

Fe⁰/GAC - Fenton 工艺对煤化工废水的深度处理研究

郑俊^{1,2,3}, 陈明高^{1,2}, 张德伟^{2,3}, 董星星^{1,2}, 贺倩倩²

(1. 安徽工业大学 能源与环境学院, 安徽 马鞍山 243032; 2. 安徽华骐环保科技股份有限公司, 安徽 马鞍山 243061; 3. 安徽省 BAF 工程技术研究中心, 安徽 马鞍山 243061)

摘要: 采用 Fe⁰/GAC - Fenton 串联工艺对煤化工生化出水进行深度处理, 并对处理效能进行了分析。结果表明, 在进水 COD 为 290 ~ 330 mg/L 的条件下, Fe⁰/GAC 微电解的最佳进水 pH 值为 3、HRT 为 1.5 h、 $m_{\text{Fe}}/m_{\text{GAC}}$ 为 2 (质量比)、气水比为 3, 此条件下微电解对 COD 的平均去除率可以达到 46%, 出水 pH 值在 4.85 ~ 5.20 之间; 微电解出水补加亚铁的 Fenton 反应最佳进水 pH 值为 5、 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 为 2 (物质的量之比)、 H_2O_2 (30%) 投加量为 1.0 mL/L、HRT 为 1.0 h, 此条件下 Fenton 反应对 COD 的平均去除率可达到 39%。组合工艺对 COD 的总去除率为 66%, 出水 COD 在 106 mg/L 左右, 处理成本为 2.95 元/m³。

关键词: 煤化工废水; 深度处理; 微电解; Fenton; Fe²⁺

中图分类号: TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000 - 4602(2018)07 - 0094 - 05

Advanced Treatment of Coal-chemical Industry Wastewater by Fe⁰/GAC - Fenton Process

ZHENG Jun^{1,2,3}, CHEN Ming-gao^{1,2}, ZHANG De-wei^{2,3}, DONG Xing-xing^{1,2},
HE Qian-qian²

(1. School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China; 2. Huaqi Environment Protection Science and Technology Development Co. Ltd., Ma'anshan 243061, China; 3. BAF Engineering Technology Research Center of Anhui Province, Ma'anshan 243061, China)

Abstract: The advanced treatment of biochemical effluent of coal-chemical industry using Fe⁰/GAC - Fenton tandem process was studied. The results showed that the Fe⁰/GAC reached an optimum condition in which the average removal rate of COD was 46% and the effluent pH value was between 4.85 and 5.20, when the influent COD concentration was 290 - 330 mg/L, pH was 3, HRT was 1.5 h, $m_{\text{Fe}}/m_{\text{GAC}}$ was 2, and gas/water ratio was 3; when the influent pH was 5, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ was 2, H_2O_2 (30%) dosage was 1.0 mL/L, HRT was 1.0 h, the Fenton oxidation of micro-electrolysis effluent with addition of ferrous reached optimum operating conditions, in which the average removal rate of COD was 39%. The total removal rate of COD reached 66%, the effluent COD was around 106 mg/L, and the cost of advanced treatment was 2.95 yuan/m³.

Key words: coal-chemical industry wastewater; advanced treatment; micro-electrolysis; Fenton; Fe²⁺

煤化工废水主要是指煤加工及产品回收过程中产生的废水^[1],其有机物浓度高、可生化性差,并含有大量挥发酚等有毒有害物质,是一种非常典型的难降解有机工业废水^[2]。采用传统活性污泥法如SBR、A²/O等生化工艺处理煤化工废水,出水的有机物浓度严重超标^[3],需进行深度处理;采用膜处理技术,虽能从废水中分离各种污染物,出水水质较好,但膜污染严重、使用寿命短、处理成本高等,而且还会产生大量的更难处理的浓缩液^[4]。因此,开发一种新的煤化工废水深度处理工艺具有重要意义。

Fe⁰/GAC微电解技术因工艺简单、操作方便、原料易得且能以废治废,近几年被广泛应用于工业废水的预处理^[5-7]。同时,Fenton法因氧化能力强、操作方便、工艺简单、运行稳定以及反应条件温和等优点^[8],已成功用于乳化液废水以及化工废水的处理^[9,10]。研究表明,单独采用Fenton氧化法处理污水时,普遍存在芬顿试剂用量大、反应时间长、处理成本高等问题,而联用Fe⁰/GAC微电解工艺可减少Fe²⁺投加量。目前,虽然Fe⁰/GAC-Fenton组合工艺已成功用于其他工业废水的处理^[5,10],但对微电解出水中补加Fe²⁺的Fenton氧化工艺却少有报道。因此,笔者采用Fe⁰/GAC-Fenton串联工艺对煤化工废水的生化出水进行深度处理,并分别考察了Fe⁰/GAC微电解和Fenton法对COD的去除效能及影响因素,旨在为Fe⁰/GAC-Fenton串联技术在煤化工废水深度处理中的实际应用提供依据。

1 材料和方法

1.1 原水与材料

零价铁(Fe⁰):阳极;废旧铁刨花,剪成1 cm左右的条状;先用8%的碱液浸泡1 h除去表面油污,然后用5%的稀硫酸浸泡0.5 h除去表面氧化层,最后用蒸馏水洗净晾干,备用。

颗粒活性炭(GAC):阴极; $d = 2 \text{ mm}$ 、 $h = 5 \text{ mm}$ 的柱状颗粒活性炭;使用前先经试验原水充分浸泡至吸附饱和,消除吸附作用对试验的干扰,然后于105 ℃下烘干备用;阴干称重,微电解前再次进行原水吸附饱和。

原水:生化处理后的煤化工废水,其pH值为6.5~7.5、COD为290~330 mg/L、NH₄⁺-N为3.8~6.0 mg/L、色度为420~510倍。

1.2 试验装置

铁碳微电解反应器为圆柱状有机玻璃容器,内

径为15 cm,内部均匀装填活化处理过的铁碳填料,有效水深为60 cm,为防止填料板结和短流,尽量使填料与废水较充分接触,反应器底部设有曝气头,在试验过程中适量曝气,并使气体和废水流向一致;芬顿氧化反应器也为圆柱状有机玻璃容器,内径为20 cm,高为50 cm,H₂O₂和亚铁盐同时由蠕动泵从底部注入芬顿氧化反应器。

1.3 分析项目与方法

以COD为监测指标,采用重铬酸钾法测定。

2 结果与讨论

2.1 Fe⁰/GAC微电解处理煤化工废水研究

2.1.1 进水pH值对处理效果的影响

在HRT为1.5 h、 $m_{\text{Fe}}/m_{\text{GAC}}$ 为2(质量比)、气水比为3的条件下,研究了pH值对Fe⁰/GAC微电解处理效果的影响,结果如图1所示。可知,总体上出水COD浓度随进水pH值的升高而增大。当进水pH值由3升到4时,对COD的去除率下降幅度较大,由38%左右骤降至28%左右,出水COD浓度由186 mg/L升到225 mg/L。当pH值<3或>4时,其对COD去除率的影响却不是很大。这是因为pH值较低时,会加大微电池的电位差,产生大量新生态[H]和Fe²⁺,有利于破坏有机物结构,从而达到降解有机物的目的^[11]。结合COD去除效果及调节pH值的酸(碱)耗,确定最佳进水pH值为3。

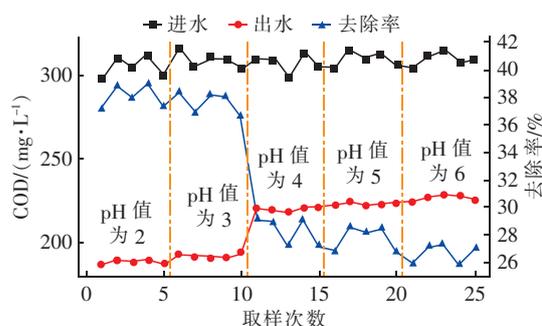


图1 进水pH值对微电解去除COD的影响

Fig. 1 Influence of pH on COD removal by micro-electrolysis

2.1.2 HRT对处理效果的影响

在进水pH值为3、 $m_{\text{Fe}}/m_{\text{GAC}}$ 为2、气水比为3的条件下,研究了HRT(0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h)对Fe⁰/GAC微电解处理效果的影响。结果表明,出水COD浓度随HRT的增加呈先降后升的趋势。当HRT由0.5 h增至2.5 h时,对COD的平均去除率由25%逐渐上升,在HRT = 1.5 h时达到最大值

45%,而后逐渐降至37%,出水COD浓度则是由225 mg/L先降到160 mg/L后再升至190 mg/L。这是因为,随着HRT的增加,新生态的 $[H]$ 、 Fe^{2+} 逐渐增多,有利于氧化还原反应的进行,提高了COD去除率;但随着反应的进行, $[H]$ 不断被消耗,体系偏离微电解的最佳pH值,且废水中过多的铁被溶出,减弱了对 H_2O_2 的催化作用,使得COD去除率下降。故确定微电解最佳HRT为1.5 h。

2.1.3 铁碳质量比对处理效果的影响

在进水pH值为3、HRT为1.5 h、气水比为3的条件下,研究了 m_{Fe}/m_{GAC} 值(1/3、1/2、1、2、3)对 Fe^0/GAC 微电解处理效果的影响。结果表明,出水COD浓度随 m_{Fe}/m_{GAC} 值的增大呈先降后升的趋势。当 m_{Fe}/m_{GAC} 值由1/3逐渐增至2时,对COD的平均去除率由26%升至最大值46%,当继续增大 m_{Fe}/m_{GAC} 值至3时,COD去除率则降至33%;相应地,出水COD浓度由225 mg/L先降到164 mg/L后升至200 mg/L。这是因为 m_{Fe}/m_{GAC} 值从1/3增至2时,体系内产生的新生态 $[H]$ 和 Fe^{2+} 量增多,对有机物的去除能力增强;当继续增大 m_{Fe}/m_{GAC} 值至3时,体系中活性炭量相对减少,形成的铁碳原电池数量减少。故确定最佳 m_{Fe}/m_{GAC} 值为2。

2.1.4 气水比对处理效果的影响

在进水pH值为3、HRT为1.5 h、 m_{Fe}/m_{GAC} 值为2的条件下,研究了气水比对 Fe^0/GAC 微电解处理效果的影响,结果如图2所示。

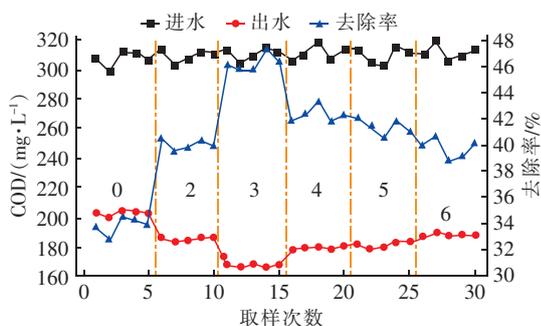


图2 气水比对微电解去除COD的影响

Fig. 2 Influence of gas/water ratio on COD removal by micro-electrolysis

由图2可知,出水COD浓度随气水比的增大先降后升。当气水比由零增大到6时,对COD的平均去除率先由34%增至最大值46%(气水比为3),而后降至40%,出水COD浓度则由200 mg/L先降到

162 mg/L后升至180 mg/L。这是因为气水比的增大,为电极反应提供了更多的电子受体,从而有利于原电池反应的进行;但当气水比过大时,曝气剪切力过大,使废水和填料不能充分接触,不利于有机物的去除。故确定最佳气水比为3。

综上,该试验条件下 Fe^0/GAC 微电解最佳工况如下:进水pH值为3、HRT为1.5 h、 m_{Fe}/m_{GAC} 值为2、气水比为3,此时微电解对COD的平均去除率可达46%,出水pH值在4.85~5.20之间。

2.2 补加亚铁的Fenton试验

2.2.1 $n(H_2O_2)/n(Fe^{2+})$ 对处理效果的影响

在 H_2O_2 投加量为1.0 mL/L、进水pH值为3、HRT为1.0 h的条件下,研究了 $n(H_2O_2)/n(Fe^{2+})$ 值对补加亚铁的Fenton氧化效果的影响,结果见图3。

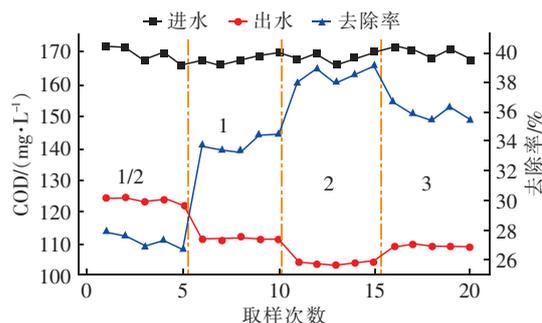


图3 $n(H_2O_2)/n(Fe^{2+})$ 对Fenton去除COD的影响

Fig. 3 Influence of $n(H_2O_2)/n(Fe^{2+})$ on COD removal by Fenton

由图3可知,随 $n(H_2O_2)/n(Fe^{2+})$ 的增大,出水COD浓度先下降后上升。当 $n(H_2O_2)/n(Fe^{2+})$ 值由1/2增至2时,对COD的平均去除率由27%上升至39%,当 $n(H_2O_2)/n(Fe^{2+})$ 值继续增至3时,对COD的平均去除率降至36%;相应地,出水COD平均浓度由125 mg/L先降至103 mg/L后升至108 mg/L。这是因为,随 $n(H_2O_2)/n(Fe^{2+})$ 值的增大, $\cdot OH$ 产率上升,有机物去除率提高,但继续增大至3时,由于 H_2O_2 相对过量,导致 H_2O_2 更趋向于捕获新生的 $\cdot OH$ 和将 Fe^{2+} 直接氧化成 Fe^{3+} ,造成 H_2O_2 的浪费和无效分解^[11],从而对有机物的去除率下降。确定最佳 $n(H_2O_2)/n(Fe^{2+})$ 为2。

2.2.2 H_2O_2 投加量对处理效果的影响

在 $n(H_2O_2)/n(Fe^{2+})$ 值为2、进水pH值为3、HRT为1.0 h的条件下,研究了 H_2O_2 (30%)投加量

(0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6 mL/L)对补加亚铁的 Fenton 氧化效果的影响,结果见图 4。可知,随着 H₂O₂ 投加量的增大,出水 COD 浓度逐渐降低,最终保持稳定。当 H₂O₂ 投加量由 0.6 mL/L 增至 1.6 mL/L 时,对 COD 的平均去除率由 23% 逐渐增至 41%,出水 COD 浓度由 130 mg/L 降至 100 mg/L 左右。这是因为随着 H₂O₂ 投加量的增加,·OH 含量上升,对有机物的去除作用增强;但随着反应的进行,剩余的有机物越来越难降解,使得去除率最终趋于稳定。综合考虑处理效果和经济性,确定 H₂O₂ (30%) 的最佳投加量为 1.0 mL/L。

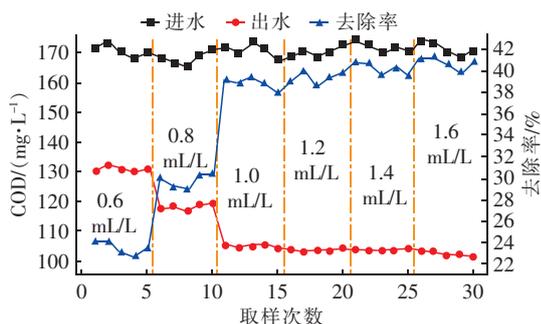


图 4 H₂O₂ 投加量对 Fenton 去除 COD 的影响

Fig. 4 Influence of H₂O₂ dosage on COD removal by Fenton

2.2.3 进水 pH 值对处理效果的影响

在 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 为 2、H₂O₂ 投加量为 1.0 mL/L、HRT 为 1.0 h 的条件下,研究了 pH 值(2、3、4、5、6)对补加亚铁的 Fenton 氧化效果的影响。结果表明,出水 COD 浓度随进水 pH 值的增加呈下降趋势。当进水 pH 值由 2 增至 3 时,对 COD 的平均去除率上升幅度较大,从 27% 升至 40%,之后虽有波动,但总体较为稳定,出水 COD 浓度从 127 mg/L 下降至 102 mg/L。这是因为 pH 值过低时,不利于·OH 的生成,对有机物的去除效果不理想;pH 值过高也会抑制·OH 的生成,使得 H₂O₂/Fe²⁺ 体系氧化能力下降,同样不利于有机物的去除。故确定 Fenton 氧化的最佳进水 pH 值为 5。

2.2.4 HRT 对处理效果的影响

在 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 为 2、H₂O₂ 投加量为 1.0 mL/L、进水 pH 值为 5 的条件下,研究了 HRT 对补加亚铁的 Fenton 氧化效果的影响,结果如图 5 所示。可知,COD 去除率随 HRT 的增加先较大幅度上升而后逐渐趋于稳定。当 HRT 由 0.5 h 增至 1.0 h 时,对 COD 的平均去除率由 23% 突增至 39%,出

水 COD 浓度由 130 mg/L 陡降至 103 mg/L,之后趋于稳定。这是因为,试验初始体系在 Fe²⁺ 的作用下快速产生·OH,使得废水中的污染物被快速降解,但 H₂O₂ 随反应的进行被逐渐消耗,所产生的·OH 越来越少,对 COD 的去除率最终趋于稳定。综合考虑处理效果和经济性,确定最佳 HRT 为 1.0 h。

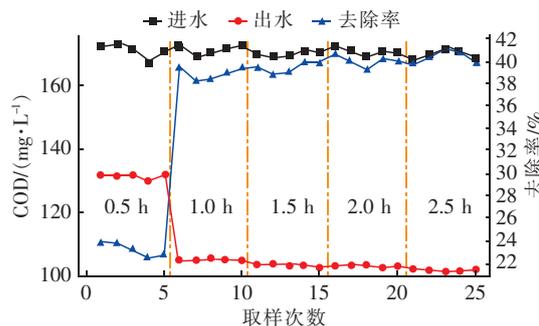


图 5 HRT 对 Fenton 去除 COD 的影响

Fig. 5 Influence of HRT on COD removal by Fenton

综上,微电解出水中补加亚铁的 Fenton 氧化最佳工况如下: $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 为 2、进水 pH 值为 5、H₂O₂ (30%) 投加量为 1.0 mL/L、HRT 为 1.0 h,此条件下 Fenton 氧化对 COD 的平均去除率可达到 39%。

2.3 经济费用

深度处理成本主要包括微电解过程中铁碳(半年一换)、H₂SO₄ 以及补加亚铁的 Fenton 试验过程中 H₂O₂、FeSO₄·7H₂O、NaOH(将 Fenton 反应的弱酸性出水调至中性,去除出水中的 Fe³⁺、Fe²⁺;同时利用絮凝沉淀作用,进一步去除有机物)的投加成本及电费。Fe(废铁)单价为 1 100 元/t、投加量为 0.3 kg/m³,费用为 0.33 元/m³;H₂SO₄ 单价为 555 元/m³、投加量为 0.61 kg/m³,费用为 0.34 元/m³;H₂O₂ 单价为 900 元/m³、投加量为 1.11 kg/m³,费用为 1.00 元/m³;FeSO₄·7H₂O 单价为 650 元/t、投加量为 1.36 kg/m³,费用为 0.88 元/m³;NaOH 单价为 1 500 元/m³、投加量为 0.15 kg/m³,费用为 0.23 元/m³;电费为 0.17 元/m³。综上,深度处理成本为 2.95 元/m³。

3 结论

① 试验条件下,Fe⁰/GAC 微电解的最佳运行工况如下:pH 值为 3、HRT 为 1.5 h、 $m_{\text{Fe}}/m_{\text{GAC}}$ 为 2、气水比为 3,此条件下对 COD 的平均去除率可达到 46%,出水 pH 值在 4.85~5.20 之间。

② 补加亚铁的 Fenton 氧化工艺最佳工况如下: $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 为 2、进水 pH 值为 5、 H_2O_2 投加量为 1.0 mL/L、HRT 为 1.0 h,此条件下对 COD 的平均去除率可达到 39%。

③ Fe^0/GAC - Fenton 串联工艺分别克服了单一微电解工艺对 COD 去除效果不理想和 Fenton 氧化处理成本高等问题,对煤化工废水中 COD 的平均去除率可达到 66%,处理成本为 2.95 元/ m^3 。

参考文献:

- [1] 王楠,单明军,曹文琳,等. 煤化工废水的中水回用工艺技术改造[J]. 中国给水排水,2016,32(6):75-77.
Wang Nan, Shan Mingjun, Cao Wenlin, *et al.* Technological transformation of coal chemical wastewater reuse process[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(6): 75-77 (in Chinese).
- [2] 吴限,韩洪军,方芳. 高酚氨煤化工废水处理创新技术分析[J]. 中国给水排水,2017,33(4):26-32.
Wu Xian, Han Hongjun, Fang Fang. Analysis on innovative technology for high phenol and ammonia treatment of wastewater from coal chemical industry[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(4): 26-32 (in Chinese).
- [3] Li Y M, Gu G W, Zhao J F, *et al.* Treatment of coke-plant wastewater by biofilm systems for removal of organic compounds and nitrogen[J]. Chemosphere, 2003, 52(6): 997-1005.
- [4] 郑俊,张德伟,贺倩倩,等. Fe^0/GAC -Fenton 耦合技术深度处理垃圾渗滤液的效能[J]. 环境工程学报, 2016, 10(5): 2427-2434.
Zheng Jun, Zhang Dewei, He Qianqian, *et al.* Performance of advanced treatment of landfill leachate by Fe^0/GAC coupling with Fenton[J]. Chinese Journal Environmental Engineering, 2016, 10(5): 2427-2434 (in Chinese).
- [5] 张乐观,朱新锋. 铁炭微电解/Fenton 试剂预处理土霉素废水的研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(5): 608-610.
Zhang Leguan, Zhu Xinfeng. Study on pretreatment of oxytetracycline wastewater by ferric-carbon microelectrolysis and Fenton reagent[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(5): 608-610 (in Chinese).
- [6] Nam S, Tratnyek P G. Reduction of zeo dyes with zero-

valent iron[J]. Water Res, 2000, 34(6): 1837-1845.

- [7] Keum Y S, Li Q X. Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2004, 54(3): 255-263.
- [8] 杨乐,杨基先,郭海娟,等. 磁纳米类芬顿法与芬顿法处理焦化废水的对比研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33(1): 84-88.
Yang Le, Yang Jixian, Guo Haijuan, *et al.* Comparative study on magnetic nanoparticles Fenton-like method and Fenton method for coking wastewater treatment[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(1): 84-88 (in Chinese).
- [9] 唐文伟,曾新平,胡中华. 芬顿试剂和湿式过氧化氢氧化法处理乳化液废水研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(8): 1265-1270.
Tang Wenwei, Zeng Xiping, Hu Zhonghua. Study of Fenton's reagent and wet hydrogen peroxide oxidation for treatment of emulsified wastewater[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(8): 1265-1270 (in Chinese).
- [10] 安立超,余宗学,严学亿,等. 利用芬顿试剂处理硝基苯类生产废水的研究[J]. 环境科学与技术, 2001, 24(S2): 3-4, 17.
An Lichao, Yu Zongxue, Yan Xueyi, *et al.* Application of Fenton's reagent for treatment of nitrobenzene manufacturing process wastewater[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 24(S2): 3-4, 17 (in Chinese).



作者简介:郑俊(1965-),男,江苏宜兴人,教授,博士生导师,生物膜法水质净化及利用教育部工程技术中心主任,主要从事水污染防治工作。

E-mail: zhengjun6642@163.com

收稿日期:2017-10-12