

# Fenton-混凝沉淀法处理焦化废水的研究

彭贤玉<sup>1,2</sup>, 杨春平<sup>1</sup>, 董君英<sup>1,3</sup>, 陈宏<sup>1</sup>, 瞿畏<sup>1</sup>

( 1.湖南大学环境科学与工程系,长沙 410082; 2.湖南交通工程职业技术学院,衡阳 421001;  
3.长沙理工大学,长沙 410008)

摘 要:对焦化废水采用预氧化(Fenton)-混凝沉淀法进行处理,主要研究了以氯化铁、聚丙烯酰胺(PAM)为混凝剂的混凝沉淀法和Fenton氧化-混凝法的最佳工艺条件。结果表明:Fenton-混凝沉淀法处理焦化废水时,色度、COD、NH<sub>3</sub>-N去除率分别是84.3%、92.9%、96.2%,均达到国家标准。采用Fenton-混凝沉淀法时处理焦化废水的效率高于单独采用化学混凝法时的处理效率。

关键词:预氧化; Fenton法; 混凝; 焦化废水

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1003-6504(2006)10-0072-03

焦化废水是典型的含有难降解有机污染物的工业废水,其成分十分复杂,以酚为主,占总有机物的一半以上,此外,还含有多种多环芳香烃和杂环类有机物,如苯、萘、菲、蒽、吡啶、苯并芘、喹啉、异喹啉、吲哚、联苯、三联苯、吩噻嗪、咔唑、咪唑、吡咯、芴等等<sup>[1]</sup>。许多焦化厂的外排水虽然经过了溶剂脱酚、生物脱酚等净化工艺处理,但是其中某些有毒有害物质的浓度仍居高不下,常常难以达到国家排放标准<sup>[2]</sup>。近来,高级氧化技术在处理可生物降解有机物方面取得一定的进展,尤其是Fenton试剂作为一种强氧化剂用于去除废水中的有机污染物具有明显的优点。刘红等采用Fenton试剂氧化联合聚硅硫酸铝混凝沉降的方法,研究了气浮-隔油后的焦化废水的COD去除率<sup>[3]</sup>。本研究将Fenton反应运用到焦化废水终冷水的预处理中,通过混凝沉降过程进一步提高出水的水质,并研究了Fenton-混凝沉淀法在处理焦化废水时的各种试验条件、影响因素及处理效果,取得了良好的效果,为该技术的应用提供了一定的科学依据。

## 1 试验部分

### 1.1 试验水样及试剂

试验水样取自某焦化厂的终冷水,主要水质指标见表1。试验所用试剂均为分析纯,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液(30%)(武汉市新潮化工厂),硫酸亚铁FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O(上海试一化学试剂有限公司),三氯化铁FeCl<sub>3</sub>(天津市纵横兴工贸有限公司化工试剂分公司),聚丙烯酰胺PAM(上海山浦化工有限公司),浓硫酸(信阳市化学试剂厂),氢氧化钠(天津市河北区海晶精细化工厂),硫酸亚铁铵(天津市河北区海晶精细化工厂)。

终冷水水质指标见表1。

表1 终冷水主要水质指标

项目	浊度(NTU)	pH值	色度(倍)	COD(mg/L)	NH <sub>3</sub> -N(mg/L)
终冷水	110.8	7.33	89	2692.68	73.362

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 Fenton试剂催化氧化试验

取一定量的废水置于250mL烧杯中,调pH值,放入恒温水浴锅中加热到设定温度,加入一定量现配的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O和30%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>进行氧化,待氧化反应完成后,稍冷却后再进行混凝沉降试验。

### 1.2.2 混凝沉降试验

将Fenton试剂催化氧化后的水样调pH值,加入FeCl<sub>3</sub>、PAM,搅拌5min,静置30min,取上清液测废水的浊度、色度、COD及NH<sub>3</sub>-N。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fenton试剂催化氧化试验

#### 2.1.1 pH值的影响

在FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O投加量0.3mg/L,30%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量0.979mol/L,反应时间30min,反应温度80℃的试验条件下,调节不同的pH值,以考察不同的pH值对氧化-混凝试验的影响,结果如图1所示。

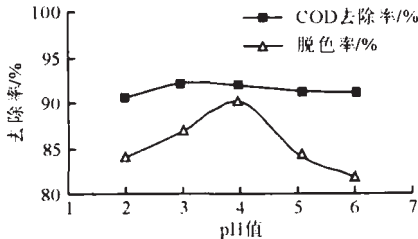


图1 pH值对去除率的影响

由图1可知,当pH值逐渐增大时,COD去除率和脱色率曲线也相应的增加。在pH=3时,COD去除率达到了最大值92.2%;在pH=4时,脱色率也达到了最高值90.2%。但当pH值继续增大时,COD去除率和脱色率都明显地呈现出下降趋势。这是因为·OH的产生机理<sup>[4]</sup>为:

$$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$$
$$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH}_2 + \text{H}^+$$

因此, pH 过高会抑制  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解, 使  $\cdot\text{OH}$  的产生数量减少; 而 pH 过低会抑制  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ , 本研究确定最佳的 pH 值为 3~4。

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

当 pH=3 时, 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量 0.979mol/L, 反应时间为 30min, 反应温度为 80℃ 考察不同  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  用量对氧化- 混凝试验的影响, 结果见图 2 所示。由图 2 可知, 随着  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  用量的增加, COD 的去除率和脱色率先呈上升趋势, 在  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  用量为 0.3mg/L 时都达到了最大值, 分别为 92.5%、79 %。继续增加  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的用量, COD 去除率的变化很缓慢, 但仍呈增加趋势; 而脱色率明显地下降。这是因为  $\text{Fe}^{2+}$  作为 Fenton 反应中的催化剂能加速  $\cdot\text{OH}$  自由基的产生, 随着  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的不断增加, 产生的  $\cdot\text{OH}$  自由基来不及与水中的有机物发生反应, 自身发生了复合反应, 从而起不到氧化作用<sup>[9]</sup>。

当  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量为 0.3mg/L, 上述条件下考察不同用量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  对氧化- 混凝试验的影响, 如图 3 所示。由图 3 可知, COD 的去除率和脱色率先随双氧水的投加量增加而增加, 当 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 0.685mol/L 时, COD 的去除率和脱色率均达到了最大值, 分别为 92.9%、77%。再增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量反而降低。因此确定  $\text{H}_2\text{O}_2$  最佳投加量为 0.685mol/L。

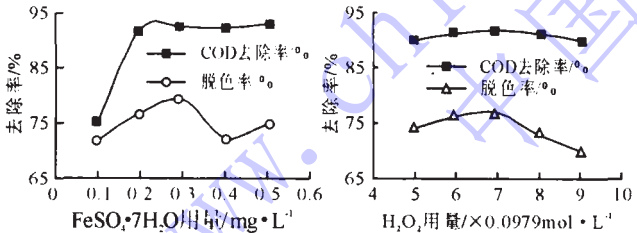


图2  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  用量对去除率的影响 图3  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量对去除率影响

2.1.3 反应时间和反应温度的影响

当  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量 0.685mol/L, 上述条件下考察不同的反应时间对氧化- 混凝试验的影响, 如图 4 所示。由图 4 可知, 当反应时间在 30 min 以上时, COD 去除率基本稳定, 说明此时反应已趋于完全。反应时间为 30 min 时, COD 去除率比其他时间内要高, 但差别不大。但脱色率曲线变化幅度较大, 在 30 min 时脱色率最高。因此, 选择 30 min 作为最佳反应时间。

上述条件下考察不同的温度对氧化- 混凝试验的影响, 如图 5 所示。由图 5 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、脱色有正效应; 当温度超过 80℃ 以后, 去除率略有下降, 温度过高不利于 COD 的去除和脱色反应。

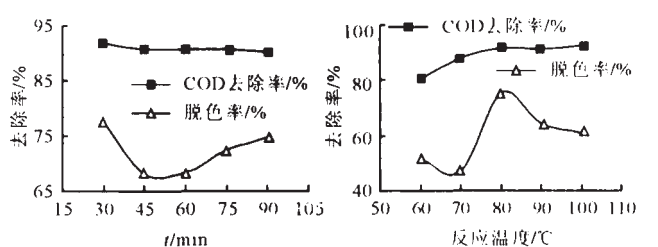


图4 反应时间对去除率影响 图5 温度对去除率的影响

2.2 混凝沉降试验

焦化废水经 Fenton 试剂催化氧化后, 呈黄绿色浑浊状, 其中含有亚铁离子、胶态氢氧化铁和原水中未氧化的有机物, 如不进行混凝沉降, 则胶态氢氧化铁所吸附的有机物会造成出水的 COD 较大, 胶态氢氧化铁自身也会使出水的色度和悬浮物含量增高, 因此, 氧化之后进行混凝沉降是十分必要的。

2.2.1 pH 值的影响

固定混凝剂  $\text{FeCl}_3$  的投加量, 考察 pH 值对  $\text{FeCl}_3$  混凝效果的影响, 结果如表 2。由表 2 可知,  $\text{FeCl}_3$  在 pH=7 时对终冷水浊度的去除效果最好, 达到了 90.8%。

表 2 pH 值对浊度去除率的影响

pH 值	4	5	6	7	8	9
浊度去除率(%)	80.8	83.9	85.6	90.8	81.6	80.4

2.2.2  $\text{FeCl}_3$  投加量的影响

当 pH=7, 投加不同浓度的  $\text{FeCl}_3$  进行混凝试验, 考察不同浓度的  $\text{FeCl}_3$  对混凝效果的影响, 如表 3。

表 3  $\text{FeCl}_3$  投加量对浊度去除率的影响

$\text{FeCl}_3$ (mg/L)	100	120	140	160	180	200
浊度去除率(%)	90.2	91.5	93.5	92.7	92.0	91.2

由表 3 可知, 随着  $\text{FeCl}_3$  投加量的增加(即  $\text{FeCl}_3$  浓度的增加), 浊度和 COD 去除率也相应的增加, 但当  $\text{FeCl}_3$  的投加量达到 140mg/L 时, 浊度去除率达到最高 93.5%。继续增大  $\text{FeCl}_3$  浓度, 浊度去除率反而呈下降趋势。这是因为  $\text{Fe}^{3+}$  在水中水解成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 在水中微溶成胶体具有强吸附力, 吸附水中的大分子并使之沉降。但  $\text{FeCl}_3$  浓度过高(即投加量过多), 形成的胶体本身带有的正电荷会产生排斥力, 降低絮凝效果, 导致 COD 去除效果变差<sup>[9]</sup>。因此试验中确定  $\text{FeCl}_3$  的最佳用量为 140mg/L。

2.2.3 PAM 投加量的影响

当 pH=7,  $\text{FeCl}_3$  投加量为 140mg/L 时, 投加不同量的 PAM 进行混凝试验, 考察不同量的 PAM 对混凝效果的影响, 如表 4。

表 4 PAM 投加量对浊度去除率的影响

PAM(mg/L)	1	2	3	4	5	6
浊度去除率(%)	97.5	97.6	98.0	98.5	98.2	97.8

由表 4 可知, 随着 PAM 投加量的增加, 浊度去除率也相应的增加, 当 PAM 的投加量为 4mg/L 时, 浊度



去除率达到了最大值98.5%。再继续增加PAM的用量时,去除率逐渐下降。本文确定PAM的最佳用量为4mg/L。

### 2.3 最佳反应条件及处理效果

根据试验确定了处理终冷水最佳反应条件为:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量 0.3mg/L, 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量 0.685mol/L, 反应时间 30min, 反应温度 80 ,  $\text{FeCl}_3$  投加量 140mg/L, PAM 投加量 4mg/L。在最佳条件下进行反应, 测定反应后终冷水的水质指标见表 5。其色度、COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除效果均非常明显, 试验证明 Fenton- 混凝处理焦化废水达到了较好的效果。

表 5 终冷水 Fenton- 混凝处理后的水质

水样	色度	脱色率 (%)	COD (mg/L)	COD 去除率 %	$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/L)	$\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率(%)
终冷水	14 倍	84.3	190	92.9	2.783	96.2

### 3 结论

( 1) Fenton 预氧化过程的最佳工艺条件为: pH 值为 3,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量 0.3mg/L, 30%的  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量 0.685mol/L, 反应时间 30min, 反应温度 80 。色度、COD 及  $\text{NH}_3\text{-N}$  都得到很大的去除, 其中, 色度、COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除率分别达到了 84.3%、92.9%、96.2%, 效果明显, 均达到了国家的排放标准。

( 2) 以三氯化铁  $\text{FeCl}_3$  为絮凝剂、PAM 为助凝剂的混凝沉淀法的最佳工艺条件为:  $\text{FeCl}_3$  的投加量为 140mg/L, PAM 的投加量为 4mg/L, pH 值为 7 左右, 此时, 混凝体系能显著降低焦化废水的浊度, 浊度去除率达到了 98%。

#### [参考文献]

- [1] 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.
- [2] 徐新华. 工业废水中专项污染物处理手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [3] 刘红, 周志辉, 吴克明. Fenton 试剂催化氧化- 混凝法处理焦化废水的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(2): 71.
- [4] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 93.
- [5] Delaat J, Gallard H, Ancelin S, et al. Comparative study of atrazine and acetone by  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}(\text{ })/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}(\text{ })/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  and  $\text{Fe}(\text{ })$  or  $\text{Fe}(\text{ })/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. Chemosphere, 1999, 39 (15): 2693.
- [6] 马英歌, 张清友. 不同絮凝剂处理焦化废水的研究[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(1): 16.

(收稿 2005- 12- 26; 修回 2006- 03- 10)





# and Their Pollution Assessment

LI Chun<sup>1,2</sup>, CEN Kuang<sup>3</sup>, WANG Xue<sup>4</sup>

(1.China University of Mining and Technology, Beijing100083; 2.Hebei Environ- geologic Survey Academy, Shijiazhuang 050021; 3.China University of Geosciences, Beijing 100083; 4.Chinese Academy of Land and Resource Economics, Beijing 101149)

Abstract ID: 1003- 6504(2006)10- 0064- 03- EA

Abstract: Lead concentration of surface soil taken from 12 typical parks in urban area of Beijing was studied, and the pollution index was calculated based on national soil quality criteria to assess the situation of soil pollution. Results indicated that most of parks were polluted by pb, with average concentration of pb in soil 30.95mg/kg, ranging from 16.20 to 121.00mg/kg, and pollution index ranging from 0.65 to 2.35. Analysis indicated that in some parks with longer history and/or near the urban centre, the concentration and pollution index of pb in the soil were obviously higher than the average level.

Key words: Beijing; park; soil; pb; pollution index

# Environment Management of Yaer Lake with Potential Ecological Risk Index

ZHU Yan, LI Tao

(Hubei Environment Monitoring Centre, Wuhan 430072)

Abstract ID: 1003- 6504(2006)10- 0067- 02- EA

Abstract: Potential ecological risk index was applied to assessing the sediments of Yaer Lake, Hubei Province before and after dredging, which can provide scientific basis for the decision making and management of environment agencies.

Key words: potential ecological risk index; Yaer Lake; environment management

# Reducing Turbidity and Chlorophyll of Bittern in Solar Pond

HUANG Li-ping<sup>1</sup>, SUN Wen-ce<sup>2</sup>, ZHAO Ya-zhi<sup>1</sup>,

CHEN Jing-wen<sup>1</sup>, DU Chao<sup>1</sup>

(1.School of Environment and Life Science; 2.Department of Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract ID:1003- 6504(2006)10- 0069- 03- EA

Abstract: Starch modified and polymerised aluminium sulfate (POA), a newly synthesized flocculant, can reduce turbidity of bitten wastewater in the solar pond and optimisation of the operation conditions was investigated. Compared with traditional flocculants such as polymerised aluminium chloride or polymerised aluminium sulfate, POA can efficiently remove bitten turbidity and improve the efficiency by 62.2% and 48.3% respectively. The bitten treated by POA can stably run in the solar pond within 60 days and the increase of turbidity and chlorophyll after 60 days operation indicated the growth of some micro- algae.

Key words: bittern; turbidity; flocculant; salinity; chlorophyll

# Treatment of Coking Wastewater with Fenton-coagulation and Sedimentation Process

PENG Xian-yu<sup>1,2</sup>, YANG Chun-ping<sup>1</sup>, DONG Jun-ying<sup>1,3</sup>,  
CHEN Hong<sup>1</sup>, QU Wei<sup>1</sup>

(1.Department of Environment Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082; 2.Hunan Technical College of Communication Engineering, Hengyang421001; 3.Changsha University

of Science and Technology, Changsha 410008)

Abstract ID:1003- 6504(2006)10- 0072- 03- EA

Abstract: An integrated process including Fenton - oxidation, coagulation and sedimentation at bench scale was utilized to treat coking wastewater in order to investigate the best suitable treatment conditions of coagulation- sedimentation process and Fenton- oxidation process with ferric chloride and PAM as coagulants. Results showed that the maximum removal efficiency of COD, color and NH<sub>3</sub> - N for the integrated process was 92.9%, 84.3% and 96.2% respectively, which can meet national discharge standards. The performance of the integrated process is much better than that of the coagulation - sedimentation process.

Key words: lpre - oxidation; Fenton process; coagulation; coking wastewater

# Preparation of Highly Efficient PTA Degradation Bacteria and Biological Treatment of PTA Wastewater

CHEN Jun

((Waterworks of Yangtze Petrochemicals, Nanjing 210047)

Abstract ID: 1003- 6504(2006)10- 0075- 03- EA

Abstract: 4 strains of highly efficient degradation bacteria for terephthalic acid (TA) were isolated and selected. By using inducing technique, mutation of bacterium DNAs achieved to improve the degrading capability. By embedding fixation, the optimized bacteria were applied to purifying terephthalic acid wastewater with highly effective treatment, whose load was up to 5kg COD/m<sup>3</sup>.d.

Key words: highly efficient PTA degradation bacteria; biological mutation; embedding fixation; PTA wastewater treatment

# Treatment of Regenerated Papermaking Wastewater

DONG Hai-shan

(School of Environment Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031)

Abstract ID: 1003- 6504(2006)10- 0077- 02- EA

Abstract: Researches and engineering application were introduced for treatment of regenerated papermaking wastewater with microstraining and coagulant settling process. Running results showed that removal efficiency of SS and COD<sub>cr</sub> were above 90% and 85% after the treatment, which can meet the national discharge criteria. The process is characterized by simple facilities, stable operation, easy control and cost effectiveness.

Key words: regenerated papermaking wastewater; microstraining; coagulant settling

# Recycle of Deposited Diatomite from Chemical Fiber Factory

ZHANG Zhi-jun, LI Ding-long, YIN Wen-ting

(Department of Environment and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016)

Abstract ID: 1003- 6504(2006)10- 0079- 02- EA

Abstract: Diatomite in the treatment of acrylic fibre wastewater was selected to study the recycling of deposited diatomite. Dynamic leaching experiment was conducted to evaluate the desorption rule and effect of Na<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> absorbed deposited diatomite while SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> was evaluated by static soaking experiment. Results showed that efficient recovery of diatomite absorption was obtained by dynamic l