

Fenton 氧化/ 混凝协同处理焦化废水生物出水的研究

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联合实验室, 北京 100084)

摘要:对 Fenton 氧化/ 混凝协同处理焦化废水生物出水的方法进行了研究, 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: H_2O_2 投加量为 220 mg/L, Fe^{2+} 投加量为 180 mg/L, 聚丙烯酰胺投加量为 4.5 mg/L, 反应时间为 0.5 h, pH = 7. 最终 COD 去除率可达 44.5%, 色度可以降为 35 倍, 出水符合国家污水排放二级标准. 同时, 通过分析分子量分布和小分子有机物组成, 揭示了 Fenton 氧化/ 混凝协同处理焦化废水生物出水的污染物变化规律. 结果表明焦化废水经过 Fenton 氧化/ 混凝协同处理后, 其出水可达到国家二级排放标准, 并且处理成本相对较低, 具有实际应用的前景.

关键词:焦化废水; Fenton 氧化/ 混凝协同; 分子量分布; 全分析

中图分类号: X784 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)11-2201-05

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

ZUO Chen-yan, HE Miao, ZHANG Peng-yi, HUANG Xia, ZHAO Wen-tao

(State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The method of Fenton oxidation cooperated with coagulation for biologically treated coking wastewater was conducted. Based on both of the removal performance and the operating costs, optimal reaction condition was proposed. Operating at H_2O_2 concentration 220 mg/L, Fe^{2+} concentration 180 mg/L, PAM concentration 4.5 mg/L, reaction time 0.5 h and pH = 7, about 44.5% of COD was removed and chroma reached 35. In addition, through analyzing of the changes of molecular weight distribution and constitute of organic compounds in effluent, the pollutant transformation rule was put forward. The result shows that the effluent treated by Fenton oxidation cooperated with coagulation can reach the wastewater secondary discharge standard, and the operation costs are acceptable. This implies that the technique of Fenton oxidation cooperated with coagulation has promising in practice.

Key words: coking wastewater; Fenton oxidation cooperated with coagulation; distribution of molecular weight; analyzing of organic compounds constitute

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^[1,2]. 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的关键.

本文对 Fenton 氧化/ 混凝协同处理焦化废水生物处理出水的效果进行了研究^[3,4], 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和初步的经济评价, 以期能为焦化废水的达标排放提供技术支持.

1 材料与方法

1.1 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. 水样的主要指标见表 1.

表 1 试验水样的水质指标

Table 1 Water quality of biologically treated coking wastewater

项目	浓度	国家标准 ¹⁾
COD/ mg L^{-1}	220~270	150
氨氮/ mg L^{-1}	2~15	25
色度/ 倍	200~300	80

1) 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, 后续处理主要解决 COD 和色度的达标排放问题.

1.2 试验方式

1.2.1 主要试剂

收稿日期: 2005-04-08; 修订日期: 2005-12-02

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601250)

作者简介: 左晨燕(1980~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为焦化废水处理技术, E-mail: zuochenyan98@mails.tsinghua.edu.cn

FeSO_4 (北京化学试剂公司, 分析纯); H_2O_2 (北京化学试剂公司, 30 %); 聚丙烯酰胺 (北京化学试剂公司, $\text{MW}300 \times 10^4$, 分析纯)。

1.2.2 试验方法

(1) Fenton 氧化/混凝协同试验 在混凝反应器中投加不同量的 Fenton 试剂, 用电动搅拌机搅拌 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 5min, 其他同 Fenton 氧化试验。

(2) 分子量分布试验^[5,6] 采用超滤膜分级过滤的方法。取一定量废水先用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 之后依次通过截留相对分子质量为 5×10^4 、 3×10^4 、 1×10^4 、 6×10^3 、 4×10^3 、 2×10^3 、 1×10^3 、 5×10^2 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。

1.2.3 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。

2 结果与讨论

2.1 H_2O_2 投加量对 COD 去除率和色度的影响

根据文献^[7,8]及初步的探索试验, H_2O_2 和 Fe^{2+} 投加量分别在 200 mg/L 和 160 mg/L 时, 处理效果和经济性都较好。因此本组试验固定 Fe^{2+} 投加量为 160 mg/L, 进一步研究确定 H_2O_2 的最佳投加量。

图 1 显示了当 Fe^{2+} 投加量为 160 mg/L, 反应时间为 0.5h, pH = 7 时, H_2O_2 投加量对 COD 去除率和色度的影响。随着 H_2O_2 投加量的增大, COD 去除率增加, 色度降低。当 H_2O_2 投加量大于 220 mg/L 时, COD 去除率的增长速度减慢。从经济性和 H_2O_2 利用率的角度看, 可以选定 220 mg/L 为 H_2O_2 的最佳投加量。此时的 COD 去除率为 34 %, 色度为 50 倍。

2.2 Fe^{2+} 投加量对 COD 去除率和色度的影响

本组试验固定 H_2O_2 投加量为 220 mg/L, 进一

步研究确定 Fe^{2+} 的最佳投加量。图 2 显示了当 H_2O_2 投加量为 220 mg/L, 反应时间为 0.5h, pH = 7 时, Fe^{2+} 投加量对 COD 去除率和色度的影响。从图 2 可以看出, Fe^{2+} 投加量对 COD 去除率和色度的影响都较大, COD 去除率随 Fe^{2+} 投加量的增加而呈不断上升的趋势, 但当 Fe^{2+} 投加量大于 180 mg/L 时, 色度略有回升。这可能是由于 Fe^{3+} 的颜色所致。故选定 180 mg/L 是 Fe^{2+} 的最佳投加量, 此时 COD 去除率为 36 %, 色度为 50 倍。

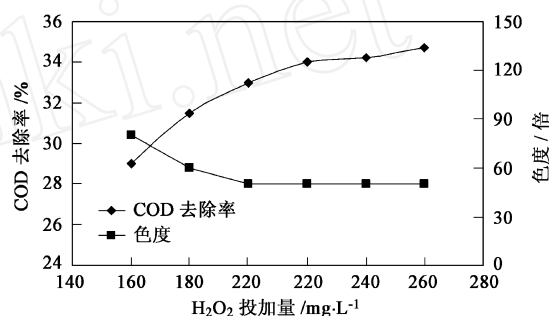


图 1 H_2O_2 投加量对 COD 去除率和色度的影响

Fig. 1 Influence of H_2O_2 concentration on the COD and chroma removal performance

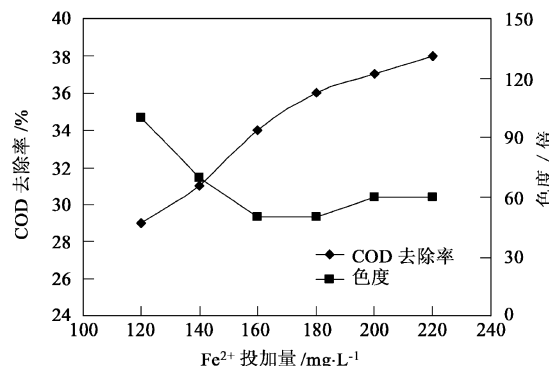


图 2 Fe^{2+} 投加量对 COD 去除率和色度的影响

Fig. 2 Influence of Fe^{2+} concentration on the COD and chroma removal performance

2.3 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_2O_2 和 Fe^{2+} 反应可以产生 Fe^{3+} , 而 Fe^{3+} 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^[9]。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 显示了当 H_2O_2 投加量为 220 mg/L, Fe^{2+} 投加量为 180 mg/L, 反应时间为 0.5h, pH = 7 时, 聚丙烯酰胺投加量对 COD 去除率和色度的影响。从图 3 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 4.5 mg/L, 此时 COD 的去除率为 44.5 %, 色度为 35 倍, 出水可以达到国家二级排放标准。

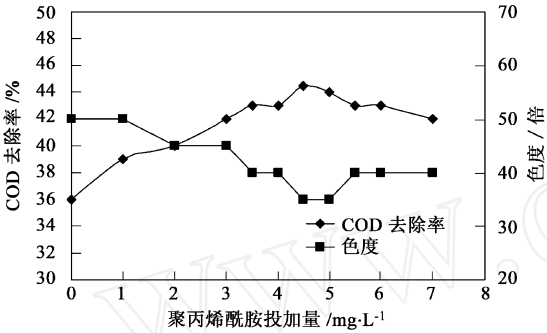


图 3 聚丙烯酰胺投加量对 COD 去除率和色度的影响
Fig. 3 Influence of PAM concentration on the COD and chroma removal performance

2.4 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 220 mg/L, Fe^{2+} 投加量为 180 mg/L, 聚丙烯酰胺投加量为 4.5 mg/L, pH = 7 时, 反应时间对 COD 去除率和色度的影响。从图 4 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 倍。但综合考虑处理效果和经济性, 选择反应时间为 30min 是比较合理的。

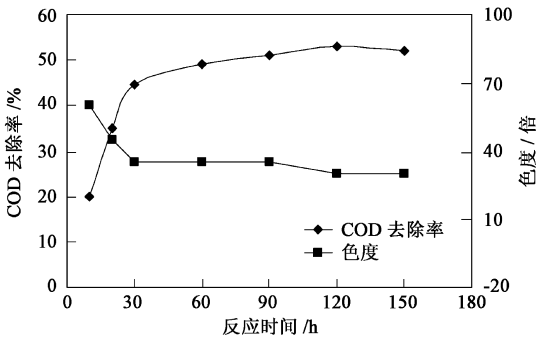


图 4 反应时间对 COD 去除率和色度的影响
Fig. 4 Influence of reaction time on the COD and chroma removal performance

2.5 pH 值对 COD 去除率和色度的影响

有关研究表明, Fenton 试剂在酸性条件下反应速率更快, 因为酸性条件下生成羟基自由基的速度更快。因此本组实验研究了不同 pH 值条件下, Fenton 氧化和混凝联合处理焦化废水生物出水的效果。

图 5 显示了当 H_2O_2 投加量为 220 mg/L, Fe^{2+} 投加量为 180 mg/L, 聚丙烯酰胺投加量为 4.5 mg/L, 反应时间为 0.5h 时, pH 值对 COD 去除率和色度的影响。从图 5 可以看出, Fenton 试剂在酸性条件下效果更好, 最佳 pH 值为 3, 此时的 COD 去除率可以达到 58 %, 色度可以达到 30 倍。但是在实际工程应用中考虑到经济性, 不可能将焦化废水生物出水的 pH 值调为 3 再进行反应。不调节 pH 值, 即 pH = 7 时, 出水已经可以达到国家污水二级排放标准, 故本研究推荐实际生产中可以在 pH = 7 的条件下运行。同时, 本研究后续都是针对 pH = 7 的反应条件下进行的试验结果分析。

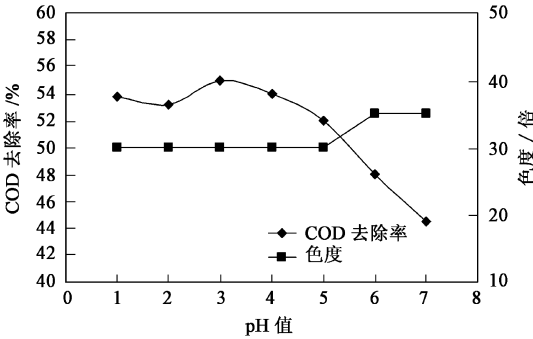


图 5 pH 值对 COD 去除率和色度的影响
Fig. 5 Influence of pH on the COD and chroma removal performance

2.6 聚合硫酸铁和聚丙烯酰胺混凝对比试验

本试验研究了传统的聚合硫酸铁和聚丙烯酰胺混凝联合处理焦化废水生物出水的效果^[10]。试验表明, 在聚合硫酸铁的投加量为 200 mg/L, 聚丙烯酰胺投加量为 8 mg/L 时, COD 和色度的去除效果都达到最佳, 其与 Fenton/ 混凝协同处理效果的对比如图 6 所示。

从图 6 可以看出, Fenton/ 混凝协同处理对 COD 的去除率 (44.5 %) 比传统混凝法 (37 %) 提高了 7.5 个百分点, 而出水色度则明显优于传统混凝法。可见 Fenton/ 混凝协同处理对色度的去除有明显的优势, 出水 COD 和色度都可稳定达标。

2.7 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, 对水样进行了相对分子量分布

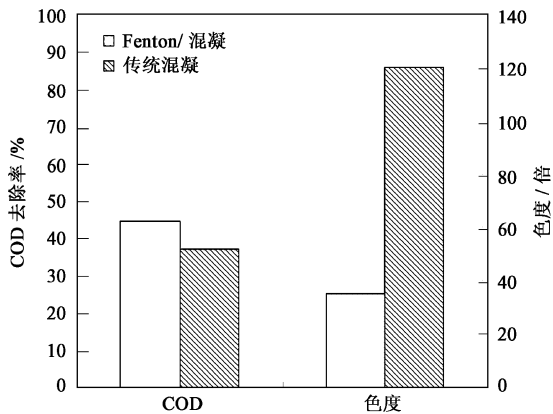


图 6 Fenton/ 混凝与传统混凝法的效果比较
Fig. 6 Comparison of Fenton oxidation cooperated with coagulation and conventional coagulation

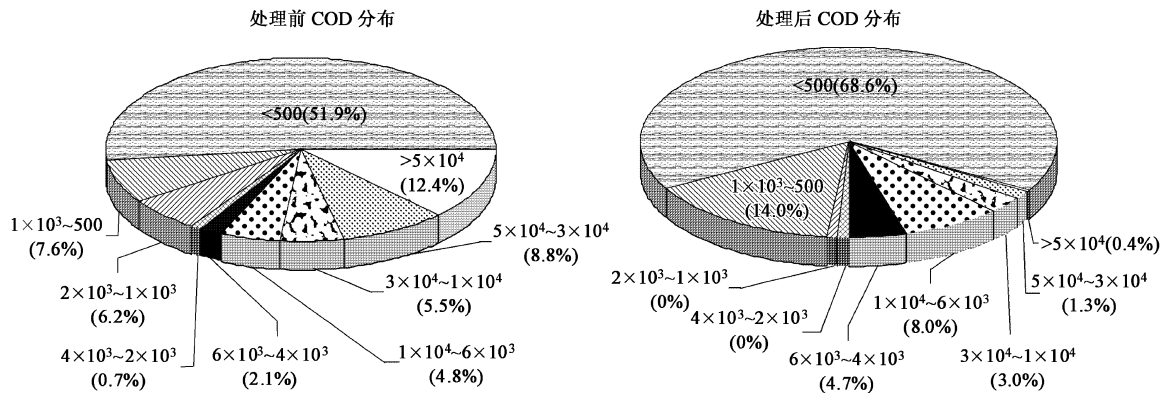


图 7 Fenton 氧化/ 混凝协同处理前后相对分子质量的分布
Fig. 7 Molecular weight distribution of pollutant treated by Fenton oxidation cooperated with coagulation

表 2 Fenton 氧化/ 混凝协同处理前后相对分子质量的变化情况 / %
Table 2 Changes in molecular weight distribution of pollutant treated by Fenton oxidation cooperated with coagulation/ %

相对分子质量范围	处理前 COD 分布	处理后出水 COD 分布
$> 1 \times 10^4$	26.7	4.7
$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^3$	13.8	12.8
$< 1 \times 10^3$	59.5	82.6

理后出水的可生化性可能会有所提高,这与文献结果一致^[2,11~14]。

从图 7 中还可以看出,相对分子质量在 $4 \times 10^3 \sim 1 \times 10^3$ 之间的物质,处理前后其 COD 含量从 6.9 %降为 0。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 $4 \times 10^3 \sim 1 \times 10^3$ 之间的物质反应较快,率先将其氧化。

2.8 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

的研究^[5]。

图 7 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相对分子质量分布情况。表 2 反映了处理前后分子量的变化情况。

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,相对分子质量小于 1 000 的物质占总 COD 的 59.5 %,其中小于 500 的占 52 %。这些物质都是在前面的生物处理中无法去除的。

从表 2 可见, Fenton 氧化/ 混凝协同处理后出水中大分子物质 ($> 1 \times 10^4$) 明显减少, COD 的含量从 26.7 %降为了 4.7 %,而小分子物质 ($< 1 \times 10^3$) 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

82.6 %的小分子物质的种类和相对含量,将水样做了相对分子质量小于 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
Table 3 Analyzing of organic compounds constitute in effluent treated by Fenton oxidation cooperated with coagulation

物质	面积归一百分比/ %	物质	面积归一百分比/ %
甲基吡啶	2.20	二甘醇	2.72
苯酚	19.33	正十三烷	1.90
甲基苯酚	51.75	正十四烷	1.26
二甲基苯酚	8.68	正十五烷	1.72
其他苯酚类物质	1.19	正十六烷	3.73
二甲氧基环己基硅烷	2.33	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 %,其它物质仅占 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 2 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,故水样在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 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 220 mg/L; Fe^{2+} 投加量为 180 mg/L;聚丙烯酰胺投加量为 4.5 mg/L,反应时间为 0.5 h, $\text{pH}=7$ 。最终 COD 去除率可达 44.5 %,色度可以降为 35 倍,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 2 150 元/t, FeSO_4 价格约为 500 元/t,聚丙烯酰胺价格约为 12 000 元/t。按照上述推荐的投加量计算,达到上述效果时水的药剂费用约为 1.8 元/t。目前首钢焦化厂的后处理工艺是混凝-陶粒过滤-活性炭吸附,其水处理成本约为 3 元/t。综上,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。

4 结论

(1) Fenton 氧化/混凝协同处理焦化废水生物出水的推荐反应条件为: H_2O_2 投加量为 220 mg/L; Fe^{2+} 投加量为 180 mg/L;聚丙烯酰胺投加量为 4.5 mg/L;反应时间为 0.5 h; $\text{pH}=7$ 。最终 COD 去除率可达 44.5 %,色度可以降为 35 倍,出水达到国家污水排放二级标准。

(2) 经 Fenton 氧化/混凝协同处理后大分子污染物(相对分子质量 $> 5 \times 10^4$)几乎全部去除,小分子污染物(相对分子质量 $< 1 \times 10^3$)大大提高,表明 Fenton 试剂将大分子物质氧化断裂成小分子物质。而相对分子质量在 $4 \times 10^3 \sim 1 \times 10^3$ 范围内的物质完全去除,Fenton 试剂对这一分子量范围内物质的

反应速率较快。

(3) Fenton 氧化/混凝协同处理后出水中的小分子污染物苯酚类和正烷烃类物质含量合计达到 90 %以上,是由生物出水中大分子物质经过 Fenton 氧化形成的产物。这 2 类污染物属易降解物质,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。

(4) Fenton 氧化/混凝协同处理焦化废水生物出水的处理成本约为 1.8 元/t,低于现有焦化厂后处理工艺的处理成本,具有较好的经济性,有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] 何苗. 杂环化合物和多环芳烃生物降解性能的研究[D]. 北京:清华大学,1995.
- [2] Guedes A M F M, Madeira L M P, Boaventura R A R, *et al.* Fenton oxidation of cork cooking wastewater — overall kinetic analysis[J]. *Water Research*, 2003, **37**: 3061~3069.
- [3] Montserrat P, Francesc T, Jose A G H, *et al.* Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **36**: 63~74.
- [4] Park T J, Lee K H, Jung E J, *et al.* Removal of refractory organics and colorin pigment wastewater with Fenton oxidation[J]. *Water Science and Technology*, 1999, **39**: 189~192.
- [5] Vidal G, Videla S, Diez M C. Molecular weight distribution of Pinus radiata kraft mill wastewater treated by anaerobic digestion[J]. *Bioresource*, 2001, **77**(2): 183~191.
- [6] Henning K, Steffes H J, Fakoussa R M. Effects on the molecular weight distribution of coal-derived humic acids studied by ultrafiltration[J]. *Fuel Processing Technology*, 1997, **52**: 225~237.
- [7] Kang Y W, Hwang K Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process[J]. *Water Research*, 2000, **34**(10): 2786~2790.
- [8] Sheng H L, Chi M L, Horng G L. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation[J]. *Water Research*, 1999, **33**(7): 1735~1741.
- [9] Sheng H L, Cho C L. Fenton process for treatment of desizing wastewater[J]. *Water Research*, 1997, **31**(8): 2050~2056.
- [10] Kim T H, Park C, Yang J, *et al.* Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, **B112**: 95~103.
- [11] Chamarro E, Marco A, Esplugas S. Use of Fenton to improve organic chemical biodegradability[J]. *Water Research*, 2001, **35**(4): 1047~1051.
- [12] Kyoungphile N, Wilson R, Jerome J K. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction[J]. *Chemosphere*, 2001, **45**: 11~20.
- [13] Kang N, Lee D S, Yoon J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols[J]. *Chemosphere*, 2002, **47**: 915~924.
- [14] Montserrat P, Francesc T, Xavier D, *et al.* Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents[J]. *Water Research*, 2002, **36**: 2703~2710.