

铁炭微电解深度处理焦化废水的研究

赖 鹏 赵华章 王 超 倪晋仁*

(北京大学环境工程系, 北京 100871)

摘 要 采用曝气铁炭微电解工艺对焦化废水进行了深度处理。结果表明,在活性炭、铁屑和 NaCl 投加量分别为 10 g/L、30 g/L 和 200 mg/L 的条件下反应 240 min,出水 COD 去除率在 30% ~ 40%;酸性条件可以进一步提高 COD 去除率;微电解可以去除原生化出水中的难降解有机物,出水物质的分子量主要集中于 2000 Da 以下,以脂类和烃类化合物为主;出水的可生化性有了大幅度提高, BOD_5/COD 由 0.08 增加到 0.53。实验结果表明,铁炭微电解是深度处理焦化废水的一种有效工艺。

关键词 铁炭微电解 焦化废水 深度处理 可生化性

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)03-0015-06

Study on advanced treatment of coking wastewater by iron-carbon micro-electrolysis process

Lai Peng Zhao Huazhang Wang Chao Ni Jinren

(Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Advanced treatment of coking wastewater by iron-carbon micro-electrolysis process with aeration was studied. It was found the COD removal efficiency reached 30% ~ 40% with 10 g/L active carbon 30 g/L iron material and 200 mg/L sodium chloride after 240 min reaction. Low pH condition improved the COD removal efficiency. The micro-electrolysis process can remove the refractory organic compounds. The dominant contaminants in the effluent are ester and alkyl compounds, which have the low molecular weight less than 2000 Da. The process enhanced the biodegradability of the effluent evidently, for BOD_5/COD ratio increased from 0.08 to 0.53. Therefore, iron-carbon micro-electrolysis process is an effective means for advanced treatment of coking wastewater.

Key words iron-carbon micro-electrolysis; coking wastewater; advanced treatment; biodegradability

焦化废水主要来源于钢铁行业炼焦的焦化厂,是炼焦炭或制煤气过程中产生的难生物降解的高浓度有毒有机废水。焦化废水水质成分复杂,含有高浓度的氨氮和有机化合物,其中有机物主要为酚类化合物、多环芳香族化合物(PAHs)以及含氮、氧、硫的杂环化合物及脂肪族化合物。这些污染物的排放已对生态环境和人体健康造成了极大危害。目前,国内焦化废水处理普遍采用以生物处理为核心的传统活性污泥或 A^2/O 工艺,但绝大部分焦化废水处理仍然无法达标(尤其是 COD),因此需要研究对焦化废水进行深度处理的方法。

微电解,又称内电解、零价铁法等^[1,2],是近 30 年来发展起来的废水处理方法。微电解过程主要基于电化学中的电池反应^[3],涉及到氧化还原、电富集、物理吸附和絮凝沉降等多种作用^[4]。反应过程生成的产物具有强氧化还原性,使常态难以进行的

反应得以实现。铁炭微电解是以铁为阳极,含碳物质作为阴极,废水中的离子作为电解质,从而形成了电池反应。它不但可以去除部分难降解物质,大幅度降低色度,还可以改变部分有机物形态和结构,提高废水的可生化性^[5~13]。而且,铁炭微电解过程多采用废铁屑等工业废料,因此可以节省处理费用,达到“以废治废”的目的。

本研究采用铁炭微电解工艺对焦化废水生化出水进行深度处理研究,考察投加量、pH 等不同影响因素条件下铁炭微电解的处理效果和特点,这在焦化废水深度处理中还未见报道。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20607001)

收稿日期:2006-07-11; **修订日期:**2006-10-20

作者简介:赖鹏(1980~),男,博士研究生,主要从事工业废水处理技术及理论的研究工作。E-mail:laipeng@iee.pku.edu.cn

* 通讯联系人;E-mail:nijinren@iee.pku.edu.cn

1 材料和方法

1.1 主要实验仪器和材料

专用 COD 消解加热器和专用消解管(酸性重铬酸钾氧化法,美国 HACH 公司);pH-201 型 pH 计(意大利 HANNA 公司);Multi TOC/TN 3000 Analyzer(德国 Analytik Jena AG 公司);SPECORD200 Spectrophotometer(德国 Analytik Jena AG 公司);BOD 测定仪(德国 OxiTop IS6 型)。

实验水样:微电解实验中采用废水为某焦化厂 A²/O 工艺的生化出水,该水水质呈深褐色,有强烈的刺鼻气味,pH 6.5~7.5,由于该生化出水 COD 波动较大,实验中采用稀释的方法将实验水样的 COD 控制在 200~300 mg/L。

1.2 实验方法

1.2.1 铁炭微电解实验方法

实验选用 2 L 玻璃烧杯作为微电解反应器。选用工业级大颗粒活性炭(圆柱体,直径 2 mm,高 5 mm)作为宏观电极,活性炭预先经过 24 h 吸附饱和和以防止吸附作用的干扰;铁屑选用北京理工大学机械厂的废旧铁刨花,将其剪切为长 1 cm 左右的条状,分别用 NaOH 溶液和盐酸进行浸泡清洗,并用去离子水冲洗干净晾干备用;实验采用曝气泵对反应体系进行曝气充氧。

取实验水样 2 L,pH 根据需要进行调节,将微电解所需不同量的活性炭、铁屑和 NaCl(分析纯)均匀投加到反应容器,不同时间取样,静置 1 h 后取上清液过滤测试 COD 等指标。实验过程在室温下进行。

1.2.2 分子量分布测定方法

采用杯式超滤膜分离装置(中国科瑞科学器材有限责任公司),载气采用高纯 N₂,压力为 0.2 MPa,超滤膜截留分子量为 30 000、10 000、4000 和 2000 Da(材质为聚醚砜,中国科学院上海应用物理研究所膜分离技术中心),水样预先过 0.45 μm 微滤膜,超滤采用并联的形式,即每次采用原水样进行过滤。

1.2.3 GCMS 分析方法

样品前处理采用二氯甲烷液液萃取的方法^[14],采用美国 Agilent 公司的 6890N 气相色谱系统(GC)和 5973 质谱系统(MS)的组合,DB-35MS 毛细管柱,MSD ChemStation 工作站进行自动分析。载气为高纯 He;汽化器温度 280℃;进样量为 1 μL,不分流;升温程序为初始温度 40℃,保持 3 min,然后按 3℃/

min 的速度升至 280℃,保持 10 min 后停止。质谱条件:电离方式为 EI,电子轰击能量 70 eV,电子倍增器电压 1200 V,扫描质量范围 50~800 amu。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对铁炭微电解反应影响

为确定铁炭微电解的实验条件,首先进行了预实验。根据预实验的结果,选择活性炭、铁屑和 NaCl 的投加量分别为 2.5 g/L、10 g/L 和 200 mg/L,在不改变实验水样的初始 pH 条件下进行实验,废水 COD 随反应时间的变化如图 1 所示。

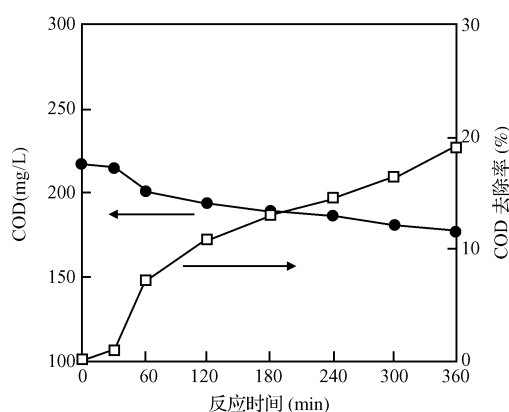


图1 不同反应时间微电解出水的 COD 变化

Fig. 1 COD change in effluent from at different reaction times

由图 1 可知,微电解反应在 360 min 内对 COD 的去除效果随时间延长而不断提高。0~60 min COD 降解最为迅速,60 min 以后 COD 虽然继续降低,但随时间的变化幅度有所降低。随着反应时间的增加,出水 pH 升高,水样中褐色絮体明显增加,部分铁屑被腐蚀,伴随曝气充氧生成的 Fe³⁺ 进一步形成络合物起到了混凝吸附作用。

反应时间为 360 min 时的 COD 去除率为 19.1%,240 min 时 COD 去除率为 14.4%,两者相差不大,考虑实际工程的操作难易和成本,选择 240 min 作为后续实验的停留时间。

2.2 不同活性炭、铁屑及 NaCl 投加量的影响

活性炭、铁屑和 NaCl 投加量均会影响微电解对 COD 的去除效果。通过分别固定上述 3 个参数中的 2 个,改变另一参数来研究活性炭、铁屑和 NaCl 投加量对处理效果的影响。首先固定铁屑和 NaCl 的投加量分别为 30 g/L 和 200 mg/L,改变活性炭的投加量,不同反应时间的 COD 去除率如图 2 所示。

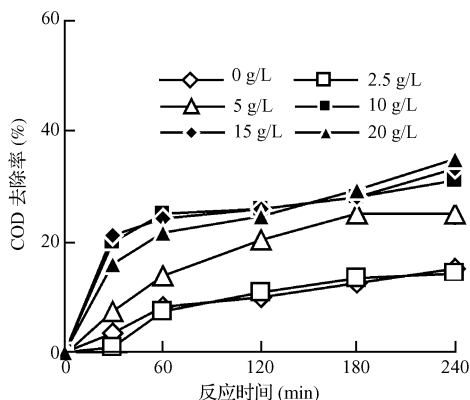


图2 不同活性炭投加量时 COD 去除率

Fig. 2 COD removal efficiency at different doses of active carbon

由图2可知,没有投加活性炭出水的COD仍然有所降低,这说明单靠铁屑仍然能够起到微电解的作用。由于铁屑由单质铁、 Fe_3C 及一些杂质组成,当它处在电解质溶液中也会形成无数个微观腐蚀电池发生氧化还原反应。还可发现,增加活性炭投加量可明显提高出水COD去除率,主要是因为活性炭与铁屑构成的宏观电极增加了COD去除率。但当活性炭投加量达到一定限度(图中10、15和20 g/L),反应240 min后COD去除率并没有明显的区别。一方面由于微电解体系中的氧化还原作用不可能去除该生化出水的所有污染物,增加活性炭的投加量固然可以增加微电解作用,但随着可去除物质的减少,剩余的污染物很难通过微电解反应去除,因此造成了COD去除率的增加变缓;另一方面随着活性炭的增加,反应器中的活性炭和铁屑容易阻塞和板结,造成系统传质效率的下降,从而使COD去除率的增加变缓。确定活性炭的最佳投加量为10 g/L,原水(COD为217.2 mg/L)在此条件下经240 min处理后出水COD浓度为141.2 mg/L,达到了国家二级排放标准。

固定活性炭和NaCl的投加量分别为10 g/L和200 mg/L,改变铁屑的投加量,废水COD随反应时间的变化如图3所示。由图3可知,铁屑投加量对COD去除率存在影响。当铁屑投加量相对较小时(5、10和15 g/L),反应240 min后COD去除率相差不大,但当铁屑投加量为30 g/L时,COD去除率明显升高,继续增加铁屑的投加量COD去除率变化不明显,维持在35%左右。这是因为投加过多的铁屑会导致传质效率下降。实验中选择最佳铁屑投加量

为30 g/L。

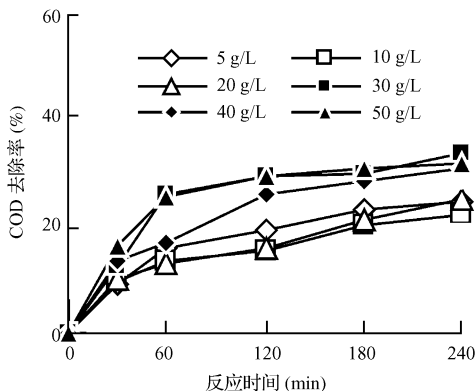


图3 不同铁屑投加量 COD 去除率

Fig. 3 COD removal efficiency at different doses of iron

固定活性炭和铁屑的投加量分别为10 g/L和30 g/L,改变NaCl投加量,COD去除率如图4所示。

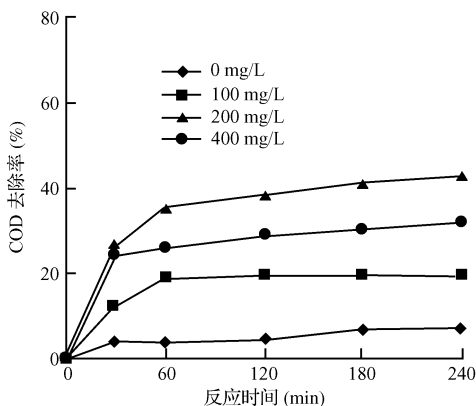


图4 不同NaCl投加量 COD 去除率

Fig. 4 COD removal efficiency at different doses of NaCl

NaCl作为电解质可以增加微电解的反应效率。由图4可知,没有投加NaCl时,废水中的COD有一定去除,这说明体系中存在微电解反应。原水中含有许多无机离子(水样电导率为2000 $\mu\text{s}/\text{cm}$),可以作为微电解反应的电介质。在不投加NaCl时240 min出水的COD去除率不高,仅为7.2%。通过外加NaCl可以大幅度提高水样的微电解效果,在NaCl投加量为200 mg/L时,反应240 min后COD去除率达到了42.4%。NaCl对微电解反应起到了强化的作用,但NaCl投加量过大时,反应体系中的微观电极和宏观电极可能受到破坏,造成氧化还原作用的效率降低,COD去除率反而下降。实验中选

用 200 mg/L 作为 NaCl 的最佳投加量。

2.3 曝气条件对铁炭微电解反应的影响

在上述活性炭、铁屑和 NaCl 的最佳投加量下,不调节水样初始 pH 值,研究曝气与不曝气对微电解反应的影响,结果如图 5 所示。

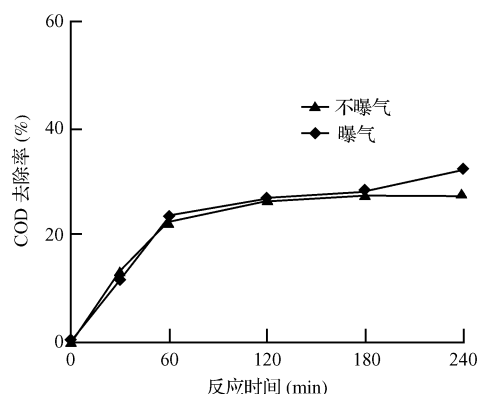


图 5 不同曝气条件下 COD 去除率

Fig. 5 COD removal efficiency under different conditions of aeration

从图 5 中看出,曝气和曝气对于焦化废水生化出水的微电解处理效果影响不大。0 ~ 180 min, 2 种条件下的 COD 去除率没有明显的区别;随着反应时间增加,曝气条件下 COD 去除率逐渐高于不曝气条件下的 COD 去除率。

阳极: $\text{Fe} - 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

$$E = -0.440 + 0.03 \log \alpha_{\text{Fe}^{2+}} \quad (1)$$

在酸性条件下:

阴极: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$

$$E = 0.00 - 0.059\text{pH} - 0.03 \log \alpha_{\text{pH}_2} \quad (2)$$

碱性或中性条件下:

阴极: $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^-$

$$E = 1.23 - 0.059\text{pH} + 0.15 \log \alpha_{\text{pO}_2} \quad (3)$$

通过(1)~(3)式^[5]可以看出,在曝气充氧的条件下,铁炭微电解反应具有更高的电极电位差,更好的处理效果;另一方面,微电解过程中产生的 Fe^{2+} 在富氧条件下极易生成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 水解产生的絮状络合物在曝气的条件下与废水充分混合,混凝吸附作用使处理效果进一步加强^[15]。

2.4 初始 pH 条件对铁炭微电解反应的影响

在活性炭、铁屑和 NaCl 的最佳投加量条件下,调节水样的初始 pH 值后进行曝气微电解实验, COD 去除率随时间的变化如图 6 所示。

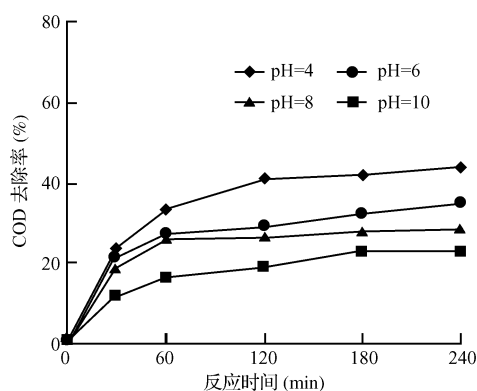


图 6 不同初始 pH 条件 COD 去除率

Fig. 6 COD removal efficiency at different initial pH

从图 6 中可明显地看出,随着水样初始 pH 值升高, COD 去除效率明显降低。在 pH 为 4 时,反应 240 min 后 COD 去除率达到了 43.7%,出水 COD 仅为 114.2 mg/L。而相同条件下,初始 pH 为 10 的 COD 去除率只有 23.1%。由此可见,酸性条件下微电解的效率更高。一方面是因为酸性条件导致废水中污染物的溶解特性发生变化,一些极性较强的有机物(含 -OH、-COOH 等基团)溶解度降低;另一方面是因为铁在酸性条件下处于腐蚀区,酸性越强,原电池反应也越剧烈,有利于微电解各种物理化学作用的实现^[16~18]。但 pH 值并不是越低越好,随着 pH 的降低,溶液中的 H^+ 大量增加加速了 Fe 的腐蚀,造成出水中 Fe^{3+} 增多从而造成出水色度增加。综合考虑,在 pH 4 ~ 7 条件下利用微电解处理该生化出水的效果较为理想。

2.5 最佳工艺条件下微电解出水深度指标测试

前面的实验说明,投加活性炭 10 g/L,铁屑 30 g/L 以及 NaCl 200 mg/L,在曝气条件下反应 240 min,微电解会达到一个较为理想的处理效果。由于在工程应用中调节大量废水的 pH 值会大大增加处理成本且操作困难,因此在此部分实验中不再调节水样的初始 pH 值。按照上述工艺条件进行平行实验,通过对出水中污染物进行 UV 扫描、BOD₅、GCMS 和分子量分布测试来全面分析该工艺的处理效果。

经过 240 min 的铁炭微电解反应,微电解出水已变得澄清无色。从图 7 中看出,出水在 230 ~ 250 nm 的吸收峰明显降低,说明原水中一些含共轭双键的物质得到了去除^[19];200 ~ 230 nm 仍然存在较多的吸收峰,但峰的强度有了一定程度的降低,说

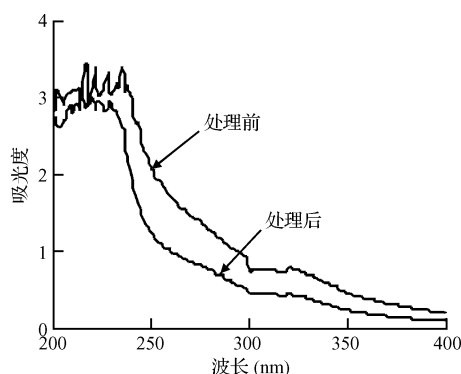


图 7 微电解处理前后的 UV 扫描结果

Fig. 7 UV scan before and after micro-electrolysis

明该工艺对焦化废水生化出水中的污染物质去除并不完全,具有一定的选择性和局限性。

表 1 列出了铁炭微电解处理前后 BOD 的测试结果。可以看出,微电解出水的 BOD_5/COD 比率较原水有了大幅度提高,说明微电解过程明显提高了出水的可生化性。这是因为微电解过程使原焦化废水中难降解有毒有害污染物得到去除或结构变化,从而大大降低了废水对微生物的毒性。这与其他研究者的研究结论相一致^[20]。

表 1 原焦化废水生化出水与微电解出水 BOD_5 测试对比Table 1 Comparison of BOD_5 and BOD_5/COD before and after micro-electrolysis

	BOD_5 (mg/L)	BOD_5/COD
生化出水	15.0	0.08
铁炭微电解出水	93.0	0.53

原生化出水和微电解出水的有机物种类及含量 (GCMS 测试) 如表 2 所示。从表中看出,原生化出水中的有机物大部分为酚类和杂环类化合物,这些有机物难以通过生化作用去除。通过铁炭微电解反应及后续的混凝、吸附和沉淀作用,这些难降解有机物得到了去除或转变,出水中出现了较多的脂类化合物和烷烃类化合物。这主要是由于微电解反应过程中产生的新生态的 $[H]$ 和 Fe^{2+} 具有较强的氧化还原特性^[21],能够改变上述有机物的结构,从而改善废水的性质。出水的 BOD 测试结果也证明了这一点。BOD 和 GCMS 的测试结果充分证明,铁炭微电解可显著提高焦化废水生化出水的可生化性。

表 2 原焦化废水生化出水与微电解出水有机物分析

Table 2 Organic compounds analysis before and after micro-electrolysis

有机物	原水 (%)	出水 (%)	有机物	原水 (%)	出水 (%)
2,5-二甲基苯酚	20.6	-	吡啶	15.1	-
3,5-二甲基苯酚	4.4	-	9-吡啶腈	2.4	-
2,4,6-三甲基苯酚	3.0	-	茈	2.3	-
2-甲基喹啉	4.7	-	二十烷	-	10.0
3,6-二甲基吡啶	3.9	-	三十烷	-	10.9
1(2H)-异喹啉	16.2	-	三十二烷	-	11.2
吡啶	8.8	-	丁基-2-乙基己基- 1,2-二羧基苯甲 酸脂	-	14.3

从图 8 的分子量分布测试结果可以看出,微电解出水中小分子物质 (分子量 < 2000 Da) 在出水中占主导地位。分子量低于 2000 Da 的 TOC 浓度为 30 mg/L,其 TOC 比例约占 80%,与原水中大量存在的大分子物质相比,出水中存在较多的小分子有机物更容易被微生物利用,从而使其可生化性提高,这与 BOD 和 GCMS 的测试结果是一致的。

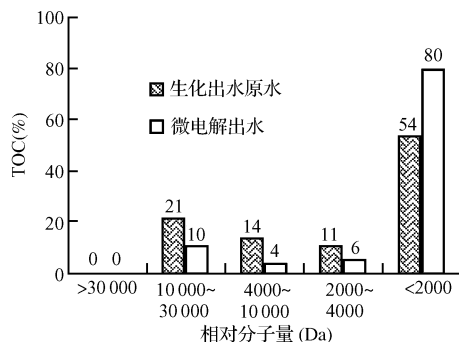


图 8 微电解处理前后的分子量分布

Fig. 8 Molecular weight distribution before and after micro-electrolysis

3 结论与建议

(1) 在活性炭、铁屑和 $NaCl$ 投加量分别为 10 g/L、 30 g/L 和 200 mg/L 的条件下,不调节原焦化废水生化出水的 pH 值,反应 240 min 出水 COD 去除率为 $30\% \sim 40\%$ 。

(2) 短时间内曝气和不曝气对于铁炭微电解反应处理焦化废水生化出水没有明显的影响;随着反

应时间增加,曝气充氧条件下更有利于提高微电解反应的效果。

(3)较低的 pH 条件有利于铁炭微电解反应进行,在水样初始 pH 为 4 的条件下进行微电解反应,出水无色无味,COD 值在 100 mg/L 左右。

(4)铁炭微电解反应能够去除或改变原焦化废水生化出水的难降解有毒污染物,出水以小分子的脂类和烷烃类化合物为主(分子量 < 2000 Da); BOD₅/COD 由原水的 0.08 上升至 0.53,可生化性明显提高。对微电解出水进行生物处理,可使出水水质进一步提高。

参考文献

- [1] Janda V., Vasek P., Bizova J., et al. Kinetic models for volatile chlorinated hydrocarbons removal by zero-valent iron. *Chemosphere*, **2004**, 54: 917 ~ 925
- [2] Feitz A. J., Joo S. H., Guan J., et al. Oxidative transformation of contaminants using colloidal zero-valent iron. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2005**, 265: 88 ~ 94
- [3] 汤心虎,甘复兴,乔淑玉. 铁屑腐蚀电池在工业废水治理中的应用. *工业水处理*, **1998**, 18(6): 4 ~ 7
- [4] 李德生,王宝山. 曝气铁炭微电解工艺预处理高浓有机化工废水. *中国给水排水*, **2003**, 19(10): 58 ~ 60
- [5] 陆斌,韦鹤平. 内电解强化处理腈纶废水的试验研究. *同济大学学报*, **2001**, 29(11): 1294 ~ 1298
- [6] 张子间. 微电解-生物法处理含铬电镀废水的研究. *环境污染治理技术与设备*, **2004**, 5(12): 79 ~ 81
- [7] 侯爱东,王月娟,张群峰. 微电解-UBF-CASS 工艺处理制药废水. *江苏环境科技*, **2005**, 18(4): 16 ~ 18
- [8] 程沧沧,胡德文,周菊香. 微电解-光催化氧化法处理印染废水. *水处理技术*, **2005**, 31(7): 46 ~ 47
- [9] 张艺. 微电解-混凝-SBR 法处理焦化废水. *中国给水排水*, **2003**, 19(7): 58 ~ 59
- [10] Ghauch A. Degradation of benomyl, picloram, and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder. *Chemosphere*, **2001**, 43: 1109 ~ 1117
- [11] Nam S., Tratnyek P. G. Reduction of azo dyes with zero-valent iron. *Water Research*, **2000**, 34(6): 1837 ~ 1845
- [12] Keum Y. S., Li Q. X. Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron. *Chemosphere*, **2004**, 54: 255 ~ 263
- [13] Oh S. Y., Chiu P. C., Kim B. J., et al. Zero-valent iron pretreatment for enhancing the biodegradability of RDX. *Chemosphere*, **2005**, 39: 5027 ~ 5032
- [14] 赵建夫,钱易,顾夏声. 焦化废水中难降解有机物的分析. *环境工程*, **1990**, 9(1): 31 ~ 33
- [15] 杨健,吴云涛,邢美燕. 微电解-Fenton 氧化处理难降解萘酚染整废水试验. *同济大学学报*, **2005**, 33(12): 1635 ~ 1640
- [16] 唐光临. 焦化废水亚硝化反硝化生物脱氮的研究. 重庆:重庆大学博士学位论文, **2002**
- [17] 胡玉洁,华兆哲,王璋等. 黄姜废水的铁炭微电解-混凝预处理研究. *环境污染治理技术与设备*, **2004**, 5(9): 44 ~ 47
- [18] Cao J. S., Wei L. P., Huang Q. G., et al. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron aqueous solution. *Chemosphere*, **1999**, 28(3): 565 ~ 571
- [19] 蒋绍阶,刘宗源. UV₂₅₄作为水处理中有机物控制指标的意义. *重庆建筑大学学报*, **2002**, 24(2): 61 ~ 65
- [20] 刘剑,马鲁铭,赖世华. 催化铁内电解/生物膜法处理化工废水. *中国给水排水*, **2004**, 20(11): 55 ~ 57
- [21] 杨健,杨嬗. 微电解预处理提高酒精废水可生化性的试验研究. *环境科学与技术*, **2004**, 27(6): 39 ~ 42