

试验研究

# Fenton 法处理焦化废水的试验研究

陈斌

(湖南华菱节能环保科技有限公司,湖南长沙 410000)

**摘要:**目的 确定 Fenton 法对焦化废水深度处理的去除率、投药比和反应时间。方法 选取生化后的二沉出水,加入硫酸调节水样 pH 值至 3.5,加入  $H_2O_2$  氧化剂和  $FeSO_4$  催化剂,在充分搅拌条件下,由  $Fe^{2+}$  催化  $H_2O_2$  反应产生羟基自由基( $\cdot OH$ ),利用其超强氧化能力深度分解氧化有机物,从而有效去除废水中生物难分解的 COD。通过调节  $H_2O_2$ 、 $Fe^{2+}$  用量以及记录不同反应时间下的结果,从而分析出 COD 最佳去除率的 COD: $H_2O_2$ : $FeSO_4$  的摩尔比以及反应时间,以便确定工程应用时的最佳工艺条件。结果 通过试验得知,COD: $H_2O_2$  的摩尔比为 1:4 时是比较理想的投加比,随着  $Fe^{2+}$  投入量的增加,COD 去除效果先增加后下降,继续增加  $Fe^{2+}$  用量后 COD 去除率再次上升随后又下降,其变化曲线呈 M 状,最高去除率为 84.6%。随着反应时间的延长,COD 去除率上升,在 20~30 min 左右基本趋于稳定。结论 利用 Fenton 试剂处理对焦化废水进行深度处理时,Fenton 药剂投加比与 COD 去除率的关联曲线为"M"型;药剂最佳投加摩尔比有两个区间,即 COD: $H_2O_2$ : $FeSO_4$ =1:4:2.5~3 和 1:4:4~4.5 区间,应避开效果不理想的 1:4:3~4;从技术经济角度考虑,最佳反应时间可取 30~45 min;控制好 Fenton 药剂投加比和反应时间,均能使出水 COD 降低至 80 mg/L 以下。

**关键词:**Fenton 试剂;焦化废水;COD

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)05-0012-03

## THE STUDY OF TREATING COKING WASTEWATER USING FENTON METHOD

CHEN Bin

(Hunan Hualing Energy Conservation and Environmental Protection Technology co., LTD,  
ChangSha 410000, China)

**Abstract:** Objective Determine the removal rate, drug delivery ratio and reaction time of Fenton method for advanced treatment of coking wastewater. Methods Using water from secondary sedimentation tank after biochemical treatment, adding sulphuric acid to adjust water pH value to 3.5, adding  $H_2O_2$  oxygenant and  $FeSO_4$  catalyst. Under the condition of fully mixing, use  $Fe^{2+}$  catalyst supported on  $H_2O_2$  to make  $\cdot OH$ , use its strong oxidation ability to decompose organic matter oxide deeply to remove COD, which is difficultly decomposed by biological action, in wastewater. Adjusting the dosage of  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$  and recording the results under different reaction time, then analyze the best removal efficiency of COD on molar ratio of COD: $H_2O_2$ : $FeSO_4$  and reaction time, in order to determine the optimum process conditions of engineering application. Results The experiment results indicated that the optimum molar ratio of COD: $H_2O_2$  is 1:4, the removal efficiency of COD increase at first and then descend with the increase of  $Fe^{2+}$  dosage, the removal efficiency of COD rising then falling again when continue to increase the dosage of  $Fe^{2+}$ , the shape of changing curve is "M", the best removal

efficiency is 84.6 %. The removal efficiency of COD increasing tendency with the prolonging of reaction time, it will become stable after 20~30 min. Conclusion The shape of curve that Fenton reagent dosage and removal efficiency of COD is "M", when the coking wastewater is deeply treated by Fenton reagent ; there are two regions that the optimum molar ratio of COD: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: FeSO<sub>4</sub>, 1:4:2.5 ~3 and 1:4:4 ~4.5, to avoid the 1:4:3 ~4 region that result is not satisfactory; Considering economy and technology, the best reaction time is 30~45 min; It can make effluent COD reduced to less than 80 mg/L with a propriate control of Fenton dosage ratio and reaction time.

**Key words:** Fenton reagent; coking wastewater; COD.

Fenton 法是目前高浓度有机废水深度处理比较常用的方法,广泛应用于焦化废水、造纸废水、制药废水、印染废水、制革废水以及其它高浓度有机废水的深度处理。该技术的主要原理是向废水中加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化剂与 Fe<sup>2+</sup> 催化剂,在适宜的 pH 条件下,由 Fe<sup>2+</sup> 催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应产生羟基自由基(·OH),利用羟基自由基的超强氧化能力与废水中的有机物发生氧化还原反应,深度分解氧化有机物,从而有效降低废水中生物难分解的 COD。

焦化废水是一种典型的有毒有害难降解有机废水,主要来自焦炉煤气初冷、焦化生产过程中的生产用水以及蒸汽冷凝废水。该水具有污染物浓度高、成分复杂、毒性高、难降解等特性,普通生化处理后的 COD 等污染物浓度仍较高,通常生化出水 COD 在 400~500 mg/L 之间,无法达到《炼焦化学工业污染物排放标准》中的直接排放(COD ≤ 80 mg/L)和间接排放(COD ≤ 150 mg/L)标准。

本研究以湖南某钢铁厂的焦化车间废水生化处理后的二沉池出水为对象,通过投加不同比例的 Fenton 药剂和控制不同的反应时间,找出药剂配比及反应时间对 COD 去除率的影响规律,以确定最佳工艺条件。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及试剂

WXJ-III 微波消解仪、酸式滴定管、pH 计、98 % 硫酸、27.5 % 双氧水、23 % 硫酸亚铁、NaOH、1 % PAM、重铬酸钾、硫酸银、硫酸汞、邻菲罗啉。

### 1.2 实验废水

实验水样为湖南某钢铁厂的焦化车间生产废水处理站生化处理后的二沉池出水,该水样呈酱紫色,pH 为 7.3,COD 为 450 mg/L。

### 1.3 分析方法

COD 测定采用微波消解重铬酸钾滴定法。

### 1.4 实验步骤

取水样 1 L 放入 1 000 ml 烧杯中;加入 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节废水 pH 至 3.5;加入 FeSO<sub>4</sub>,搅拌均匀;加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,连续搅拌后,再静置反应 5~60 min;加入 NaOH 调节 pH 至 7.5;加入 PAM 后,静置 30 min;取样测 COD。

## 2 结果与分析

### 2.1 催化剂 Fe<sup>2+</sup> 用量对 COD 去除率的影响

通过查阅相关文献资料,并经初步试验得出 COD:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的摩尔比为 1:4 时是比较理想的投加比,COD 摩尔量按 O<sub>2</sub> 分子量计算。在此条件下,通过投加不同比例的 Fe<sup>2+</sup> 来分析 COD 去除率的变化规律。

取 11 个 1L 实验水样,分别加入硫酸调节 pH 至 3.5,按照 COD:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:FeSO<sub>4</sub> 摩尔比为 1:4:1、1:4:1.5、1:4:2、1:4:2.5、1:4:3、1:4:3.5、1:4:4、1:4:4.5、1:4:5、1:4:5.5 和 1:4:6 投加 FeSO<sub>4</sub>,其投加量对应为 6.8 ml、10.2 ml、15.2 ml、17.0 ml、20.4 ml、23.8 ml、27.2 ml、30.6 ml、34.0 ml、37.5 ml 和 40.9 ml,搅拌均匀后,各水样中等量加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为 5.1 ml,连续搅拌 30 min 后再静置反应 30 min,随后回调 pH 至 7.5。实验结果见图 1。

从图 1 可见,在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量不变的条件下,随着 FeSO<sub>4</sub> 用量的增加,Fe<sub>2+</sub> 在 1~2.5 mol 范围内,COD 去除率逐渐增加,随后下降,在 3.5 mol 时降至最低,随后又上升,在 4.5 mol 时再次下降,其 COD 去除率变化曲线呈现“M”形。根据实验曲线可以得出,COD:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:FeSO<sub>4</sub> 摩尔比在 1:4:2.5~3 和 1:4:4~4.5 区间时,可以获得最佳的 COD 去除率。

### 2.2 反应时间对 COD 去除率的影响

工程上需要一个合理的反应时间,避免药剂

反应不充分,造成出水 COD 不稳定,同时也应避免无限延长反应时间,造成反应池体设计过大而产生的投资浪费,因此,设计上需要一个合理的反应时间。从图 1 得出  $\text{COD}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{FeSO}_4$  摩尔比在 1:

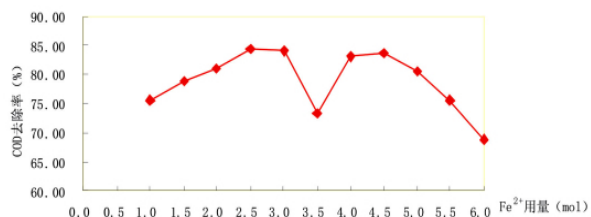


图 1  $\text{Fe}^{2+}$ 用量对 COD 去除率的影响

4:2.5~3 和 1:4:4~4.5 区间获得最佳的 COD 去除率,因此,选择摩尔比为 1:4:2.5 和 1:4:4.5 作为试验的投药比,分成两组分析对比在不同反应时间条件下的 COD 去除率变化情况。

反应时间变量有两个,即搅拌时间和静置时间。两个不同的投药摩尔比实验组,再根据搅拌时间和静置时间分成两批不同的反应时间进行 COD 去除率的对比分析。

第一组,在设定摩尔比为 1:4:2.5 条件下,对比不同搅拌时间和不同静置时间对 COD 去除率的影响。第一批水样采用搅拌时间为 30 min,静置时间从 5~60 min,每隔 5 min 取样分析;第二批水样采用搅拌时间为 15~60min,静置时间取 30 min,每隔 5 min 取样分析。实验结果见图 2。

第二组,在设定摩尔比为 1:4:4.5 条件下,对比不同搅拌时间和不同静置时间对 COD 去除率的影响。第一批水样采用搅拌时间为 30 min,静置时间从 5~60 min,每隔 5 min 取样分析;第二批水样采用搅拌时间为 15~60 min,静置时间取 30min,每隔 5min 取样分析。实验结果见图 3。

从图 2 和图 3 可见, $\text{COD}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{FeSO}_4$  的摩尔比在 1:4:2.5 或 1:4:4.5 的条件下,COD 去除率曲线基本相同,反应时间与 COD 去除率呈正相关。其中,搅拌反应时间在 25 min 左右时开始趋于稳定,30 min 时效果最佳,再增加反应时间而 COD 去除率不再增加;静置反应时间在 20 min 时开始趋于稳定,30 min 时效果最佳,再增加时间而 COD 去除率不再增加。

### 3 结论

通过利用 Fenton 试剂处理焦化废水生化之后的二沉池出水实验,表明:Fenton 药剂投加比与

COD 去除率的关联曲线为“M”型,最高去除率可达 84%;药剂最佳投加摩尔比有两个区间,即  $\text{COD}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{FeSO}_4=1:4:2.5\sim 3$  和  $1:4:4\sim 4.5$  区间,应避免开效果不理想的  $1:4:3\sim 4$ ;从技术经济角度考虑,

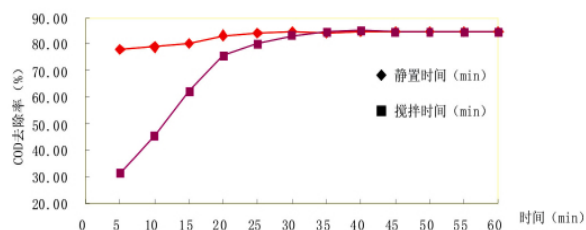


图 2 1:4:2.5 摩尔比条件下反应时间对 COD 去除率的影响

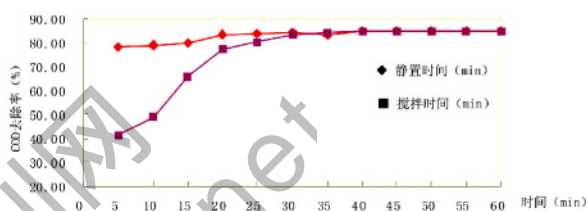


图 3 1:4:4.5 摩尔比条件下反应时间对 COD 去除率的影响

最佳反应时间可取 30~45 min;控制好 Fenton 药剂投加比和反应时间,均能使出水 COD 降低至 80 mg/L 以下。

### 参考文献

- [1]张敏,徐瑞阳等.芬顿氧化法处理焦化废水中的过程控制[J].山东冶金,2014,36(5):47~48.
- [2]阳立平,肖贤明.Fenton 法在焦化废水处理中的应用及研究进展[J].中国给水排水,2008,24(18):9~13.
- [3]陈海燕,李克聪等.FENTON 试剂投料量设计[J].化工技术,2015,9(2):49.
- [4]鞠琰,陈嘉川等.Fenton 氧化法的影响因素及其在废水处理中的应用[J].江苏环境科技,2007,20(12):111~113.
- [5]贾胜娟,杨春风等.Fenton 氧化技术在废水处理中的研究与应用进展[J].工业水处理,2008,28(10):5~8.
- [6]张永利,王庆雨等.废水处理中 Fenton 试剂配比和用量的研究[J].广东化工,2007,34(12):79~81.
- [7]赵昌爽,张建昆.芬顿氧化技术在废水处理中的进展研究[J].环境科学与管理,2014,39(5):83~87.
- [8]李福勤,吕晓龙等.不同药剂化学氧化预处理焦化废水的比选[J].工业水处理,2014,34(2):30~32.
- [9]张成展,孙红燕.芬顿催化氧化法在焦化废水处理中的应用[J].燃料与化工,2014,45(5):57~58.
- [10]谭绍栋,罗玲等.几种焦化废水深度处理技术的比较[J].化工环保,2012,32(2):160~163.
- [11]王开春,王干等.协同氧化工艺处理焦化废水的试验研究[J].环境科技,2011,24(6):4~6.
- [12]朱静,曾祥钦.焦化废水催化氧化处理的工艺条件实验[J].贵州化工,2004,29(1):1~3.