

污水处理

Fenton - 活性炭联合处理高浓度工业废水*

白翠萍^{1,2} 冯德鑫¹ 龚文琪² 咸漠¹ 葛忠学³ 朱勇³
李普瑞³ 张志忠³ 周琦²

(1. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所 山东青岛 266000; 2. 武汉理工大学 武汉 430000;
3. 西安近代化学研究所 西安 710065)

摘要 实验采用 Fenton 氧化与活性炭吸附相结合的方法处理高浓度工业废水,考察了 Fenton 反应和活性炭吸附影响 COD 去除率的的最优条件。结果表明,Fenton 反应的最优条件为 $H_2O_2 : COD = 2, Fe^{2+} : H_2O_2 = 1 : 4$, 反应 $pH = 3$, 反应时间采用 60 min。活性炭柱吸附最佳用量采用 15 g 活性炭吸附 50 mL Fenton 反应后水样,两者结合 COD 最大去除率达到 85.47%。

关键词 Fenton 氧化 活性炭 高浓度废水

Study on the Treatment of High Concentration of Industrial Wastewater by Fenton Oxidation and Active Carbon Adsorption

BAI Cuiping^{1,2} FENG Dexin¹ GONG Wenqi² XIAN Mo¹ GE Zhongxue³ ZHU Yong³
LI Purui³ ZHANG Zhizhong³ ZHOU Qi²

(1. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences Qingdao, Shandong 266101)

Abstract The treatment of high concentration industrial wastewater by combination of Fenton oxidation and active carbon adsorption is investigated and the optimum condition of this method on COD removal is researched. The results show that the optimum condition should be: the molar ratio of H_2O_2 and COD is 2, Fe^{2+} and H_2O_2 is 1:4, $pH = 3$ and reaction time is 60 mins and the optimum active carbon dosage is 15 g which adsorbs 50 mL Fenton sample. Based on this COD removal can reach 85.47% by connecting Fenton oxidation with active carbon adsorption.

Key Words Fenton oxidation active carbon high concentration of industrial wastewater

0 引言

高浓度工业废水一般成分复杂,有机物含量较高,而且含有毒有害物质,因此不能直接用于生物法处理。在生物处理之前,需要有预处理提高废水的可生化性。目前,Fenton 法是一种比较有效地降解有毒有害物质的高级氧化处理方法,它通过双氧水与 Fe^{2+} 反应产生氧化能力较强的氢氧自由基降解有机物质,将难降解的有机物质转化成易降解有机物或 CO_2 和 H_2O ^[1]。

活性炭有发达孔隙结构和巨大的比表面积(一般可高达 1 000 ~ 3 000 m^2/g),它的化学稳定性好、吸附性能优良、便于再生利用等,这些优点使得其成为一种重要的吸附材料^[2]。而且活性炭表面含有大量酸性或碱性基团,酸性基团有羧基、酚羟基、醌型羰基、正内酯基及环氧式过氧基等。碱性基团有类似于蔡结构的苯并恶英(pyropyrylium)的衍生物或类

吡喃酮结构基团^[3]。这些基团可以有效地吸附水中的有机物质。本文采用 Fenton 氧化和活性炭吸附相结合的方法处理高浓度工业废水,主要讨论 Fenton 氧化的条件及其活性炭吸附能力与处理水量之间的关系。

1 材料和方法

1.1 废水水质

废水水质见表 1。

表 1 高浓度工业废水指标 mg/L (pH 值、色度除外)

pH/(H^+ 浓度 mol/L)	色度/倍	COD	TOC	BOD
1.122	200	47 000	14 134	4 480

从表 1 数据可以得出,废水的 COD 值较高,酸性较强,而且 $BOD/COD = 0.095$, 较难生化降解。所以水样需要进行预处理后再进行后期的生物处理。

1.2 实验材料

* 基金项目:国家自然科学基金 No. 20872075, 山东省自然科学基金 Y2008B43。

FeSO₄·7H₂O, H₂O₂ (质量分数为 30%), NaOH、HCl 均为分析纯。

1.3 实验方法

先取一定体积的水样,加入 H₂O₂ 和硫酸亚铁 Fenton 试剂,用磁力搅拌器搅拌一定时间,取一定量的水样,测其 COD 并计算其 COD 去除率。再用活性炭颗粒填充层析柱做成活性炭柱,将 Fenton 反应后的水样过活性炭柱,过柱后水样测其 COD 值,并计算 COD 去除率。

2 结果与讨论

2.1 Fenton 氧化条件优化

2.1.1 最佳 H₂O₂ 投加量确定

H₂O₂ 是 Fenton 反应的氧化剂,所以 H₂O₂ 的投加量对 COD 的去除率有很大的影响。取 100 mL 高浓度工业废水,Fe²⁺ 与 H₂O₂ 的摩尔比采用 1:2 加入不同质量的 FeSO₄·7H₂O,然后加入不同质量的 30% H₂O₂,用磁力搅拌器搅拌 60 min 后调 pH=7,过滤测定滤液 COD 值并计算 COD 去除率。H₂O₂ 的投加量根据 COD 值,每 2 mol H₂O₂ 产生 1 mol 的 O₂ 的量计算。其结果见图 1。

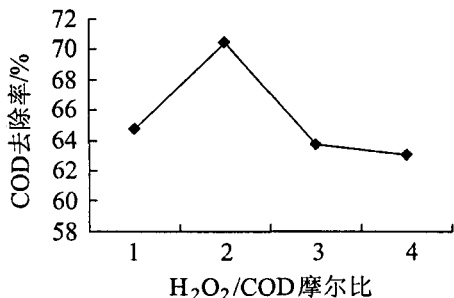


图 1 H₂O₂ 投加量对 COD 去除率的影响

从图 1 可以看出,加入 H₂O₂ 时,COD 去除率随着 H₂O₂ 量的增大而增大,当 H₂O₂ 加入量达到 H₂O₂:COD=2:1 时,COD 去除率达到最高,当超过这一 H₂O₂ 用量时,COD 的去除率随着 H₂O₂ 量的增大而减小。这是因为在 H₂O₂ 浓度较低时,随着 H₂O₂ 量的增大,氢氧自由基也随着增大,有利于反应的进行,COD 的去除率增大,当 H₂O₂ 过量时,多余的 H₂O₂ 会与氢氧自由基反应形成·OOH^[4],因此过量的 H₂O₂ 成了氢氧自由基的抑制剂,使 COD 的去除率减小。而且多余的 H₂O₂ 会与 COD 的测定试剂重铬酸钾发生反应,会影响 COD 的测定结果^[5]。所以,最佳 H₂O₂ 量采用 H₂O₂:COD=2。

2.1.2 最佳 Fe²⁺ 投加量确定

Fe²⁺ 是 Fenton 反应发生的催化剂,没有 Fe²⁺ 的催化作用,H₂O₂ 不能转化成氢氧自由基氧化有机物,所以实验需要确定最佳 Fe²⁺ 投加量。取 100 mL

高浓度工业废水,H₂O₂ 与 COD 比值采用 2:1,加入不同质量的 FeSO₄·7H₂O,用磁力搅拌器搅拌 60 min 后调 pH=7,过滤测定滤液 COD 值并计算 COD 去除率。其结果见图 2。

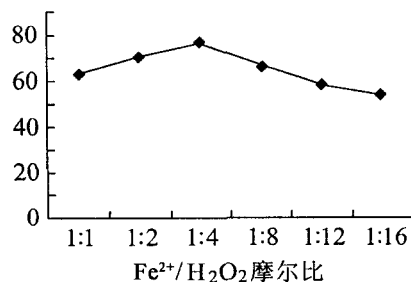


图 2 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 比值对 COD 去除率的影响

由图 2 可以看出,当 Fe²⁺ 浓度较低时,COD 去除率随着 Fe²⁺ 的增加而增大,这是由于较多的催化剂催化 H₂O₂ 产生更多的氢氧自由基氧化有机物。当 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 摩尔比为 1:4 时,COD 去除率最高为 76.79%;当 Fe²⁺ 超过这一投加量时,COD 的去除率有下降趋势。当 Fe²⁺ 过量时,会发生如下反应:Fe²⁺ + HO·→Fe³⁺ + HO⁻,Fe²⁺ 会与氢氧自由基发生反应生成 Fe³⁺,增加出水的色度^[6]。而且过量的·OH 自身会发生反应,从而降低了氢氧自由基的含量,使得 COD 去除率降低^[2]。

2.1.3 最佳 pH 值确定

pH 值是 Fenton 反应发生的重要条件,pH 值的不同会影响 Fenton 反应的机理。取 100 mL 高浓度工业废水,调节不同的 pH 值,按照 H₂O₂:COD=2,Fe²⁺:H₂O₂=1:4(摩尔比)的条件加入 H₂O₂ 和 FeSO₄·7H₂O,用磁力搅拌器搅拌 60 min 后调 pH=7,过滤测定滤液 COD 值并计算 COD 去除率,结果见图 3。

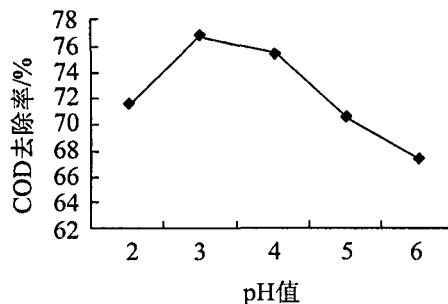


图 3 pH 值对 COD 去除率的影响

由图 3 可以看出,当 pH=3 时,COD 的去除率最高,pH 增大或减小时,COD 去除率都有所减小。pH 值过低时,H⁺ 是·OH 的抑制剂,H⁺ 与·OH 会发生反应:H⁺ + ·OH→H₂O,不利于·OH 的产生,且 H₂O₂ 分解慢,也不利于·OH 的产生,因此 COD 去除率下降。当 pH 值较高时,Fe³⁺ 容易与 OH⁻ 形成 Fe

(OH)₃ 沉淀。导致反应体系中 Fe²⁺ 与 Fe³⁺ 之间的平衡被破坏, Fe³⁺ 向 Fe²⁺ 转化的反应中止, Fenton 反应不能继续产生 ·OH^[7-8], 使得 COD 去除率下降。

2.1.4 最佳反应时间确定

反应时间影响化学反应进行的程度, 反应时间短, 反应不能充分完成, 反应时间长, 造成一定的浪费, 实验对反应时间进行考察。取 100 mL 高浓度工业废水, 按照 H₂O₂: COD = 2, Fe²⁺: H₂O₂ = 1:4 的条件加入 H₂O₂ 和 FeSO₄·7H₂O, 用磁力搅拌器搅拌不同时间后调 pH = 7, 过滤测定滤液 COD 值并计算 COD 去除率, 结果见图 4。

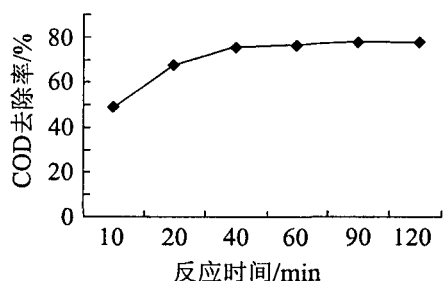


图 4 反应时间对 COD 去除率的影响

由图 4 可以看出, 在反应的初始阶段, COD 去除率随反应时间的延长而不断提高, 反应初期, 反应产生的氢氧自由基较多, 氧化能力较强。当反应 60 min 后, 继续延长反应时间, COD 去除率基本趋于平稳。最佳反应时间为 60 min。

2.2 活性炭吸附

2.2.1 活性炭最佳吸附量确定

活性炭具有较多的孔洞结构, 可作为吸附剂处理有机物质。在吸附过程中, 吸附剂与有机污染物成一定的比例关系。本实验对活性炭与有机物去除率之间的关系进行试验。有机物去除率通过 COD 去除率得出。取 15 g 活性炭加入层析柱中做成活性炭柱, 加入不同量的 Fenton 反应后水样, 过柱后测定取 COD 值, 并计算 COD 去除率。

相同质量的活性炭中, 加入 Fenton 反应后水样越多, COD 去除率越小。当进水量为 20 mL 时, COD 去除率为 55.88%; 进水量 50 mL 时, COD 去除率 37.42%; 当进水量为 100 mL 时, COD 去除率 27.68%。这是由于当有机物含量达到一定量时, 活性炭吸附能力趋于饱和, 继续加入有机物, 会使过多的有机物不能被吸附, 导致 COD 去除率下降。较小的进水量, 导致活性炭的浪费, 实验最佳进水量采用 50 mL。

2.2.2 Fenton 氧化与活性炭吸附联合反应前后水质变化

高浓度废水预处理前后指标变化见表 2。

表 2 预处理前后指标变化 mg/L (pH 值、色度除外)

	pH/(H ⁺ 浓度 mol/L)	色度/倍	COD	BOD	TOC
反应前	1.122	200	47 000	4 480	14 134
反应后	7.5	0	6 827	2 989	5 406

高浓度工业废水预处理前后水样指标变化很大, 色度去除率基本达到 100%, COD 去除率达到 85.47%, BOD 去除率达到 33.28%, TOC 去除率达到 77.91%, 废水的可生化指标从 0.095 提高到 0.44, 使废水较易生化降解, 预处理后水样可以进行后续生物处理。

3 结论

(1) 通过实验得出此高浓度废水 Fenton 反应的最佳的实验条件为: Fe²⁺: H₂O₂ 摩尔比采用 1:4, 双氧水最佳用量采用 H₂O₂: COD = 2, 反应 pH 值为 3, 最佳反应时间为 60 min, 在最佳条件下, COD 去除率达到 85.47%。

(2) 将 Fenton 反应后水样过活性炭柱, 加入的水量越大, COD 去除率越低, 实验采用 15 g 活性炭柱过滤 50 mL 水样为最佳实验条件。

(3) Fenton 氧化和活性炭联合方法使此废水达到较好的去除效果, 提高了废水的可生化性, 为后期生物处理提供了有利条件。

参考文献

- [1] W iszniewski J, Robert D, Surnacz - Gorska J, et al. Landfill leachate treatment methods: A review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2006, 4(1): 51 - 61.
- [2] 叶少帆, 吴志超, 王志伟. Fenton 氧化 - 活性炭吸附协同深度处理垃圾渗滤液的研究 [J]. 环境工程学报, 2010, 4(6): 1363 - 1367.
- [3] 刘伟, 李立清, 刘峥. 甲苯吸附与活性炭孔隙结构关系的研究 [J]. 化学工业与工程, 2011, 28(4): 5 - 10.
- [4] N Panda, H Sahoo, S Mohapatra. Decolourization of methyl orange using Fenton - like mesoporous Fe₂O₃ - SiO₂ composite [J]. J Hazard Mater, 2011 (185): 359 - 365.
- [5] 刘君侠, 刘琼玉. H₂O₂ 对 COD 测定的干扰及消除 [J]. 江汉大学学报(自然科学版), 2010, 38(2): 46 - 48.
- [6] 杨翔宇, 唐艳茹, 王彬彬, 等. Fenton 氧化 - 絮凝处理硝基苯废水的研究 [J]. 长春师范学院学报(自然科学版), 2010, 29(4): 68 - 72.
- [7] 田园, 陈广春, 朱向东. Fenton 试剂预处理高浓度丁腈胶乳生产废水 [J]. 工业安全与环保, 2007(10): 19 - 21.
- [8] Y T Hung, R Liu, H M Chiu, C S Shiau, et al. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo - Fenton processes [J]. Dyes Pigments, 2007(73): 1 - 6.

作者简介 白翠萍, 女, 博士研究生, 从事水处理技术研究。

(收稿日期: 2011 - 08 - 26)