。

2.3 pH 值对 Fenton 试剂处理焦化废水效果的影响

固定 H₂O₂ 投加量为 158 mmol/L,[Fe²⁺]/[H₂O₂]=1 10,反应温度为 30℃,不同 pH 值对焦化废水 COD 去除率的影响见图 2。

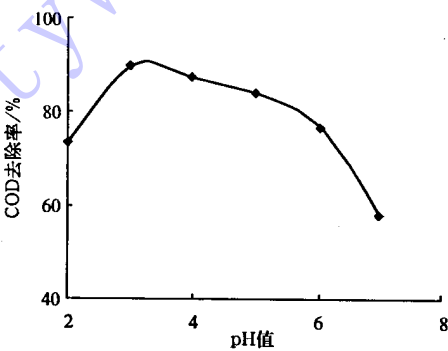


图 2 pH 值对焦化废水 COD 去除率的影响

由图 2 可见,pH 值在 3~4 之间时 COD 去除率较大,当 pH=3 时 COD 去除率达到最大值,而当 pH 值较低或较高时 COD 去除率都会迅速下降,这基本与文献报道结果一致^[2,3]。依据 Fenton 试剂反应原理,pH 值较低时,会影响 Fe²⁺ 的催化再生,使整个催化反应受阻;而当 pH 较高时,不仅抑制了·OH 的产生,而且使溶液中的 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力,同时较高的 pH 值会使 H₂O₂ 产生无效分解,降低其利用率。

2.4 反应温度对 Fenton 试剂处理焦化废水效果的影响

固定 H₂O₂ 投加量为 158 mmol/L, n

$[Fe^{2+}]/n[H_2O_2]=1/10$, 初始 $pH=3$, 焦化废水 COD 去除率随反应温度的变化见图 3。

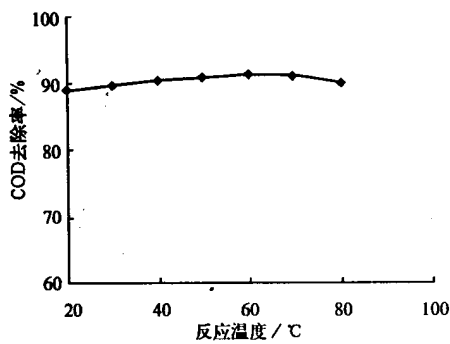


图 3 反应温度对焦化废水 COD 去除率的影响

由图 3 可见,当温度低于 60℃ 时,COD 去除率随温度的升高逐渐增加,但增幅不大;当温度超过 60℃ 以后,COD 去除率反而下降。这与文献中 Fenton 试剂处理其他废水的实验结果相接近^[4]。之所以如此,是因为:对于一般的化学反应,随反应温度的升高反应物分子平均动能增大,反应速率加快;对于一个复杂的反应体系,温度升高不仅加速主反应的进行同时加速副反应的进行。针对 Fenton 试剂反应体系,适当的温度激活了自由基,而温度过高就会导致 H_2O_2 分解为 O_2 和 H_2O ,使得处理效果下降。鉴于实验中温度对处理效果的影响情况及焦化废水的实际水温,确定反应温度为 30℃。

综合上述实验,当 H_2O_2 投加量为 158 mmol/L 时,控制 $n[Fe^{2+}]/n[H_2O_2]=1/10$,初始 $pH=3$,反应温度为 30℃,处理后出水中的 COD 为 195 mg/L,COD 去除率能够达到 89.9%。可见,Fenton 试剂对焦化废水具有较好的处理效果,但是主要处理药剂 H_2O_2 投加量比较大,势必会使得处理成本增加。因此,有必要寻求解决这一问题的途径。

2.5 H_2O_2 投加方式对 Fenton 试剂处理焦化废水效果的影响

前述 H_2O_2 投加量影响焦化废水 COD 去除率的实验已经表明, H_2O_2 投加量增加到一定程度时,COD 去除率不升反降。这是因为,向反应体系中一次性加入的高浓度 H_2O_2 迅速被催化分解产生大量的 $OH\cdot$,增大了发生副反应的机会,从而降低 H_2O_2 的利用率。为了提高氧化剂 H_2O_2 的利

用率,降低废水处理成本,实验中尝试分批多次投加 H_2O_2 ,并与对应的一次投加 H_2O_2 时的焦化废水 COD 去除率进行了比较,实验结果见表 2。

表 2 不同 H_2O_2 投加方式对焦化废水 COD 去除率的影响

H_2O_2 投加量 / (mmol L ⁻¹)	出水 COD / (mg L ⁻¹)			COD 去除率 / %		
	一次投加	二次投加	三次投加	一次投加	二次投加	三次投加
105	273.2	256	247.1	85.9	86.8	87.2
133	231.4	209	197.2	88	89.2	89.8
158	195	170.1	154.6	89.9	91.2	92

(注:表中实验条件为 $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]=1/10$, $pH=3$, 反应温度为 30℃)

由表 2 可知,采用分批多次投加的方式可提高 COD 去除率,并且其去除率的提高具有两个特点:一是 H_2O_2 投加量越大,分批投加时 COD 去除率的增值越大;二是随着投加次数的增多,COD 去除率的增值呈现出减小的趋势,并不是投加次数越多越好。因此,对于实际废水处理工程,应根据实际情况确定合理的投加方式,做到既经济又切实可行。

3 结 论

(1) Fenton 试剂处理焦化废水取得了良好的效果,当实验条件为 H_2O_2 一次性投加量 158 mmol/L, $n[Fe^{2+}]/n[H_2O_2]=1/10$, $pH=3$,反应温度为 30℃ 时,出水 COD 为 195 mg/L,COD 去除率达 89.9%。

(2) H_2O_2 投加量相同时,采用分批投加可提高处理效果,换言之,在废水处理效果相同的情况下,采用分批投加可以减少 H_2O_2 投加量,这对于 Fenton 试剂法在实际废水处理中的推广具有重要意义。

参 考 文 献

[1] Bossmann S H, Oliveros E, G6b S et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton Reaction. Phys. Chem. A. 1998, 102(28): 5542 - 5550

[2] 刘勇弟,徐寿昌.几种类 Fenton 试剂的氧化特性及在工业废水处理中的应用.上海环境科学. 1994, 13(3): 26 - 34

[3] 程丽华,黄君礼,等. Fenton 试剂的特性及其在废水处理中的应用.化学工程师, 2001, 84(3): 24 - 25

[4] 李绍峰,张秀忠,等. Fenton 试剂氧化降解活性染料的试验研究.给水排水, 2002, 28(2): 46 - 49