

高浓度焦化废水的预氧化-混凝处理研究

吴克明 陈新强 曹建保 张承舟

(武汉科技大学环境与安全工程系 湖北 武汉 430081)

摘要 焦化废水成分十分复杂 , 污染物浓度高 , 性质非常稳定且水量大 , 是典型的难降解有机废水。使用 H_2O_2 为氧化剂 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂的 Fenton 氧化法对钢铁焦化厂废水的终冷水进行了试验研究 , 氧化处理后用 FeCl_3 为混凝剂对 COD , $\text{NH}_3\text{-N}$, 色度及浊度的去除率进行了系统的考查。确定了氧化反应的影响因素和最佳的混凝实验条件。结果表明 : 当 pH 值控制在 3 左右 , 反应时间为 30 min , 反应温度为 80℃ , 焦化废水的 COD , $\text{NH}_3\text{-N}$, 浊度和色度去除率分别达到了 93.1% , 96.2% , 90.8% 和 90.2%。

关键词 废水处理 ; 预氧化 ; Fenton 法 ; 混凝 ; 焦化废水

中图分类号 : X703.1 文献标识码 : A 文章编号 : 1004-693X(2006)04-0075-03

Treatment of high concentration coking wastewater with proxidation-coagulation process

WU Ke-ming , CHEN Xin-qiang , CAO Jian-bao , ZHANG Cheng-zhou

(Department of Environmental and Safe Engineering , Wuhan University of Science and Technology , Wuhan 430081 , China)

Abstract : With high concentration of contaminants , stable characters and high water quantity , coking wastewater is complicated and difficult to be treated. Taking H_2O_2 as oxidant , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as catalyst , Fenton oxidation method was used to treat final cold wastewater from steel coking plants. After oxidation , FeCl_3 was used as coagulant , and the removal rates of COD , $\text{NH}_3\text{-N}$, colority and turbidity by FeCl_3 were studied. The influencing factors and optimum coagulation conditions were investigated. The results showed that the removal rates of COD , $\text{NH}_3\text{-N}$, turbidity and colority could reach 93.1% , 96.2% , 90.8% and 90.2% respectively under the conditions of pH = 3 , oxidation time = 30 min , and temperature = 80℃ .

Key words : wastewater treatment ; preoxidation ; Fenton process ; coagulation ; coking wastewater

焦化废水是原煤在高温干馏、煤气净化和化工产品精制过程中形成的 , 其水质随原煤组成和炼焦工艺而变化 , 其中有机化合物除酚类外还含有苯、萘、吡啶、菲葱、喹啉和喹啉等几十种单环及多环芳香族化合物和含氮、硫、氧的杂环化合物等种污染物 , 无机化合物主要是大量氨氮、硫氰化物、硫化物、无机氟离子、氰化物等。焦化废水不仅浓度高、毒性大、色度高 , 而且在水中以真溶液或准胶体的形式存在 , 其性质非常稳定 , 其中的 COD 值和色度均难以去除。是一种典型的难降解有机废水 , 超标排放对人类、水产、农作物构成很大危害。如何改善和解决

焦化废水对环境的污染问题 , 已成为摆在人们面前的一个迫切需要解决的课题^[1]。目前焦化废水一般按常规物理方法进行预处理 , 然后进行生物脱酚二次处理。但是 , 焦化废水经上述处理后 , 外排废水中氰化物、COD 及氨氮等指标仍然很难达到国家规定的焦化废水排放标准。本文采用 H_2O_2 氧化-混凝沉淀的方法处理焦化厂废水 , 得到了较好的结果。

1 试 验

1.1 试验废水

某钢铁集团焦化厂废水由 4 部分生产污水汇合

而成 ①蒸氨废水 ;②煤气终冷循环水 ;③化工产品分离水 ;④化产车间跑、冒、滴、漏产生的污水。本试验废水取自煤气终冷水 ,主要是为保证煤气的终冷温度和减轻脱苯蒸馏设备的腐蚀而排出的废水。其中主要含有酚、奈、氨氮、氰、苯、吡啶、吡啶和喹啉等污染物 ,成分复杂 ,污染物浓度高、色度高、毒性大。由于焦化厂每次工艺采用的原料的不同 ,每次所取焦化废水的各项指标有一定的变化。煤气终冷水主要水质指标 浊度为 106 ~ 160 NUT ,pH 值为 7 ~ 8 ,色度为 70 ~ 126 倍 ; $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 为 2 309 ~ 2 908 mg/L ;酚质量浓度为 120 ~ 160 mg/L ;氰化物质量浓度为 80 ~ 150 mg/L ;油类质量浓度为 170 ~ 220 mg/L ; $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 为 53 ~ 87 mg/L。

1.2 主要试验仪器和药剂

- a. 仪器。六联电子变速搅拌器 ,光电式浊度仪 ,分光光度计 ,电子分析天平 ,电热恒温水浴锅。
- b. 药剂。 H_2O_2 溶液(质量分数为 30%) ,硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,聚硅氯化铝(PSiAC) ,聚硅氯化铁(PSiFC 自制) ,氯化铁(FeCl_3) ,聚合氯化铝 PAC ,重铬酸钾 ,硫酸亚铁铵。
- c. 分析方法。浊度用光电式浊度仪测定 ,pH 值用 pH 计测定 ,色度采用稀释倍数法测定 ;COD 采用重铬酸钾法测定 ,酚用溴化滴定法测定 ,含油量用正己烷萃取法测定 ,氰化物用容量滴定法测定 ,氨氮采用纳氏试剂比色法测定^[2]。

2 结果与讨论

本试验所取焦化废水含有酚、氨氮、氰、苯、吡啶、吡啶和喹啉等几十种污染物 ,成分复杂 ,在研究中重点考查废水中污染物的 COD、色度、浊度、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等常见指标 ,经过大量的探索试验 ,最终采用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂 ,以 H_2O_2 氧化后 ,加入混凝剂沉淀处理焦化终冷水。条件试验表明 ,影响处理效率的主要因素有 pH 值、催化剂 Fe^{2+} 浓度、氧化剂 H_2O_2 用量和反应温度等。

2.1 混凝剂的选择

试验中发现 ,焦化废水经过有机物的氧化处理后 ,其中的残留浊度仍然达 80NTU 以上 ,必须进行混凝处理。为了找到合适的混凝剂 ,试验时稳定 pH 值为 4 ,分别加入 0.3 g/L 现配的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 20 mg/L 的 H_2O_2 氧化 ,放入恒温水浴锅中加热到 60℃ ,反应 30 min 后 ,再分别加入聚合氯化铝(PAC) ,聚硅氯化铝(PSiAC) ,聚硅氯化铁(PSiFC 自制) ,氯化铁(FeCl_3) 等多种不同的混凝剂 ,考查对焦化终冷水的处理效果 ,各自得到的部分最佳结果见表 1。

表 1 不同混凝剂的混凝效果

絮凝剂	用量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD 去除 率/%	浊度去除 率/%	沉降性能
FeCl_3	140	91.3	90.1	絮体大、少 ,沉降快
PAC	200	90.2	85.2	絮体大、较多 ,沉降较快
PSiAC	240	89.0	82.4	絮体小、多 ,沉降慢
PSiFC	260	89.6	84.6	絮体小、多 ,沉较慢

由表 2 可知 , FeCl_3 的投加量较少且沉降性能较好 ,故研究中采用 FeCl_3 作混凝剂。

2.2 酸度对氧化效果的影响

量取焦化废水 100 mL 置于烧杯中 ,加入 0.3 g/L 现配的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 30 mg/L 的 H_2O_2 进行氧化 ,放入恒温水浴锅中加热到 60℃ ,反应时间 30 min ,分别用 H_2SO_4 和 NaOH 调节 pH 值 ,以考察酸度对氧化试验的影响 ,试验中 FeCl_3 用量为 140 mg/L ,得到结果如图 1 所示。

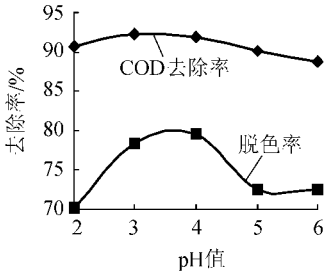


图 1 酸度对氧化效果的影响

由图 1 可知 ,随着 pH 值逐渐增大 ,COD 去除率和脱色率均相应增加。当 pH 值为 3 时 ,COD 去除率达到最大值 92.2% ,在 pH 值为 4 时 ,脱色率也达到最大值 80.2%。但当 pH 值继续增大时 ,COD 去除率和脱色率都呈现出下降趋势。这是因为 Fe^{2+} 在溶液中的存在形式受制于溶液的 pH 值^[3] ,在中性和碱性环境中 , Fe^{2+} 不能催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 。因此处理该焦化废水的合适 pH 值为 3 ~ 4。

2.3 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量的影响

调节 pH 值为 3 并投加 30 mg/L 的 H_2O_2 ,改变 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量 ,以考察 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量对氧化试验的影响 ,试验中 FeCl_3 用量为 140 mg/L ,反应时间为 30 min ,反应温度为 60℃ ,得到结果如图 2 所示。

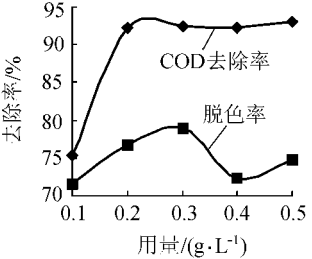


图 2 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量与氧化效果的关系

由图 2 可知 ,随着 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量的增加 ,

COD 去除率和脱色率都呈明显上升趋势,当 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量为 0.3 g/L 时,COD 的去除率和脱色率分别达到最大值 92.5% 和 79% ,继续增加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的用量,COD 去除率的变化不明显,但脱色率明显地呈现下降趋势,这可解释为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度的不断增加导致废水的色度升高^[4]。

2.4 H_2O_2 投加量的影响

稳定 pH 值为 3,加入 0.3 g/L 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,考察不同用量的 H_2O_2 对氧化试验的影响,试验中 FeCl_3 用量为 140 mg/L ,反应时间为 30 min ,反应温度为 60°C 。得到结果如图 3 所示。

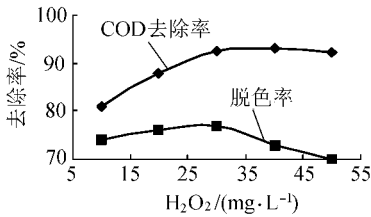
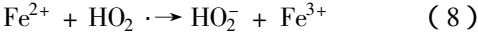
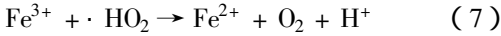
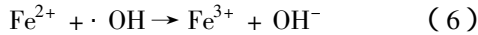
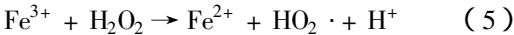
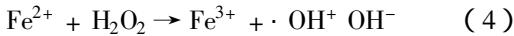
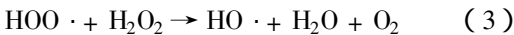
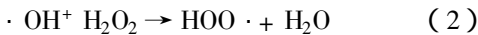


图 3 H_2O_2 用量与氧化效果的关系

由图 3 可知,COD 的去除率和脱色率先随双氧水投加量的增加而增加,当 H_2O_2 投加量达 30 mg/L 时,COD 的去除率和脱色率分别达到最大值 92.6% 和 77% ,随着 H_2O_2 投加量继续增加,COD 的去除率变化不大,但脱色率呈现下降趋势。

二价铁和过氧化氢的组合通常称为 Fenton 试剂,反应实质是二价铁离子(Fe^{2+})和过氧化氢之间的链反应催化生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基, $\cdot\text{OH}$ 自由基的氧化电位达到 $2.8\text{V}^{[5]}$,其组合能氧化多种有机物^[6],原因是 H_2O_2 能被 Fe^{2+} 催化分解生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),并引发更多的其他自由基。反应式如下:



整个体系的反应较复杂,但关键是 Fe^{2+} 在反应中起激发和传递作用,使链反应能持续进行,直至 H_2O_2 耗尽^[7]。分析上述反应,可以认为二价铁和过氧化氢存在一个最佳组合用量,过分增加 H_2O_2 用量对 COD 的去除率变化影响不大,同时由 H_2O_2 用量的增加导致铁离子的存在形式发生变化,使脱色率呈现下降趋势。

2.5 反应温度的影响

固定 pH 值为 3, H_2O_2 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的用量分

别为 30 mg/L 和 0.3 g/L ,考察不同的反应温度对氧化-混凝试验的影响,试验中 FeCl_3 用量为 140 mg/L ,反应时间为 30 min ,得到结果如图 4 所示。

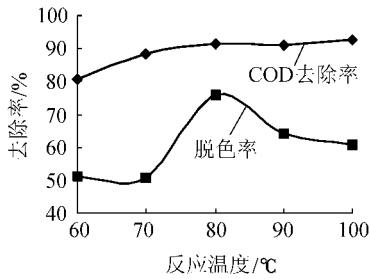


图 4 反应温度与氧化效果的关系

根据反应动力学原理,随着温度的增加,反应速度加快。但对于 Fenton 试剂的复杂反映体系,温度升高,不仅加速正反应,也加速副反应,因此温度对 Fenton 试剂处理废水的影响复杂。适当的温度可以激活 $\cdot\text{OH}$ 自由基^[6],温度过高会使 H_2O_2 分解成 O_2 和 H_2O 。由图 4 可知:当温度低于 80°C 时,COD 去除率和脱色率随温度升高逐渐增加,即温度对降解 COD 和脱色有正效应;当温度超过 80°C 以后,去除率略有下降,温度过高不利于焦化废水中有机物的降解以及脱色。

经过以上影响因素分析,最终在最佳条件下进行了多次重复试验。量取焦化废水 100 mL 置于烧杯中,调节 pH 值为 3,放入恒温水浴锅中加热到 80°C ,分别加入 30 mg/L 的 H_2O_2 和 0.3 g/L 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 氧化 30 min ,待氧化反应完成冷却后再加入 140 mg/L 的 FeCl_3 ,搅拌 5 min ,静置 30 min ,取上清液测废水的浊度、色度、COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等,得到最终结果见表 2。

表 2 焦化终冷水处理结果

项目	浊度/ NUT	色度/ 倍	$\rho(\text{COD})$ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	油类质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
进 水	110.8	90.0	2693.8	73.4	120.0
出 水	10.2	8.0	186.0	2.8	6.7
去除率/%	90.8	91.1	93.1	96.2	94.4

3 结 论

a. 高浓度复杂焦化废水经 Fenton 氧化后用 FeCl_3 混凝沉淀处理,其 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、浊度、色度和油的去除率分别达到 93.1% 、 91.1% 、 96.2% 和 94.4% ,显示 Fenton 高级氧化法对复杂焦化废水有很好的处理效果。

b. 高浓度复杂焦化废水氧化混凝沉淀处理的合适条件为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 0.3 mg/L , H_2O_2 投加量为 30 mg/L , FeCl_3 用量为 140 mg/L ,pH 值为 3,反应时间为 30 min ,反应温度为 80°C 。(下转第 91 页)

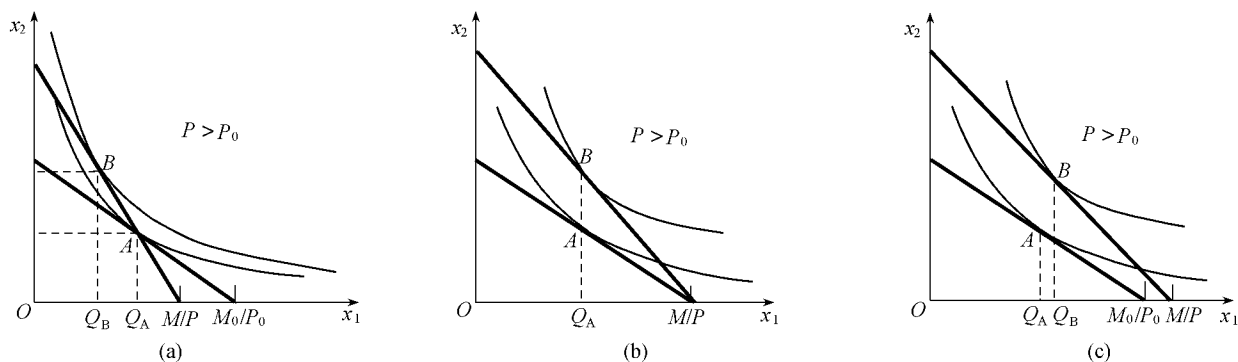


图 2 流量短缺分析图

水被错定为劣等品,以前水价没有真实反应水资源的稀缺性。若水消费不减少反而增加,表现出水是正常商品,水的稀缺性在市场上被正确反映,供给若满足不了需求,则缺水。

综合以上分析,即 $\frac{Q_B P}{M} \geq \frac{Q_A P_0}{M_0}$ 时,相对流量缺水。凡符合此条件的家庭,构成缺水家庭数。缺水家庭数量占总家庭数量的比值,说明的是普遍的缺水程度。这就是式(3)(4)的由来。

在水资源量相对充足的情况下,在成本价格下的需求量不大于供给量,市场不会感觉到水危机。但是随着人口数量的增长,生产规模的扩大,需求曲线向右移动,一方面,低的价格使需求量超过供给量,形成短缺,另一方面,供给企业一般被迫超负荷运转,造成水生产平均成本提高,使企业形成亏损。因此,水短缺与水行业亏损存在相关性,短缺是价格信号失灵造成的。价格信号失灵,也造成企业亏损。解决了水短缺的认识观念,可以同时部分解决企业亏损。

价格信号对投资有决定性作用,它直接与投资收益有关。有了水短缺的正确概念,水价格的调整

就会自然用于水资源短缺的解决方案中。水资源价格的调整对水产业投资会产生激励作用,海水、废水、污水、雨水等等,如果有利可图,都可能被开发。各种节水设备,使用后如果有收益,都可能形成强大的市场。因此,对水短缺的正确认识观,对水相关产业的发展有积极的促进作用。

参考文献:

- [1] 姜文来.水资源价值论[M].北京:科学出版社,1998.
- [2] 康雪.以生命的名义——中国水资源问题的思考[M].福州:福建教育出版社,2002.
- [3] 於方,过孝民,张强.城市污染型缺水的界定及其经济损失的计算[J].中国环境科学,2003,23(1):100-104.
- [4] 王阿华.区域供水规划中用水量指标取值探讨[EB/OL]. [2004-02-26]. <http://www.hwcc.com.cn/newsdisplay/newsdisplay.asp>?
- [5] 张刚,米大鹏,余向荣.缺水条件下北京市水市场构建与水价形成机制研究[J].水利经济,2004,22(6):37-40.
- [6] 李克国.水资源补偿政策刍议[J].水资源保护,2003(2):6-7.

(收稿日期:2005-01-06 编辑:傅伟群)

(上接第77页)

c. 经过氧化后的焦化废水虽然 COD 的去除率较高,但残留浊度仍然较高,氧化后应进行混凝沉淀处理,试验表明 FeCl_3 是较合适的混凝剂。

d. Fenton 混凝沉淀法反应速度快,操作简单易控制,具有其他处理方法不可替代的作用,特别是对含有毒有害成分较多且浓度较高的复杂焦化终冷废水的处理有较强的可行性。

参考文献:

- [1] 尹成龙,单忠健.焦化废水处理存在的问题及其解决对策[J].工业给排水,2000,26(6):35-37.
- [2] 张昌鸣,余长舜.焦化废水净化及回用技术研究[J].环

境工程,1999,17(1):16-19.

- [3] 毛悌和.化工废水处理技术[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [4] 徐向荣,王文华,李华斌.Fenton 试剂处理酸性染料废水的研究[J].环境学报,1997(6):23-24.
- [5] 徐新华.工业废水中专项污染物处理手册[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [6] CHIANG L C, CHANG J E. Electrochemical oxidation process for the treatment of coke-plant wastewater[J]. J Environmental Science, 1995, 30(4):753-771.
- [7] ZEPPER R G. Hydroxyl radical formation in aqueous reaction $\text{pH} = 3 \sim 8$ of iron with hydrogen per-oxidation: The photo-Fenton reaction[J]. Environmental Science and Technology, 1992, 26(2):313-320.

(收稿日期:2004-12-15 编辑:傅伟群)