

三维电极电化学反应器组合 Fenton 试剂深度处理焦化废水

张垒*, 王丽娜, 刘璞, 付本全, 张楠, 刘尚超, 吴高明

武汉钢铁(集团)公司研究院, 湖北 武汉 430080

摘要: 采用三维电极电化学反应器组合Fenton试剂法对经过二级生化处理后的焦化废水进行深度处理。在三维电极参数一定的条件下, 考察了影响TOC去除率的影响因素, 探讨了该反应体系的降解动力学及降解机理。正交试验结果表明, 反应体系中各参数的最佳值分别为 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2\text{投加量})=300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 3.4, 反应时间为90 min, $c(\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O投加量})$ 为 $3.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, TOC去除率可达到61.7%。焦化废水的降解反应表现为一级动力学。紫外吸收光谱分析结果, 废水中有机物彻底发生了降解矿化, 这为三维电极组合Fenton试剂工艺在焦化废水深度处理中的工程应用提供了一定的理论指导。

关键词: 焦化废水; 三维电极; Fenton试剂; TOC去除率; 深度处理

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906(2012)05-0933-04

焦化废水含有酚类化合物、杂环化合物、多环芳烃、氨氮、硫化物、氰化物、硫氰酸盐等有毒有害物质, 是典型的难降解、高毒性的有机废水^[1-4]。目前, 焦化废水普遍采用不同形式的 A/O 生物脱氮工艺作为其处理的主要工艺, 但处理后出水中 COD 指标难以达到《钢铁工业水污染物排放标准》(GB13456—1992) 中的焦化一级排放标准^[5-7]。随着国家环保要求的不断提高和焦化行业准入条件(2008 年修订)的实施, 提高废水循环率, 减少污水外排已成为目前焦化行业实施清洁生产和可持续发展的先决条件。因此, 寻求高效、低耗、无二次污染且占地面积小、可控性强的焦化废水深度处理工艺已成为业内科技工作者的主攻方向。三维电极电化学反应器在有机废水处理领域的优异效果已逐步受到水处理科研工作者的关注^[8-10]。而三维电极组合 Fenton 试剂法是一种高级的电化学氧化技术, 它兼具三维电极和 Fenton 试剂法的优点, 可以进一步降低能耗, 提高电流效率^[11-12]。本研究采用三维电极电化学反应器组合 Fenton 试剂法对焦化厂二级生化出水进行深度处理, 对该法深度处理焦化废水的工艺运行条件进行了摸索, 并根据降解过程中 TOC 的变化情况, 探讨了焦化废水降解的反应动力学。

1 试验部分

1.1 实验水质、试剂

实验水样取自华中某钢铁公司的焦化废水。该废水经过传统的O/A/O生化处理工艺和混凝沉淀处理后, 其主要水质指标见表1。

NaOH、HCl、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 等所有化学试剂均为分析纯, 国药集团化学试剂有

表1 实验用水水质参数

Table 1 Characteristics of raw wastewater

项目	pH	$\rho(\text{COD})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{BOD}_5)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{氨氮})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
原水指标	7.0±0.2	101±10	23±5	5.3±0.5	4 500±22.5
排放标准	6.0~9.0	100	30	15.0	-

污水综合排放标准(GB8978—1996)

限公司生产。药品未经处理直接使用。

1.2 试验装置

采用自制三维流化床电极反应器图1极板距为20 mm, 有效电解槽体积3 000 mL, 阴阳极面积比为1:1的3块Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂涂层电极为阳极, 2块石墨板为阴极, 单板电极有效面积为150 cm², 曝气量为160 L·h⁻¹, 恒电流5.0 A进行降解。降解试验前, 先将制备好的粒径为2~5 mm焦粒负载锰、锌化合物粒子电极经过吸附预处理, 待粒子电极对于该质量浓度焦化废水吸附饱和时, 再将粒子电极放到三维电极反应器中室温进行试验。

1.3 分析方法

分析项目及方法见表2^[13]。

TOC 去除率用下式表示:

$$R_{t,\text{TOC}} = \frac{\text{TOC}_0 - \text{TOC}_t}{\text{TOC}_0} \times 100\%$$

式中, $R_{t,\text{TOC}}$ 表示t时刻的TOC去除率; TOC_0 表示初始水样中的TOC值, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; TOC_t 表示t时刻的TOC值, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 下标t表示时间, min。

2 结果与讨论

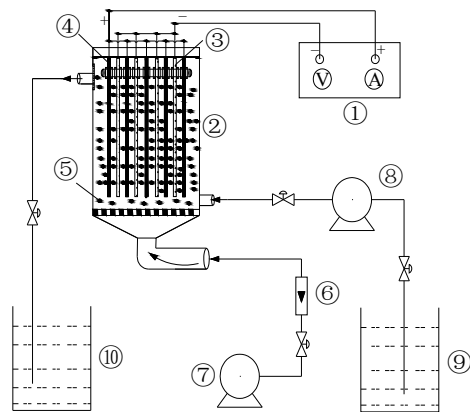
2.1 正交实验

确定去除TOC的三维电极操作参数条件下, 通

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2012BAC02B04)

作者简介: 张垒(1978年生), 男, 工程师, 博士, 研究方向为废水处理及资源化技术研究。E-mail: leizhang21c@yahoo.com.cn

收稿日期: 2012-04-25



1.直流电源; 2.反应器; 3.阴极; 4.阳极; 5.焦粒; 6.流量计; 7.鼓风机; 8.泵; 9.原水槽; 10.产水槽

图 1 三维电极实验装置

Fig.1 Experimental set-up of three-dimensional fluid bed electrode

表2 分析项目及方法

Table 2 Analytic item and methods

项目	分析方法
$\rho(\text{TOC})$	燃烧氧化-NDIR 法/Analytikjena Multi N/C 2100 TOC 分析仪
$\rho(\text{COD})$	重铬酸钾法/COD-571 型分析仪
$\rho(\text{NH}_3\text{-N})$	纳氏比色法/5B-6DH 型分析仪
电导率	电导率仪法/EC215 型电导率分析仪
pH	玻璃电极法/PHS-3B 型精密 pH 计
电流、电压	MPS702 型稳压电源
紫外光谱	SHIMADZU UV2450 型紫外可见风光光度计

过正交试验,对其结果采用极差分析法,通过对单因素实验,设定 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量)、PH值、反应时间、 $c(\text{Fe}^{2+}$ 投加量)对TOC去除率的影响,按四因素三水平制作成 $\text{L}_9(3^4)$ 正交表进行试验(表3)。为了减少试验误差,每一组试验组合均重复试验3次,取其平均值作为试验结果。试验结果见表4所示。

通过极差分析法可以看出,在所设计的正交水平因素中,TOC的去除率在39%~55%;相对而言,极差 $\text{R}_\text{C}>\text{R}_\text{B}>\text{R}_\text{A}>\text{R}_\text{D}$,其中反应时间的因素最为明显,依次是pH、 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量)和 $c(\text{Fe}^{2+}$ 投加量)。对于TOC去除率来说,正交条件下的最优组合分别是: $\rho(\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量)为300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 3.4; 反应时间为90 min; $c(\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量)为3.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,并在此工况下实验,TOC去除率达到61.7%。

2.2 反应动力学研究

考虑到焦化废水是混合物,且在反应过程中·OH自由基不断被消耗又不断再生,因而在其他条件不变的情况下,可假设·OH自由基质量浓度不变为常数^[14-15],则有:

$$-\text{d}[\text{TOC}]/\text{d}t=K_{\text{OH}}[\text{TOC}]$$

对式(1)积分有

(1)

表3 正交试验因素水平表

Table 3 Factors and levels of orthogonal test

水平	因素			
	$\rho(\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	反应时间/ min	$c(\text{Fe}^{2+}$ 投加量)/ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)
水平1	200	3.4	30	2.5
水平2	300	6.0	60	3.5
水平3	500	7.0	90	4.5

表4 正交试验结果分析

Table 4 Results and analysis of orthogonal test

因素	$\rho(\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	反应时间/ min	$c(\text{Fe}^{2+}$ 投加量)/ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	TOC去除率/ %
N					
1	200	3.4	30	2.5	39.7
2	200	6.0	60	3.5	41.1
3	200	7.0	90	4.5	43.6
4	300	3.4	60	4.5	49.5
5	300	6.0	90	2.5	45.1
6	300	7.0	30	3.5	46.8
7	500	3.4	90	3.5	54.6
8	500	6.0	30	4.5	40.1
9	500	7.0	60	2.5	43.5
K1	41.8	47.9	42.2	42.8	
K2	47.1	42.1	44.7	47.5	405
K3	46.1	44.6	48.1	44.4	
R	5.3	5.8	5.9	4.7	

影响的主次因素顺序: CBAD

最优组合: C3B1A2D2

$$\text{Ln}(C_t/C_0)=-K_{\text{OH}}t$$

(2)

式中: C_t 、 C_0 分别代表反应 t 时间后,焦化废水TOC值与初始质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_{OH} 代表反应速率常数, min^{-1} ; t 代表反应时间, min。

式(2)表明焦化废水的电催化降解符合表观一级动力学。本文在电导率为4 500 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、pH 3.4、电流5 A、 ρ (粒子电极投加量)=25 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、曝气量为160 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 ρ (初始TOC)=64.9 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,考察常温下焦化废水TOC值随时间的变化情况。根据实验结果以 $\text{Ln}(C_t/C_0)$ 对 t 作图,并对曲线进行拟合,回归分析曲线如图2所示。由图2可知,模型与实验数据拟合相关系数较高,表明所建立的表观一级动力学模型能很好地拟合焦化废水电催化氧化反应过程。

2.3 反应机理的研究

在优化条件下,对处理前后的焦化废水进行紫外光谱扫描,结果见图3所示。由图3可知,组合工艺处理前后焦化废水出水中污染物的紫外吸收峰较原水大大降低,苯及衍生物在波数254和300 nm左右紫外吸收峰比较平滑且随处理时间延长整个紫外吸收光谱强度减弱,表明了该焦化废水原水中苯及衍生物含量极低且三维电极电化学反应器组合Fenton试剂工艺协同产生的羟基自由基等活性成

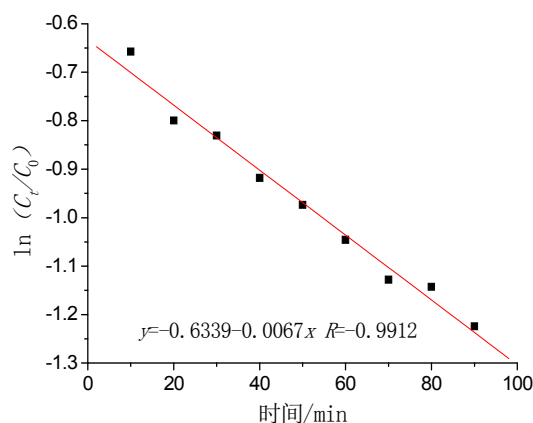


图2 废水中 TOC 标准化对数随电解时间的变化曲线

Fig.2 Logarithm of coking wastewater normalized concentration as function of electrolytic time

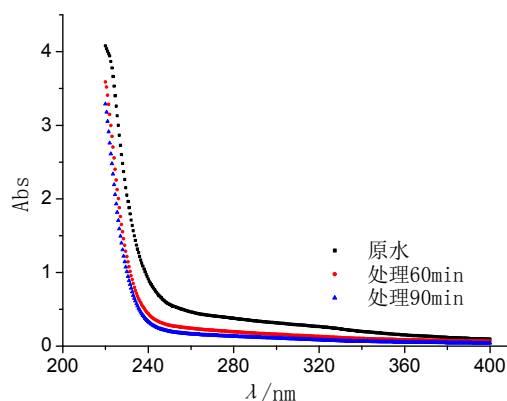


图3 组合工艺处理前后焦化废水紫外吸收光谱图

Fig.3 UV spectrum of before and after treated coking wastewater by combined process

分的氧化作用及阴极还原对废水中所有的有机物进行了降解矿化,从而降低了出水的TOC值^[16-17]。另外,从谱图上还可以看出,废水经处理后无其他的吸收峰出现,说明该组合工艺在协同降解过程中没有转化为其他大分子。

3 结论

采用三维电极电化学反应器组合Fenton试剂法协同深度处理焦化废水,可以更有效的去除废水中的有机物,降低废水的毒性。在三维电极参数一定的条件下,对影响因素进行了正交试验,确定了各个工艺参数最佳组合,即反应体系中 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 投加量为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 3.4, 反应时间 90 min 和 $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 投加量为 $3.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通过对该反应体系中的动力学进行研究,焦化废水降解反应符合一级反应动力学。对废水处理前后紫外吸收光谱分析进一步表明,废水中有机物彻底发生了降解矿化,这为集成利用单一工艺优势,协同处理降低三维电极反应器能耗,提高降解效率,进而开发出低成本焦化废水深度处理工艺提供了新途径。

参考文献:

- [1] ZHU X., NI J., LAI P., Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes[J]. water research, 2009, 43: 4347-4355.
- [2] 李咏梅, 顾国维, 赵建夫. 焦化废水中几种含氮杂环化合物缺氧降解机理[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2001, 29(6): 720-723.
LI Yongmei, GU Guowei, ZHAO Jianfu. Study on anoxic biodegradation mechanism of several nitrogen heterocyclic compounds in coal coking wastewater[J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2001, 29(6): 720-723.
- [3] WANG B, CHANG X, MA H. Electrochemical Oxidation of Refractory Organics in the Coking Wastewater and Chemical Oxygen Demand (COD) Removal under Extremely Mild Conditions[J]. Ind. Eng. Chem. Res, 2008, 47(21): 8478-8483.
- [4] 肖霞霞, 吴贤格. 焦化废水外排水的 TiO_2 光催化氧化深度处理及有机物组分分析[J]. 环境科学研究, 2009, 22(9): 1049-1055.
XIAO Junxia, WU Xiange. TiO_2 Photocatalytic Oxidation Treatment and analysis of organic pollutant components of discharge wastewater from coking wastewater treatment station[J]. Research of Environmental Sciences, 2009, 22(9): 1049-1055.
- [5] 张伟, 韦朝海, 彭平安, 等. A/O/O 生物流化床处理焦化废水中酚类组成及降解特性分析[J]. 环境工程学报, 2010, 4(2): 253-258.
ZHANG Wei, WEI Chaohai, PENG Pingan, et al. Components and degradation characteristics analysis of phenols in coking wastewater in biological fluidized bed A/O/O process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(2): 253-258
- [6] 黄浪, 王国承, 刘洪, 等. 好氧-兼氧-好氧技术处理焦化废水[J]. 工业水处理, 2011, 31(4): 72-75.
HUANG Lang, WANG Guocheng, LIU Hong, et al. Treatment of coking wastewater by O1-A-O2 technology[J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(4): 72-75.
- [7] 杨平, 王彬, 石炎福, 等. 生物流化床 A-A-O 工艺处理焦化废水中试研究[J]. 化工学报, 2002, 53(10): 1085-1088.
YANG Ping, WANG Bin, SHI Yanfu, et al. Pilot study on treatment of coking plant wastewater in bio-fluidized-bed reactor and A -A -O system[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2002, 53(10): 1085-1088.
- [8] 赵立功, 商策, 闵磊, 等. 三维电极反应器用于焦化废水深度处理及回用[J]. 中国给水排水, 2010, 26(15): 68-71.
ZHAO Ligong, SHANG Ce, MIN Lei, et al. Application of three-dimensional electrode reactors in coking wastewater advanced treatment and reuse engineering[J]. China water & wastewater, 2010, 26(15): 68-71.
- [9] 王万鹏, 张劲松, 周集体, 等. 三维流化床电极法深度处理焦化废水的研究[J]. 工业水处理, 2009, 29(6): 24-27.
WANG Wanpeng, ZHANG Jinsong, ZHOU Jiti, et al. Advanced treatment of coal tar wastewater by three- dimensional fluid bed electrode reactor. Industrial Water Treatment[J]. 2009, 29(6): 24-27.
- [10] 张春晖, 何绪文, 王皓, 等. UBAF-复极性三维电极法深度处理焦化废水[J]. 煤炭学报, 2010, 35(5): 820-824.
ZHANG Chunhui, HE Xuwen, WANG Hao, et al. Advanced treatment of coking wastewater by UBAF and bipolar three-dimensional electrode[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(5): 820-824.
- [11] 肖凯军, 王新, 银玉容. 三维电极-电Fenton耦合法降解硝基苯废水[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2010, 38(8): 131-135.
XIAO Kaijun, WANG Xin, YIN Yurong. Degradation of Nitrobenzene

- Wastewater by Three-Dimension Electrode Method Coupling Electro-Fenton[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2010, 38(8): 131-135.
- [12] 石岩, 王启山, 岳琳, 等. 三维电极-电Fenton法处理垃圾渗滤液[J]. 天津大学学报, 2009, 42(3): 248-252.
- SHI Yan, WANG Qishan, YUE Lin, et al. Treatment of landfill leachate by three-dimensional electrode electro-Fenton process[J]. Journal of Tianjin University: Science and Technology, 2009, 42(3): 248-252.
- [13] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4th ed. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- State Bureau of Environmental Protection. The editorial pool of analysis method of water and wastewater. analysis method of water and wastewater[M]. 4th ed. Beijing: China environmental science press, 2002.
- [14] 乔启成, 王立章, 赵跃民, 等. 基于三维电极体系的难生物降解有机物电催化氧化动力学[J]. 石油学报(石油加工), 2009, 25(5): 707-711.
- QIAO Qicheng, WANG Lizhang, ZHAO Yue-min, et al. Kinetics for electro-catalytic oxidation of bio-refractory organic compounds by three-dimensional electrode system[J]. Acta petrolei sinica (Petroleum processing section), 2009, 25(5): 707-711.
- [15] 张芳, 李光明, 张志刚, 等. Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3 粒子电极对苯酚的降解特性[J]. 化工学报, 2006, 57(10): 2515-2121.
- ZHANG Fang, LI Guangming, ZHANG Zhigang, et al. Characteristics of electrochemical oxidation of phenol with Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3 particle-electrodes[J]. Journal of chemical industry and engineering(China), 2006, 57(10): 2515-2121.
- [16] 王万鹏, 周集体, 张劲松. 流化床三维电极深度处理煤焦油加工废水及其机理[J]. 煤炭学报, 2010, 35(1): 122-125.
- WANG Wanpeng, ZHOU Jiti, ZHANG Jinsong. Advanced treatment of coal tar wastewater and mechanism by fluid three-dimensional electrode reactor[J]. Journal of china coal society, 2010, 35(1): 122-125.
- [17] 徐海青, 刘秀宁, 王育乔, 等. 复合金属氧化物Sn-Sb-Mn/陶瓷粒子电极体系的电催化性能[J]. 物理化学学报, 2009, 25(5): 840-846.
- XU Haiqing, LIU Xiuning, WANG Yuqiao, et al. Electro-catalytic performance of composite oxide Sn-Sb-Mn/ceramic particle electrode system[J]. Acta physico-chimica sinica, 2009, 25(5): 840-846.

Advanced treatment coking wastewater using three-dimensional electrode reactor combined Fenton reagent

ZHANG Lei, WANG Lina, LIU Pu, FU Benquan, ZHANG Nan, LIU Shangchao, WU Gaoming

Resources and Environmental Institute, R&D Center of Wuhan Iron & Steel Company, Wuhan 430080, China

Abstract: A three-dimensional electrode reactor combined Fenton reagent was used for advanced treatment of coking wastewater from secondary biological treatment. Effects of some key factors on TOC removal rate were investigated, and kinetics and the degradation mechanism of coking wastewater were studied by UV-visible absorption spectra under the operating parameters of the three-dimensional electrode reactor defined. The orthogonal test results showed that the optimal operating conditions were as follows: H_2O_2 dosage $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, initial pH value 3.4, reaction time 90min and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dosage $3.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, which TOC removal rate could reach 61.7%. It was found that coking wastewater degradation followed a pseudo-first-order reaction kinetic model. Analytical results from UV-visible absorption spectra indicated that the organic substances in the coking wastewater were well degraded by this system, which provided a theoretical guidance for advanced treatment of coking wastewater by three-dimensional electrode reactor combined Fenton reagent process in engineering application.

Key words: coking wastewater; three-dimensional electrode reactor; TOC removal rate; advanced treatment