

磁纳米类芬顿法与芬顿法处理焦化废水的对比研究

杨 乐^{1,2}, 杨基先¹, 郭海娟^{2,3}, 马 放^{1,2}, 邱 珊¹

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨工业大学 宜兴环保研究院, 江苏 宜兴 214205; 3. 河北工程大学 能源与环境学院, 河北 邯郸 056038)

摘 要: 为解决焦化废水的传统生化处理工艺出水水质不达标且难以深度处理的问题, 采用磁纳米 Fe_3O_4 类芬顿法、芬顿氧化法分别对其进行降解, 并利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ 类芬顿体系能够磁力回收的特性多次进行重复使用。通过单因素分析获得了类芬顿法的最佳反应条件, 在此条件下重复使用 Fe_3O_4 进行试验并使系统稳定运行, 结果表明对 COD 和挥发酚的去除率分别在 67.9% 和 97.8% 以上; 传统芬顿法进行参数优化后对 COD 和挥发酚的去除率分别为 68.04% 和 98.48%, 两种方法均能稳定有效处理焦化废水。通过经济性分析, 类芬顿法由于其特有的重复性在成本方面存在巨大潜力, 与传统芬顿法相比具有十分广阔的应用前景。

关键词: Fe_3O_4 ; 芬顿; 焦化废水; 重复性

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)01-0084-05

Comparative Study on Magnetic Nanoparticles Fenton-like Method and Fenton Method for Coking Wastewater Treatment

YANG Le^{1,2}, YANG Ji-xian¹, GUO Hai-juan^{2,3}, MA Fang^{1,2}, QIU Shan¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Yixing Environmental Protection Research Institute, Harbin Institute of Technology, Yixing 214205, China; 3. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: To solve the problems that the biochemical effluent from traditional processes in the treatment of coking wastewater could not meet the standard, and it was hard for advanced treatment, the biochemical effluent of coking wastewater was degraded using Fe_3O_4 magnetic nanoparticles Fenton-like method and Fenton method, respectively, and $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ was reused because it could be recycled by magnetic separation. The optimum reaction conditions were obtained through single factor analysis method. Under this condition, Fe_3O_4 was reused, and the system was operated stably. The removal rates of COD and volatile phenol were above 67.9% and 97.8%, respectively. After the parameter optimization, the traditional Fenton method could remove COD and volatile phenol by 68.04% and 98.48%, respectively. Both of the methods could treat coking wastewater stably and effectively. After the economic analysis, the Fenton-like method has great potential in cost-saving because of its special repeatability and wider application prospects than the traditional Fenton method.

Key words: Fe_3O_4 ; Fenton; coking wastewater; repeatability

焦化废水属于高污染、难降解的工业废水^[1],目前仅通过传统生化处理的方法难以有效去除污染物并满足达标排放的要求^[2]。近年来,随着排放标准的进一步提高,在焦化废水生化池后接入芬顿深度处理工艺去除污染物已得到广泛应用^[3,4]。

磁纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ 类芬顿法是针对经过传统芬顿法处理后调节 pH 值产生大量铁泥的缺陷而进行的改良工艺,其采用磁纳米 Fe_3O_4 颗粒作为体系的 Fe^{2+} 供体,从而组成异相类芬顿体系来催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ ^[5~7],在反应完成后可利用磁场将体系中的磁纳米 Fe_3O_4 分离出来,排出上清液后将磁纳米 Fe_3O_4 再次投入使用。该方法不仅能缩短沉淀时间和大大减少产泥量,而且还能进一步减少药剂的使用量。

1 试验材料与方法

1.1 磁纳米 Fe_3O_4 的制备

试验过程中使用化学共沉淀法制备磁纳米 Fe_3O_4 (Fe_3O_4 MNPs),将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 2.0 mol/L 的 HCl 中,充分混合,使 $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 2 : 1$,再滴入 50 mL 浓度为 1.0 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 并持续搅拌,反应完成后静置 10 min,然后用钕铁硼强磁铁(尺寸为 40 mm × 40 mm × 20 mm)将 Fe_3O_4 MNPs 吸附在烧杯底,倒出上清液后用超纯水反复冲洗颗粒直至上清液呈中性,向洗涤过的颗粒中滴加超纯水,超声 5 min 后冷藏保存。使用前,用超声仪使溶液混合均匀,再用移液枪量取。将制得的颗粒进行 X 射线衍射分析,结果见图 1。

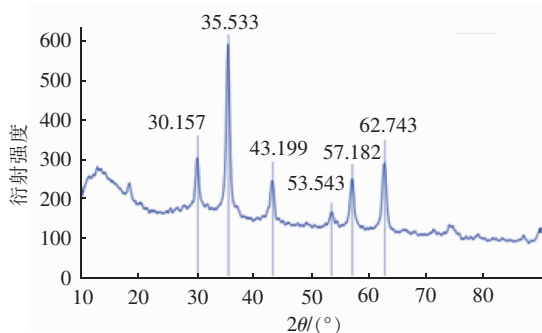


图 1 Fe_3O_4 MNPs 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Fe_3O_4 MNPs

由图 1 可知,衍射谱峰出现在 $2\theta = 30.4^\circ$ 、 35.7° 、 43.4° 、 53.8° 、 57.5° 、 62.8° 附近,分别对应反

尖晶石型 Fe_3O_4 的衍射峰,可证实制得的颗粒成分为 Fe_3O_4 。

1.2 试剂与用水

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、氨水、盐酸、过氧化氢均为分析纯。

试验用水为辽宁本溪某钢铁厂焦化废水生化池出水,水质指标如下:pH 值为 9.3、COD 为 157.7 mg/L、挥发酚为 28.3 mg/L。

1.3 试验方法

Fe_3O_4 MNPs - H_2O_2 法处理焦化废水:调节待处理废水的 pH 值,将 Fe_3O_4 MNPs 分散液和 H_2O_2 溶液依次加入反应器,通过机械搅拌进行反应。反应完成后经钕铁硼强磁铁进行磁分离,然后取上清液测定污染物指标。

传统芬顿法处理焦化废水:调节待处理废水 pH 值,将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O_2 溶液依次加入反应器,并通过机械搅拌进行反应。反应完成后滴加 NaOH 溶液调节 pH 值,取上清液测定污染物浓度。

COD 采用快速消解分光光度法测定,挥发酚采用 4-氨基安替比林分光光度法测定。COD 检测前将样品置于 60°C 水浴锅中 60 min,以消除剩余 H_2O_2 对结果的干扰。

2 结果与分析

2.1 类芬顿法处理焦化废水的单因素分析

当催化剂投量为 0.5 g/L、 H_2O_2 (30%) 投量为 1.0 mL/L、反应时间为 120 min 时,考察不同 pH 值对 COD 和挥发酚去除率的影响,结果见图 2。

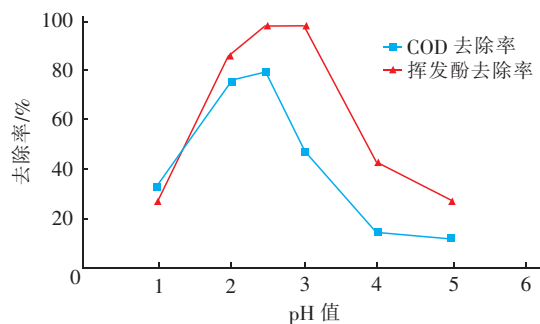


图 2 pH 值对类芬顿法去除效果的影响

Fig. 2 Effect of pH on pollutants removal by Fenton-like method

由图 2 可知,pH 值为 2.5 时类芬顿法对 COD 和挥发酚有较好的去除效果,对 COD 的去除率达到

75%以上,对挥发酚的去除率达到98%以上。pH值决定了 $\cdot\text{OH}$ 的生存环境,低pH值条件下 H^+ 会消耗 $\cdot\text{OH}$ 生成水,中性和碱性环境有利于 $\cdot\text{OH}$ 的生成底物 H_2O_2 分解为 H_2O 和 O_2 ^[8,9],从而不利于类芬顿法对污染物的降解。

在pH值=2.5、催化剂投量为0.5 g/L、反应时间为120 min条件下,考察不同 H_2O_2 (30%)投量(0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0 mL/L)对COD和挥发酚的去除效果,结果见图3。当 H_2O_2 投量 ≥ 1.0 mL/L时对COD和挥发酚的去除明显,且随 H_2O_2 投量的增加,对挥发酚的去除趋于稳定,但对COD的去除呈先升后降的趋势。分析原因, H_2O_2 作为分解 $\cdot\text{OH}$ 的底物,其浓度对 $\cdot\text{OH}$ 的生成有促进作用,但由于 H_2O_2 本身具有的还原性能增加溶液COD值,故在类芬顿反应中不能投加过量。

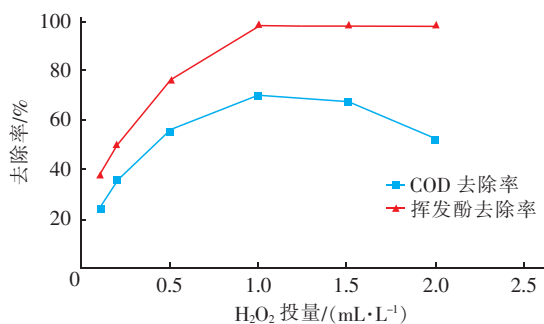


图3 H_2O_2 投量对类芬顿法去除污染物的影响

Fig. 3 Effect of H_2O_2 dosages on pollutants removal by Fenton-like method

在pH值=2.5、 H_2O_2 (30%)投量为1.0 mL/L、反应时间为120 min条件下,考察不同催化剂投量(0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0 g/L)对COD和挥发酚去除率的影响,结果如图4所示。

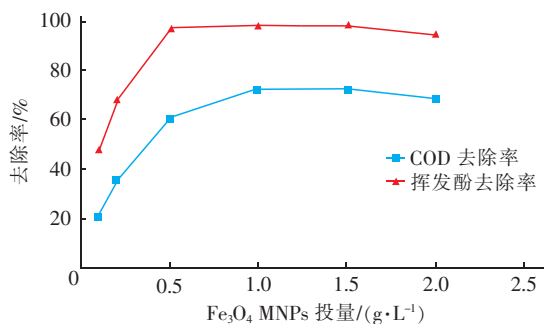


图4 Fe_3O_4 MNPs投量对类芬顿法去除污染物的影响

Fig. 4 Effect of Fe_3O_4 MNPs dosages on pollutants removal by Fenton-like method

由图4可知,当催化剂投量 ≥ 1.0 g/L时,对COD和挥发酚的去除率均较高并趋于稳定。当催化剂表面的活性位点数量已经能够满足 $\cdot\text{OH}$ 分解反应^[10]的需求时,过量投加磁纳米 Fe_3O_4 也无法进一步提高去除效果。

综上所述,pH值=2.5、 Fe_3O_4 MNPs投量为1.0 g/L、 H_2O_2 (30%)投量为1.0 mL/L时,对焦化废水的处理效果最佳,此时对COD的去除率为73.11%、对挥发酚的去除率为99.84%。

2.2 传统芬顿法处理焦化废水的单因素分析

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投量为2.0 g/L、 H_2O_2 (30%)投量为1.0 mL/L、反应时间为30 min时,考察不同pH值下对COD和挥发酚的去除效果,结果见图5。

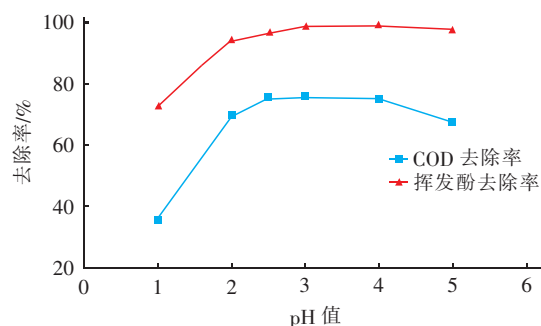


图5 pH值对传统芬顿法去除污染物的影响

Fig. 5 Effect of pH on pollutants removal by Fenton method

由图5可知,传统芬顿法在pH值为2~4时对COD和挥发酚均有较好的去除效果。因此,传统芬顿法也需要较低的pH值环境,但较类芬顿法具有更加稳定的pH值区间。

在pH值=3、 H_2O_2 (30%)投量为1.0 mL/L、反应时间为30 min时,考察不同 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投量(0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 g/L)对COD和挥发酚去除率的影响。结果表明, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投量对COD和挥发酚去除效果的影响不显著,当 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投量为1.0 g/L时对COD和挥发酚的去除效果最佳,分别为68.04%、98.48%。

pH值=3、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投量为1.0 g/L、反应时间为30 min时,考察不同 H_2O_2 (30%)投量(0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0 mL/L)对去除COD和挥发酚的影响。结果表明, H_2O_2 投量为1.0 mL/L时,出水COD和挥发酚浓度较低,分别为51.7、0.43 mg/L。

综上所述,pH值=3、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投量为1.0 g/L、 H_2O_2 (30%)投量为1.0 mL/L时传统芬顿法去

除 COD 和挥发酚的效果最佳,在此试验条件下对 COD 和挥发酚的去除率分别为 68.04%、98.48%。

2.3 Fe_3O_4 MNPs- H_2O_2 法重复性效果分析

在 pH 值 = 2.5、 Fe_3O_4 MNPs 投量为 1.0 g/L、 H_2O_2 (30%) 投量为 1.0 mL/L 条件下,反应 120 min 后通过磁力吸附催化剂,从而分离出上清液,然后再次加入待处理废水重复上述试验。结果表明,随反应次数的增加,催化剂逐渐受到污染直至中毒失效,对 COD 和挥发酚的去除率也逐渐下降,第 4 次反应后,出水 COD 和挥发酚分别为 46.11、0.41 mg/L,仍能满足污水排放一级标准。因此,若要保证类芬顿法连续达标运行,需对催化剂进行回流更新。

2.4 类芬顿法稳定运行效果分析

使用类芬顿法处理焦化废水,在 pH 值 = 2.5、 Fe_3O_4 MNPs 投加量为 1.0 g/L、 H_2O_2 (30%) 投量为 1.0 mL/L 下进行反应,试验结束后利用磁力分离上清液,然后再次投加 10% 初始投量的 Fe_3O_4 MNPs 重复运行,稳定后监测每次出水指标,结果见图 6。

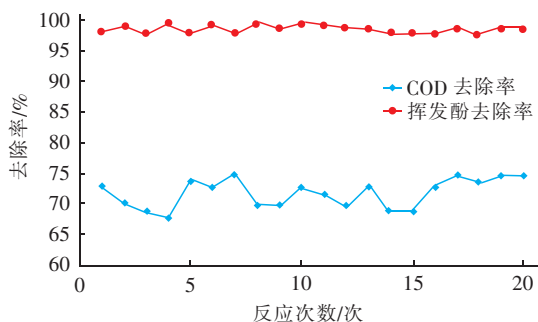


图 6 类芬顿法持续稳定运行时对污染物的去除效果

Fig. 6 Removal efficiency of pollutants by Fenton-like method with continuous and stable operation

重复使用催化剂且工艺稳定运行后,对 COD 和挥发酚的去除率分别在 67.9% 和 97.8% 以上,对应的出水 COD 为 40~50 mg/L,出水挥发酚为 0.24~0.62 mg/L,能够满足污染物排放一级标准。

2.5 去除效果及经济性对比分析

类芬顿法处理焦化废水能够达到传统芬顿法的处理效果,焦化废水经两种方法深度处理后出水水质均能够稳定达标。

传统芬顿法使用的药剂主要包括 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O_2 ,处理水的药剂成本为 1.5 元/ m^3 ;类芬顿法使用的药剂主要包括磁纳米 Fe_3O_4 和 H_2O_2 ,其中 H_2O_2 的成本为 1 元/ m^3 ,磁纳米 Fe_3O_4 的合成药剂

包括 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 HCl 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,其合成成本为 5 000 元/t,随着催化剂重复使用次数的增加,催化剂折算成本不断降低,当类芬顿法回流催化剂达 90% 以上时,处理水的药剂成本降至 1.5 元/ m^3 。由于类芬顿法省略了投加过量碱液沉淀铁泥的过程,因此只需调节 pH 值至中性即可排放,大大减少了投加碱液的成本。

尽管类芬顿法中合成催化剂比传统芬顿法的药剂成本高,但是随着催化剂的重复使用,成本可以不断压缩直至二者相近;此外,二者电耗成本相近,而类芬顿法省却了传统芬顿法铁泥处理成本,具有较大的经济潜力。通过不断改进工艺、减少催化剂的投入并提高其重复性能,类芬顿法将显示出明显的优势。

3 结论

① 在 pH 值 = 2.5、 Fe_3O_4 MNPs 投量为 1.0 g/L、 H_2O_2 (30%) 投量为 1.0 mL/L 条件下,类芬顿法对焦化废水中 COD 和挥发酚的去除效果较好;对 Fe_3O_4 MNPs 重复使用,反应 4 次后仍能满足排放要求;采用类芬顿法进行连续试验,运行稳定后对 COD 和挥发酚的去除率分别在 67.9% 和 97.8% 以上。

② pH 值 = 3、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投量为 1.0 g/L、 H_2O_2 (30%) 投量为 1.0 mL/L 是传统芬顿法处理焦化废水的最适反应条件,且出水 COD 和挥发酚浓度能够满足污染物排放标准。

③ 在重复使用催化剂的情况下,类芬顿法具有低药剂投入及零铁泥处理费用的优势,作为一种新型的难降解废水处理工艺,其经过进一步的发展改良后将展现良好的处理效果和经济优势,因此具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] Zhao W T, Huang X, Lee D J. Enhanced treatment of coke plant wastewater using an anaerobic - anoxic - oxic membrane bioreactor system [J]. Sep Purif Technol, 2009, 66(2): 279 - 286.
- [2] Wei X X, Zhang Z Y, Fan Q L, et al. The effect of treatment stages on the coking wastewater hazardous compounds and their toxicity [J]. J Hazard Mater, 2012, 239/240(4): 135 - 141.
- [3] 赵晓亮,魏宏斌,陈良才,等. Fenton 试剂氧化法深度处理焦化废水的研究 [J]. 中国给水排水, 2010, 26

- (3):93-95.
- [4] 杨水莲. 焦化废水的 Fenton 氧化—反渗透膜深度处理与回用[D]. 湘潭:湘潭大学,2014.
- [5] 王蕾. 磁纳米 Fe_3O_4 -Fenton 工艺处理水杨酸生产废水的可行性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
- [6] Xu L J, Wang J L. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe_3O_4 magnetic nanoparticles[J]. Appl Catal B:Environ,2012,123/124(30):117-126.
- [7] Huang R X, Fang Z Q, Yan X M, *et al.* Heterogeneous sono-Fenton catalytic degradation of bisphenol A by Fe_3O_4 magnetic nanoparticles under neutral condition[J]. Chem Eng J,2012,197(14):242-249.
- [8] 李金莲,金永峰,钱慧娟,等. Fenton 试剂在水处理中的应用研究[J]. 化工科技市场,2006,29(6):28-33.
- [9] Zhang J B, Zhuang J, Gao L Z, *et al.* Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles[J]. Chemosphere,2008,73(9):1524-1528.
- [10] Xue X F, Hanna K, Abdelmoula M, *et al.* Adsorption and

oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations[J]. Appl Catal B:Environ,2009,89(3/4):432-440.



作者简介:杨乐(1992-),男,江苏泰州人,硕士研究生,主要研究方向为磁纳米 Fe_3O_4 类芬顿体系的改良与应用设计。

E-mail: yanglehit@126.com

收稿日期:2016-04-18

(上接第83页)

- tion,2012,287:78-81.
- [2] Zhao S, Zou L, Tang C Y, *et al.* Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges[J]. J Membr Sci,2012,396(4):1-21.
- [3] 崔迎,顾玲,吴国旭. 正向渗透膜分离技术在水处理中的应用研究进展[J]. 中国给水排水,2010,26(14):38-41.
- [4] 王毅,谢朝新,周宁玉,等. 三醋酸纤维(CTA)正渗透膜活性层朝向对正渗透过程的影响[J]. 四川环境,2014,33(2):17-24.
- [5] 黄燕. 聚酰胺复合正渗透膜的制备及其性能研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2011.
- [6] 吴晴. 正渗透过程中驱动溶质反渗规律研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
- [7] Su J C, Chung T S, Helmer B J, *et al.* Enhanced double-skinned FO membranes with inner dense layer for wastewater treatment and macromolecule recycle using sucrose as draw solute[J]. J Membr Sci,2012,396(4):92-100.
- [8] Gao Y B, Wang Y N, Li W Y, *et al.* Characterization of internal and external concentration polarizations during forward osmosis processes[J]. Desalination,2014,338(1):65-73.

- [9] Parida V, Ng H Y. Forward osmosis organic fouling: Effects of organic loading, calcium and membrane orientation[J]. Desalination,2013,312(1):88-98.
- [10] 王毅,谢朝新,周宁玉,等. 正渗透膜活性层朝向对正渗透过程的影响研究[J]. 四川大学学报:工程科学版,2014,46(S2):49-53.



作者简介:刘帅(1990-),男,河南驻马店人,硕士研究生,从事正向渗透净水技术研究。

E-mail: 15213304834@163.com

收稿日期:2016-07-13