

微电解-Fenton 氧化组合工艺处理 高浓度难降解有机废水

林小英, 刘志鹏, 余根鼎, 曹小霞, 林声焕

(福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118)

摘要:以福州某工业区煤焦油处理废水为例,采用单因素实验和正交实验方法,以 COD_{Cr} 去除率为考查因子,探讨微电解-Fenton 氧化工艺对高浓度难降解有机废水的处理效果,确定主要影响因素及最佳条件,为工程应用提供参考。实验结果表明:当水样的 COD_{Cr} 为 59 600 mg/L, BOD_5 为 7 748 mg/L 时,影响微电解-Fenton 氧化组合工艺的主要因素依次为 H_2O_2 投加量、Fe/C 质量比、水样 pH 值,并且在 Fe/C 质量比为 1:1, H_2O_2 投加量为 4 mL/L, pH 值为 3 左右时, COD_{Cr} 总去除率最佳,达到 80.0%,可生化指数 B/C 从处理前的 0.13 提高到 0.32,微电解-Fenton 氧化工艺可有效地处理高浓度难降解有机废水,提高可生化处理程度。

关键词:高浓度;难降解;有机废水;微电解;Fenton 氧化

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1672-4348(2015)03-0264-05

Pretreatment of high concentration and hard-degrading/refractory organic wastewater by micro-electrolysis combined with Fenton oxidation process

Lin Xiaoying, Liu Zhipeng, Yu Gending, Cao Xiaoxia, Lin Shenghuan

(College of Ecoenvironment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: The pretreatment of wastewater of some industrial park in Fuzhou city with coal-tar was conducted by micro-electrolysis combined with Fenton oxidation process. Through the single factor experiments and orthogonal test, the influencing factors were investigated and the optimal conditions were determined. The results show that the main influential factors are in the order of the dosage of H_2O_2 , iron-carbon ratio and pH value when the wastewater COD_{Cr} is 59,600 mg/L, BOD_5 is 7,748 mg/L. When the reaction time for the micro-electrolysis is 1 h, the pH value is about 3.0, the reaction time for the Fenton oxidation is 1 h and the dosage of H_2O_2 (30%) is 4 mL/L, the removal rate of COD_{Cr} reaches about 80.0% while the B/C increases from 0.13 to 0.32. The results indicate that the treatment may contribute to biological treatments.

Keywords: high density; hard-degrading; organic wastewater; micro-electrolysis; Fenton oxidation

高浓度难降解有机废水是我国水处理的难点之一,主要来自焦化、制药、印染、石油化工等行业性生产废水。高浓度难降解有机废水排入环境中,会对环境造成严重污染,破坏水体生态系统,

同时对人体健康也造成严重危害。当前,处理有机废水较为经济有效的处理方法是生化处理,但由于高浓度难降解有机废水普遍具有水质水量波动大、有机物浓度高、可降解性差等特点,这种废

收稿日期:2015-04-14

基金项目:福建省科技厅资助项目(JK2013032);福建省自然科学基金资助项目(2015J01033)

第一作者简介:林小英(1974-),女,福建上杭人,副教授,研究方向:污染控制与资源再生利用。

水在生化处理之前通常先进行预处理,提高其可生化性。在各种预处理工艺中,微电解-Fenton氧化工艺可将大分子有机物转化为小分子有机物,提高废水的生化性指标,为高浓度难降解有机废水较为有效的预处理方法。部分学者对高浓度难降解废水进行了研究^[1-2],例如采用微电解-Fenton氧化组合工艺处理酚醛树脂废水等高浓度有机废水,或者采用微电解-其它工艺处理煤焦油废水,但是采用微电解-Fenton氧化组合工艺处理煤焦油废水的报道不多。本文以福州某工业区煤焦油废水为例,采用微电解-Fenton氧化组合工艺进行预处理,以COD_{Cr}去除率为考查因子,考查主要因素pH值、Fe/C质量比、H₂O₂投加量对处理效果的影响,为高浓度难降解有机废水处理提供新的思路以及为工程设计提供参考。

1 实验部分

1.1 水样来源

实验水样取自福州市某工业区煤焦油处理废水,水样呈红褐色,且有刺鼻的气味。COD_{Cr}为59 600 mg/L, BOD₅为7 748 mg/L, B/C为0.13, pH值为6.58。用盐酸将水样的pH值调至3左右,放置1 h,撇掉表面油脂后备用。

1.2 药剂和测试方法:

药剂:H₂O₂(国药集团化学试剂北京有限公司生产),分析纯;颗粒活性炭(南平市森森炭业科技有限公司生产),BET面积为1 136.60 m²/g,孔容0.59 cm³/g,孔径2.03 nm,活性炭使用前用去离子水浸泡24 h后淋洗至水清澈,于105℃的烘箱中干燥2 h后备用。实验所用的铁为洗涤铁丝,先用碱浸泡除油污,然后用HCl浸泡,烘干,剪碎备用。

测试方法:COD_{Cr}用重铬酸钾法测定, BOD₅用稀释与接种法测定, COD_{Cr}去除率用公式(1)计算,可生化指数B/C用公式(2)计算。

$$\eta = \left(\frac{COD_0 - COD_f}{COD_0} \right) \times 100\% \tag{1}$$

$$B/C = \frac{BOD_5}{COD} \tag{2}$$

式中,COD₀为实验前有机物浓度,mg/L;COD_f为实验后浓度,mg/L, BOD₅为五日生化需氧量,mg/L。

1.3 单因素实验

1.3.1 微电解反应

准备1组烧杯,加入一定量的水样,按比例投加铁和炭,一定时间后,取上清液测COD_{Cr},考查Fe/C质量比、反应时间、pH值等因素对微电解反应的影响,并确定最佳参数

1.3.2 Fenton氧化实验

准备一组烧杯,分别加入200 mL微电解后水样,再加入一定量的H₂O₂,反应一定时间后测COD_{Cr},考查H₂O₂投加量及反应时间对Fenton氧化反应的影响。

1.4 正交实验

微电解-Fenton氧化反应过程中,水样的pH值影响微电解产生的Fe²⁺量,同时H₂O₂投加量与Fe²⁺量有一个最佳比,过量的H₂O₂和过量的Fe²⁺会与·OH发生反应,减少有效的·OH,降低有机物的氧化分解效果^[3]。为考查它们对预处理的综合影响,根据单因素实验结果,以pH值、Fe/C质量比、H₂O₂投加量为因素,采用三因素三水平正交实验,确定最优水平组合。具体如表1所示。

表1 正交实验因素及水平
Tab.1 Orthogonal experimental factors and level (designed)

水平	因素		
	水样 pH 值	Fe/C	H ₂ O ₂ 投加量/mL · L ⁻¹
1	2	5:1	2
2	3	1:1	4
4	4	1:5	6

2 结果与讨论

2.1 微电解反应

2.1.1 Fe/C质量比与COD_{Cr}去除率的关系
在水样中加1 g的炭,按照Fe/C质量比为10:1,5:1,1:1,1:5,1:10的比例分别加入相应质量的铁,3 h后测定COD_{Cr}值。准备一个烧杯,不加铁,加1 g炭,相同条件下测定COD_{Cr}值,即为活性炭的吸附作用去除的COD_{Cr},两组去除率差即为微电解作用去除的COD_{Cr},测定结果如图1所示。由图1可知,随着Fe/C质量比从10:1到1:10变化,COD_{Cr}的去除率先增大后减小,在1:1时,COD_{Cr}的去除率最高,达到47.1%。这主要是

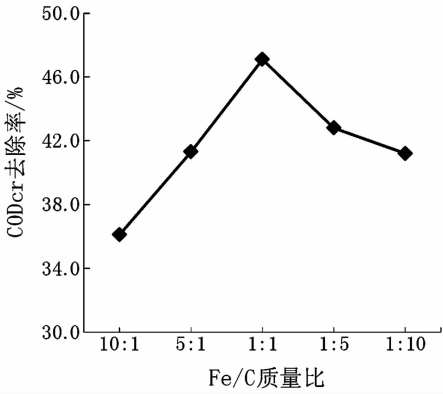


图 1 Fe/C 质量比对微电解的影响

Fig.1 Effect of Fe/C ratio on micro-electrolysis treatment

因为当 Fe/C 质量比较低时,Fe/C 质量比例增加,可使体系中的原电池阴极表面增多,从而提高对有机物的去除效果。当 Fe/C 质量比超过最佳值时,炭质量的增加,会使 Fe、C 电极表面失去平衡,效果反而变差^[4]。

2.1.2 pH 值对处理效果的影响

调节水样 pH 值为 2、3、4、5、6,分别加入 1 g 炭和 1 g 铁丝,反应 3 h 后,测定 COD_{Cr} 值。将测定值扣除活性炭吸附去除的 COD_{Cr},所得数据即为微电解作用去除的 COD_{Cr}。测定结果如图 2 所示。

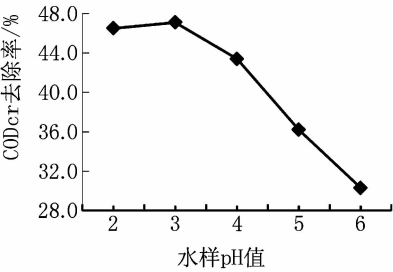


图 2 水样 pH 值对微电解的影响

Fig.2 Effect of wastewater pH on micro-electrolysis treatment

由图可知,pH = 3 时,曲线有一个拐点。在 pH 在 2 和 3 时,COD_{Cr} 的去除率很接近(pH 为 2 时,COD_{Cr} 的去除率为 46.5%,pH 为 3 时,COD_{Cr} 的去除率为 47.1%)。在 pH > 3 时,COD_{Cr} 的去除率从 47.1% 降到 30.3%,下降了 16.8%,这说明水样的 pH 对微电解降解有机物有明显影响,并且 pH 越低效果越好。这可能是因为酸性条件下,微电解主要反应为: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$,

此时的电位差 $E_0(O_2) = 1.23 V$,比在中性或者碱性条件下反应的电位差(0.4 V)大,铁丝表面腐蚀反应快,有利于微电解反应的进行,从而提高了去除率。为减少 pH 值调节负荷及保证 COD_{Cr} 去除率,pH 值调到 3 左右较为合适。

2.1.3 反应时间对处理效果的影响

调节水样 pH 值为 3,Fe/C 质量比在 1:1 时,每隔 1 h 取上清液测定 COD_{Cr},扣除活性炭的吸附值,计算不同反应时间下 COD_{Cr} 的去除率,结果如图 3 所示。

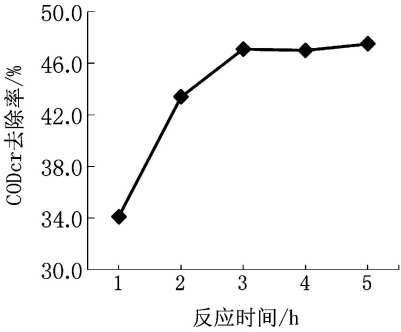


图 3 反应时间对微电解的影响

Fig.3 Effect of reaction time on micro-electrolysis treatment

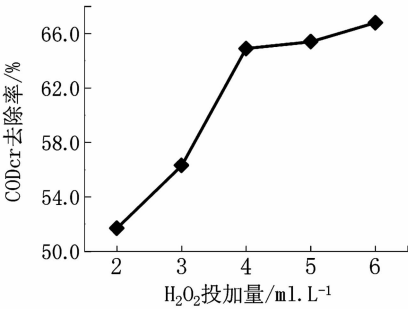
由图可知,COD_{Cr} 去除率在 3 h 达到最高值 47.1%,3 h 后基本稳定在这个值。在 3 h 前,时间延长,COD_{Cr} 的去除率显著提高。这说明铁腐蚀产生微电解作用及降解有机物的主要过程在 3 h 内基本完成,因此,将微电解处理段的时间控制在 3 h 左右,能够达到较高的去除效率。3h 后,铁的腐蚀速度减缓,难降质反应在此条件下很难被破坏^[5]。因此,反应时间控制在 3 h 左右较合适。

2.2 Fenton 氧化处理

2.2.1 H₂O₂ 用量对 COD_{Cr} 去除率的影响

在微电解水样中,按 2、3、4、5、6 mL/L 的比例投加 H₂O₂,反应 1 h 后测量并计算出 COD_{Cr} 去除率,结果如图 4。

由图 4 可知,Fenton 氧化可有效降解煤焦油废水中的有机物,且 H₂O₂ 投加量对 COD_{Cr} 去除率有明显影响。H₂O₂ 投加量从 2 mL/L 增加到 6 mL/L,COD_{Cr} 去除率从 51.7% 增加到 66.8%。在投加量小于 4 mL/L 时,COD_{Cr} 去除率随投加量增加快速增加,在投加量为 4 mL/L,达到最大值 64.9%,随后变缓(从 2 mL/L 增加到 4 mL/L,COD_{Cr} 去除率增加了 13.2%,从 4 mL/L 增加到 6 mL/L



废水中有机物的过程主要在 1 h 内完成。因此, Fenton 氧化反应时间取 1 h 较合适。

2.3 正交实验结果

根据正交实验设计方法,按 $L_9(3)^4$ 正交表进行实验,考察 Fe/C 质量比、pH 值、 H_2O_2 投加量三个主要因素的最佳组合,结果如表 2。

表 2 正交实验结果及极差分析
Tab. 2 Results of orthogonal experiment and polar range analysis

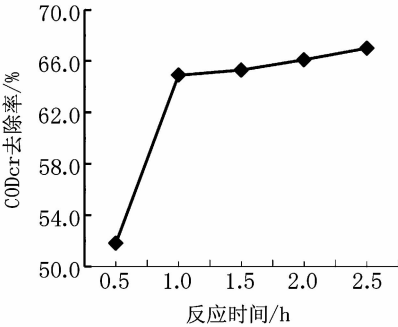
序号	pH 值	Fe/C 质量比	H ₂ O ₂ 投加量/ mL · L ⁻¹	COD _{Cr} 去除率/ %
1	1	1	1	70.3
2	2	1	2	75.2
3	3	1	3	74.3
4	1	2	2	81.3
5	2	2	3	80.0
6	3	2	1	73.0
7	1	3	3	77.1
8	2	3	1	73.4
9	3	3	2	76.5
k1	76.23	73.27	72.23	
k2	76.20	78.10	77.50	
k3	74.43	75.50	77.13	
R	1.80	4.83	5.27	

图 4 H₂O₂ 投加量对 Fenton 氧化效率的影响
Fig. 4 Effect of H₂O₂ dosage on Fenton oxidation efficiency (treatment)

L,去除率增加了 1.9%)。这可能是因为 Fenton 氧化反应 $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH$ 过程中, Fe^{2+} 浓度一定,在 H_2O_2 浓度较低时, H_2O_2 的量控制反应步骤, $\cdot OH$ 的量随 H_2O_2 投加量增加而增加,有机物被降解的量也增加。当投加量接近 Fe^{2+} 的量时,增加 H_2O_2 投加量, $\cdot OH$ 的产生量变化不大,有机物去除率增加减缓。这也说明,在投加量为 4 mL/L 时,水样中 H_2O_2 与 Fe^{2+} 处于最佳摩尔比,是合适的投加量。

2.2.2 反应时间对 COD_{Cr} 去除率的影响

在微电解后的水样中,按 4 mL/L 比例投加 H_2O_2 ,反应开始后,每隔 0.5 h 取样测定 COD_{Cr} 值,结果如图 5 所示。



由表 2 的极差分析结果可知,三个主要因素 pH 值、Fe/C 质量比、 H_2O_2 投加量对组合工艺处理煤焦油废水效果的影响程度不同, H_2O_2 投加量影响最大($R = 5.27$), Fe/C 质量比次之($R = 4.83$),最后为水样 pH 值($R = 1.80$)。因数不同组合时处理效果不同,第 4 号组合时 COD_{Cr} 去除率最高(81.3%),说明 Fe/C 质量比为 1:1、pH 值为 2、 H_2O_2 投加量为 4 mL/L 是最佳组合, Fe/C 质量比为 1:1、pH 值为 3、 H_2O_2 投加量为 4 mL/L 组合次优。由于最优和次优组合的去除率接近,考虑 pH 值调节的成本因素,工程中应以 Fe/C 质量比为 1:1、pH 值为 3、 H_2O_2 投加量为 4 mL/L 为最优运行参数,测定该组合处理后水样的可生化指数 B/C 为 0.32,满足生化处理要求。

对比不同废水的最佳工艺参数(表 3)可知^[6-8],微电解 - Fenton 氧化组合工艺适合进行含煤焦油废水在内的各类高浓度难降解废水的预处理。由于 Fe、C 形成有效的微原电池数量受废

从图 5 可知,在 0.5 ~ 2.5 h 的反应时间内, COD_{Cr} 去除率有两个阶段,以 1 h 为分界点,在第一阶段(1h 前),COD 去除率随时间增加快速提高,1 h 时达到 64.9%,第二阶段(1 h 后),随时间增加去除率变化不明显,从 1 h 到 2.5 h,去除率只增加了 2.1%。这说明 Fenton 氧化降解煤焦油

图 5 反应时间对 Fenton 氧化效率的影响
Fig. 5 Effect of reaction time on Fenton oxidation efficiency (treatment)

水水质影响,微电解的 Fe/C 质量比、水样 pH 值、反应时间等参数的最佳值有所不同,但 H₂O₂ 投加量(4 mL/L ~ 5 mL/L)和反应时间(1 h 左右)

大致相同。水样经组合工艺处理后,COD_{Cr}去除率在 60% 以上,而生化指标 B/C 提高到 0.3 以上,满足生化处理要求。

表 3 处理不同废水的最佳工艺参数

Tab.3 The optimal treatment parameters of different wastewaters

废水类型	微电解最佳参数			Fenton 氧化参数		COD _{Cr} 去除率/%	处理前后 B/C 值		文献来源
	水样 pH 值	Fe/C 质量比	反应时间/h	H ₂ O ₂ 投加量/mL · L ⁻¹	反应时间/min		处理前	处理后	
煤焦油废水	3	1:1	3	4	60	80.0	0.13	0.32	
酚醛树脂生产废水	2.3	4:1	1	4	60	89.6	—	—	[6]
煤层气井压裂废水	3	3:2	3	5	80	65.0	0.15	0.3	[7]
染料废水	2	1:1 (v/v)	1	4	30	75.0	0.08	0.46	[8]

3 结论

通过单因素和正交试验的结果表明,微电解 - Fenton 氧化组合工艺可以有效降解煤焦油废水中的有机物,最佳工艺参数为:微电解反应时间

为 3 h、Fenton 氧化时间为 1 h,Fe/C 质量比为 1:1、pH 值为 3、H₂O₂ 投加量为 4 mL/L,此时 COD_{Cr} 去除率为 80.0%,生化指数 B/C 为 0.32,微电解 - Fenton 氧化工艺可有效地处理高浓度难降解有机废水,提高可生化处理程度。

参考文献:

[1] Nieto L M, Hodaifa G, Rodriguez S, et al. Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction[J]. Chemical Engineering Journal,2011,173(2):503 - 510.

[2] 曹小霞,蒋晓瑜,林小英. 活性碳-Fenton 联用技术处理实验室高浓度废水[J]. 福建工程学院学报,2014,12(1):33 - 37.

[3] Bautista P, Mohedano A F, Gilarranz M A, et al. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment[J]. Journal of Hazardous Materials,2007,143(1/2):128 - 134.

[4] 陈传好,谢波,任源,等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. 环境科学,2000,21(3):93 - 96.

[5] Abou-Elala S I, Ali M E M, Ibrahim H S. Combined treatment of retting flax wastewater using Fenton oxidation and granular activated carbon[J]. Arabian Journal of Chemistry[J]. 2014,5(2):3 - 4.

[6] 林小英,张志刚. 福州市某酚醛树脂生产废水预处理研究[J]. 贵州大学学报:自然科学版,2010,27(3):140 - 142.

[7] 孙悦,冯启言,李向东. 微电解 - Fenton 联合工艺预处理煤层气井压裂废水[J]. 环境工程学报,2014,8(3):864 - 868.

[8] 祁佩时,陈战利,李辉,等. 微电解 - Fenton 工艺预处理难降解染料废水研究[J]. 中国矿业大学学报,2008,37(5):685 - 689.

(责任编辑:肖锡湘)