

US/Fenton 氧化—混凝法对焦化废水的预处理研究

唐玉斌^{1,2}, 吕锡武¹, 陈芳艳², 陆敏², 付薛红²

(1. 东南大学环境工程系, 江苏 南京 210096; 2. 江苏科技大学化学与环境工程系, 江苏 镇江 212003)

[摘要] 采用 US/Fenton 氧化—混凝法对高浓度焦化废水进行预处理。考察了对处理效果的影响因素, 确定了最适工艺条件。结果表明, 在超声波功率 500 W, H_2O_2 投加质量浓度为 6.0 g/L, Fe^{2+} 为 400 mg/L, pH 3, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、PAM 投加量分别为 480、4.0 mg/L 的条件下, COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、CN 和色度的去除率分别达 75.1%、53.4%、62.8% 和 83.1%, 废水的 COD 由处理前的 4 799 mg/L 降至 1 195 mg/L, BOD/COD 由 0.196 提高到 0.373, 出水可生化性良好。US/Fenton 氧化—混凝法可作为高浓度焦化废水的一种有效的预处理方法。

[关键词] 超声波; Fenton 试剂; 焦化废水; 氧化

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2006)06-0017-04

Study on pretreatment of coking wastewater by US/Fenton oxidation and coagulation

Tang Yubin^{1,2}, Lü Xiwu¹, Chen Fangyan², Lu Min², Fu Xuehong²

(1. Department of Environmental Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. Department of Chemistry & Environmental Engineering, Jiangsu University of Science & Technology, Zhenjiang 212003, China)
Abstract: US/Fenton oxidation-coagulation process has been employed to pretreat highly concentrated coking wastewater. The effect of H_2O_2 concentration, Fe^{2+} dosage, pH, oxidation reaction time, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and PAM dosage on the treatment efficiency are investigated. The optimum process conditions are determined. The results show that when the US power is 500 W, H_2O_2 concentration is 6.0 g/L, Fe^{2+} dosage is 400 mg/L, pH is 3, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dosage is 480 mg/L and PAM concentration is 4.0 mg/L, the removal efficiency of COD, $\text{NH}_3\text{-N}$, CN and chroma are 75.1%, 53.4%, 62.8% and 83.1%, respectively. COD decreases from 4 799 mg/L to 1 195 mg/L, and BOD/COD ratio increases from 0.196 to 0.373 altogether. The effluent from US/Fenton oxidation-coagulation process can be disposed by biological treatment. US/Fenton oxidation-coagulation process is a valid pretreatment method for highly concentrated coking wastewater.

Key words: ultrasound; Fenton reagent; coking wastewater; oxidation

焦化废水主要来自炼焦及煤气生产过程, 其水质成分相当复杂, 含有高浓度的氨氮、硫化物、硫氰化物、氰化物等无机污染物和酚及多种难降解的杂环、多环芳香族化合物, 如吡啶、吡咯、喹啉、萘、蒽等^[1], 是一种典型的难处理的有毒有机工业废水。目前, 国内焦化厂采用的比较有代表性的处理工艺, 经 A/O 和 A²/O 工艺处理后, 出水 COD 仍然高于国家排放标准。

20 世纪 90 年代以来, 利用超声 (US) 降解水中难降解的有毒有机污染物的研究十分活跃^[2~4], Fenton 氧化法作为一种高级氧化技术, 多年来在废水处理领域一直受到广泛关注^[5,6]。笔者研究将超声

辐照与 Fenton 氧化法耦合, 并结合混凝沉降, 对高浓度焦化废水进行预处理, 以提高其可生化性。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

主要仪器: JY92-IIID 型超声波细胞粉碎机 (变幅杆钛探头 D15 mm, 宁波新芝生物科学股份有限公司); pH S-3C 型精密 pH 计 (上海精密科学仪器有限公司); JJ-4 六联同步电动搅拌机 (金坛市中大仪器有限公司)。

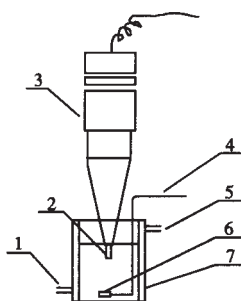
主要试剂: 浓 H_2SO_4 、 H_2O_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 Ag_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、PAM、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 AgNO_3 、试亚铁灵、试银灵等, 均为分析纯。

[基金项目] 江苏省博士后资助招收项目 (1660631094); 江苏科技大学科研基金项目 (E2003616)

废水: 某焦化厂废水, 其 COD 为 4 799 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 975.2 mg/L, CN 27.2 mg/L, pH 9.17。

1.2 实验方法

实验装置如图 1 所示。



1—冷却水进口; 2—超声波探头; 3—超声波换能器; 4—进气管; 5—冷却水出口; 6—曝气头; 7—带夹套反应器

图 1 实验装置

取 100 mL 废水置于有效容积为 150 mL 的带夹套的玻璃反应器中(夹套内通冷却水), 将超声波发生器的变幅杆钛探头置于反应液液面下 20 mm 处, 加入一定量的硫酸亚铁和质量分数 30% 的 H_2O_2 溶液, 立即开启超声波发生器, 同时进行超声辐射和 Fenton 氧化反应, 并在反应过程中连续曝气充氧, 使反应液中的溶解氧处于饱和状态, 通过超声波发生器的温度探头将反应温度控制在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。反应结束后, 将反应液转移至 250 mL 烧杯中, 调节 pH 至中性, 投加适量的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 PAM 进行混凝处理, 混凝时, 先以 180 r/min 快速搅拌 1 min, 然后以 60 r/min 慢速搅拌 5 min, 停止搅拌后, 静置沉降 30 min, 取上清液测定 COD 等水质指标。

1.3 分析方法

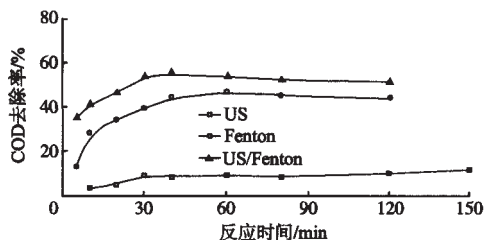
COD 的测定采用重铬酸钾法; 氨氮含量的测定采用预蒸馏-滴定法; 氰化物含量的测定采用硝酸银滴定法; 色度的测定采用稀释倍数法。

2 结果与讨论

2.1 Fenton 氧化法与 US/Fenton 氧化法的对比

分别采用单独超声辐照、Fenton 氧化法和 US/Fenton 协同工艺三种方式对 COD 为 4 799 mg/L, pH 为 9.17 的焦化废水进行处理, 并将 Fenton 氧化法和 US/Fenton 协同处理后的反应液调节 pH 至中性, 投加硫酸铝和 PAM 进行混凝处理, 然后静置沉降 30 min, 取上清液测定 COD, 并计算 COD 去除率, 实验结果见图 2。

由图 2 可见, 单独采用超声辐照处理焦化废水时, 处理效果较差, 反应 150 min 后, COD 去除率只



超声波功率 500 W; Fe^{2+} 为 500 mg/L; H_2O_2 为 22.0 g/L; 投加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为 400 mg/L; 投加 PAM 为 4.0 mg/L

图 2 Fenton 与 US/Fenton 氧化法处理效果对比

有 12%。Fenton 氧化法对焦化废水 COD 的去除率在 60 min 时达到最大值 47.1%, US/Fenton 氧化法在反应 40 min 时, COD 去除率达到最大值 55.6%。由此可见, US/Fenton 协同处理焦化废水的效率明显高于 Fenton 氧化法, 而且反应时间也缩短了。实验 US/Fenton 法的反应时间以 40 min 较为适宜。

从图 2 还可看出, US/Fenton 和 Fenton 氧化法两种方法对 COD 的去除率均在达到最大值后, 随反应时间的延长反而有所下降, 这可能是因为焦化废水中的难氧化的大分子有机物在测定 COD 过程中生成了可被重铬酸钾氧化的中间产物, 使测得的残余 COD 增大。

2.2 US/Fenton 氧化法处理焦化废水的影响因素

2.2.1 H_2O_2 用量对处理效果的影响

在废水的 pH 为 9.17(不经任何调节), Fe^{2+} 为 500 mg/L, 超声波功率为 500 W, 反应时间为 40 min 的条件下, 改变 H_2O_2 的用量, 进行 US/Fenton 氧化处理, 反应完成后, 将反应液的 pH 调节至中性, 投加硫酸铝 400 mg/L 和 PAM 4.0 mg/L 进行混凝处理, 然后静置沉降 30 min, 取上清液测定 COD, 所得试验结果见图 3。

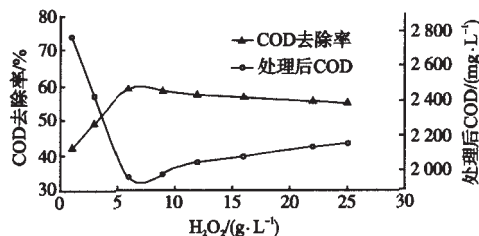


图 3 H_2O_2 用量对处理效果的影响

由图 3 可知, H_2O_2 用量对处理效果有显著影响, 当 $\text{H}_2\text{O}_2 < 6.0$ g/L 时, COD 去除率较低, 且随 H_2O_2 用量的增大而迅速增大, H_2O_2 为 6.0 g/L 时, 处理效果最好, COD 去除率达 58.9%, 此后, 增大 H_2O_2 用量, COD 去除率反而下降, 这是因为适量的 H_2O_2

与 Fe^{2+} 反应或在超声波激发下生成羟基自由基, 而过量的 H_2O_2 会与 $\text{HO}\cdot$ 反应生成氧化能力远不如 $\text{HO}\cdot$ 的 $\text{HO}_2\cdot$ ^[7], 从而使处理效果下降。本实验条件下, H_2O_2 投加质量浓度以 6.0 g/L 为宜。

2.2.2 Fe^{2+} 用量对处理效果的影响

在 H_2O_2 为 6.0 g/L, 其他条件同 2.2.1, 改变 Fe^{2+} 用量, 对处理效果的影响见图 4。

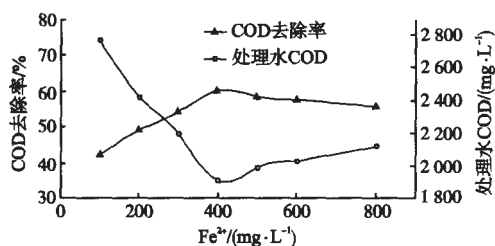


图4 Fe^{2+} 用量对处理效果的影响

图4表明, Fe^{2+} 用量较低时, COD 去除率较低, 但过量的 Fe^{2+} 用量也会使 COD 去除率有所下降, 当 Fe^{2+} 为 400 mg/L 时, 处理效果最好。这是因为 Fe^{2+} 用量较低时, Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生 $\text{HO}\cdot$ 的速度慢、产量低, 故而氧化效果差, 而 Fe^{2+} 过量时, 过多的 Fe^{2+} 会与 $\text{HO}\cdot$ 发生反应, 消耗起主要氧化作用的 $\text{HO}\cdot$, 导致 COD 去除率下降。本实验条件下, Fe^{2+} 以 400 mg/L 为宜。

2.2.3 pH 对处理效果的影响

固定 H_2O_2 为 6.0 g/L、 Fe^{2+} 为 400 mg/L, 调节废水的 pH, 其他条件同 2.2.1, 考察 pH 对处理效果的影响, 结果见图 5。

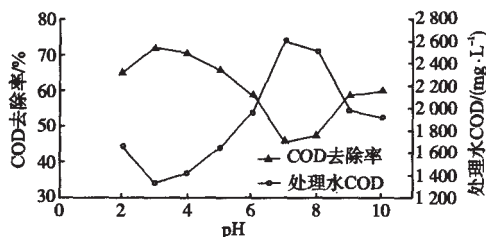


图5 pH 对处理效果的影响

Fenton 试剂氧化反应的适宜 pH 在 2~4^[6], 焦化废水中含有多种不同类型的有机污染物, 因此采用 US/Fenton 氧化法协同处理焦化废水时, pH 对处理效果的影响机理和规律比较复杂^[8]。从图 5 可以看出, 在 pH2~4 处理效果较好, pH5~6 和 pH9~10 下处理效果次之, 而 pH7~8 下处理效果最差。本实验条件下, pH3 时的 COD 去除率最高。

2.3 混凝剂投加量对处理效果的影响

由 2.2 节的讨论可知, US/Fenton 对焦化废水的

最佳氧化处理条件: 超声波功率 500 W, H_2O_2 为 6.0 g/L, Fe^{2+} 为 400 mg/L, pH3, 反应时间 40 min。对此实验条件下氧化处理后的水进行混凝试验, 考察混凝剂的投加量对处理效果的影响。先固定投加 PAM 为 4.0 mg/L, 改变 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的投加量, 实验结果见图 6。

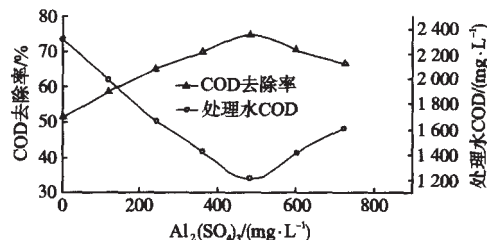


图6 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量对处理效果的影响

由图 6 可见, 只投加 PAM 4.0 mg/L, 不投加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 时, COD 去除率只有 51.5%, 随着 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量的增大, COD 去除率迅速增大, 当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的投加量增大至 480 mg/L 时, COD 去除率最高, 因此适宜的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量为 480 mg/L。

固定投加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 480 mg/L 时, PAM 对处理效果的影响见图 7。

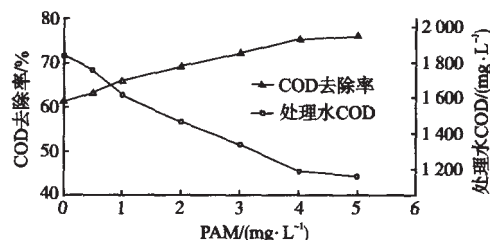


图7 PAM 投加量对处理效果的影响

由图 7 可见, 投加 PAM 可提高 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的混凝效果, 但当投加 PAM > 4.0 mg/L 时 COD 去除率随 PAM 投加量的增大而增大的幅度很小, 考虑到 PAM 的毒性, 其投加量不宜过高, 因此本试验中投加 PAM 以 4.0 mg/L 为宜。

2.4 最适试验条件下的处理效果

由前面的讨论可知, 最适处理条件: H_2O_2 为 6.0 g/L, Fe^{2+} 为 400 mg/L, 氧化反应时间 40 min, pH 3, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、PAM 投加量分别为 480、4.0 mg/L。按此实验条件对焦化废水进行处理, 结果见表 1。

表1 最适实验条件下的处理效果

项目	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_3\text{-N}/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	CN/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	色度/ 倍	BOD/COD
原水	4 799.0	975.2	27.2	516	0.196
处理水	1 195.0	454.4	10.1	87	0.373
去除率/%	75.1	53.4	62.8	83.1	—

高浊度海水直接超滤处理的中试研究

叶春松, 宋小宁, 钱勤, 曾惠明

(武汉大学水质工程系, 湖北 武汉 430072)

[摘要] 通过中试, 研究了 PVDF 材质的超滤膜直接处理高浊度海水的效果及其工艺性能。试验结果表明, 该超滤膜的产水浊度平均值为 0.11 NTU, SDI_{15} 平均值为 2.4, COD 的平均去除率为 60.0%, 胶硅的平均去除率为 89.0%; 其跨膜压差 $< 6.0 \times 10^4$ Pa, 远远小于超滤膜本身最大操作压差 2.1×10^5 Pa。因此, 该超滤膜对浊度高、变化大的海水有很强的适应性, 可以在以高浊度海水为进水的情况下作为海水反渗透系统的预处理装置。

[关键词] 超滤; 海水; 浊度

[中图分类号] TQ085⁺. 411 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2006)06-0020-04

Pilot test on direct ultrafiltration high turbidity seawater

Ye Chunsong, Song Xiaoning, Qian Qin, Zeng Huiming

(Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: It has been investigated that the effect and performance of the PVDF ultrafiltration membrane for treating the seawater having high turbidity directly through a pilot test. The experimental results indicate that the average turbidity is 0.11 NTU, the average SDI_{15} is 2.4, the average removal rate of COD is 60.0% and the average removal rate of colloidal silica is 89.0% in the permeated water, and the TMP is lower than 6.0×10^4 Pa, which is far lower than 2.1×10^5 Pa, the max operating TMP of the membrane. Therefore, this ultrafiltration membrane has wide adjustability to the high turbidity seawater; and it can be used for the pretreatment of the seawater RO while the inlet water is seawater having high turbidity.

Key words: ultrafiltration; seawater; turbidity

由表 1 可知, US/Fenton 氧化—混凝法对焦化废水的处理效果良好, 主要污染指标 COD、 NH_3-N 、CN 和色度的去除率分别达 75.1%、53.4%、62.8% 和 83.1%。处理后废水的 COD 降至 1 195 mg/L, BOD/COD 由原来的 0.196 提高到 0.373, 处理后废水的可生化性明显提高, 因此, 废水经 US/Fenton 氧化—混凝处理后, 可进一步采用生化法处理。

3 结论

在最适条件下, 经过 US/Fenton 氧化协同反应以及混凝沉降二步处理, 废水的主要污染指标 COD、 NH_3-N 、CN 和色度的去除率分别可达 75.1%、53.4%、62.8% 和 83.1%。COD 由处理前的 4 799 mg/L 降至 1 195 mg/L, BOD/COD 由处理前的 0.196 提高到 0.373, 出水可生化性良好。US/Fenton 氧化—混凝法可作为高浓度焦化废水的一种有效的预处理方法。

[参考文献]

[1] 王业耀, 袁彦肖, 田仁生. 焦化废水处理技术研究进展[J]. 工业

水处理, 2002, 22(7): 1-4.

[2] 古昌红, 傅敏, 丁培道, 等. 超声降解吡啶溶液[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(3): 387-389.

[3] 靳强, 郑正, 张全兴. 硝基苯水溶液的超声降解动力学[J]. 环境化学, 2003, 22(2): 154-157.

[4] Langhrey Z, Bear E, Jones R, et al. Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of additional dissolved species [J]. Ultrasonics sonochemistry, 2001, 32(8): 353-357.

[5] 陈芳艳, 唐玉斌, 佟慧娟, 等. Fenton 试剂氧化处理印染废水[J]. 抚顺石油学院学报, 2002, 22(3): 19-21.

[6] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因素的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 93-95.

[7] 史惠祥, 赵德明, 雷乐成, 等. US/ H_2O_2 协同降解苯酚的动力学研究[J]. 化工学报, 2003, 54(10): 1 436-1 440.

[8] 叶建忠, 陈长琦, 方应翠, 等. 有机废水超声降解动力学的分析及应用[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2003, 26(1): 71-76.

[作者简介] 唐玉斌(1964—), 2003 年毕业于华东理工大学, 工学博士, 江苏科技大学副教授, 东南大学在站博士后。电话: 0511-2914499, E-mail: tangyubin@citiz.net.

[收稿日期] 2005-10-21