

碳钢屑/活性炭混合反应器对焦化废水的预处理

木拉力·乌拉孜汗 海热提·吐尔逊 雍兴跃*
(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 研究了碳钢屑/活性炭混合床反应器对焦化废水中 COD 的去除效果及其影响因素, 并依据腐蚀电化学原理对机理作了探讨。结果表明, 碳钢屑/活性炭混合床反应器可以有效地去除焦化废水中的 COD, 其去除率能达到 80% 左右; 在 2 h 左右的反应时间里, pH 值对去除效果的影响仅为 3%, 加入絮凝剂可使去除率提高 5% 左右; 碳钢屑/活性炭混合床反应器对焦化废水中 COD 的去除主要是通过电絮凝起作用。

关键词: 碳钢屑; 活性炭; 混合床反应器; 焦化废水; 电絮凝

中图分类号: X5; X703

引言

焦化废水主要产生于炼焦、煤气净化及化工产品的精制过程中, 该废水排放量大, 水质成份复杂, 色度高, 性质稳定, 主要含有高浓度的氨、酚、氰化物、硫化物以及有机油类等难降解物质, 其中的 COD 和色度都较难去除^[1]。

由于焦化废水中含有高浓度、高毒性的物质以及难生物降解的有机物, 其对微生物有抑制作用。因此, 一般都采用物化法进行预处理后再用生化法进行处理^[2-3]。目前, 焦化废水预处理技术主要有稀释法^[4]、气提法^[5]、混凝沉淀法^[6]、絮凝气浮法^[7]、辐照法^[8]、内电解法^[9]等。稀释法采用大量的清水稀释, 需要花费高昂的水费, 运行成本很高。蒸汽气提法和超声辐照法能耗太大且对设备的要求很高。混凝沉淀法和气浮法需要消耗大量的水处理药剂。而内电解法一般是采用刨花铁或废弃的铁粉, 实现“以废制废”, 且占地面积小, 系统构造简单。内电解也是常用的难降解废水处理方法, 在制革、油田、印染等^[10-11]工业废水处理中有着广泛研究与应用。然而, 关于内电解的电化学反应机制还有待进一步从电化学角度进行研究。

本文研究了碳钢屑/活性炭混合床反应器对云南省云维集团焦化废水中 COD 的去除效果, 并在此

基础上, 探讨混合床反应器的电化学作用机理。

1 实验部分

1.1 实验介质

本实验用焦化废水由云南省云维集团公司提供, COD 为 2100 ~ 2900 mg/L, pH = 6 ~ 8, 色度为 200 ~ 450 倍, 常温。

在碳钢屑/活性炭混合床反应器中, 碳钢屑为一般机加工废钢屑, 活性炭的型号为 KC-4.0, 充填密度为 0.45 ~ 0.55 g/cm³。

1.2 实验仪器

Model 283 型电化学测试系统, 美国 PARC 公司; PHS-2C 型 pH 测定仪, 上海理达仪器; 5B-1 型 COD 快速测定仪, 尤尼柯 UV-2100 紫外可见分光光度计, 连华科技公司。

1.3 活性炭吸附实验

用新的活性炭组装成活性炭吸附柱, 并用自来水冲洗 3 次, 以洗掉活性炭柱中的灰分。灌装焦化废水, 使之进行吸附。在不同时间里从活性炭柱下端取出水样进行 COD 测试。

将脱脂清洗过的碳钢屑和吸附实验使用过的活性炭(已吸附饱和的活性炭)按质量比 1.5:1 混合均匀后置于混合床反应器内。用 3% 的盐酸溶液注入混合床反应器中, 5 min 活化处理。完毕, 从混合床反应器排出酸液, 并用自来水冲洗 3 次。再向反应器内注入焦化废水。反应一定时间后, 取出水样, 测定其 pH 值、COD 值。为了研究絮凝作用对 COD 的去除效果, 将出水 pH 值调至 8.5 ~ 9.0, 加入絮凝剂沉淀 0.5 h, 取其上清液测出 COD 值。

收稿日期: 2010-04-06

第一作者: 男, 1983 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: yongxy@mail.buct.edu.cn

1.4 电化学测试与 COD 测定

以碳钢和活性炭为研究电极(表面积为 1 cm^2),辅助电极为铂片电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极组成三电极体系。测定碳钢、活性炭的极化曲线,其电位扫描速度为 1 mV/s 。测定碳钢在焦化废水中的循环伏安曲线,其电位扫描速度为 20 mV/s 。

COD 测定采用紫外分光光度法。

2 结果与讨论

2.1 混合床反应器对焦化废水中 COD 的去除作用

为了对比研究碳钢屑/活性炭混合床反应器对焦化废水中 COD 的去除效果及混合床内活性炭对有机物的吸附作用,分别测定了不同时间变化后的 COD 的去除率,如图 1 所示。

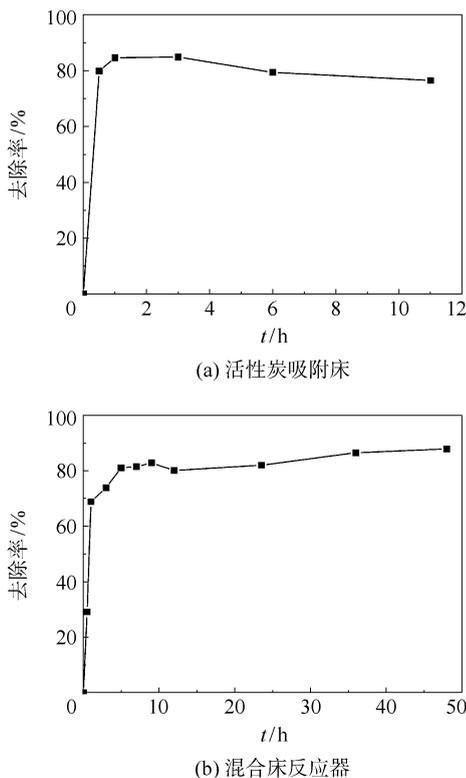


图 1 活性炭吸附和混合床反应器对焦化废水中 COD 的去除效果

Fig. 1 Changes of COD removal efficiency with time in an activated carbon bed (a) and a mixed-bed reactor (b)

从图 1 可以看出,活性炭和混合床反应器对焦化废水 COD 的去除效果都很显著。但是,在活性炭吸附床中,见图 1(a),随着时间的逐渐延长,活性炭对焦化废水的吸附能力逐渐减小,表明了活性炭有

吸附饱和趋势。同时,实验过程中发现焦化废水经过活性炭吸附后,其出水 pH 值升高。这是因为虽然活性炭对长链烃、苯系物、卤化物、酚类和胺类等有机物均有一定量的吸附。然而,其吸附量有限。经过一定时间后,会达到吸附饱和。一旦吸附饱和,必须更换新的活性炭。所以,活性炭虽然有显著的 COD 去除作用,但是需要定期更换,成本较高。

对于混合床反应器,如图 1(b)所示,能使焦化废水中 COD 的去除率达到 80%,且随着反应时间的延长 COD 去除率逐渐升高。与采用新的活性炭吸附相比,混合床反应器能更长时间地对焦化废水 COD 的去除起作用,并且在较长反应时间内没有出现去除率降低的现象。这是由于在混合床反应器中碳钢屑和活性炭构成了多个电偶对,发生腐蚀电化学反应。溶解氧在活性炭表面上反应生成 OH 基活性基团,对水中有机物有一定的氧化作用,使活性炭得到一定程度的再生,有利于废水中有机物在表面再次富集,促进了有机物的氧化反应。同时,钢屑作为腐蚀电偶反应过程的阳极,发生阳极溶解生成 Fe^{2+} ,并进一步形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。由于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 是胶体絮凝剂,具有较强的吸附絮凝活性,对废水中分散的微小颗粒及极性有机大分子具有吸附、絮凝沉淀作用的缘故。

2.2 废水 pH 对混合床反应器去除 COD 效果的影响

废水 pH 值是内电解反应很关键的影响因素,直接影响着处理废水的效果^[5]。为了研究 pH 值对碳钢屑/活性炭混合床反应器去除焦化废水中 COD 的影响,分别研究了 $\text{pH} = 3$ 、 $\text{pH} = 5$ 和未调 pH 值的焦化废水($\text{pH} = 7.13$)经过混合床反应器反应后的 COD 去除率,实验结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,碳钢屑/活性炭混合床反应器对不同 pH 值焦化废水中 COD 的去除都有显著的作用。但整体来讲,在 2h 的反应时间里,pH 值对碳钢屑/活性炭混合床反应器去除焦化废水中 COD 效果的影响不是很明显,仅 3% 左右。这是因为,一方面虽然酸性条件有利于碳钢屑与活性炭构成的电偶腐蚀反应,促使碳钢屑中的铁原子失去电子变成铁离子。理论上说,酸性越强 COD 去除效果越好。但是,酸性条件却不利于吸附有机物的铁离子胶团形成。另一方面,废水 pH 值越低,活性炭表面上的反应可能不再是溶解氧还原生成 OH 基活性基团,从而不利于废水中有机物在活性炭表面上的氧化反应。这两方面的因素是相互对立^[6]。因此,从实验

结果看,在 2h 的反应时间里,pH 值对碳钢屑/活性炭混合床反应器 COD 去除率的影响作用不很显著,说明碳钢屑/活性炭混合床反应器对焦化废水 COD 的去除机理可能是以铁离子形成胶团吸附有机物沉淀的电絮凝作用为主。

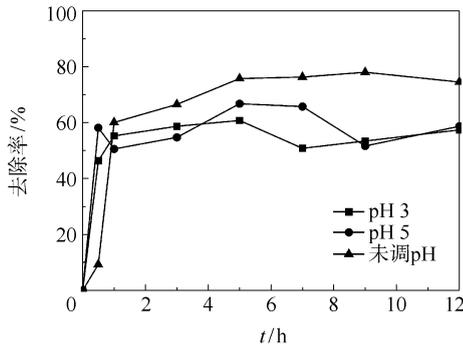


图 2 pH 值对碳钢屑/活性炭混合床反应器去除 COD 效果的影响

Fig. 2 Effects of initial pH on COD removal efficiency in mixed-bed reactor

2.3 添加絮凝剂对 COD 的去除效果

由于废水通过混合床反应器处理后,有一定铁离子没与水中羟基发生反应沉淀,需进行絮凝处理,因此本文研究了絮凝剂对混合床反应器出水 COD 值的去除效果,见图 3。

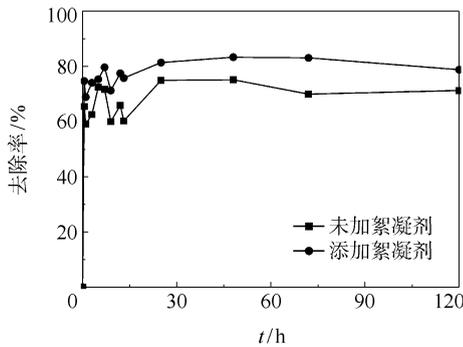


图 3 絮凝剂对出水 COD 的去除效果

Fig. 3 Effect of addition of a flocculant on COD removal efficiency

由图 3 可知,pH = 5 的焦化废水在经混合床反应器后,进一步使用絮凝剂进行絮凝沉淀,COD 的去除率仅提高 5% 左右。说明废水经过碳钢屑/活性炭混合床反应器,反应后再利用絮凝沉淀的方法对提高焦化废水 COD 的去除率是有限的。

如上所述,采用碳钢屑/活性炭混合床反应器,可以有效地对焦化废水进行前置处理,使 COD 降低到 500 mg/L 左右。在实验过程中发现碳钢屑/活性

炭混合床反应器不但有利于 COD 的降低,而且出水颜色变浅。因此,可以使用碳钢屑/活性炭混合床反应器对焦化废水实施预处理。

2.4 反应机理探讨

2.4.1 混合床反应器的反应机理

为了探讨碳钢屑和活性炭构成的混合床反应器去除焦化废水有机物的机理,分别测定了碳钢和活性炭在焦化废水中的极化曲线,并研究了这两种材料在构成腐蚀电偶对时,其表面上可能发生的反应,见图 4。

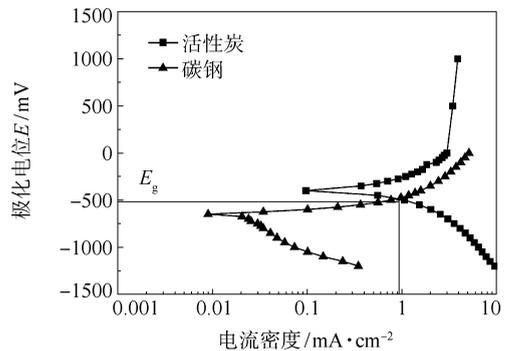
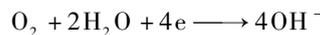


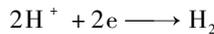
图 4 碳钢和活性炭在焦化废水中的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of carbon steel and activated carbon in the coking wastewater

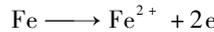
由图 4 可知,铁的自腐蚀电位大约在 -0.65 V 左右。在外加电流的极化作用下,碳钢表面上,发生的化学反应如下:在 -0.65 ~ -1.0 V 的范围内,主要发生溶解氧的还原反应



在低于 -1.0 V 的范围内,除了发生氧的还原反应,还发生析氢反应



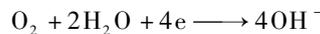
在阳极极化作用下,当电极电位高于 -0.65 V 时,主要发生铁的溶解反应



活性炭电极在焦化废水中的自腐蚀电位为 -0.35 V 左右。在外加电流极化作用下,活性炭表面上发生反应为在阳极极化下,当电位高于 -0.35 V 时,发生氧析出反应



在阴极极化下,当电位低于 -0.35 V 时,主要发生溶解氧的还原反应



当这两个材料混合在一起,形成原电池,发生原电池反应时,其耦合电位 E_g 为 -0.55 V,在此耦合

电位下, 碳钢表面发生的反应是铁的阳极溶解反应, $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$; 活性炭表面发生的反应是溶解氧的还原反应, $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$, 该反应对活性炭表面吸附有机物有一定氧化作用, 可以使吸附饱和和活性炭得到一定程度的再生, 使得活性炭不会出现吸附饱和趋势; 同时, 该反应生成 OH^- , 与 Fe^{2+} 发生了 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ 反应, 形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 能大量的吸附焦化废水中的有机物而絮凝沉淀下来, 起到电絮凝作用, 最终使焦化废水中 COD 降低。

2.4.2 碳钢屑表面反应机理

为了研究焦化废水中有机物在碳钢电极上可能发生的氧化或还原反应, 实验采用循环伏安法测定了碳钢电极在焦化废水中的循环伏安曲线, 如图 5 所示。

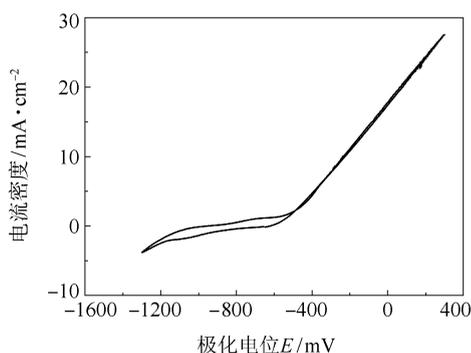


图 5 碳钢在焦化废水的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammetry curve of carbon steel in the coking wastewater

由图 5 可知, 在 $-1.3 \sim 0.3 \text{ V}$ 极化电位范围内, 碳钢电极表面没有明显的氧化峰和还原峰, 说明废水中的有机物在碳钢电极表面的氧化和还原反应不是很显著。这进一步说明了混合床反应器中焦化废水的有机物主要是通过电絮凝作用去除的。

3 结论

(1) 采用碳钢屑/活性炭混合床反应器可有效地去除焦化废水中的 COD, 其去除率达到 80% 左右。在 2 h 的反应时间里, pH 对混合床反应器处理焦化废水的影响不很显著, 仅为 3%。废水经过混合床反应器后加入絮凝剂, 虽然能够进一步去除焦化废水中的有机物, 但是对提高 COD 的去除率是有限的, 仅提高 5% 左右。

(2) 在碳钢屑/活性炭混合床反应器中, 碳钢和活性炭耦合构成多个电偶对, 发生腐蚀反应。在耦

合电位下, 碳钢表面发生铁的氧化反应, 形成 Fe^{2+} ; 活性炭表面上发生溶解氧的还原反应, 生成 OH^- 。碳钢屑/活性炭混合床反应器对焦化废水中 COD 的去除机制主要是电絮凝作用。

致谢 本课题得到了云南云维集团的大力支持, 在此表示衷心感谢!

参考文献:

- [1] 赵宏玺. 焦化废水水质特征及处理技术综述[J]. 山西建筑, 2007, 33(28): 198-199.
Zhao H X. Statement of coking wasted water quality characteristics and processing skill[J]. Shanxi Architecture, 2007, 33(28): 198-199. (in Chinese)
- [2] 雷兆武. 电化学技术在重金属废水处理中的应用[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2008, 18(4): 15-17.
Lei Z W. The application on treating heavy metals wastewater with electrochemical technology[J]. Journal of Environmental Management College of China, 2008, 18(4): 15-17. (in Chinese)
- [3] 周培国, 傅大放. 微电解工艺研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(4): 18-23.
Zhou P G, Fu D F. Application and development for microelectrolysis technology [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2001, 2(4): 18-23. (in Chinese)
- [4] 武强. 含毒有机废水生物处理前的预处理[J]. 民营科技, 2009, 7: 2.
Wu Q. Pretreatment Process of Toxic Organic Wastewater Before Biological Treatment [J]. Private Technology, 2009, 7: 2. (in Chinese)
- [5] 朱永安. 空气气提法处理含苯和氯苯的废水[J]. 化工环保, 1995, 15(4): 247-248, 210.
Zhu Y A. Treatment of Benzene and Chlorobenzene-containing Wastewater by Air-Stripping Process [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 1995, 15(4): 247-248, 210. (in Chinese)
- [6] 吴克明, 陈新丽, 陆艳. Fenton 混凝沉淀法处理高浓度焦化废水的研究[J]. 电力环境保护, 2005, 21(3): 41-43.
Wu K M, Chen X L, Lu Y. Treatment of Coking Wastewater with Fenton Oxidation-sedimentation [J]. Electric Power Environmental Protection, 2005, 21(3): 41-43. (in Chinese)
- [7] 徐晓军, 魏在山, 宫磊, 等. 絮凝气浮法处理高浓度焦化废水的试验研究[J]. 青岛建筑工程学院学报, 2003, 24(4): 1-4.

- Xu X J, Wei Z S, Gong L, et al. Flocculation-flotation of High Concentration Coking Plant Waste Water by the New Type of CAF Flotation Cell[J]. Journal of Qingdao Institute of Architecture and Engineering, 2003, 24(4): 1-4. (in Chinese)
- [8] 张剑波, 左澎. 辐射分解处理废水中的苯酚[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(3): 34-37.
Zhang J B, Zuo P. Disposal of Phenol in Wastewater by Radiation Decomposition[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2000, 1(3): 34-38. (in Chinese)
- [9] 范可, 李飞飞, 张祥. 铁碳内电解法深度处理焦化废水的研究[J]. 科技情报开发与经济, 2009, 35: 104-106.
Fan K, Li F F, Zhang X. Research on the Advanced Treatment of Coking Wastewater by Using Ferrum-carbon Inner Electrolysis[J]. Sci-Tech Information Development & Economy, 2009, 35: 104-106. (in Chinese)
- [10] 王俊君, 俞从正, 马兴元. 内电解处理废水及在制革中的应用前景[J]. 皮革科学与工程, 2008, 18(2): 34-38.
Wang J J, Yu C Z, Ma X Y. Development of wastewater treatment with micro-electrolysis and tannery wastewater treatment[J]. Leather Science and Engineering, 2008, 18(2): 34-38. (in Chinese)
- [11] 杨丹丹, 王兵. 催化铁内电解和 Fenton 试剂处理油田废水的研究[J]. 石油地质与工程, 2007, 21(4): 101-103.
Yang D D, Wang B. Study on treatment of oilfield wastewater by catalyzed iron internal electrolysis and Fenton's reagent[J]. Petroleum Geology and Engineering, 2007, 21(4): 101-103. (in Chinese)

Pretreatment of coking wastewater with a mixed reactor containing carbon steel scrap and active carbon

Mural WURAZIHAN Haireti TUERXUN YONG XingYue

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The pretreatment of coking wastewater with a mixed reactor containing carbon steel scrap and active carbon has been studied. The mechanism of COD removal in coking wastewater was also studied based on the electrochemical principles of corrosion. It was found that the mixed reactor effectively removed COD in coking wastewater, with the COD removal reaching as high as 80%. There were no significant effects on the COD removal when varying the pH value with reaction times of approximately two hours, and the COD removal was increased by ~5% by addition of a flocculent to the coking wastewater. The COD removal of coking wastewater with the mixed reactor containing carbon steel scrap and active carbon was achieved mainly through electro-coagulation.

Key words: carbon steel scrap; active carbon; mixed reactor; coking wastewater; electro-coagulation