



Fenton 混凝法处理焦化废水的试验研究

王春敏^{1,2} 李亚峰^{1*} 周红星² 陈 健¹ 王维军²

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 沈阳 110168; 2. 唐山学院土木工程系, 唐山 063000)

摘 要 对 Fenton 预氧化 混凝法联用技术处理焦化废水进行了研究, 探讨了 Fenton 氧化阶段 H_2O_2 投加量、混凝阶段 pH 值以及混凝剂投加量等因素对焦化废水 COD 去除率的影响, 确定了最佳处理条件。结果表明, Fenton 预氧化 混凝法处理焦化废水取得了良好效果, COD 去除率达 97.5%, 为该工艺实际处理焦化废水提供了实验依据。

关键词 Fenton 试剂 混凝 焦化废水

中图分类号 TU992.03 **文献标识码** A **文章编号** 1008-9241(2006)03-0088-04

Study on treatment of coking wastewater by Fenton-coagulation process

Wang Chunmin^{1,2} Li Yafeng¹ Zhou Hongxing² Chen Jian¹ Wang Weijun²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168;

2. Department of Civil Engineering, Tangshan College, Tangshan 063000)

Abstract The treatment of coking wastewater by Fenton-coagulation process is studied. The factors having effects on COD removal of coking wastewater by Fenton-coagulation process, such as H_2O_2 dosage in the stage of Fenton oxidation, coagulant dosage and pH in the following coagulation stage, are discussed. Then the optimal operating conditions are determined under which COD removal of coking wastewater is up to 97.5%. The results show that Fenton-coagulation process is an effective method for the treatment of coking wastewater, which provides good experimental basis for the practical application of this process in the treatment of coking wastewater.

Key words Fenton reagent; coagulation; coking wastewater

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 $H_2O_2 + Fe^{2+}$) 通过 H_2O_2 和 Fe^{2+} 作用产生 $\cdot OH^{[1]}$, 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。本文作者采用 Fenton 试剂预氧化与混凝法联合处理焦化废水, 取得了良好的效果, 为该工艺的工业化应用提供了理论依据。

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); DBJ-621 定时变速搅拌机 (上海机床电器厂)。

30% H_2O_2 (沈阳试剂一厂)、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (沈阳化学试剂厂) 和硫酸铁 (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 1935 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

1.2.1 Fenton 氧化实验

取一定量水样于烧杯中, 在 PHS-29A 型酸度计上用 H_2SO_4 或 NaOH 调节 pH = 3, 再向溶液中加入一定量的 $FeSO_4$ 和 H_2O_2 , 迅速混合, 反应 30 min 后测 COD。

收稿日期: 2004-12-20; 修订日期: 2005-03-15

作者简介: 王春敏 (1971~), 女, 硕士研究生, 讲师, 主要从事水污染控制理论技术研究工作。E-mail: wangchunmin2469@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yafengl88@sina.com

1.2.2 混凝实验

取一定量 Fenton 氧化预处理的废水,调节 pH 值,加入一定量的混凝剂 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,以 150 r/min 快搅 1 min,再以 50 r/min 慢搅 5 min,最后静置沉降 30 min,取上清液测 COD。

2 结果与讨论

2.1 Fenton 氧化实验

2.1.1 H_2O_2 投加量对 Fenton 氧化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 $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}]$ 与 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 的摩尔比为 1 10,反应时间为 30 min。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。

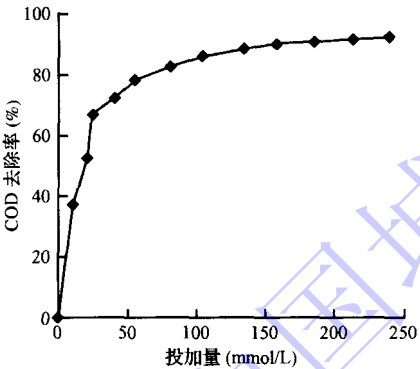
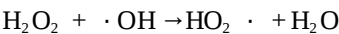


图 1 H_2O_2 投加量对焦化废水 COD 去除率的影响
Fig 1 Effect of H_2O_2 dosage on COD removal

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 时,COD 去除率为 84%,只增加了 11.9%; H_2O_2 投加量为 158 mmol/L 时,COD 去除率达到 89.9%,再增加 H_2O_2 投加量,COD 去除率几乎不再变化。也就是说,当 H_2O_2 投加量较大时随着 H_2O_2 投加量的增加,Fenton 氧化反应效率反而在下降。这可能是因为随着 H_2O_2 浓度较低时增加 H_2O_2 投加量,生成的 $\cdot\text{OH}$ 量增加,使得焦化废水 COD 去除率会迅速提高;而在 H_2O_2 投加量较大时,较高浓度的 H_2O_2 一方面会造成其自身分解反应加剧,另一方面 H_2O_2 本身能清除 $\cdot\text{OH}$:



此外, H_2O_2 浓度过高,还会将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,而使氧化在 Fe^{3+} 的催化下进行,降低了 $\cdot\text{OH}$ 的产生效率。

2.1.2 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ (摩尔比)对 Fenton 氧化处理焦化废水效果的影响

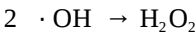
实验中固定 H_2O_2 投加量为 158 mmol/L,初始 $\text{pH} = 3$,反应时间为 30 min,不同 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 与焦化废水 COD 去除率的关系如表 1 所示。

表 1 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 值对焦化废水 COD 去除率的影响

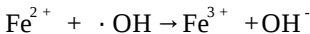
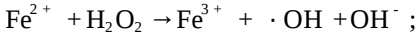
Table 1 Effect of proportion of Fe^{2+} and H_2O_2 on COD removal

$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 值	原水 COD (mg/L)	出水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)
1 20	1935	245	87.3
1 15	1935	231	88.1
1 10	1935	195	89.9
1 5	1935	173.7	91
1 3	1935	235.8	87.8

由表 1 可知,随着 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 的增大,COD 去除率逐渐增大,但当 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 增加到一定程度后,再增加 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 时,COD 去除率反而出现下降的趋势。出现这种现象的原因有 2 个方面:一是从 Fenton 反应机理来看,如果 Fe^{2+} 投加量越小,越不利于初始时 $\cdot\text{OH}$ 的产生;但是如果催化剂 Fe^{2+} 过高,初始时便与 H_2O_2 迅速反应产生大量 $\cdot\text{OH}$,部分 $\cdot\text{OH}$ 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 H_2O_2 利用率下降。二是因为在 Fenton 反应体系中存在以下反应:



由于 Fe^{2+} 与 $\cdot\text{OH}$ 作用而使 $\cdot\text{OH}$ 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 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 。由表 1 可见,当 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 在 1 10 ~ 1 5 之间时处理效果最好,因此确定 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 10$ 。

2.1.3 pH 值对 Fenton 氧化处理焦化废水效果的影响

固定 H_2O_2 投加量为 158 mmol/L, $[\text{Fe}^{2+}]/$

[H_2O_2] = 1 10,反应时间为 30 min,不同 pH值对焦化废水 COD去除率的影响如图 2所示。

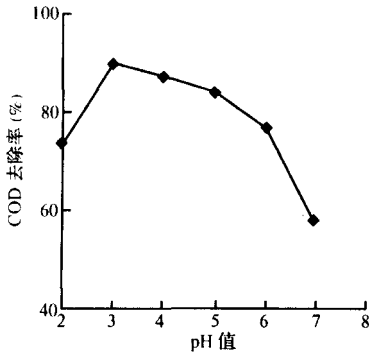


图 2 pH值对焦化废水 COD去除率的影响
Fig 2 Effect of pH on COD removal

由图 2可知,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 Fe^{2+} 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 $\cdot\text{OH}$ 的产生,而且使溶液中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 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 H_2O_2 产生无效分解,降低其利用率。

2.1.4 反应时间对 Fenton氧化处理焦化废水效果的影响

固定 H_2O_2 投加量为 158 mmol/L, [Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 1 10,初始 pH=3,焦化废水 COD去除率随反应时间的变化如图 3所示。

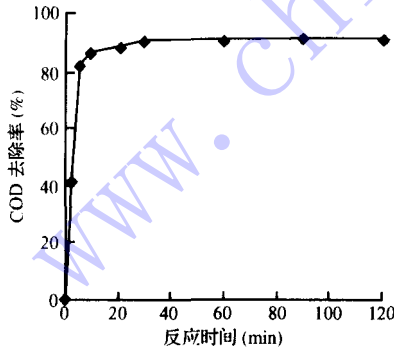


图 3 反应时间对焦化废水 COD去除率的影响
Fig 3 Effect of reaction time on COD removal

由图 3可知,Fenton试剂初始反应速度很快,反应开始 5 min时 COD去除率即达到了 81.7%,以后 COD去除率随时间变化逐渐变缓,当时间超过 30 min以后,COD去除率基本稳定在 90%左右,为此

实验中确定反应时间为 30 min。

从上述实验结果可以看出,Fenton试剂处理焦化废水具有较好的处理效果,当 H_2O_2 投加量为 158 mmol/L时,控制 [Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 1 10,初始 pH=3,反应时间为 30 min,COD去除率能够达到 89.9%,但处理后出水中的 COD为 195 mg/L,达不到排放标准,因此,需要进一步处理。另外,158 mmol/L的 H_2O_2 投加量也比较大,处理成本较高,不经济。

2.2 Fenton混凝实验

从图 1的试验结果可知,低剂量 Fenton试剂氧化反应效率高,当 H_2O_2 投加量为 40 mmol/L时,COD去除率即达 72.1%;而 H_2O_2 投加量从 40 mmol/L继续增加到 80 mmol/L时,COD去除率只增加了 10.5%。同时根据文献^[4,5],低剂量的 Fenton氧化预处理能够改善废水的混凝性,因此决定采用低剂量 Fenton氧化与混凝联合工艺处理焦化废水。

2.2.1 氧化阶段 H_2O_2 投加量对 Fenton混凝处理效果的影响

另据文献^[6],Fenton试剂氧化预处理对废水混凝性的改善效果与 Fenton试剂投加量(当 [Fe^{2+}]/[H_2O_2]一定时,即为 H_2O_2 投加量)密切相关。因此,实验中首先考察了氧化阶段不同 H_2O_2 投加量对 Fenton混凝处理焦化废水效果的影响,实验结果如表 2所示(表中实验条件为:氧化阶段 [Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 1 10,pH为 3,时间 30 min;混凝阶段 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量 600 mg/L,pH为 6.5)。

表 2 氧化阶段 H_2O_2 投加量对 Fenton混凝工艺 COD去除率的影响				
Table 2 Effect of H_2O_2 dosage in oxidation stage on total COD removal by Fenton-coagulation process				
H_2O_2 投加量 (mmol/L)	20	30	40	60
COD去除率 (%)	85.2	93.9	97.5	97.7

由表 2可知,当 H_2O_2 的投加量在 40~60 mmol/L时,Fenton氧化混凝处理的效果较好,考虑经济因素,采用 40 mmol/L。因此,实验确定 Fenton氧化阶段的反应条件为: H_2O_2 投加量为 40 mmol/L, [Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 1 10,pH为 3,时间 30 min。

2.2.2 混凝阶段 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量对 Fenton混凝处理效果的影响

实验中,先按此前实验确定的氧化阶段的反应

条件对焦化废水进行 Fenton 氧化预处理,然后调节其 pH 值为 6.5,考察混凝阶段不同 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量对 Fenton 混凝处理焦化废水效果的影响,实验结果如表 3 所示。

表 3 混凝阶段 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量对 Fenton 混凝工艺 COD 去除率的影响

Table 3 Effect of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dosage in coagulation stage on total COD removal by Fenton-coagulation process					
硫酸铁投加量 (mg/L)	200	400	500	600	800
COD 去除率 (%)	87.8	91.8	94.4	97.5	97.3

由表 3 可知,随着 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量的增加,焦化废水 COD 去除率逐渐升高,当投加量在 600~800 mg/L 时处理效果基本稳定,因此实验中确定 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的投加量为 600 mg/L。

2.2.3 混凝阶段 pH 值对 Fenton 混凝处理效果的影响

继续固定上述 Fenton 氧化阶段的反应条件不变,同时固定混凝阶段 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量为 600 mg/L,考察混凝阶段不同 pH 值对 Fenton 混凝处理焦化废水效果的影响,实验结果如表 4 所示。

表 4 混凝阶段 pH 值对 Fenton 混凝工艺 COD 去除率的影响

Table 4 Effect of pH in coagulation stage on total COD removal by Fenton-coagulation process						
混凝 pH值	2	4	6	6.5	7	9
COD去除率 (%)	85.8	89.5	96.6	97.5	96.3	87.3

由表 4 可知,当混凝阶段 pH 值在 6~7 之间时,COD 去除率较高且出水 COD 均达到了国家排放标准,尤以 pH 值在 6.5 左右时效果最好,因此确定混凝 pH 值为 6.5。

综合上述实验,Fenton 混凝法处理焦化废水可获得良好效果,出水 COD 去除率可达 97.5%,出水 COD 为 48.4 mg/L,达到了国家一级排放标准。另

外,对 Fenton 混凝处理出水中氨氮、挥发酚等污染物的多次检测结果表明,焦化废水经 Fenton 混凝法处理后,其主要污染物氨氮、挥发酚等均已达到排放标准。

3 结 论

(1)与单独 Fenton 氧化法相比,Fenton 预氧化-混凝法大大改善了焦化废水的处理效果,其最佳操作条件为:首先在 H_2O_2 投加量为 40 mmol/L, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=1/10$,初始 pH=3 的条件下,对焦化废水进行 30 min 的 Fenton 氧化预处理;然后再将废水 pH 值调至 6.5,投加 600 mg/L 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 进行混凝处理。

(2)在上述最佳操作条件下,处理后焦化废水 COD 去除率达 97.5%,出水 COD 为 48.4 mg/L,符合国家一级排放标准,并且该法操作简单,成本不高,是一种很有推广价值的焦化废水处理新技术。

参 考 文 献

[1] Bossmann S. H., Oliveros E., Gob 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] 陈文松,韦朝海. Fenton 氧化-混凝法处理印染废水的研究.工业水处理,2004,24 (4): 39~41

[5] 许海燕,李义久,等. Fenton 混凝催化氧化法处理焦化废水的影响因素.复旦学报 (自然科学版),2003,42 (3): 440~444

[6] 刘琼玉.含酚废水的太阳光 /Fenton 氧化预处理技术.江汉大学学报 (自然科学版),2003,31 (4): 59~63