

电解-Fenton 法处理除草剂废水的研究

王永广,何成达

(扬州大学水利与建筑工程学院,江苏扬州 225009)

摘要:采用电解-Fenton 法进行了氟磺胺草醚废水处理的试验研究,该法对氟磺胺草醚废水的处理效果显著,5 h 反应后,COD_{Cr}去除率达 94% 以上,且产生的污泥量少.对反应机理进行了分析,讨论了处理效率与相关因素.还进行了直接电解法和 Fenton 法的对比试验,结果表明,直接电解法和 Fenton 法的 COD_{Cr}去除率分别为 30% 和 66% 左右,两者的去除率均低于电解-Fenton 法.

关键词:过氧化氢;电解-Fenton 法;氟磺胺草醚废水;COD_{Cr}去除率;除草剂;废水处理

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1000-198X(2002)06-0087-04

氟磺胺草醚(化学名称:N-甲磺酰基-5-[2'-氯-4'-(三氟甲基)苯氧基]-2-硝基苯甲酰胺)是一种二苯醚类除草剂,其生产废水中污染物以有机合成化合物为主,很难进行生物降解.生物难降解废水的处理可采用 Fenton 法,Fenton 试剂为双氧水(H₂O₂)和亚铁盐的混合物,其氧化反应中主要的中间物为羟基游离基(·OH),能有效地氧化分解醚、硝基苯酚、氯酚、芳香族胺、多环芳香族等有机污染物,使之无机化;但 Fenton 法处理废水后,需调整 pH 值(加碱中和),产生大量的 Fe(OH)₃ 沉淀,它与水的分离和最终处置较困难,从而限制了该工艺在实际工程中的应用^[1].电解-Fenton 法将 Fenton 反应和电解反应结合在一个反应器内进行,Fe(OH)₃ 经过絮凝和 pH 值调节后可重复使用,故污泥产量少.研究表明,电解-Fenton 法对氟磺胺草醚废水的处理效果显著,COD_{Cr}去除率达到 94% 以上.

1 材料与方法

1.1 废水水质

废水水质如表 1 所示.氟磺胺草醚分子量为 438.76,分子结构式见图 1;主要生产原料有 3,4-二氯三氟甲苯、间羟基苯甲酸、二甲亚砷、甲苯、盐酸、硝酸、硫酸、甲基磺酰胺、卤化剂等,中间体为 3-(2'-氯-4'-三氟甲基-苯甲基)苯甲酸和 5-(2'-氯-4'-三氟甲基-苯氧基)-2-硝基苯甲酸(三氟羧草醚)^[2].

表 1 氟磺胺草醚废水水质

Table 1 Water quality of fomesafen wastewater

pH 值	COD (mg·L ⁻¹)	SS (mg·L ⁻¹)	电导率 (S·m ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N (mg·L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ -N (mg·L ⁻¹)	硝基苯 (mg·L ⁻¹)	色度 /倍
3.2	26 100	45	25.2	150	32	45	32
3.8	16 540	55	22.5	123	23	37	40

1.2 测试方法

玻璃电极法测 pH 值,重铬酸钾法测 COD,碘量法测 DO,邻菲啉分光光度法测铁离子浓度,铂钴标准比色法测色度,坩埚烘干法测 SS,电导率仪测电导率.

1.3 试验方法

试验装置流程如图 2 所示,运行方式为间隙运行.电解槽为一圆形有机玻璃柱(∅120 mm),有效水深 1 000 mm、超高 250 mm;电源电压范围 0~15.0 V,阳极为钛棒(RuO₂/IrO₂ 外涂层),阴极为圆柱形铁板,置于阳极的外面;阴、阳极工作面积比

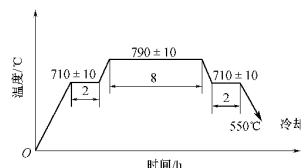


图 1 氟磺胺草醚分子结构式
Fig.1 Molecular structure of fomesafen

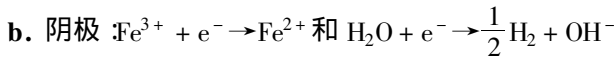
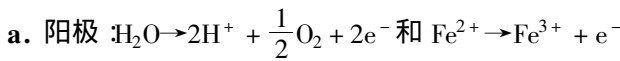
取8:3以加大阴极工作面积.

每次投加 5 L 原水,循环泵回流量为 12 L/min 以保证电解槽内的混合效果;初期运行时,加入浓 Fe₂(SO₄)₃ 溶液与废水相混合,以满足初期 Fe³⁺ 浓度的要求. H₂O₂ 溶液浓度为 300 g/L,连续投加, H₂O₂ 的投加量按 6 h 反应时间后达到理论用量的 1.2 倍计算;理论用量按 1 mol H₂O₂ 分解产生 0.5 mol O₂ 进行计算.静置沉降后取上清液进行水质分析.

2 试验结果与讨论

2.1 电解反应机理与阴极材料选择

2.1.1 电解系统可能的反应



有效反应取决于 Fe 提供的有效电子数,因此反应性能用产生 Fe²⁺ 的瞬间电流效率 η 表示,即

$$\eta = \frac{FV}{A} \cdot \frac{dC_{Fe}}{dt} \times 100\% \tag{1}$$

式中: F ——法拉第常数; C_{Fe} ——反应产生的 Fe²⁺ 的浓度; V ——溶液的体积; A ——工作电流; t ——反应时间.由于工作电流 A 保持不变,故 C_{Fe} 与反应时间 t 成正比.

2.1.2 阴极材料选择

进行了铅、铁、钛和石墨等 4 种不同阴极材料的试验,反应过程中 pH 值无显著变化.由图 3 可见,反应初期 C_{Fe} 增加较快,反应终了时 C_{Fe} 接近平稳,说明瞬间电流效率 η 最高,达 82% 左右,产生的 Fe²⁺ 量较大,相应的有机物降解率也较高,故后续试验的阴极材料均采用铁板.

2.1.3 初期 pH 值对初期电流效率 η 的影响

以初期 Fe²⁺ 浓度为 7000 mg/L 和 1000 mg/L 进行试验,结果如图 4 所示.反应初期(反应时间为 0~1 h),两种浓度下的 η 值在 pH 值 < 2.0 时没有显著变化, pH 值 \geq 2.0 时开始下降. pH 值 < 2.0 时,没有污泥产生. pH 值 = 2.0~2.5 时, C_{Fe} 为 7000 mg/L 的 η 下降

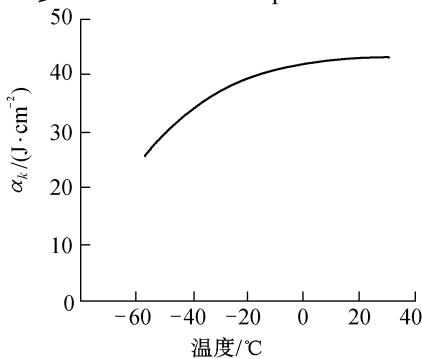


图 4 pH 与 η_i 关系曲线

Fig.4 pH vs. η_i

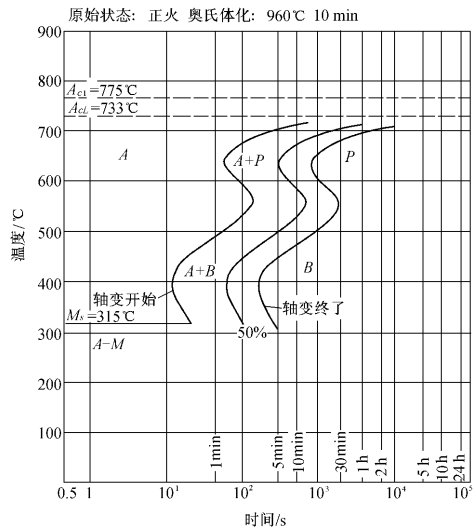


图 2 装置流程

Fig.2 Experimental apparatus

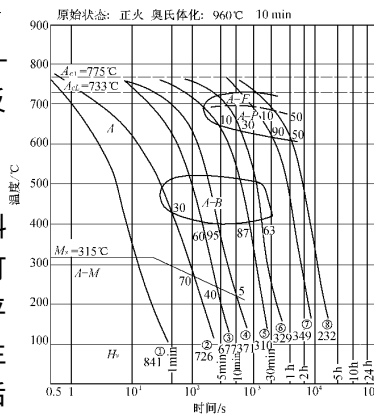


图 3 不同电极材料的 C_{Fe} 与反应时间的关系曲线

Fig.3 Relationship between C_{Fe} of different electrode materials and reaction time

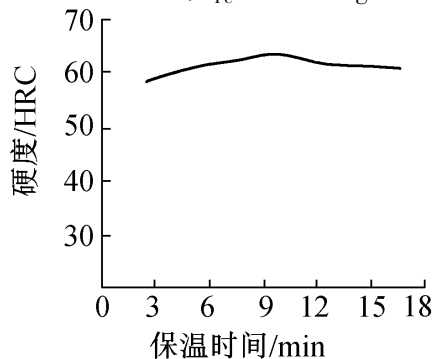


图 5 C_{Fe} 与 η_i 关系曲线

Fig.5 C_{Fe} vs. η_i

75% , C_{Fe} 为 3 000 mg/L 的 η 下降 30% 左右,这是由于 $Fe(OH)_3$ 的形成而导致 Fe^{2+} 的太大下降.

2.1.4 初期 Fe^{2+} 浓度对 η 的影响

如图 5 所示, $C_{Fe} = 1\ 000$ mg/L 时, $\eta = 39\%$; C_{Fe} 介于 1 000 ~ 3 000 mg/L 时, η 随 Fe 的增加而增加; C_{Fe} 介于 3 000 ~ 10 000 mg/L 时, η 基本稳定.

2.2 处理效果及相关因素

2.2.1 H_2O_2 投加量和 C_{Fe} 对处理效果的影响

H_2O_2 投加量和 C_{Fe} 变化对 COD 的影响见图 6, 试验 1 2 3 有关条件与 6 h 反应后的 COD 去除率见表 2. 反应中电池电压从 11.5 V 增加至 12.0 V. 试验 1 和试验 2 的运行条件相同,但初期 COD 浓度不同,两个试验中 COD 变化的趋势非常接近. 试验 3 的初期 COD 浓度与试验 1 相同,但 C_{Fe} 低、电流效率低.

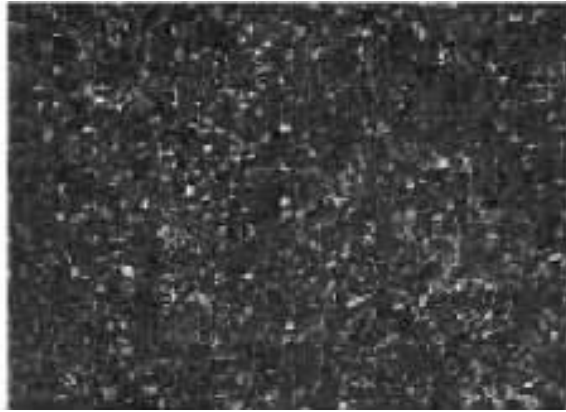


图 6 不同 H_2O_2 投加量条件下 COD 去除率与反应时间的关系曲线

Fig.6 COD removal efficiency vs. reaction time for different H_2O_2 dosages

表 2 电解-Fenton 法的 COD 去除率

Table 2 COD removal efficiency of electric-Fenton Method

参 数	pH 值	CD_e ($A \cdot m^{-2}$)	C_{Fe} ($mg \cdot L^{-1}$)	COD ($mg \cdot L^{-1}$)	出水 COD ($mg \cdot L^{-1}$)	COD 去除率 /%	H_2O_2 投加量 /g
试验 1	1.65	188	5 000	16 800	202	98.8	250
试验 2	1.65	188	5 000	28 500	228	99.2	300
试验 3	2.33	100	1 000	16 800	437	97.4	250

2.2.2 温度、pH 值、DO 的变化

图 7 绘制了反应过程中温度、pH 值、DO 的变化. 3 h 反应后, 温度由 22.5℃ 增加至最高值 60.6℃, 温度大幅上升的原因可能是在这种废水处理中出现了放热反应. 单独采用 Fenton 反应处理该废水时也观察到同样的结果. 2 h 反应后, 溶解氧由 6.0 mg/L 降到最小值 0.6 mg/L, 接着逐渐增加, 4 h 时为 2.4 mg/L, 5.5 h 时突然增加到 16.9 mg/L.

这说明起初 H_2O_2 和氧用于有机物的降解, DO 下降; 5 ~ 6 h 时, 当有机物几乎全部被无机化后(图 7 中, 5 h 的 COD 去除率在 94% 以上), 剩余 H_2O_2 被 Fe^{2+} 分解产生氧, 形成溶解氧的补给, 故最后阶段 DO 呈上升状. 因此, DO 可作为电解-Fenton 法的检测指标.

2.2.3 对比试验

为进一步说明电解-Fenton 法处理氟磺胺草醚废水的高效性, 试验中还进行了直接电解法和 Fenton 法在酸性条件下处理氟磺胺草醚废水的两个对比试验, 结果见图 8. 直接电解试验(试验 A)中, COD 去除率低(大约 30%). Fenton 法(试验 B)的 COD 去除率较高(5 h 时 66%), 但仍低于电解-Fenton 法. 与 Fenton 法相比, 电解-Fenton 法的无机化速度也较高, 该工艺是处理氟磺胺草醚废水的非常有效的方法.



图7 试验1中 pH值、温度、DO的变化
Fig.7 Variation of pH value, temperature,
and DO in test 1

图8 对比试验中 COD变化曲线
Fig.8 Variation of COD in comparative tests

3 结 论

- a. 与直接电解和 Fenton 两种方法相比较, 电解-Fenton 法对氟磺胺草醚废水的处理效率大幅度提高, COD 去除率达 94% 以上.
- b. 反应过程中形成的 $Fe(OH)_3$ 经过絮凝和 pH 值调节后可重新使用, 系统产生的污泥量少.
- c. 在产生 Fe^{2+} 的电解系统中, 低电流密度和初期 Fe^{2+} 高浓度条件下运行时, 可形成高的电流效率; 初期 pH 值不宜大于 2.5, 否则电流效率将明显下降.
- d. 电解-Fenton 法处理氟磺胺草醚废水时, DO 的变化与 COD 的变化有关, 因此可将 DO 作为该系统的检测指标.

参考文献:

- [1] Huang Y H, Chen C C. Comparison of a novel electro-Fenton method with Fenton's reagent in treating a highly contaminated wastewater [J]. Water Science and Technology, 2001, 43(2): 17~24.
- [2] 陈万义. 农药生产与合成[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 363~365.

Treatment of herbicide wastewater by electro-Fenton method

WANG Yong-guang, HE Cheng-da

(College of Hydraulic and Civil Engineering, Yangzhou Univ., Yangzhou 225009, China)

Abstract: An experimental study is performed on the treatment of the fomesafen wastewater by the electro-Fenton method. The results show that the effect of the treatment is remarkable (the COD removal efficiency is above 94% after 5-hour reaction) and the amount of sludge generated in the system is small. The mechanism of the reaction is analyzed, and the relationships between the efficiency of treatment and relative factors are discussed. Besides, two tests are performed based on the direct electrolysis method and the Fenton process, and the COD removal efficiencies are respectively about 30% and 60%, which are lower than that by the electro-Fenton method.

Key words: hydrogen peroxide; electro-Fenton method; fomesafen wastewater; COD_{Cr} removal efficiency; herbicide; wastewater treatment