



移动扫码阅读

张超,王吉坤,王宏义,等.紫外-芬顿法预处理固定床气化废水试验研究[J].能源环境保护,2019,33(6):27-31.

Zhang Chao,Wang Jikun,WANG Hongyi,et al. Study on the pretreatment of fixed bed gasification wastewater by UV Fenton process[J].Energy Environmental Protection,2019,33(6):27-31.

紫外-芬顿法预处理固定床气化废水试验研究

张超¹,王吉坤^{2,*},王宏义¹,李红伟¹,王立国¹,杜松³,黄荣法⁴

(1.山东环能环保科技有限公司,山东泰安271000;2.煤炭科学技术研究院有限公司,北京100013;

3.中国煤炭地质总局勘查研究总院,北京100039;4.萍乡煤科环保科技有限公司,江西萍乡337022)

摘要:为了提高生化单元入水可生化性,采用紫外-芬顿法预处理固定床气化废水,通过单因素试验及正交试验法分析了 H_2O_2 投加量、 $FeSO_4$ 投加量及紫外灯功率对预处理效果的影响。结果表明:3种因素对COD去除率及可生化性影响都较为显著,最佳工艺参数为 H_2O_2 投加量22 mL/L, $FeSO_4$ 投加量2.7 g/L、紫外灯功率为2.5 kW;在最佳参数条件下进行72 h连续试验,COD去除率为50%~54%,出水可生化性为0.4~0.43,处理效果稳定。

关键词:紫外芬顿; H_2O_2 投加量; $FeSO_4$ 投加量;紫外灯功率;可生化性;COD去除率

中图分类号:X703

文献标识号:A

文章编号:1006-8759(2019)06-0027-05

Study on the pretreatment of fixed bed gasification wastewater by UV Fenton process

ZHANG Chao¹,WANG Jikun^{2,*},WANG Hongyi¹,LI Hongwei¹,
WANG Ligu¹,DU Song³,HUANG Rongfa⁴

(1.Shandong Huanneng Environmental Protection Technology Co.,Ltd.,Tai'an 271000,China;

2.China Coal Research Institute,Beijing 100013,China;

3.General Prospecting Institute China National Administration of Coal Geology,Beijing 100039,China;

4.Ping Xiang Coal Science Environmental Protection Technology Co.,Ltd.,Pingxiang 337022,China)

Abstract: In order to improve the biodegradability of the influent into the biochemical unit,UV Fenton oxidation process was applied in the pre-treatment of fixed bed gasification wastewater.The influences of H_2O_2 dosage, $FeSO_4$ dosage and UV lamp power on pretreatment effect was analyzed by single-factor test and orthogonal test.The results showed that all these three factors influenced the COD removal rate and biodegradability significantly.The optimal process parameters were H_2O_2 dosage = 22 mL/L, $FeSO_4$ dosage = 2.7 g/L and UV lamp power 2.5 kW.72 hours continuous test with the optimal process parameters stably resulted in a COD removal rate of 50%~54% and effluent biodegradability of 0.4~0.43.

Key words: UV Fenton; H_2O_2 dosage; $FeSO_4$ dosage; UV lamp power; Biodegradability; COD removal rate

0 引言

固定床气化产气过程会产生大量难降解废水^[1]。目前废水常规处理工艺^[2,3]分为三段,即预处理+生化处理+深度处理。但预处理出水(生

化进水)仍含有大量难降解有机物,导致废水可生化性(BOD/COD)较差,增加了生化处理的负荷。因此有效降解生化进水中难降解有机物,提高废水可生化性具有重要的研究意义。

目前国内外对提高废水可生化性的方法众

收稿日期:2019-11-07

第一作者简介:张超(1971-),男,山东泰安人,工程师,研究方向为煤矿矿井水处理。Tel:0538-6982569,E-mail:zhang760248@163.com

通讯作者简介:王吉坤(1989-),男,山东聊城人,助理研究员,研究方向为煤矿矿井水及煤化工废水处理。E-mail:304336935@qq.com

多,诸如厌氧酸化法^[4,5]、电解法^[6,8]、臭氧催化氧化法^[9-11]、芬顿试剂氧化法^[12-13]、紫外芬顿氧化法^[14]等。其中因固定床气化生化进水水质复杂,毒性大导致微生物难以生存,故厌氧酸化法不适用于处理固定床气化生化进水;电解法适用于处理小量废水,难以适用于固定床气化大规模的废水处理项目;臭氧催化氧化法是通过臭氧或生成的羟基自由基来提高氧化效率,但臭氧氧化对难降解小分子有机物氧化效率低,因此应用在生化进水的氧化段具有一定的局限;芬顿试剂氧化法是利用羟基的强氧化性,虽然可以将废水中难降解有机物氧化成可被微生物利用的小分子有机物,但由于药剂投加大导致成本高,且因无紫外光的催化导致氧化效率较低;相比上述技术,紫外芬顿氧化法是利用紫外光的催化作用强化生成羟基自由基来提高氧化效率,氧化效率高于传统芬顿试剂氧化法,但紫外芬顿氧化法多用于废水深度处理段,现在尚无固定床气化生化进水直接采用紫外芬顿氧化法研究的相关文献等。因此针对固定床生化进水可生化性差的难题,开展生化进水紫外芬顿氧化实验及工艺条件的研究具有创新性。

本文采用紫外芬顿氧化法进行氧化试验,采用 20 L/h 紫外芬顿氧化装置研究主要影响因素即 H_2O_2 投加量、 FeSO_4 投加量及紫外灯功率对废水中难降解有机物的去除效率,处理效果通过 COD 去除率及可生化性 (B/C) 指标反应,优化确定了最佳工艺条件。最后开展连续试验得到最佳工艺条件下的可生化性效果,以期为工程设计提供参考和借鉴。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:多功能水质分析仪、红外测油仪、pH 计等。

试剂:COD 试剂、硫酸、硫代硫酸钠、溴标液、10%KI 溶液、淀粉溶液等。

1.2 试验装置及工艺介绍

(1) 试验装置

20 L/h 紫外芬顿装置详见图 1。

(2) 试验装置介绍

紫外-芬顿装置工艺流程由三个部分组成,分别为 UV-Fenton 氧化单元(酸调节池和反应池)、沉淀单元(碱调节池)和过滤单元(袋式或芯式过滤器及砂滤罐)。其中紫外-芬顿氧化单元进行废水的氧化反应;沉淀单元进行反应出水的加碱沉

淀;过滤单元过滤沉淀出水。

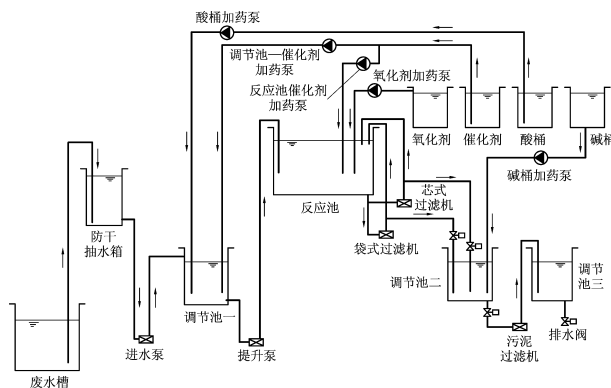


图 1 20 L/h 紫外芬顿装置内部结构图

1.2 实验内容

- (1) 采用单因素试验研究了紫外芬顿工艺条件对 COD 去除率及可生化性的影响规律;
- (2) 采用正交实验优化确定最佳的工艺条件;
- (3) 在最佳工艺参数下进行连续紫外芬顿试验研究,得到最佳条件下的可生化性。

2 结果与讨论

2.1 实验水样水质

实验分别采集某固定床气化生化进水水样,废水水质见下表 1。

表 1 某固定床气化厂生化进水水质特征

水样	pH	石油类 (mg/L)	总酚 (mg/L)	氨氮 (mg/L)	COD (mg/L)	BOD (mg/L)
生化前水	8.73	46	612	35	3358	742

由表 1 可看出,固定床气化生化进水 COD 高达 3 358 mg/L, BOD 为 742 mg/L, 废水可生化性 (BOD/COD) 仅为 0.22, 考虑主要是废水中含有大量的难降解有机物导致可生化性差, 不利于生化处理 (B/C>0.3 时有利于生化), 因此有必要对生化前水样开展紫外芬顿氧化试验研究, 降低水中难降解有机物, 提高生化进水的可生化性, 以降低生化负荷。

2.2 紫外芬顿氧化工艺对 COD 去除率及可生化性的影响规律研究

废水处理量为 20 L/h, 生化进水进紫外芬顿氧化装置前, 需先对生化进水过滤去除水中悬浮物, 随后采用硫酸调废水 pH 为 3.5 左右, 通过计量泵加入 FeSO_4 溶液, 等水样混合均匀后进入反应池完成反应。采用单因素及正交试验法分别研究了 H_2O_2 投加量、 FeSO_4 投加量及紫外灯功率对 COD 去除率及可生化性的影响。分别在 15、30、

45、60、75、90 min 内取样分析检测 BOD 及 COD，从而确定最佳的工艺条件。

2.1.1 H₂O₂投加量对 COD 去除率及可生化性的影响

为提高废水可生化性且尽可能降低药剂成本,实验研究 H₂O₂投加量对 COD 去除率及可生化性的影响。实验条件为:废水处理量为 20 L/h, FeSO₄投加量为 2.5 g/L,紫外灯功率为 2.5 kW,研究不同 H₂O₂投加量的影响。

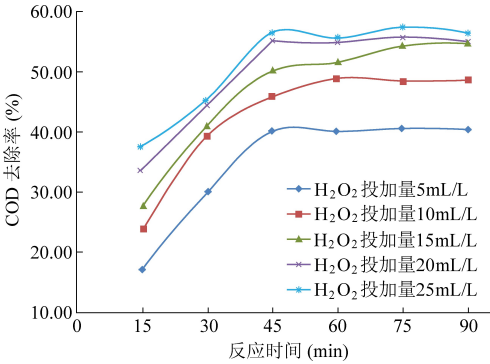


图 2 不同 H₂O₂投加量对 COD 去除率的影响

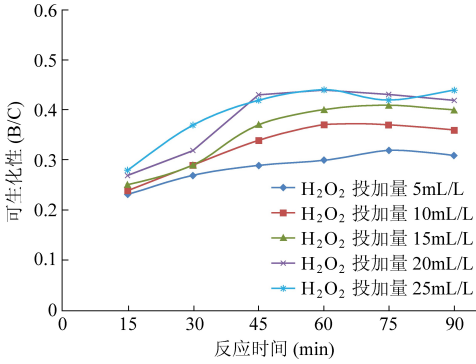


图 3 不同 H₂O₂投加量对可生化性 (B/C) 的影响

由图 2 和图 3 可知,H₂O₂投加量对出水 COD 去除率及可生化性影响显著。随着 H₂O₂投加量增加出水 COD 去除率及可生化性明显提高,但对出水 BOD 含量影响较小。综合考虑可生化性效果及药剂成本,H₂O₂投加量选择为 20~25 mL/L。

2.1.2 FeSO₄投加量对 COD 去除率及可生化性的影响

为提高废水可生化性且尽可能降低药剂成本,实验研究 FeSO₄投加量对 COD 去除率及可生化性的影响。实验条件为:废水处理量为 20 L/h, H₂O₂投加量为 20 mL/L,紫外灯功率为 2.5 kW,研究不同 FeSO₄投加量的影响。

由图 4 和图 5 可知,FeSO₄投加量对出水 COD 去除率及可生化性影响显著。随着 FeSO₄投加量增加出水 COD 去除率及可生化性明显提高,但对出水 BOD 含量影响较小。综合考虑可生化性效

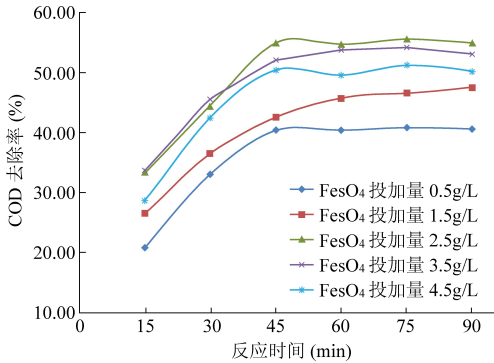


图 4 不同 FeSO₄投加量对 COD 去除率的影响

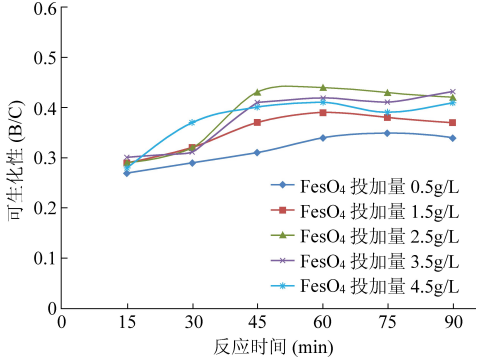


图 5 不同 FeSO₄投加量对可生化性 (B/C) 的影响

果及药剂成本,FeSO₄投加量选择为 2.5~3.5 g/L。

2.1.3 紫外灯功率对 COD 去除率及可生化性的影响

为提高废水可生化性且尽可能降低电费成本,实验研究紫外灯功率对 COD 去除率及可生化

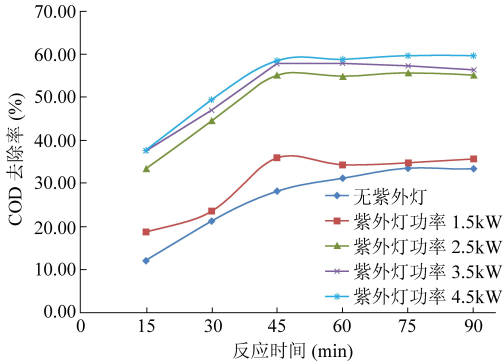


图 6 不同紫外灯功率对 COD 去除率的影响

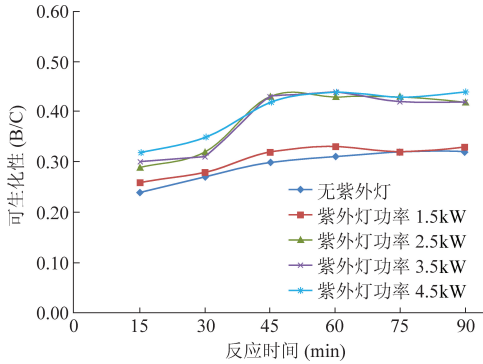


图 7 不同紫外灯功率对可生化性 (B/C) 的影响

性的影响。实验条件为:废水处理量为 20 L/h, H_2O_2 投加量为 20 mL/L, FeSO_4 投加量为 2.5 g/L, 研究紫外灯功率的影响。

由图 6 和图 7 可知,紫外灯功率对 COD 去除率及可生化性影响显著,随着 FeSO_4 投加量增加出水 COD 去除率及可生化性明显提高,但对出水 BOD 含量影响较小。综合考虑可生化性效果及电费成本,紫外灯功率应选择为 1.5~3.5 kW。

2.2 紫外芬顿工艺参数优化

通过对紫外芬顿工艺条件进行单因素实验研究,了解了不同因素的变化对 COD 去除率及可生化性的影响规律。为获得最佳的紫外芬顿工艺条件,采用正交实验法对 3 个因素进行优化分析。实验在单因素研究基础上,选择 3 因素 3 水平的正交实验设计 $\text{L}_9(3^4)$,实验设计方案为表 2。

表 2 紫外芬顿的正交实验表

因素	水平 1	水平 2	水平 3
H_2O_2 投加量(mL/L)	18	20	22
FeSO_4 投加量(g/L)	2.3	2.5	2.7
紫外灯功率(kW)	2.3	2.5	2.7

根据实验设计方案做正交实验,并对实验结果进行分析。实验结果如表 3。

表 3 紫外芬顿的正交实验分析

试验号	H_2O_2 投加量 A	FeSO_4 投加量 B	紫外灯 功率 C	COD 去除率 (%)
1	18	2.3	2.3	53.1
2	18	2.5	2.5	54.2
3	18	2.7	2.7	53.6
4	20	2.3	2.5	55.1
5	20	2.5	2.7	56.3
6	20	2.7	2.3	54.2
7	22	2.3	2.7	55.4
8	22	2.5	2.3	53.9
9	22	2.7	2.5	57.8
COD 去除率	K_1	160.9	163.6	161.2
	K_2	165.6	164.4	167.1
	K_3	167.1	165.6	165.3
	k_1	53.6	54.5	53.73333
	k_2	55.2	54.8	55.7
	k_3	55.7	55.2	55.1
	R	6.2	2	5.9
因素主→次 A>C>B				
最优组合条件 $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_2$				

通过正交实验结果分析发现:(1)3 种紫外芬顿工艺条件对 COD 去除率影响的主次顺序为 H_2O_2 投加量>紫外灯功率> FeSO_4 投加量。该影响

因素的主次顺序也印证了单因素实验的结果,即 H_2O_2 投加量的改变对 COD 去除率影响最大,其次是紫外灯强度,再者是 FeSO_4 投加量。考虑原因: H_2O_2 投加量直接影响到羟基自由基生成的数量, H_2O_2 投加量越大,羟基自由基产生量越多,从而显著提高难降解有机物的去除率,提高 COD 去除率;(2)通过实验得出最佳反应条件: H_2O_2 投加量为 22 mL/L, FeSO_4 投加量 2.7 g/L,紫外灯功率为 2.5 kW。

3 最佳紫外芬顿氧化效果

采用 20 L/h 紫外芬顿氧化装置,在最佳工艺参数下(H_2O_2 投加量为 22 mL/L, FeSO_4 投加量 2.7 g/L,紫外灯功率为 2.5 kW)对生化前进水进行连续试验研究,每隔 4 h 取样分析。

由图 8 和图 9 可看出在最佳工艺参数下,采用 20 L/h 紫外芬顿氧化装置进行试验且连续运行 72 h, COD 去除率稳定在 50%~54%,出水可生化性稳定在 0.4~0.43,能够很好的满足生化进水的要求,可见紫外芬顿氧化工艺运用到生化进水前段具有较好的“实用性”。

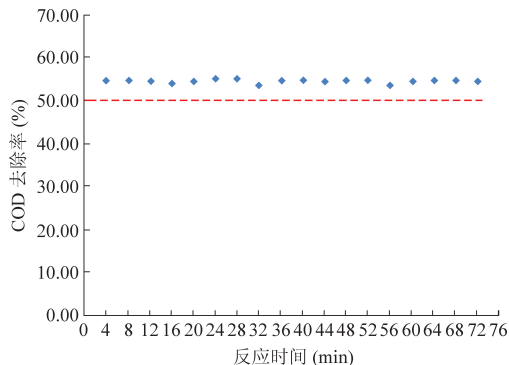


图 8 连续反应时间下的 COD 去除率

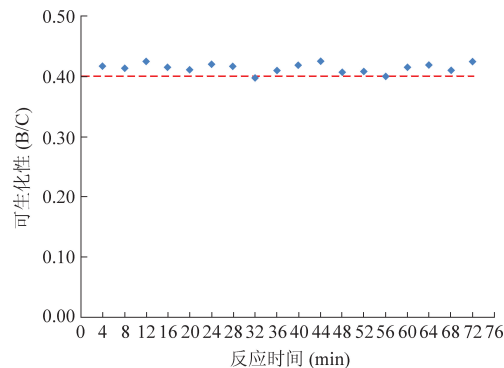


图 9 连续反应时间下可生化性研究

4 结论

(1)对紫外芬顿氧化工艺条件进行单因素实

验研究,掌握了不同工艺条件对 COD 去除率及可生化性的影响,得到了较好的工艺参数: H_2O_2 投加量为 20~25 mL/L, FeSO_4 投加量 2.5~3.5 g/L, 紫外灯功率为 1.5~3.5 kW;

(2)采用正交试验对单因素试验得到的工艺条件进行了优化分析,得到了最佳的紫外芬顿氧化参数为: H_2O_2 投加量为 22 mL/L, FeSO_4 投加量 2.7 g/L, 紫外灯功率为 2.5 kW。

(3)在最佳工艺参数下进行 20 L/h 紫外芬顿氧化试验 72 h, COD 去除率稳定在 50%~54%, 出水可生化性稳定在 0.4~0.43, 能够很好的满足生化进水的要求。

参考文献

- [1] 普煜,陈樑,宁平.鲁奇炉渣在废水净化中的应用研究[J].工业水处理,2007,27(5):59-62.
- [2] 盖恒军,江燕斌,钱宇,等.煤气化废水处理过程瓶颈及改进措施分析[J].化学工程,2007,35(8):57-60.
- [3] 王伟,韩洪军,张静,等.煤制气废水处理技术研究进展[J].化工进展,2013,32(3):681-686.
- [4] 赵健良,童昶,沈耀良.厌氧(水解酸化)-好氧生物处理工艺

及其在我国难降解有机废水处理中的应用[J].苏州大学学报,2002,22(2):85-88.

- [5] 邵永康,黄军.水解酸化-厌氧-好氧法处理苯甲酸类化工废水研究[J].环境科学与管理,2013,38(8):115-119.
- [6] 曾小勇,王红武,马鲁铭,等.微曝气催化铁内电解法预处理化工废水[J].中国给水排水,2005,21(12):1-4.
- [7] 鞠峰,胡勇有.铁屑内电解技术的强化方式及改进措施研究进展[J].环境科学学报,2011,31(12):2585-2594.
- [8] 张俊琪,樊金红,马鲁铭,等.催化铁内电解法处理酸性化工废水后混合印染废水进行混凝处理的研究[J].水处理技术,2012,38(9):88-92.
- [9] 任明,孙淑英,金艳,等.催化臭氧氧化法处理煤化工高盐废水[J].环境工程,2018,36(8):54-59.
- [10] 陈媛媛,陆祺,潘爱萍.臭氧氧化深度处理煤化工废水的应用[J].化工管理,2015,(7):121.
- [11] 高珊,周集体,孙丽颖,等.臭氧氧化法处理煤化工难降解废水实验研究[J].辽宁化工,2013,42(10):1179-1184.
- [12] 胡洁,王乔,周珉,等.芬顿和臭氧氧化法深度处理化工废水的对比研究[J].四川环境,2015,34(4):23-26.
- [13] 刘红,周志辉,吴克明.Fenton 试剂催化氧化-混凝法处理焦化废水的实验研究[J].环境科学与技术,2004,27(2):71-73.
- [14] 杜松,王吉坤,董卫果,等.紫外-芬顿方法提高两段炉气化废水可生化性的研究[J].新疆环境保护,2015,37(3):27-32.

(上接第 5 页)

- application of CANARY[M].U.S.Environmental Protection Agency,2010.
- [29] John B.Cook, Jane F.Byrne, Ruby C.Daamen, et al. Distribution system monitoring research at Charleston water system [C]. Eighth Annual Water Distribution Systems Analysis Symposium, 2008:1-20.
 - [30] 魏媛,冯天恒,黄平捷,等.管网水质多指标动态关联异常检测方法[J].浙江大学学报(工学版),2016,50(7):1402-1409.
 - [31] Jorge Gironás, Larry A.Roesner, Lewis A.Rossman, et al. A new applications manual for the storm water management model (SWMM)[J].Environmental Modelling & Software,2010,25(6):813-814.
 - [32] Reed S,Koren V,Smith M, et al.Overall distributed model intercomparison project results[J].Journal of Hydrology,2004,298(1):27-60.
 - [33] 谢家强,廖振良,顾献勇.基于 MIKE URBAN 的中心城区内涝预测与评估——以上海市霍山-惠民系统为例[J].能源环境保护,2016,30(5):44-49+37.
 - [34] 齐培培.基于贝叶斯网络的水质污染评价及预测[D].武汉:武汉理工大学,2009.
 - [35] Towler Erin, Rajagopalan Balaji, Seidel Chad, et al.Simulating ensembles of source water quality using a K-nearest neighbor

resampling approach[J].Environmental Science & Technology, 2009,43(5):1407-1411.

- [36] Fereshteh Modaresi, Shahab Araghinejad. A comparative assessment of support vector machines, probabilistic neural networks, and K-nearest neighbor algorithms for water quality classification[J].Water Resources Management,2014,28(12):4095-4111.
- [37] C.Diaz Muniz, P.J.Garcia Nieto, J.R.Alonso Fernandez, et al. Detection of outliers in water quality monitoring samples using functional data analysis in San Esteban estuary (Northern Spain) [J]. Science of The Total Environment, 2012, 439: 54-61.
- [38] 何慧梅,侯迪波,赵海峰,等.基于多因子融合的水质异常检测算法[J].浙江大学学报(工学版),2013,47(4):735-740.
- [39] Vugrin E, McKenna S A, Hart D. Trajectory clustering approach for reducing water quality event false alarms[C].World Environmental and Water Resources Congress,2009:1-10.
- [40] Liu Yang, Dibo Hou, Pingjie Huang, et al. Multiscale water quality contamination events detection based on sensitive time scales reconstruction[C].Proceedings of the 2013 International Conference on Wavelet Analysis and Pattern Recognition, 2013:235-240.