

Fenton 氧化-铁炭内电解预处理 紫外线吸收剂生产废水

李金成, 李 鹏, 孟 晶, 叶雪松
(青岛理工大学环境与市政工程学院, 山东青岛 266033)

[摘要] 采用 Fenton 氧化-铁炭内电解组合工艺, 对高 COD、高盐含量、难降解的紫外线吸收剂生产废水进行了预处理实验研究。结果表明, Fenton 氧化-铁炭内电解组合工艺的处理效果优于单独使用其中一种工艺。当单独使用 Fenton 氧化和铁炭内电解处理时, COD 的去除率最高分别为 43.2% 和 48.6%; 而采用两者的组合工艺时, 在硫酸亚铁的投加量为 0.022 mol/L, $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{Fe}^{2+})=5$, 铁炭投加质量浓度为 25 g/L 时, COD 的去除率可达到 76.3% (此时 COD < 3 500 mg/L), 色度达到 50 倍, 为后续进一步处理提供了基础。

[关键词] Fenton 氧化; 铁炭内电解; 紫外线吸收剂废水

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2011)12-0063-04

Pretreatment of wastewater from ultraviolet absorbent production by Fenton oxidation-iron & carbon internal electrolysis

Li Jincheng, Li Peng, Meng Jing, Ye Xuesong
(College of Environment & Civil Engineering, Qingdao University of Science &
Technology, Qingdao 266033, China)

Abstract: The combined process of Fenton oxidation-iron & carbon internal electrolysis has been used for pretreating the wastewater from ultraviolet absorbent production. The experimental research on the treatment of wastewater from ultraviolet absorbent production, which is of higher COD, higher salinity and difficult to be biodegraded, is carried out. The results show that the treatment effectiveness of the combination process of Fenton oxidation and internal electrolysis is superior to any process by using either of them. When Fenton oxidation or iron & carbon internal electrolysis is used individually, the highest COD removing rate is 43.2% and 48.6%, respectively. While the combined process is used, the COD removing rate is 76.3%, when the $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dosage is 0.022 mol/L, $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{Fe}^{2+})=5$, and the mass concentration of iron & carbon dosages is 25 g/L (this time, the COD is less than 3 500 mg/L), and chromaticity reaches 50 times. Basis established for further treatment of wastewater from ultraviolet absorbent production has been offered.

Key words: Fenton oxidation; iron-carbon internal electrolysis; wastewater from ultraviolet absorbent production

随着高分子材料应用领域的不断扩展, 改善高分子材料抗紫外线辐射产生的老化问题已成为一个新的研究热点。苯并三唑类紫外线吸收剂是一种性能卓越的高效防老化助剂, 它们能吸收一定波长的紫外光, 具有色浅、无毒、相容性好的特点, 广泛应用于塑料、有机玻璃、丙纶纤维、乙烯、醋酸、粉末涂料、聚氨酯、橡胶制品等精细化工行业, 并能提供良好的光稳定效果。苯并三唑类紫外线吸收剂的生产过程主要由邻硝基苯胺衍生物和苯酚经重氮化、偶合和

还原反应完成。在生产过程中会产生两股性质不同的废水, 一股是重氮化反应和偶合反应过程中产生的含有大量盐酸、邻硝基苯胺或对氯邻硝基苯胺、亚硝酸钠以及偶氮染料的酸性废水, 另一股是还原过程中产生的含有大量硫化钠、乙醇、氢氧化钠和部分产品的碱性废水, 两股废水都是 COD 高、有一定毒性、成分复杂、色度高、含盐量高, 是难降解、高浓度、复杂型有机化工废水, 目前与其处理技术相关的资料还不多见。

常规工艺处理紫外线吸收剂废水很难达到理想的处理效果,而 Fenton 试剂法是一种高级氧化工艺,可对难降解复杂有机物进行有效的预处理^[1-2];铁炭内电解法是以铁屑和活性炭构成原电池,通过污染物在正负极上发生的化学反应,加上原电池自身的电附集、物理吸附及絮凝等作用达到处理的目的,其在去除有机物、脱色等方面效果明显^[3]。

笔者通过采用 Fenton 试剂、铁炭内电解以及两者的组合工艺,探讨它们对这种高 COD、高含盐、高色度的紫外线吸收剂废水进行处理的可行性和有效性,为合理设计该类废水的最佳处理工艺提供参考。

1 试验部分

1.1 水样来源及水质

水样取自山东某化学有限公司的紫外线吸收剂生产废水,废水分酸性和碱性废水两股,先将酸性废水和碱性废水按比例进行混合,沉淀 60 min,然后取上清液作为实验水样,其中酸性废水占 80%,碱性废水占 20%,废水水质情况见表 1。

表 1 废水种类及水质指标

种类	pH	COD/(mg·L ⁻¹)	SS/(mg·L ⁻¹)	色度/倍
酸性废水	<1	16 800	350	2 200
碱性废水	>13	21 600	80	900
实验水样	≈1	14 800	600	2 500

1.2 试剂及仪器

试剂:硫酸铁、质量分数 30%的 H₂O₂、氢氧化钠,均为分析纯。铁屑取自某金属加工厂的加工车间,粒径为 1~1.5 mm,使用前用稀盐酸浸泡,去除表面氧化物,用清水清洗后备用。活性炭采用果壳活性炭,粒径为 1~2 mm。

仪器:JH-11 型 COD 恒温加热器,青岛崂山电子仪器厂;SensION156 多参数测定仪,美国哈希公司;85-1 型磁力搅拌器。

1.3 实验方法

采用烧杯模拟实验法。Fenton 氧化过程为:按分组需要分别取实验水样 200 mL 加入到 500 mL 的烧杯中,用 NaOH 调节 pH 至 3 左右,然后加入相应剂量的硫酸亚铁,再按一定的 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{Fe}^{2+})$ 加入 H₂O₂,立即进行搅拌,搅拌速度为 120 r/min,控制一定的反应时间,反应结束后采用滤纸过滤,取过滤液进行分析。铁炭内电解过程为:取相应的水

样 300 mL,加入到 500 mL 的烧杯中,然后按需要加入铁屑和活性炭的混合物,同时采用曝气头进行曝气,反应一定时间后,用 NaOH 调节 pH=9.0,过滤后取滤液分析水质。

1.4 分析方法

COD 采用重铬酸钾滴定法;色度采用稀释倍数法;pH 采用多参数水质测定仪测定。

2 结果与讨论

2.1 Fenton 氧化

Fenton 氧化效果与反应的 pH、Fe²⁺投加量和 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{Fe}^{2+})$ 有关,并且最佳 pH 通常为 3 左右^[3-4]。由于本实验中原水为强酸性,为减少在实际应用中的碱耗量,并使 Fenton 处理后的出水 pH 能尽量适合铁炭内电解的要求,本试验先将原水的 pH 用质量分数 20%的 NaOH 调节到 2~3,然后对其直接进行 Fenton 氧化。

2.1.1 Fe²⁺浓度的影响

取一定量的原水水样,初始 COD 为 14 800 mg/L,用 NaOH 将 pH 调节到 2.5,然后分别取 200 mL 水样置于 4 个 500 mL 烧杯中,投加不同量 FeSO₄·7H₂O 溶液,使 Fe²⁺浓度分别为 0.011、0.022、0.048、0.066 mol/L。然后依次投加 H₂O₂,使 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{Fe}^{2+})=7$,搅拌反应 90 min,过滤,取滤液测定 COD 和 pH,结果如图 1 所示。

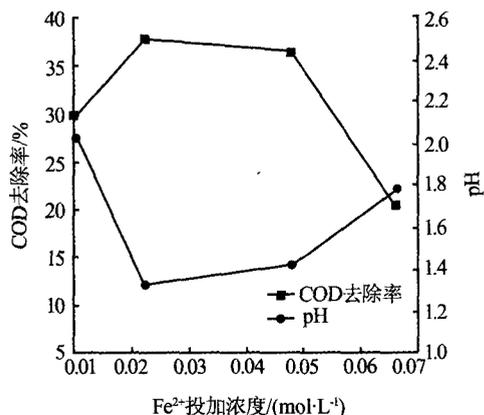


图 1 Fe²⁺投加浓度对 COD 去除率的影响

由图 1 可以看出,Fe²⁺浓度对 COD 的去除率影响存在一个最佳的范围,高于或低于这个范围都不利于 Fenton 氧化的效果,实验中当 Fe²⁺浓度为 0.022 mol/L 时,COD 的去除效率最高,可达 37.8%。

Fe²⁺浓度对处理效果的影响可以从 Fenton 试剂氧化的原理得到解释,Fenton 试剂的强氧化能力是

由 H_2O_2 和 Fe^{2+} 通过链反应催化生成的羟基自由基 ($\cdot OH$) 来体现的^[5]。 Fe^{2+} 在反应中起激发和传递作用,它能催化 H_2O_2 分解成 $\cdot OH$ 完成氧化反应,因此溶液中 Fe^{2+} 浓度过低,则不利于 $\cdot OH$ 的产生,影响 COD 的氧化分解效果,而 Fe^{2+} 浓度过高时, Fe^{2+} 会优先被氧化成 Fe^{3+} 而降低了催化性能,同时也会消耗产生的 $\cdot OH$,使处理效果下降。

图 1 显示,在 COD 去除达到最高的同时,pH 由 2.0 下降至 1.2,这对 Fenton 氧化后进行铁炭内电解工艺是有利的。

2.1.2 $m(H_2O_2):m(Fe^{2+})$ 的影响

取一定量的原水水样,用 NaOH 将 pH 调节到 2.5,然后分别取 200 mL 水样置于 5 个 500 mL 烧杯中,投加 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶液,使 Fe^{2+} 浓度都为 0.022 mol/L。然后依次投加 H_2O_2 ,使 $m(H_2O_2):m(Fe^{2+})$ 分别为 1、2、5、7、10,搅拌反应 90 min,过滤分析,结果如图 2 所示。

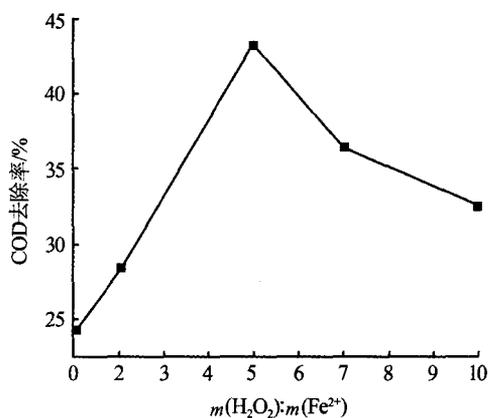


图 2 $m(H_2O_2):m(Fe^{2+})$ 对 COD 去除效果的影响

由图 2 可以看出, $m(H_2O_2):m(Fe^{2+})=5$ 时,对 COD 的去除效果最佳,去除率为 43.2%。当 $m(H_2O_2):m(Fe^{2+})$ 较低时,由于 H_2O_2 不足,产生的 $\cdot OH$ 量少,不足以使有机物充分降解,图中当 $m(H_2O_2):m(Fe^{2+})=2$ 时,COD 去除率只有 27.9%。而 $m(H_2O_2):m(Fe^{2+})$ 过高时,过量的 H_2O_2 会先将 Fe^{2+} 迅速氧化为 Fe^{3+} ,而 Fe^{3+} 的催化传递和产生 $\cdot OH$ 的速度很慢,这相当于抑制了 $\cdot OH$ 的产生,同时还消耗了 H_2O_2 ,因此处理效果又会降低。只有 $m(H_2O_2):m(Fe^{2+})$ 满足一定范围时,体系中 $\cdot OH$ 的产量才会最高^[6]。

由上面的结果还可以看出,当采用 Fenton 氧化和铁炭内电解联合进行处理时,如果先进行铁炭内电解,则有可能导致水中的 $[Fe^{2+}]$ 浓度较高,而这时要保持最佳的 $m(H_2O_2):m(Fe^{2+})$, H_2O_2 的投加量就会

相应增大,因此将铁炭内电解置于 Fenton 工艺单元之前并不是最优组合。

2.2 铁炭内电解

铁炭内电解工艺也是一种能有效分解难降解复杂有机物的工艺,尤其对含有偶氮等发色基团的有机物能有效分裂并使其脱色^[7]。本研究为探讨铁炭内电解工艺处理紫外吸收剂生产废水的最佳运行参数,对原水采用铁炭混合曝气的方式进行了直接处理。取 300 mL 经 NaOH 调节 pH 为 2~3 的原水 3 份,分别装于 500 mL 的烧杯中,按 $m(\text{铁屑}):m(\text{活性炭})=1$ 投加铁屑和活性炭的混合物,投加质量浓度分别控制为 5、15、25 g/L,采用砂芯进行曝气。反应 60 min 后,用 NaOH 调节 pH 至 9,过滤,分别测定上清液调 pH 前后的 COD 和 pH,结果见图 3。

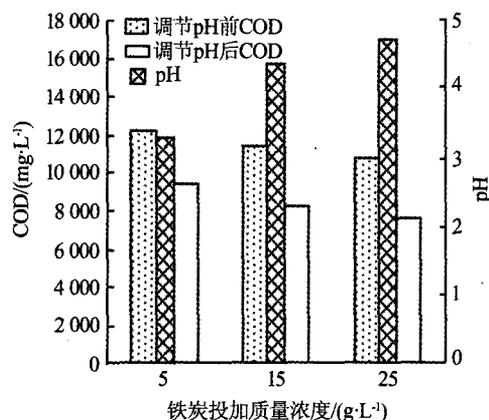


图 3 不同铁炭投加量对处理效果的影响

由图 3 可以看出,当初始 COD 为 14 800 mg/L, pH=2.5 时,铁炭内电解对水样 COD 的去除效果随铁炭投加量的增大而提高,反应后的出水经用 NaOH 调节 pH 至碱性时,都会产生大量沉淀,同时上清液的 COD 会明显下降,下降幅度也随投铁炭量的增大而增加,当铁炭投加质量浓度为 25 g/L 时,反应后的 pH 为 4.71, COD 为 10 800 mg/L,此时出水 COD 最低,可达 7 600 mg/L,去除率为 48.6%。这说明,铁炭内电解对有机物的分解去除,在很大程度上依靠内电解反应后形成的铁的氢氧化物沉淀的絮凝、吸附、携带等作用来实现。

2.3 Fenton 氧化-铁炭内电解组合的处理效果

由以上实验可以看出,单独使用 Fenton 氧化和铁炭内电解工艺对 COD 的去除效率都不高,本实验根据废水的水质特点,拟将两种工艺进行组合应用。

现有的资料通常将铁炭内电解工艺置于 Fenton

氧化工艺之前,以利用铁炭出水中的亚铁离子而减少硫酸亚铁的投加量^[2,8]。但本研究认为,由于Fenton工艺是其中的关键一步,而其处理效果又受到pH和 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{Fe}^{2+})$ 严格的影响,如果先经过铁炭内电解,一方面出水的pH无法满足Fenton氧化的最佳要求,需要多次调节;另一方面经铁炭内电解后的出水中 Fe^{2+} 的浓度一般无法控制,要达到最佳的 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{Fe}^{2+})$,在实际应用中是无法实现的,因此本研究采用了先Fenton氧化再铁炭内电解的组合工艺。这样改进以后,一方面Fenton氧化的出水可以不调pH直接进入铁炭床,整个过程只需要加碱调节,而不需要用酸回调;另一方面在Fenton氧化过程中可以控制最佳的 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{Fe}^{2+})$ 以达到最佳的处理效果,并且工艺流程,操作简化。组合工艺过程为:取300 mL实验水样,加入到500 mL烧杯中,用NaOH将pH调节到2.5,按 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{Fe}^{2+})=5$ 投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液和 H_2O_2 ,搅拌反应60 min,沉淀20 min后,取200 mL上清液于另一只500 mL烧杯中,按25 g/L投加铁屑和活性炭混合物,曝气反应60 min,再加碱调节pH=9后过滤。实验中为考察后续继续氧化的可行性,将铁炭内电解后的出水通入臭氧氧化,臭氧投加质量浓度为5 g/L,组合工艺各单元的处理效果如表2所示。

表2 组合工艺中各单元的处理效果

处理单元	COD去除率/%	pH
Fenton氧化	42.5	1.2
铁炭内电解	48.3	3.3
调pH=9后过滤	76.3	9.0
臭氧	75.2	8.6

由表2可以看出原水经Fenton氧化、铁炭内电解、加碱调pH过滤处理后,COD去除率可达到76.3%,经臭氧氧化后,COD却没有明显变化,这说明经以上处理工艺后,水中的COD已经被氧化成一些分子质量较小、结构较为稳定的形式^[9],再用化学氧化已经效果不明显。

经铁炭处理的出水颜色为淡黄色,色度约为50倍。说明此工艺对色度具有很高的去除率。这主要是由于Fenton试剂生成的·OH和铁炭内电解反应生成的新生态[H]都具有很高的化学活性^[10],能打破 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}-$ 等不饱和发色基团的共轭体系结构,使之无色并进而矿化。

3 结论

(1)对紫外线吸收剂生产废水,采用Fenton氧化的最佳条件为:pH=2.5,硫酸亚铁浓度为0.022 mol/L, $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{Fe}^{2+})=5$,此条件下对废水COD的去除率可达到43.2%。当单独采用铁炭内电解工艺时,pH=2.5,铁炭混合物投加质量浓度为25 g/L时,COD的去除率最高可达48.6%。

(2)采用Fenton-铁炭内电解组合工艺的处理效果要好于单独采用其中一种工艺,而且采用先Fenton氧化,再铁炭内电解,可以最大程度地减少pH的调节次数及碱消耗量,并能控制最佳的 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{Fe}^{2+})$ 等影响因素,因此建议应将Fenton氧化置于铁炭内电解之前。

(3)经Fenton-铁炭内电解组合工艺处理后的出水,COD由14 800 mg/L下降到3 500 mg/L,去除率为76.3%,色度由1 500倍降低到50倍左右,这种出水已难以继续用化学氧化的方式进行降解,因此建议后续工艺可考虑稀释后进行生物处理。

[参考文献]

- [1] 朱振兴,颜涌捷,元伟,等.铁炭微电解-Fenton试剂预处理纤维素发酵废水[J].工业用水与废水,2009,40(2):27-30.
- [2] 吴慧芳,孔火良,王世和.微电解与Fenton试剂预处理农药废水的试验研究[J].环境污染治理技术与设备,2003,4(2):18-21.
- [3] 张乃东,郑威,彭永臻.铁屑-Fenton法处理焦化含酚废水的研究[J].哈尔滨建筑大学学报,2002,35(2):57-60.
- [4] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique [J]. J. of Hazardous Materials, 2003,98(1/2/3):33-50.
- [5] 周小波,蔡迎晨,杨健.酒精废水Fenton试剂催化氧化法试验研究[J].青岛理工大学学报,2007,28(1):65-69.
- [6] 韦朝海,陈传好,王刚.Fenton试剂催化氧化降解含硝基苯废水的特性[J].环境科学,2001,22(5):60-64.
- [7] 程凯英,林美强,林建民,等.微电解法处理染整废水的工程应用[J].工业水处理,2001,21(12):36-37.
- [8] 杨润昌,周书天,罗卫玲.Fenton试剂加硫酸处理高浓度含酚废水的研究[J].石油化工环境保护,1997(2):18-21.
- [9] Francisco J R, Fernando J B, Jesus F. Oxidation of *p*-droxybenzoic acid by Fenton's reagent[J]. Water Res., 2001,35(2):387-396.
- [10] 刘冬莲,黄艳斌.·OH的形成机理及在水处理中的应用[J].环境科学与应用,2003,26(1):44-46.

[作者简介] 李金成(1969—),1994年毕业于西安建筑科技大学,硕士,副教授。主要从事水处理工程的科研、设计和施工工作。电话:13708976778, E-mail:lijch-1@163.com。

[收稿日期] 2011-10-07(修改稿)