

PFS 混凝-光催化氧化深度处理 焦化废水试验研究

张 垒¹, 王凯军², 刘 霞², 刘 璞¹, 薛改凤¹, 吴高明¹, 黄建阳³

(1. 武汉钢铁(集团)公司研究院, 湖北 武汉 430080; 2. 武汉平煤武钢联合焦化公司, 湖北 武汉 430082; 3. 武钢(北京)新材料研究中心, 北京 102200)

摘要:采用 PFS 混凝-光催化氧化剂法对经过二级生化处理后的焦化废水进行深度处理。在光催化氧化反应一定的条件下,考察了废水中影响 TOC 去除率的因素及废水处理效果,并与普通光催化氧化法 TOC 去除效果进行了对比。通过单因素试验确定的反应体系中各参数的最佳条件分别为:TiO₂ 投加量为 4 g/L,光照反应时间为 4 h, pH 为 5.1, PFS 投加量为 700 mg/L, TOC 去除率可达到 81%。

关键词:焦化废水; PFS 混凝; 光催化氧化法; TOC 去除率; 深度处理

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0077-04

Experimental study of advanced treatment of coking wastewater using PFS coagulation-photocatalytic oxidation technology

ZHANG Lei¹, WANG Kai-jun², LIU Xia², LIU Pu¹, XUE Gai-feng¹,
WU Gao-ming¹, HUANG Jian-yang³

(1. R&D Center of WISCO, Wuhan 430080, China; 2. Wuhan Pingmei WISCO United Coking Chemical Co., Ltd., Wuhan 430080, China; 3. New Material Research Center of WISCO(Beijing), Beijing 102200, China)

Abstract: A PFS coagulation-photocatalytic oxidation technology is used for advanced treatment of coking wastewater after secondary biological treatment. The effects of some key factors on TOC removal rate are investigated. The results are compared with those of the common photocatalytic oxidation technology under the operating parameters of the photocatalytic oxidation defined. Single factor experimental results show that TOC removal rate can reach 81%, when optimal operating conditions are as follows: 4.0 g/L of TiO₂ loading, 4 hours of irradiation time, 5 of initial pH and 700 mg/L of PFS dosage.

Key words: coking wastewater; PFS coagulation; photocatalytic oxidation technology; TOC removal rate; advanced treatment

焦化酚氰废水是炼焦、煤气净化和化产回收等过程中产生的工业废水,具有污染物浓度高、难生化降解、毒性大等特点^[1-3]。当前基于 A/O 工艺活性污泥法为基础的 A²/O、O/A/O、A/O² 等生物脱氮工艺已广泛用于处理焦化废水,但出水的各项指标尤其 COD 仍难以达标排放。《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)规定:2015 年 1 月 1 日起,现有企业将执行新建企业水污染物排放浓度限值,开展对焦化废水深度处理以满足新国标要求成为发展趋势。光催化技术具有常温常压下就可进行,且降解速度快,无二次污染,其通过催化剂表面产生的强氧化性的羟基自由基[·OH]、过氧自由基阴离子[O₂·⁻]和 H₂O₂ 使有机物氧化分解,最终使之矿化降解为 CO₂ 和水,已成为目前研究降解有机废水的主要方法之一^[4-6]。混凝沉淀法是利用混凝剂水解反应产生的氢氧化胶体中和焦化废水里某些物质表面所带的异性电荷,使其絮凝、凝集,最终

沉降、分离^[7]。由于聚合硫酸铁(PFS)具有价廉、无毒等优点,在国内外废水处理领域用途很广^[8-9]。基于此,笔者采用混凝-光催化氧化法对焦化厂二沉池生化出水进行深度处理,并对其工艺运行条件进行了探索。

1 试验部分

1.1 材料

试验水样取自某钢铁公司的焦化二沉池废水,该废水经过 O/A/O 生化处理工艺后,其主要水质指标见表 1。

表 1 实验用水水质参数

项目	pH	TOC	COD _{Cr}	BOD ₅	NH ₃ -N	TN
原水指标	7.8	123.6	186	53	23	65
排放标准	6~9	—	80	20	10	20

注:废水排放标准参见 GB 16171—2012(新建企业水污染物排放浓度限值,单位:mg/L, pH 除外)。

试验试剂有: NaOH、Ag₂SO₄、HgSO₄、K₂Cr₂O₇、TiO₂ 粉末(锐钛矿型)、浓盐酸(36%, 密度为 1.19 g/cm³), 分析纯; 聚合硫酸铁(PFS, 棕红色液体, 铁质量分数约为 11%, 盐基度约为 10%, pH(1% 溶液)为 2.3); 溶液均用二次蒸馏水配制。

1.2 试验装置

光催化氧化降解试验在自制的间歇式反应器中进行, 容积为 1 L, 试验装置流程如图 1 所示。主波长为 254 nm 的 20 W 紫外灯作为光源置于反应器中间, 每次向反应器中泵入 500 mL 的废水及定量的 TiO₂ 粒子, 同时, 启动鼓风机向反应器底部鼓入 150 L/h 空气, 提供反应需要的 O₂, 并确保 TiO₂ 粒子悬浮于溶液中。室温下打开光源照射一段时间后, 定时取样, 样品用滤膜过滤, 滤液做水质分析。

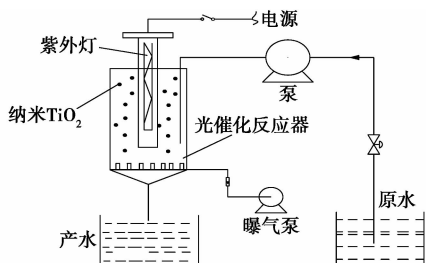


图 1 TiO₂ 光催化氧化试验装置

1.3 分析方法

TOC、TN 采用燃烧氧化-NDIR 法 (Analytikjena Multi N/C 2100 TOC 分析仪); COD 用重铬酸钾法 (COD-571 型分析仪); pH 用玻璃电极法 (PHS-3B 型精密 pH 计); NH₃-N 用纳氏比色法 (5B-6DH 型

分析仪); BOD₅ 等其他水质分析参照文献 [10]。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 投加量对 TOC 去除率的影响

以试验水样为对象, 在 pH 为 7.8, 空气通入量为 150 L/h, 反应时间为 2 h 条件下, 考察 TiO₂ 投加量对 TOC 去除率的影响, 见图 2。从图 2 中可看出, 催化剂投加量对光催化氧化降解效果存在一个最佳值。当 TiO₂ 投加量从 0 增大到 4 g/L 时, TOC 去除率随 TiO₂ 投加量的增大而增大; 当 TiO₂ 投加量 > 4 g/L 后, 继续增加 TiO₂ 投加量 TOC 去除率反而降低。原因是当 TiO₂ 投加量低时, 不能产生足够的强氧化性物质(如羟基自由基[·OH]等)参与光催化氧化反应, 而仅发生光降解反应; 当 TiO₂ 投加量过多时, 溶液中悬浮的过多 TiO₂ 颗粒对光源的传递具有遮蔽和色散效应, 减少了紫外光的透射深度, 降低了光致氧化剂的产生, 从而减低了光催化氧化降解效率^[11-12]。反应体系中最佳催化剂投加量为 4 g/L。

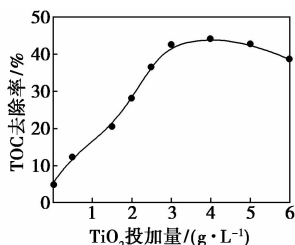


图 2 TiO₂ 投加量对 TOC 去除率的影响

(上接第 76 页)

3 结论

(1) UV-Vis 和 H₂-TPR 分析结果表明, 随着焙烧温度的提高, 交换在 NaY 中的 Pd 物种经历了从 Pd(NH₃)₄²⁺ 向 Pd(NH₃)₂(OZ)₂²⁺ 进而向 Pd(OZ)₄²⁺ 的转变过程, 也就是通过调变焙烧温度可以调节 Pd 物种与分子筛骨架的相互作用。

(2) XPS 进一步证实经过 300℃ H₂ 还原后, 催化剂上的 Pd 以金属态的形式存在。

(3) TEM 和 CO 化学吸附结果表明, 随着焙烧温度的提高, 催化剂上的 Pd 颗粒粒径减小。焙烧温度从 120℃ 升至 500℃, Pd 的平均粒径从 11.9 nm 减小至 1.3 nm。

通过离子交换法将 [Pd(NH₃)₄]²⁺ 交换到 NaY 分子筛中, 进一步经焙烧和氢气还原后成功地制备

了粒径在 1.3 ~ 11.9 nm 可调变纳米 Pd 颗粒的催化剂。

参考文献

- [1] Homeyer S T, Sachtler W M H. Elementary steps in the formation of highly dispersed palladium in NaY: I. Pd ion coordination and migration[J]. J Catal, 1989, 117: 91 - 101.
- [2] Homeyer S T, Sachtler W M H. Elementary steps in the formation of highly dispersed palladium in NaY: II. Particle formation and growth [J]. J Catal, 1989, 118: 266 - 274.
- [3] Zhang Z, Sachtler W M H. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5[J]. Zeolites, 1990, 10: 235 - 242.
- [4] Okumura K, Yoshimoto R, Uruga T, et al. Energy-dispersive XAFS studies on the spontaneous dispersion of PdO and the formation of stable Pd clusters in zeolites[J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 6250 - 6255.
- [5] Mahata N, Vishwanathan V. Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes[J]. J Catal, 2000, 196: 262 - 270. ■

2.2 光照反应时间对 TOC 去除率的影响

当 TiO_2 投加量为 4 g/L , 溶液 pH 为 7.8 条件下, 考察光照反应时间对 TOC 去除率的影响, 结果见图 3。从图 3 可以看出, 4 h 之内 TOC 去除率随反应时间的增大而大幅增大; 当光照反应时间 $> 4 \text{ h}$ 时, TOC 去除率增幅减缓; 5 h TOC 去除率达到了 59%。根据 TiO_2 光催化氧化原理, 较慢表面电荷的迁移限制了整个光催化反应速率。而反应体系中空穴迁移到电子受体(有机物), 吸附在表面或扩散到溶液中的羟基自由基 $[\cdot\text{OH}]$ 及溶液中有机物的浓度都是重要的影响因素^[5]。短时间内, 随着光照反应时间的延长, 光催化产生较多的 $[\cdot\text{OH}]$ 等氧化物质, 同时废水中有机物浓度较高, 光催化氧化反应速率较快, TOC 去除率增幅大; 当体系中 $[\cdot\text{OH}]$ 的生成速率稳定后, 由于废水中的有机物浓度降低, 受 $[\cdot\text{OH}]$ 在溶液中扩散及与溶液中有机物反应接触时间长的影响, 限制了光催化氧化速率, TOC 去除率增幅趋缓。

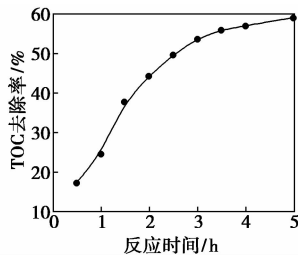


图3 反应时间对 TOC 去除率的影响

2.3 溶液 pH 对 TOC 去除率的影响

溶液的 pH 对光催化剂的表面电荷、被氧化物质的离子化状态及表面被吸附物质均有重要影响^[5]。实验中, 分别用 2 mol/L HCl 溶液和 NaOH 固体粉末将溶液调节成不同 pH, 并考察在 TiO_2 投加量为 4 g/L , 空气通入量为 150 L/h , 反应时间 4 h 条件下, 溶液 pH 对 TOC 去除率的影响, 结果见图 4。

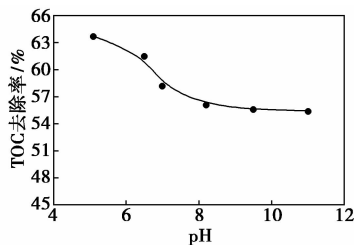
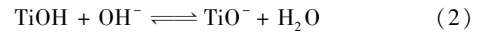


图4 pH 对 TOC 去除率的影响

从图 4 中可以看出, 在试验范围内, TOC 的去除率随着 pH 的增大而减小。文献[13]中, TiO_2 表面零电荷点在 pH 为 6.2。按照反应式(1)和反应式

(2), 在酸性条件下 ($\text{pH} < 6.2$), TiO_2 表面是正电荷; 在碱性环境中 ($\text{pH} > 6.2$), TiO_2 表面是负电荷^[14]。由于焦化废水中含有大量的酚类及带有羟基有机物, 这类物质水化后带有负电荷, 在低 pH 区域 ($\text{pH} < 6.2$), 正负电荷之间的静电吸引, 利于 TiO_2 表面形成羟基自由基 $[\cdot\text{OH}]$ 的氧化, TOC 的去除率增大。考虑到成本因素, 反应体系中选择最佳 pH 为 5.1。



2.4 PFS 投加量对 TOC 去除率的影响

以 TiO_2 投加量为 4 g/L , 溶液 pH 为 5.1, 光催化反应时间为 4 h 条件下处理后的试验水样为混凝对象, 分别投加不同质量浓度的混凝剂 PFS, 以 100 r/min 电动搅拌, 加入 NaOH 粉末调节 pH 在 7.0 左右, 混凝沉降 30 min 后测定 TOC 浓度, TOC 去除率与 PFS 质量浓度之间的关系见图 5。从图 5 可以看出, 随着 PFS 质量浓度的增加, TOC 去除率也随之增大, 当 PFS 质量浓度为 700 mg/L 时, TOC 去除率可增大到 81.0%; 随着 PFS 质量浓度增至 800 mg/L , TOC 去除率为 81.3%, 增幅变小。研究表明^[15-16], PFS 絮凝剂是硫酸铁在水体中水解-络合-聚合-胶凝-沉淀等转化过程中的中间产物。这些中间产物本质是通过羟基桥联的无机高分子化合物或氧桥化的多核配合物, 其能够吸附胶体颗粒并悬浮表面, 中和表面电荷, 使胶体脱稳而相互凝聚, 同时还可以通过吸附架桥、网捕作用而相互凝聚^[17]。因此, PFS 的加入, 对焦化废水胶体(一般有机物表面带有负电荷)起到电中和的作用, 促使焦化废水胶体凝聚, 同时, 在脱稳沉淀的过程中, 又能网捕部分小颗粒, 形成较大的颗粒而沉淀, 从而降低废水中的有机物。试验中, 综合考虑处理成本与处理效果, 选择 PFS 质量浓度为 700 mg/L 。

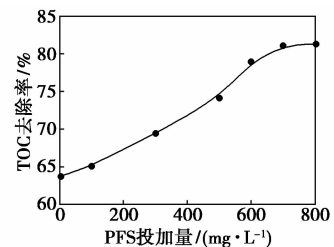
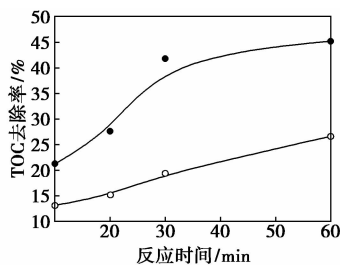


图5 PFS 投加量对 TOC 去除率的影响

2.5 普通光催化氧化与 PFS 混凝-光催化氧化法焦化废水处理效果比较

在可比较的条件下, 选择 PFS 质量浓度为

700 mg/L, 在 TiO_2 质量浓度为 4 g/L, 溶液 pH 为 5.1, 反应时间设定为 10、20、30、60 min, 分别将普通光催化氧化法与 PFS 混凝-光催化氧化法对焦化废水中 TOC 去除率进行比较, 结果见图 6。



1—PFS + 光催化氧化法; 2—普通光催化氧化法

图 6 普通光催化氧化法和 PFS-光催化氧化法去除效果对比

从图 6 中可以看出, PFS 混凝-光催化氧化法更有利于焦化废水的深度处理, 经过 30 min 处理后, PFS 混凝-光催化氧化法、普通光催化氧化法对 TOC 的去除率分别为 41.8%、19.3%, 前者为后者的 2.2 倍; 60 min 处理后, TOC 的去除率分别为 45.2%、26.6%, 前者为后者的 1.7 倍。前者具有更快、更好的处理效果, 说明在前 30 min 内 PFS 絮凝沉淀作用降解的 TOC 浓度比较突出, 占主导作用; 但随着反应时间的延长, 光催化氧化主导整个反应, 2 种方法处理效果逐步靠近。因此, PFS 混凝-光催化氧化法具有 PFS 混凝和光催化氧化的协同增效作用, 这在实际工程应用中对缩短反应时间, 快速降解有机物, 提高处理效率具有重要意义。

3 结论

(1) 通过单因素试验确定了 PFS 混凝-光催化氧化法深度处理焦化废水处理中各参数的最佳值: TiO_2 投加量为 4 g/L, 光照反应时间为 4 h, pH 为 5.1, PFS 投加量为 700 mg/L, TOC 去除率可达到 81%。

(2) PFS 混凝-光催化氧化法可以显著地加快、提高用单一光催化氧化处理焦化废水的处理效率, 可比较条件下, 前者的处理效率最高是后者的 2.2 倍。用 PFS 混凝-光催化氧化法处理焦化废水操作简单, 对 TOC、COD 去除效果好, 对 TN 的去除效果不明显, 各水质指标也未能全部达到《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012) 规定的新建企业水污染物排放浓度限值的要求, 需要通过强化生物脱氮及后序反渗透等组合工艺以使焦化废水达标排放。

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] 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.
- [3] 张垒, 段爱民, 王丽娜, 等. 流化床三维电极电催化氧化深度处理焦化废水 [J]. *生态环境学报*, 2012, 21(2): 370–374.
- [4] Tsiyoshi Ochiai, Akira Fujishima. Photoelectrochemical properties of TiO_2 photocatalyst and its applications for environmental purification [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012, 13(4): 247–262.
- [5] Park Hyunwoong, Park Yiseul, Kim Wooyul, et al. Surface modification of TiO_2 photocatalyst for environmental applications [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2013, 15: 1–20.
- [6] 肖俊霞, 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.
- [7] Song Z W, Ren N Q. Properties and coagulation mechanisms of polyferric silicate sulfate with high concentration [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(2): 129–134.
- [8] 赖鹏, 赵华章, 倪晋仁. 硫酸铁混凝剂处理焦化废水 A/O 工艺出水的研究 [J]. *中国环境科学*, 2008, 28(3): 215–219.
- [9] Aboud R Alkhafaji, Bao J G, Du J K, et al. Non-biodegradable landfill leachate treatment by combined process of agitation, coagulation, SBR and filtration [J]. *Waste Management*, 2014, 34(2): 439–447.
- [10] 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] (第 4 版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [11] Agustina T E, Ang H M, PAREEK V K. Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/photolytic reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 135(1/2): 151–156.
- [12] 王永强, 于秀娟, 张秀霞, 等. 纳米 TiO_2 光催化氧化苯甲酸 [J]. *中国石油大学学报: 自然科学版*, 2009, 33(1): 141–145.
- [13] Chou J C, Liao L P. Study on pH at the point of zero charge of TiO_2 pH ionsensitive field effect transistor made by the sputtering method [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 476(1): 157–161.
- [14] Shahrezaei F, Yadollah Mansouri, Ali Akbar Lorestani Zinatizadeh, et al. Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO_2 nanoparticles [J]. *Powder Technology*, 2012, 221: 203–212.
- [15] 郑怀礼, 彭德军, 黄小红, 等. 聚合硫酸铁絮凝剂的絮凝形态光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(12): 2480–2484.
- [16] Zouboulis A I, Moussas P A, Vasilakou F. Polyferric sulphate: Preparation, characterisation and application in coagulation experiments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155(3): 459–468.
- [17] 石岩, 余海晨, 郑先强, 等. PFS 预处理垃圾渗滤液回灌出水的混凝条件研究 [J]. *工业水处理*, 2012, 32(10): 47–50. ■