

DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2016.06.014

Fenton 氧化预处理磷酸酯阻燃剂生产废水

卜庆伟^{1,2}, 赵亭月^{1,2}, 刘 健^{1,2}, 林 琳^{1,2}, 辛宏杰^{1,2}

(1. 山东省水利科学研究院, 山东 济南 250013; 2. 山东省水资源与水环境重点实验室, 山东 济南 250013)

摘要: 针对磷酸酯阻燃剂生产废水中 COD 质量浓度高, 含有微生物难降解的成分, 是一种难处理的有机废水的现实, 利用 Fenton 氧化工艺对磷酸酯阻燃剂生产废水进行预处理, 测定水中 COD 质量浓度的变化情况, 以评价 Fenton 氧化工艺的处理效果, 并考察 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量、 H_2O_2 投加量及不同酸调节 pH 值对处理效果的影响。结果表明, 最佳工艺条件为: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入量为 5 g/L, H_2O_2 加入量为 5.55 g/L; 用硫酸调整 pH 值优于用盐酸调整 pH 值。

关键词: Fenton 氧化工艺; Fenton 试剂; 磷酸酯阻燃剂生产废水; 废水预处理

中图分类号: X131.1 文献标志码: A 文章编号: 1004-6933(2016)06-0090-03

Pretreatment of phosphoric ester flame-retardant wastewater with Fenton oxidation technique

BU Qingwei^{1,2}, ZHAO Tingyue^{1,2}, LIU jian^{1,2}, LIN Lin^{1,2}, XIN Hongjie^{1,2}

(1. Water Resources Research Institute of Shandong Province, Ji'nan 250013, China;

2. Shandong Provincial Key Laboratory of Water Resources and Environment, Ji'nan 250013, China)

Abstract: Phosphoric ester flame-retardant wastewater is a kind of organic wastewater that is hard to treat because of its high concentration of COD with refractory biodegradable components. Based on these characteristics, the Fenton oxidation technique was used in this study for the treatment of phosphoric ester flame-retardant wastewater. The treatment effect was evaluated through detection of the change of COD concentration. The effects of dosages of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and H_2O_2 as well as pH adjustment with different acids in the treatment were investigated. The results show that the optimal conditions for the technique are as follows: dosages of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and H_2O_2 of 5g/L and 5.55g/L, respectively. In addition, sulfuric acid is superior to hydrochloric acid in pH adjustment.

Key words: Fenton oxidation technique; Fenton reagent; phosphoric ester flame-retardant wastewater; wastewater pretreatment

磷酸酯阻燃剂($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$ 或 $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$)生产废水具有较高的 COD、TP 以及磷酸酯等难以生物降解的物质, 常规物化法和生物法工艺处理难度较大。高级氧化技术(AOPs)是一种利用强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)氧化降解有机污染物的技术。臭氧(O_3)氧化法、超声(US)氧化法、紫外(UV)氧化法、Fenton 试剂等, 常被用于去除难以降解的有机物^[1-2]。臭氧氧化法降解能力强, 去污效率较高, 但设备复杂、能耗高; 超声氧化法虽设备要求低, 但也存在能耗高的问题; 紫外氧化法反应较温和, 但光源利用效率低, 降解不彻底^[3]。相比于其

他氧化方法, Fenton 试剂通过 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的结合, 反应生成强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 与有机物反应, 碳链裂变, 发生降解, 使污水中的 COD 质量浓度大大降低^[4]。Fenton 反应条件较为温和、设备简单, 处理费用低, 出水中虽然铁离子含量较高, 但反应后通过加碱调节 pH 值可形成氢氧化铁沉淀, 不但可以去除水中铁离子, 还可通过絮凝沉淀去除水中污染物。针对磷酸酯阻燃剂生产废水特点, 笔者尝试采用 Fenton 试剂进行氧化预处理, 并对其处理效果、影响因素及可能原因进行探讨。

基金项目: 水利部公益性行业科研专项经费项目(201401003); 水利部科技推广计划项目(TG1407)

作者简介: 卜庆伟(1980—), 男, 工程师, 硕士, 主要从事水资源与水环境研究。E-mail: bqw1980@163.com

1 材料与方法

1.1 实验水质

实验用水取自衡水市某化工有限公司磷酸酯阻燃剂生产工艺排水,采集样品后进行分析,结果为: $\text{pH}=7.64$; $\rho(\text{COD})=531.7\text{ mg/L}$ (稀释20倍)、 $\rho(\text{BOD}_5)=137.6\text{ mg/L}$ (稀释20倍)。

1.2 实验内容

1.2.1 仪器设备及药品

多参数水质分析仪;数字式反应器(哈希,DRB200);COD测定仪(哈希,DR1010);多联磁力搅拌器;过氧化氢(30%);七水合硫酸亚铁(分析纯);氢氧化钠(分析纯);盐酸(优级纯)和硫酸(分析纯)。实验所需的去离子水通过超纯水器(GWA-UP)制备。

1.2.2 Fenton 氧化预处理

取100 mL稀释后待测样品,用1 mol/L酸溶液调整pH值为3,固定 H_2O_2 加量,调整 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的加量,反应后用1 mol/L的NaOH溶液调整溶液为中性,取上清液测定COD质量浓度;取100 mL稀释后待测样品,用1 mol/L酸溶液调整pH值为3,固定 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加量,调整 H_2O_2 的加量,反应后用1 mol/L的NaOH溶液调整溶液为中性,取上清液测定COD质量浓度;分别用HCl和 H_2SO_4 调节pH值,分析不同酸溶液对Fenton氧化预处理废水效果的影响。

1.2.3 分析方法

按照HJ/T 399—2007《水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》进行测定。

2 结果与讨论

在实验设计时,参考了相关文献^[5],选择 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量、 H_2O_2 投加量、不同酸调pH值等影响因素;在确定量值范围时,仅在可能的最优值附近选取了几个点进行实验。

2.1 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对 COD 去除的影响

由图1可知,保持 H_2O_2 质量浓度为5.55 g/L,

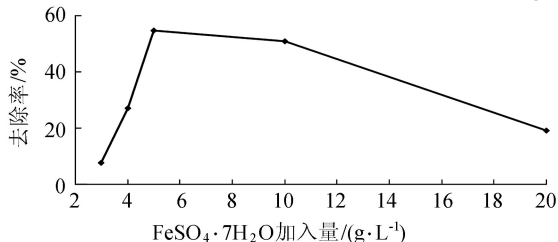


图1 不同 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入量下的COD去除率
($\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=5.55\text{ g/L}$, $\rho(\text{COD})=531.7\text{ mg/L}$)

COD的去除率随 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量的增加而增大,当 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量大于5 g/L时,随着投加量的增加COD的去除率减小。这是因为当 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量增加时,生成越来越多的 $\cdot\text{OH}$,与污水中的各种有机物反应速率增加,这时污水的COD去除率随之上升。当 Fe^{2+} 过高时,由于 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 是羟基自由基捕捉剂,本身会同产生的 $\cdot\text{OH}$ 反应,从而使 $\cdot\text{OH}$ 的表观生成速率下降。同时,过高的 Fe^{2+} 还会造成双氧水分解速率过快,过多的 $\cdot\text{OH}$ 发生积聚: $2\cdot\text{OH}+2\cdot\text{OH}\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$,结果导致 $\cdot\text{OH}$ 减少。同时过量的 Fe^{2+} 会和 H_2O_2 反应,消耗 H_2O_2 的量^[4]。因此,针对磷酸酯阻燃剂生产废水,选取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的加量为5 g/L,COD去除效果最好。

2.2 H_2O_2 投加量对 COD 去除的影响

从图2可以看出:保持恒定的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入量,COD去除率随 H_2O_2 加入量增加而上升,但当 H_2O_2 溶液的用量过分增加时,COD去除率反而会减小。这是因为初期随着 H_2O_2 的增加, $\cdot\text{OH}$ 的数量不断增加,COD去除率不断提高。随着 H_2O_2 投加量的进一步增加,虽然此时反应速度也将有所提高,但总的去除率却降低,原因在于 $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中存在以下反应: $\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{HO}_2\cdot$; $\text{HO}_2\cdot\rightarrow\text{O}_2+\text{H}^+$ 。当 H_2O_2 的质量浓度过高时,部分 H_2O_2 发生无效分解,释放出 O_2 ^[6]。另外当 H_2O_2 过量时,会与重铬酸钾发生反应: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}+3\text{H}_2\text{O}_2+8\text{H}^+\rightarrow 2\text{Cr}^{3+}+3\text{O}_2+7\text{H}_2\text{O}$ 。上述过程消耗了重铬酸钾,增加了水样中COD质量浓度值^[7]。

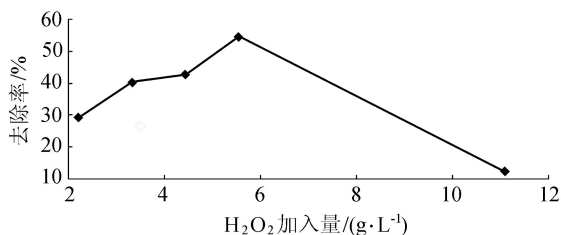


图2 不同 H_2O_2 加入量下的COD去除率
($\rho(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=5\text{ g/L}$, $\rho(\text{COD})=531.7\text{ mg/L}$)

2.3 不同酸调pH值对COD去除的影响

Fenton试剂在酸性条件下具有较高的氧化性,中性及碱性环境则不能引发反应。即使在酸性条件下,偏高的pH值导致胶体或无定形沉淀形成,不利于羟基自由基生成,偏低的pH值又导致 H^+ 清除羟基自由基: $\text{H}^+\cdot\text{OH}\rightarrow\text{H}_2\text{O}$ ^[8]。前期的研究^[9-11]显示,pH=3时,Fenton反应效果较好,为此本次试验调整pH为3.0,重点分析不同酸调pH值对废水的处理效果。从图3可以看出:固定 H_2O_2 加入量,在

不同 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入量条件下,采用硫酸调 pH 值比采用盐酸调 pH 值的 COD 去除率都高,且随着 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入量的增加,去除率差异逐渐减少。原因在于氯离子具有羟基自由基捕捉剂的作用^[8],反应方程式为: $\text{OH} \cdot + \text{Cl}^- \rightarrow \text{ClOH} \cdot^-$; $\text{ClOH} \cdot^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$ 。由于上述反应的存在, Cl^- 与有机物争夺 $\text{HO} \cdot$, 导致用于氧化降解有机物的 $\text{HO} \cdot$ 损耗,从而抑制了 Fenton 试剂催化降解性能。另外, Cl^- 能够与 Fe^{3+} 发生络合,生成不同稳定性的络合物^[12]: $\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^{2+}$, $k_3 = 10$; $\text{FeCl}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}_2^+$, $k_4 = 135$; $\text{FeCl}_2^+ + \text{Cl}^- = \text{FeCl}_3$, $k_5 = 115$ 。三价铁离子的络合物难以和 H_2O_2 反应,也难以被还原为 Fe^{2+} ,抑制了羟基自由基的生成速率,降低了 Fenton 试剂降解磷酸酯阻燃剂生产废水的能力。因此,利用 Fenton 试剂处理污水宜用硫酸调 pH 值。

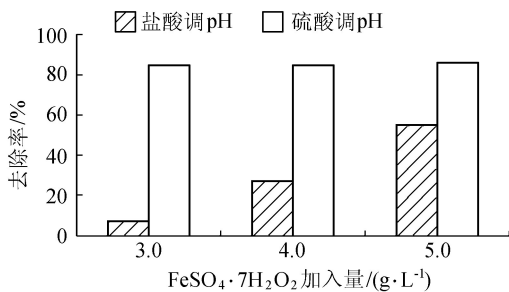


图3 不同酸调 pH 下的 COD 去除率

($\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 5.55 \text{ g/L}$, $\rho(\text{COD}) = 531.7 \text{ mg/L}$)

3 结论

a. Fenton 氧化预处理磷酸酯阻燃剂生产废水可以有效降解水中有机物,大大降低水中 COD 质量浓度。

b. 对于该类废水(稀释 20 倍), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 最佳投加量为 5 g/L , H_2O_2 (30%) 最佳投加量为 5.55 g/L 。

c. 相比于盐酸,采用硫酸调节 pH 值能够提高 Fenton 试剂处理磷酸酯阻燃剂生产废水的处理效果。

参考文献:

[1] PRIETO-RODRÍGUEZ L, OLLER I, KLAMERTH N, et al. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents[J]. Water Research, 2013, 47(4): 1521-1528.

[2] BELTRÁN F J, GARCIA-ARAYA J F, FRADES J, et al. Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters[J]. Water Research, 1999, 33(3): 723-732.

[3] 杨德敏, 王兵. 高级氧化技术处理造纸废水的应用研究[J]. 中国造纸, 2010, 29(7): 69-73. (YANG Demin,

WANG Bing. Application of advanced oxidation process in papermaking wastewater treatment [J]. China Pulp & Paper, 2010, 29(7): 69-73. (in Chinese))

[4] 钟理, 陈建军. 高级氧化处理有机污水技术进展[J]. 工业水处理, 2002, 22(1): 1-5. (ZHONG LI, CHEN Jianjun. Technical progress in organic effluent treatment by advanced oxidation processes [J]. Industrial Water Treatment, 2002, 22(1): 1-5. (in Chinese))

[5] 苏荣军. Fenton 试剂氧化污水及无机离子的影响[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2008, 24(2): 210-213. (SU Rongjun. Study on oxidation of life wastewater using Fenton reagent and influence of inorganic ions [J]. Journal of Harbin University of Commerce (Natural Science Edition), 2008, 24(2): 210-213. (in Chinese))

[6] 王罗春, 闻人勤, 丁桓如. Fenton 试剂处理难降解有机废水及其应用[J]. 环境保护科学, 2001, 27(3): 11-14. (WANG Luochun, WEN Renqin, DING Huanru. Treatment of non-degradable organic wastewater with Fenton reagent and its application [J]. Environmental Protection Science, 2001, 27(3): 11-14. (in Chinese))

[7] 苏荣军, 王鹏, 谷芳, 等. 絮凝-芬顿氧化法处理制药废水的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2009, 25(3): 292-300. (SU Rongjun, WANG Peng, GU Fang, et al. Study on treatment of pharmaceutical wastewater with flocculation-Fenton method [J]. Journal of Harbin University of Commerce (Natural Science Edition), 2009, 25(3): 292-300. (in Chinese))

[8] MALIK P K, SAHA S K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst [J]. Separation and Purification Technology, 2003, 31: 241-250.

[9] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因素的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 93-96. (CHEN Chuanhao, XIE Bo, REN Yuan, et al. The mechanisms of affecting factors in treating wastewater by Fenton reagent [J]. Environmental Science, 2000, 21(3): 93-96. (in Chinese))

[10] 张慧春, 闫爱军, 李俊文, 等. 混凝沉淀-化学氧化法处理喷漆废水[J]. 工业水处理, 2000, 20(2): 9-15. (ZHANG Huichun, YAN Aijun, LI Junwen, et al. Treatment of spraying-paint wastewater by coagulation-oxidation process [J]. Industrial Water Treatment, 2000, 20(2): 9-15. (in Chinese))

[11] 顾平, 刘奎, 杨造燕. Fenton 试剂处理活性黑 KBR 染料废水研究[J]. 中国给水排水, 1997(6): 16-18. (GU Ping, LIU Kui, YANG Zaoyan. A study on treatment of active black KBR dyestuff wastewater by Fenton reagent [J]. China Water & Wastewater, 1997(6): 16-18. (in Chinese))

[12] 郑第, 洪军, 袁连新, 等. 无机离子对 Fenton 处理活性艳红 X-3B 染料废水的影响[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(5): 119-122. (ZHENG Di, HONG Jun, YUAN Lianxin, et al. Effect of inorganic ions on treatment of reactive red X-3b dyeing wastewater by Fenton method [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(5): 119-122. (in Chinese))

(收稿日期: 2016-03-28 编辑: 彭桃英)