

铁屑–Fenton法处理焦化含酚废水的研究

张乃东, 郑 威, 彭永臻

哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要: 炼钢厂的含酚废水经生化法处理后的COD、挥发酚并没达到排放标准, 需要用铁屑–Fenton法对含酚废水进行深度处理。文中研究了pH、 H_2O_2 加入量、过滤时间、Fenton反应的持续时间等因素对COD去除效果的影响。通过正交试验确定最佳工艺条件: 初始pH=2.4, H_2O_2 加入量为120mmol/L, 过滤时间为13min, Fenton反应的持续时间是60min。此条件下废水再经絮凝处理, 则出水COD为55mg/L左右, 去除率为92%; 挥发酚在0.5mg/L以下, 去除率达97.9%。

关键词: 铁屑; Fenton试剂; 过氧化氢; 除酚; 吸附

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-6780(2002)02-0057-04

Treatment of Phenols-containing wastewater by iron chips–Fenton process

ZHANG Nai-dong, ZHENG Wei, PENG Yong-zhen

School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The COD and residual volatile phenols in the wastewater of steel-making mill cannot reach draining standard after its treatment by a biochemical process. pH value, the additional amount of H_2O_2 , filtration duration and the time of Fenton reaction have their effect on the COD removals in treating phenols wastewater by iron chips–Fenton process are investigated. The optimal conditions determined by orthogonal experiments are as follows: the additional amount of H_2O_2 is 120 mmol/L, pH=2.4, the filtering time is 13 min, the time of Fenton reacting is about 60 min. Under these conditions, the water is treated by flocculation. Then COD and volatile phenols are about 55mg/L and less than 0.5mg/L respectively. The COD removals are up to 92%. The phenol degrading rate are 97.9%.

Key words: iron chips; Fenton's reagent; hydrogen peroxide; Phenol removal; adsorb

铁屑腐蚀电池法又称内电解法, 它是以铁屑和活性碳构成原电池, 污染物在正负极上发生化学反应, 加上原电池自身的电附集、物理吸附及絮凝等作用达到去污的目的。铁屑腐蚀电池法不消耗能源, 处理费用低, 使用的铁屑多来自切削工业的废料, 具有以废治废的意义。其缺点是对难降解有机物的去除效果较差。Fenton法是难降解有机物处理过程中研究较多的一种高级氧化工艺 (Advanced Oxidation Process, AOPs), 但运行时需投加 Fe^{2+} 和 H_2O_2 , 而使成本升高。如采用铁屑腐蚀电池法和Fenton法相结合的方式则有希

望达到即可有效去除难降解有机物, 又可降低成本的目的。其原因为: (1) 铁屑腐蚀电池法可有效去除一部分有机物, 从而减少 H_2O_2 的用量。(2) 铁屑腐蚀电池法在运行时, 铁作阳极被腐蚀掉



Fe^{2+} 可进一步参与Fenton反应, 这样就避免了 Fe^{2+} 的加入。

采用铁屑吸附法与Fenton法相结合的方式有助于推动Fenton法实用化的进程。

本文以实际废水为对象, 研究了铁屑–Fenton法处理含酚废水时各因素对去除效果的影响。所用水样取自伊春西林钢厂的酚水站, 废水的成份如表1。

收稿日期: 2001-03-01

作者简介: 张乃东(1969–), 男, 哈尔滨工业大学博士后。

表1 废水成份

Table 1 The content of the wastewater

成 份	氰化物	硫化物	挥发物	悬浮物	pH	COD
浓度 mg·L ⁻¹	25	70	350	1000	9	1500

该废水经活性污泥法处理后硫化物、氰化物均降到0.5mg/L以下，悬浮物浓度降为500mg/L,上述各项指标均已达到国家排放标准^[1]。而COD、挥发酚的出水浓度分别为650mg/L、15mg/L，因此有必要用高级氧化工艺对其进行深度处理。

1 实验部分

⑴试剂：H₂O₂溶液、铸铁屑、石灰粉、稀盐酸、FeSO₄溶液。

⑵分析方法：挥发酚 4-AAp法^[2]；COD：密封法^[3]；H₂O₂：TiOSO₄法^[4]。

⑶实验步骤：

①铁屑用稀盐酸浸泡,去除表面氧化物,用清水清洗后装入玻璃柱中，轻轻敲打使滤料紧密堆积。

②调废水pH值，并将废水通过铁屑柱，控制流速。

③滤液中加H₂O₂溶液， 搅拌， 使之发生Fenton反应。

④每隔一段时间，取样，废水中加石灰乳中和，产生的Fe(OH)₂、Fe(OH)₃胶体起絮凝作用。处理水经沉降后，取上清液，分析挥发酚、COD等指标。

2 结果与讨论

2.1 pH、过滤时间、H₂O₂加入量对COD去除率的影响

经初步试验发现，影响铁屑-Fenton法处理废水效果的好坏的因素主要是初始pH、过滤时间、H₂O₂加入量和Fenton反应的持续时间，其中前三者具有相关性，于是应设计以初始pH、过滤时间、H₂O₂加入量为因子的五水平的正交试验L₂₅(5³)，选择的数据与试验结果见表2。 Fenton反应的持续时间为45min。

从试验结果看，在所选定影响因子中，pH对COD影响最大，其次是H₂O₂加入量，过滤时间影响最小。

表2 正交试验结果

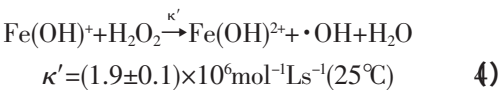
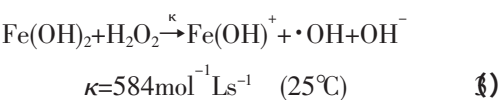
Table 2 Result of orthogonal experiment

试验 序号	pH	过滤时间 min	H ₂ O ₂ mmol/L	COD去除率 %
1	1.6	4	60	60.4
2	1.6	7	90	71.6
3	1.6	10	120	82.3
4	1.6	13	150	76.6
5	1.6	16	180	70.7
6	2.4	10	90	73.5
7	2.4	13	120	85.8
8	2.4	16	150	71.9
9	2.4	4	180	75.1
10	2.4	7	60	68.0
11	3.6	16	120	77.8
12	3.6	4	150	71.0
13	3.6	7	180	63.2
14	3.6	10	60	65.4
15	3.6	13	90	70.0
16	4.3	7	150	63.5
17	4.3	10	180	61.1
18	4.3	13	60	56.4
19	4.3	16	90	67.9
20	4.3	4	120	71.2
21	5.0	13	180	64.1
22	5.0	16	60	53.2
23	5.0	4	90	54.7
24	5.0	7	120	60.5
25	5.0	10	150	62.3
k _{1j} /%	72.3	66.5	60.7	-
k _{2j} /%	74.9	65.4	67.5	-
k _{3j} /%	69.5	68.9	75.5	-
k _{4j} /%	64.0	70.6	69.1	-
k _{5j} /%	58.9	68.3	66.8	-
R _j /%	16.0	5.2	14.8	-

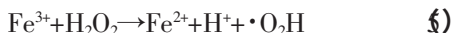
初始pH为2.4时，COD去除率最高。废水流经铁屑柱后，pH会有不同程度的提高，因为在酸性环境中，H⁺在原电池的阴极上被还原成H₂



如果pH为2.4，则流经铁屑柱后pH升至3.0左右，pH=3.0~3.5时，催化H₂O₂分解的铁的有效形式Fe(OH)₂浓度达到峰值，最有利于Fenton反应的进行^[5-7]，可使体系中·OH的产量最高



此外, pH愈高, Fe^{2+} 愈容易被氧化成 Fe^{3+} , 不利于Fenton反应的进行和导致 H_2O_2 的浪费。



$\cdot\text{O}_2\text{H}$ 的氧化能力很弱。

废水在铁屑柱中停留时间为13min时, COD去除率最高。停留时间短, Fe^{2+} 浓度低会使有机物分解速度变慢, 同时被铁屑吸附的有机物量少; 停留时间长, Fe^{2+} 浓度高会消耗 $\cdot\text{OH}$ 的数量。

H_2O_2 加入量过低产生的 $\cdot\text{OH}$ 量少, 不足以使有机物充分降解; 过高的 H_2O_2 不但不能通过分解产生更多的羟自由基 $\cdot\text{OH}$, 反而在反应一开始就把 Fe^{2+} 迅速氧化为 Fe^{3+} , 而使反应在 Fe^{3+} 催化下进行, 这样就抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 并且过高的 H_2O_2 其还原性从一定程度上增加了出水的COD值。本试验中 H_2O_2 最佳加入量为120mmol/L。需要指出的是, H_2O_2 加入量不是体系中初始 H_2O_2 的浓度。体系中 Fe^{2+} 浓度受过滤时间、pH的影响, H_2O_2 加入量也受到这两因素的制约, 三者相关性很强。

2.2 H_2O_2 加入方式对COD去除率的影响

试验中发现 H_2O_2 投加方式与COD去除率有关, 图1显示了采用一次性加入和滴加两种投加形式的COD去除率随时间变化的关系。操作按2.1得出的最佳工艺条件进行。

H_2O_2 投加次数越多, COD去除效果越好。采用滴加方式COD去除率达92%, 而一次加入为88%。因为 H_2O_2 既是 $\cdot\text{OH}$ 的生成剂, 同时也是清除剂^[8]。



只有 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 的比值一定时, 体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产量才会最高。合理的投加方式可以提高COD去除率。

试验中还发现如采用滴加的方式加入 H_2O_2 , H_2O_2 的分解率达86%左右; 而采用一次性加入方

式, H_2O_2 分解率仅为67%左右。 H_2O_2 浓度过高在反应一开始就把 Fe^{2+} 迅速氧化为 Fe^{3+} , 从而使 H_2O_2 的分解速率变慢。

2.3 温度对挥发酚、COD去除率的影响

伊春西林钢厂焦化含酚废水只在春、夏、秋三个季节才进行处理, 温度变化范围在15~35℃之间。表3显示了不同温度对挥发酚、COD去除率的影响。

表3 不同温度对挥发酚、COD去除率的影响

Table 3 Effect of temperature on removal efficiency of COD and volatile phenol

温度/℃	15	24	34
COD去除率/%	92.0	92.4	92.2
挥发酚去除率/%	97.8	97.7	97.9

在常温下, 温度变化对挥发酚、COD去除率无影响。

2.4 普通Fenton法对含酚废水的去除效果

在文献[5]的基础上, 经工艺筛选得出普通Fenton法处理焦化含酚废水的最佳工艺条件: 初始pH=3.0, Fe^{2+} 、 H_2O_2 的加入量(滴加)分别为45mmol/L、200 mmol/L, 反应时间50min。按最佳工艺条件操作时, COD去除率为83.5%, 酚去除率达98%。而铁屑过滤-Fenton法的 H_2O_2 加入量(滴加)是120 mmol/L。

工业品 FeSO_4 价格为0.5元/kg, 含量27.5% ($\approx 8.1\text{mol/L}$) 工业品 H_2O_2 价格为2.15元/kg, 铁屑可不计入成本, 按处理1L体积的水计算, 铁屑过滤-Fenton法的成本约为0.03元, 普通Fenton法约为0.05元。由此可见, 铁屑过滤-Fenton法无论是处理效果, 还是运行成本均优于普通Fenton法, 其原因为: (1)铁屑电池的电化学附集、物理吸附作用可去除一部分有机物; (2)电极反应生成的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} , 在加碱后生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体絮凝剂的吸附能力高于一般絮凝剂水解得到的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

3 结论

(1)伊春西林钢厂焦化含酚废水经铁屑过滤-Fenton法和絮凝处理后, 出水COD值在55mg/L左右, 去除率达92%; 挥发酚降至0.5mg/L以下, 去除率近98%。COD、挥发酚均达国家排放标准。

(2)pH、过滤时间、 H_2O_2 加入量对有机物去除效果有较大的影响。常温下, 温度变化对挥发

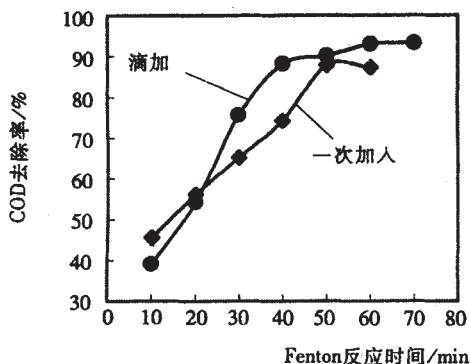


图1 COD去除率随时间变化关系

Fig.1 Relationship between COD removal and reacting time

酚、COD去除率无影响。

③)把铁屑过滤与Fenton法结合起来,并采用合理的 H_2O_2 投加方式,可提高COD去除率,降低Fenton法的成本。

④)把铁屑-Fenton法作为单元操作,使之和活性污泥法有机地结合起来,可进一步降低成本,达到实用化的目的。

参 考 文 献:

- [1] 哈尔滨建筑工程学院. 排水工程下册·2·[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1987.
- [2] 国家环保局. 水和废水监测分析方法·3·[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994.

- [3] 黄君礼. 紫外吸收光谱及应用·1·[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992.
- [4] 黄伟坤. 食品检测与分析·1·[M]. 北京: 轻工业出版社, 1989.
- [5] 鲁军, 刘兆俊. 过氧化氢催化氧化含氯酚废水的研究[J]. 华东理工大学学报, 1998 (1): 31-36.
- [6] 张锡辉. 高等环境化学与微生物学原理及应用·1·[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [7] MOFFETT J M, ZIKE R G. Reaction kinetics of hydrogen peroxide with copper and iron in seawater[J]. Environ Sci. Technol., 1987, 21(8): 804-810.
- [8] FRANCISCO J R, FERNANDO J B, JESUS F. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent[J]. Wat. Res., 2001(2): 387-396.