

# 芬顿氧化 / 混凝协同处理焦化废水 生物出水的研究\*

## Study on Fenton Oxidation Cooperated with Coagulation of Biologically Treated Coking Wastewater

左晨燕 何苗 张彭义 黄霞 赵文涛

(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084)

**摘要** 本文对 Fenton (芬顿) 氧化 / 混凝协同处理焦化废水生物出水的方法进行了全面的研究, 在综合考虑经济性和去除效果的前提下, 提出了反应的最佳条件。结果表明 Fenton 氧化 / 混凝协同处理后出水可达国家二级排放标准, 其处理成本相对较低, 有可推广的价值。同时, 通过分析分子量分布和小分子有机物组成, 揭示了焦化废水生物出水的物质组成及其在 Fenton 氧化 / 混凝协同处理后污染物的变化规律。

**关键词** 焦化废水 Fenton 氧化 / 混凝 分子量分布 全分析

### 1 焦化废水的治理现状

焦化废水是在炼焦过程中产生的一种高 COD、高氨氮、难降解的有机含酚废水, 如果直接排放, 对环境的污染十分严重。我国是煤炭生产大国, 焦炭产业一直在我国占有相当重要的地位, 焦化废水的处理研究也已经进行了几十年, 但由于其成分复杂, 杂环及多环类物质含量多、毒性大<sup>[1]</sup>, 以及国家对焦化废水排放水质的要求进一步提高, 焦化废水的达标排放问题一直没有得到有效解决。

我国现有的焦化废水处理技术主要是采用传统的 A/O 或 A/A/O 生物处理法结合混凝沉淀或者活性炭吸附等后续处理法。各类研究表明, 即使生物处理最大限度地发挥作用, 也很难实现焦化废水的稳定达标排放, 故有效的后续处理技术是焦化废水处理过程中关键的组成部分。

本研究对 Fenton 氧化 / 混凝协同处理焦化废水生物出水的效果进行了研究, 提出了推荐的反应条件和处理效果, 并从机理上进行了探讨; 进行了初步的经济评价, 以期能为焦化废水的达标排放提供技术支持。

\* 国家高科技研究发展 (863) 专项经费 (2002AH601250) 支持。

### 2 试验内容

#### 2.1 水样来源

焦化废水取自首钢焦化厂预处理 (蒸氨脱酚) 之后的焦化废水, 经实验室搭建的生化处理系统 (A/A/O) 之后的出水作为本试验所用水样 (表 1)。

表1 实验水样的水质指标

项目	浓度	国家标准
COD	220~270mg/L	150mg/L
氨氮	2~15mg/L	25mg/L
色度	200~300	80

国家标准采用 GB 8978 — 1996 中二级排放标准

由表 1 可以看出, 经过本试验的生物处理后, 氨氮已经达到污水排放的二级标准, 后续处理主要是解决 COD 和色度的达标排放问题。

#### 2.2 试验方式

##### 2.2.1 主要试剂

FeSO<sub>4</sub> (北京化学试剂公司, 分析纯);

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (北京化学试剂公司, 30%);

聚丙烯酰胺 (北京化学试剂公司, MW300 万, 分析纯)。

##### 2.2.2 试验方法

(1) Fenton 氧化 / 混凝协同试验 : Fenton 氧化试验中,在混凝反应器中投加不同量的Fenton 试剂,用电动搅拌器搅拌5min后静置澄清,控制反应时间,取上清液进行COD、色度和全分析;混凝协同试验中,先加入Fenton 试剂并搅拌,4min后加入絮凝剂聚丙烯酰胺并持续搅拌至5min,其他同Fenton 氧化试验。

(2) 分子量分布试验 : 采用超滤膜分级过滤的方法。取一定量废水先用0.45 $\mu$ m 滤膜过滤,之后依次通过截留分子量为5万、3万、1万、6000、4000、2000、1000、500的平片超滤膜,压力驱动为高纯氮气,压力为0.2MPa,每一级滤液一部分用于测定COD,另一部分用作下一级滤膜过滤。

### 2.2.3 分析指标及方法

COD : 采用美国 HACH 公司的COD 快速测定仪和专用测定管 (美国 HACH 公司);

色度 : 采用标准目测比色法 (GB 11903—89);

分子量分布 : 采用 Stirred Cell 超滤器 (MILLIPORE 公司) 和 HM 系列平片超滤膜 (中国科学院上海应用物理研究所);

小分子有机物组成全分析 : 先采用固相萃取浓缩前处理,然后用 GC/MS 分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对COD去除率和色度的影响

经过文献调研及初步的摸索试验, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Fe<sup>2+</sup> 的投加量分别在200mg/L和160mg/L时,处理效果和经济性都较好。因此本组试验固定 Fe<sup>2+</sup> 投加量为160mg/L,进一步研究确定 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的最佳投加量。

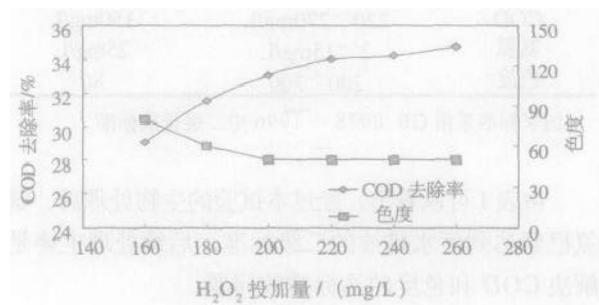


图1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对COD去除率和色度的影响

图1显示了当 Fe<sup>2+</sup> 投加量为160mg/L,反应时间为0.5h, pH = 7时, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对COD去除率和色度的影响。随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增大, COD去除率增加,色度降低。当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量大于220mg/L时, COD去除率的增长速度减慢。从经济性和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 利用率的角度看,可以选定220mg/L为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的最佳投加量。

此时的COD去除率为34%,色度为50度。

### 3.2 Fe<sup>2+</sup> 投加量对COD去除率和色度的影响

本组试验固定 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为220mg/L,进一步研究确定 Fe<sup>2+</sup> 的最佳投加量。

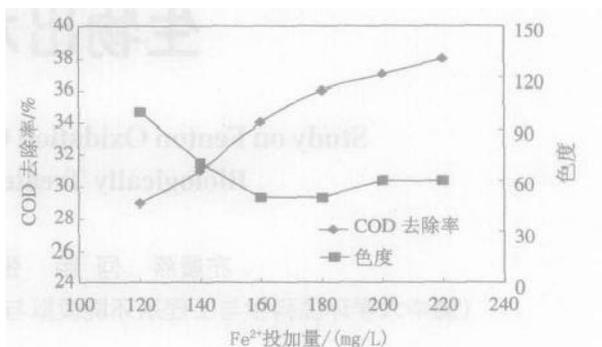


图2 Fe<sup>2+</sup> 投加量对COD去除率和色度的影响

图2显示了当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为220mg/L,反应时间为0.5h, pH = 7时, Fe<sup>2+</sup> 投加量对COD去除率和色度的影响。从图中可以看出, Fe<sup>2+</sup> 投加量对COD去除率和色度的影响都较大, COD去除率随 Fe<sup>2+</sup> 投加量的增加而显不断上升的趋势,但当 Fe<sup>2+</sup> 投加量大于180mg/L时,色度略有回升。这可能是由于 Fe<sup>3+</sup> 的颜色所导致。故选定180mg/L是 Fe<sup>2+</sup> 的最佳投加量,此时COD去除率为36%,色度为50度。

### 3.3 聚丙烯酰胺协同作用对COD去除率和色度的影响

为了进一步强化 Fenton 试剂的处理效果,本组试验投加了不同剂量的聚丙烯酰胺。由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Fe<sup>2+</sup> 反应可以产生 Fe<sup>3+</sup>, 而 Fe<sup>3+</sup> 和聚丙烯酰胺正好是焦化废水后续处理中最常用的混凝药剂,因此,理论上投加聚丙烯酰胺可以强化 Fenton 氧化的处理效果。实验结果表明,投加聚丙烯酰胺确实有助于提高COD的去除率和降低色度。

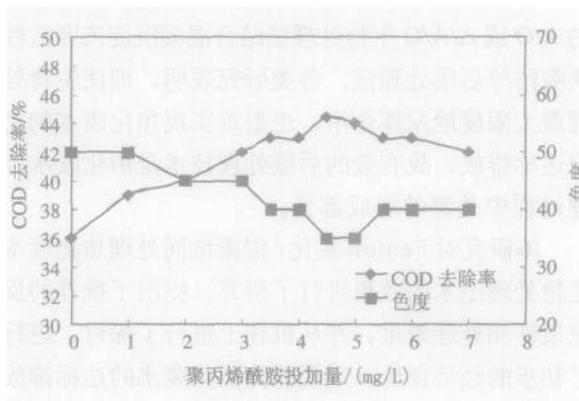


图3 聚丙烯酰胺投加量对COD去除率和色度的影响

图3显示了当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为220mg/L, Fe<sup>2+</sup> 投加量为180mg/L,反应时间为0.5h, pH = 7时,聚丙烯酰胺

胺投加量对COD去除率和色度的影响。从图中可以看出,聚丙烯酰胺投加量对COD和色度的影响很大,其最佳投加量为4.5mg/L,此时COD的去除率为44.5%,色度为35度,出水可以达到国家二级排放标准。

### 3.4 反应时间对COD去除率和色度的影响

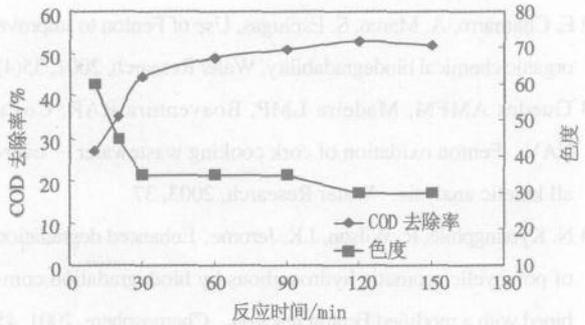


图4 反应时间对COD去除率和色度的影响

图4显示了当 $H_2O_2$ 投加量为220mg/L,  $Fe^{2+}$ 投加量为180mg/L,聚丙烯酰胺投加量为4.5mg/L, pH = 7时,反应时间对COD去除率和色度的影响。从图中可以看出,延长反应时间,可以明显地提高COD去除率和降低色度。前30min的反应速度很快,COD去除率提高也很快,30min后,反应速度减慢,但去除率仍在升高。当反应时间为2h时,COD的去除率可以达到53%,出水色度可以降至30度。但综合考虑处理效果和经济学性,选择反应时间为30min是比较合理的。

文献表明,Fenton试剂的最佳反应pH值为3,但在实际工程应用中,显然不能达到如此低的pH值。从本试验的研究结果来看,pH = 7时出水也可以达到国家二级排放标准,故本试验没有研究pH值对处理效果的影响。

### 3.5 污染物分子量分布的变化

为进一步了解Fenton氧化/混凝协同处理前后物质的变化情况,对水样进行了分子量分布的研究。

图5显示了焦化废水生物出水经过Fenton氧化/混凝协同处理前后水样的分子量分布情况。表2更清楚地反映了处理前后分子量的变化情况。

表2 Fenton氧化/混凝协同处理前后分子量的变化情况/%

分子量范围	生物处理出水 COD分布	Fenton/混凝协同处理后 出水COD分布
>1万	26.7	4.7
1万~1000	13.8	12.8
<1000	59.5	82.6

从上述结果中可以看出,焦化废水生物出水中小分子量的物质占绝大部分。分子量小于1000的物质占总COD的59.5%,其中分子量小于500的占52%。这些物质都是在前面的生物处理中无法去除的。

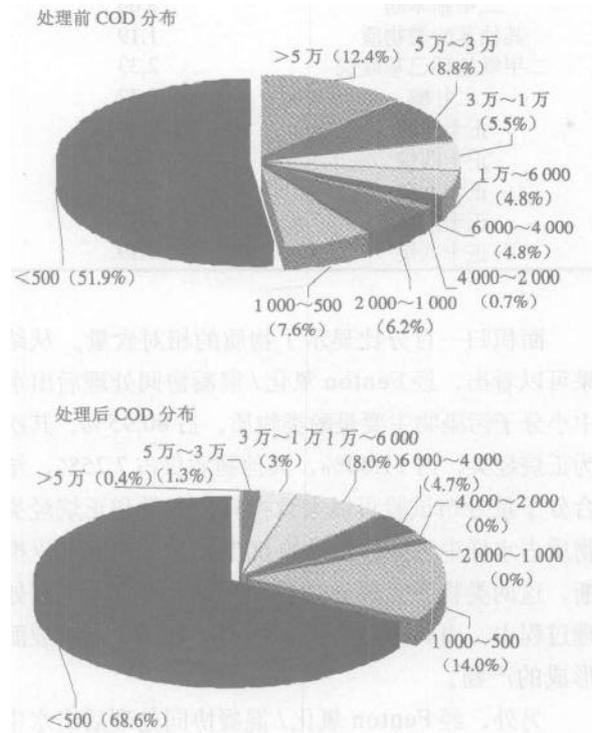


图5 Fenton氧化/混凝协同处理前后分子量的分布

从表2中对比发现,Fenton氧化/混凝协同处理后出水中大分子物质(>1万)明显减少,COD的含量从26.7%降为4.7%,而小分子物质(<1000)大大增加,COD的含量从59.5%增至82.6%。这说明Fenton试剂跟大分子物质反应,将其氧化断裂成为小分子物质。由此推断Fenton氧化/混凝协同处理后出水的可生化性可能会有所提高,这与文献调研的结果一致<sup>[2,3]</sup>。

从图5中还可以看出分子量在4000~1000之间的物质,处理前后其COD含量从6.9%降为零。这表明Fenton反应中起主要作用的羟基自由基的氧化过程虽然是非选择性,但针对本试验,其与分子量在4000~1000之间的物质反应较快,率先将其氧化。

### 3.6 处理后水中小分子有机物的分析

为了解Fenton氧化/混凝协同处理后出水中占82.6%的小分子物质的种类和相对含量,将水样做了分子量小于600的有机物分析,结果如表3所示。

表3 Fenton氧化/混凝协同处理出水中小分子有机物分析

物质	面积归一百分比/%
甲基吡啶	2.20
苯酚	19.33
甲基苯酚	51.75
二甲基苯酚	8.68
其他苯酚类物质	1.19
二甲氧基环己基硅烷	2.33
二甘醇	2.72
正十三烷	1.90
正十四烷	1.26
正十五烷	1.72
正十六烷	3.73
正十八烷	3.19

面积归一百分比显示了物质的相对含量。从结果可以看出，经Fenton氧化/混凝协同处理后出水中小分子污染物主要是酚类物质，占80.95%，其次为正烷烃类，占11.80%，其他物质仅占7.25%。结合分子量分布试验可以大致推算，酚类和正烷烃类物质占水样中污染物总量的60%以上，由此可以推断，这两类物质大部分是Fenton氧化/混凝协同处理过程中，由Fenton试剂将大分子物质氧化断裂而形成的产物。

另外，经Fenton氧化/混凝协同处理后出水中的物质大部分属于易降解物质，故水样经过处理后其可生化性相对于处理前应该有较大的提高，这与分子量分布试验的结果是吻合的。如果将Fenton氧化/混凝作为生物处理出水的预处理，后续经过生物处理后最终出水，焦化废水的出水将可以稳定达到国家一级排放标准。

### 3.7 经济性分析

从上述实验结果可知，Fenton氧化/混凝协同处理焦化废水生物出水的推荐反应条件是： $H_2O_2$ 投加量为220mg/L， $Fe^{2+}$ 投加量为180mg/L，聚丙烯酰胺投加量为4.5mg/L，反应时间为0.5h， $pH = 7$ 。最终COD去除率可达44.5%，色度可以降为35度，出水符合国家污水排放二级标准。显然，采用Fenton试剂/混凝协同处理的方法是非常有效的。

目前含量为27.5%的工业用 $H_2O_2$ 价格约为2150元/t， $FeSO_4$ 价格约为500元/t，聚丙烯酰胺价格约为1.2万元/t。按照上述推荐的投加量计算，达到上述效果时的药剂费用约为1.8元/t水。现首钢焦化厂的后处理工艺是混凝-陶粒过滤-活性炭吸附，其处理成本约为3元/t水。其他一些小型焦化厂虽用混凝后处理成本很低，但出水均不能稳定达标。

故采用Fenton氧化/混凝协同处理焦化废水生物出水的后处理工艺有一定的应用前景。

### 参考文献

- 何苗 杂环化合物和多环芳烃生物降解性能的研究 清华大学工学博士学位论文,1995
- E. Chamarro, A. Marco, S. Esplugas, Use of Fenton to improve organicchemical biodegradability. Water Research, 2001, 35(4)
- Guedes AMFM, Madeira LMP, Boaventura RAR, Costa CAV Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis Water Research, 2003, 37
- N. Kyoungphile, R. Wilson, J.K. Jerome Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction Chemosphere, 2001, 45
- Y.W. KANG, K.Y. HWANG Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process Water Research, 2000, 34(10)
- Sheng H. Lin, Chi M. Lin, Horng G. Leu Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation Water Research, 1999, 33(7)
- N. Kang, D.S. Lee, J. Yoon Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols Chemosphere, 2002, 47
- Sheng H. Lin, Cho C. Lo. Fenton process for treatment of desizing wastewater Water Research, 1997, 31(8)

## 覆盘形微孔曝气器

型号: BD PPE  $\phi 180 \times 8mm$   
专利号: ZL002 01338X

可根据污水处理工艺要求生产  
技术性能在国内处于领先地位  
本产品经建设部给排水产品设备质量监督中心  
检验及国家质量监督检验总局抽检合格，是理想的曝气设备。

---

本产品特点及技术参数优秀，欢迎来电来函索取。

北京维康过滤制品厂 厂长: 高长生  
联系电话: 010 81526188 传真: 010 81531948  
手机: 13801134404 E-MAIL: weikanggao@263.net