

微电解-Fenton 法处理 2—3 酸生产废水的研究

王永广¹, 俞元阳²

(1. 扬州大学水利与建筑工程学院, 江苏 扬州 225009 ;
2. 江苏油田设计研究院, 江苏 扬州 225009)

摘要 采用微电解-Fenton 法进行了 2—3 酸生产废水(COD_{Cr}的质量浓度为 3 000 ~ 4 000 mg/L, 色度为 32 ~ 64 倍)处理的试验研究, 分别对微电解反应和 Fenton 反应的条件、影响、结果逐一进行讨论, 得出结论 微电解反应出水经过 4 ~ 5 h 的 Fenton 反应和碱性条件下 15 ~ 20 min 的混凝沉淀后, 废水中 COD_{Cr}质量浓度为 120 ~ 140 mg/L, COD_{Cr}去除率达 95% 以上。

关键词 2—3 酸生产废水 微电解反应 ; Fenton 反应 ; COD_{Cr}去除率

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** :1004-6933(2004)01-0018-03

2—3 酸(2—羟基—3—萘甲酸, 2-Naphthoic—3-Hydroxylic acid)是染料、有机颜料及医药生产的重要中间体, 以 2—萘酚为原料经羧基化而合成, 生产废水主要来源于酸析、水洗过滤工段。废水中主要污染物为萘酚、2—3 酸及其不同取代位置的衍生物等物质, 有机物含量高、酸度大、含盐量高、可生化性差, 采用一般的混凝、化学氧化方法处理难以达到理想的效果^[1]。本研究采用微电解-Fenton 法工艺处理 2—3 酸生产废水, COD_{Cr}质量浓度进水为 3 000 ~ 400 mg/L, 处理后出水为 120 ~ 140 mg/L, COD_{Cr}去除率达 95% 以上。

1 试 验

1.1 废水水质

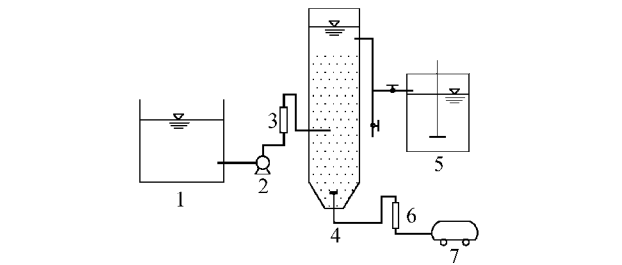
废水取自扬州市某精细化工厂, 外观为浅黄色, 夹带有片状浅黄色固体。静沉 1h 后, 取上清液废水进行试验, 废水水质见表 1。

表 1 2—3 酸废水水质

项 目	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	SS/(mg·L ⁻¹)	pH 值	色度/倍
原 水	3 820 ~ 4 896	400 ~ 680	1.30 ~ 2.50	32 ~ 64
上清液废水	2 889 ~ 3 960	180 ~ 230	1.30 ~ 2.50	32 ~ 64

1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示。
微电解反应器为铁、炭流化床形式, 用 $\varnothing 100$ mm $\times$ 1800 mm 的有机玻璃柱制成, 有效容积 12 L, 填料为 0.5 ~ 1.0 mm 的铸铁屑和粒径为 1.0 ~ 2.0 mm 的颗粒活性炭, 铁、炭混合物的湿填充容积为反应器总



1. 贮水箱 2. 水泵 3. 流量计 4. 微电解反应器 ;
5. Fenton 反应器 6. 空气流量计 7. 空气压缩机

图 1 试验装置

有效容积的 50% 通入压缩空气, 反应器内空气流速为 8 ~ 10 m/s, 使铁/炭填料处于流化状态。Fenton 反应器为 $\varnothing 350$ mm $\times$ 800 mm 的 PVC 圆筒, 有效容积 52 L, 采用机械搅拌反应方式, 搅拌转速 50 r/min。取 Fenton 反应器处理后的出水投入烧杯中, 加入一定量的石灰乳液, 调节 pH 值至 8.0 ~ 9.0 进行混凝沉淀试验, 在磁力搅拌器上搅拌 5 min, 沉淀 15 ~ 20 min, 取上清液测定其水质。

测定项目的分析方法见参考文献[2]。

2 基本原理

2.1 微电解反应

微电解反应对废水的处理是基于电化学反应的氧化还原、电池反应产物的絮凝以及新生絮体的吸附等协同作用。2—3 酸废水中含盐量较高, 是良好的电解质。铁、炭颗粒在废水中形成无数个微原电池, 电极反应产生新生态的 [H] 具有较大的活性, 可

作者简介 王永广(1965—), 男, 江苏兴化人, 讲师, 从事水污染控制工程教学与研究工作。

使废水中环状有机物断环,部分大分子有机物转化为小分子,降低了废水的 COD_{Cr} 值。从阳极得到的 Fe^{2+} ,一方面为后续 Fenton 反应提供了 Fe^{2+} ,保证了 Fenton 反应的反应条件;另一方面,其在有氧和碱性条件下生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,可能水解为 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 等络合离子,具有很强的絮凝功能,吸附水中不溶性有机物,使废水得到净化^[3]。

铁、炭填料处于流化状态时,铁屑颗粒间以及铁屑颗粒与炭粒间的相互摩擦,使得铁屑表面难以形成一层不溶性的阻碍电化学反应继续进行的钝化膜,电化学反应得以持续不断地发生,克服了传统的微电解反应器普遍存在的表面易钝化、填料结块等缺点^[4]。

2.2 Fenton 反应

废水中加入 Fe^{2+} , H_2O_2 后,酸性条件下, Fe^{2+} 和 H_2O_2 之间的链反应催化生成的 $\cdot\text{OH}$ 自由基具有极强的氧化能力,能氧化各种有机化合物。经过一定时间的 Fenton 反应,配以后续的碱性条件下的混凝沉淀,2—3 酸废水中的有机物可被有效地氧化分解,其作用机理可能基于如下两点:①废水中的萘酚、2—3 酸及其不同位置的衍生物等有机物经氧化后,通过 C—C 或 C—O 键偶合,有机物分子量增大,有利于混凝剂的网捕;②废水中的酚类有机物经氧化偶合后,生成几种可能的二聚物产物,与废水中的水溶性有机物形成胶体或悬浮物,即有机产物的溶解度降低,有利于利用混凝沉淀加以去除^[5]。

2.3 微电解-Fenton 反应

2—3 酸废水的 pH 值较低(2.0 左右)、酸度较高,在经过 40 ~ 60 min 微电解反应后,一方面,废水中部分大分子有机物被转化为小分子,有利于后续 Fenton 反应的进行,减轻了 Fenton 反应的处理负荷;另一方面,微电解出水 pH 值升至 3.0 ~ 3.5, Fe^{2+} 质量浓度介于 60 ~ 90 mg/L,形成了良好的 Fenton 反应条件。微电解反应出水经过 4 ~ 5 h 的 Fenton 反应和碱性条件下 15 ~ 20 min 的混凝沉淀后,废水中 COD_{Cr} 质量浓度为 120 ~ 140 mg/L,处理效果显著。

3 试验结果和讨论

3.1 微电解反应

原水 pH 值为 1.80,膨胀率为 20%,铁、炭体积比为 3:1 时,停留时间对微电解处理效果的影响见图 2。由图 2 可见,停留时间介于 10 ~ 40 min 时,随着停留时间的增加,出水 pH 值和 Fe^{2+} 质量浓度均有不同程度的增加;停留时间介于 40 ~ 60 min 时,随着停留时间的增加,出水 pH 值基本无变化, Fe^{2+} 质量浓度继续增加且增幅较快;停留时间大于 60 min 时,随着停留

时间的增加,出水 pH 值不变, Fe^{2+} 质量浓度增加值有限。若以为 Fenton 反应提供良好的反应条件为目的,微电解反应适宜停留时间介于 40 ~ 60 min。

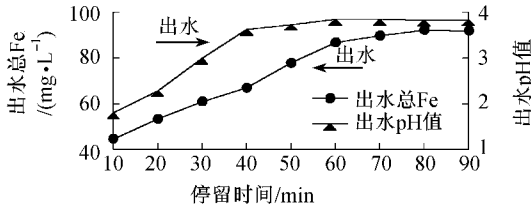


图 2 停留时间对微电解处理效果的影响

以原水 pH 值为 1.80,铁、炭体积比为 3:1,45 min 停留时间为控制条件,进行了不同膨胀率(混合填料悬浮后的体积与原体积之比)对微电解出水 pH 值和 Fe^{2+} 质量浓度的影响试验,结果见图 3。由图 3 可见,膨胀率的变化对出水 pH 值基本无影响;膨胀率增大,则填料与废水接触面积增大,加剧了接触氧化、电化学反应的进行,出水含铁量增加, Fe^{2+} 质量浓度升高,但膨胀率超过 20% 后, Fe^{2+} 质量浓度的增加值有限,故以 20% 作为微电解反应的适宜膨胀率。

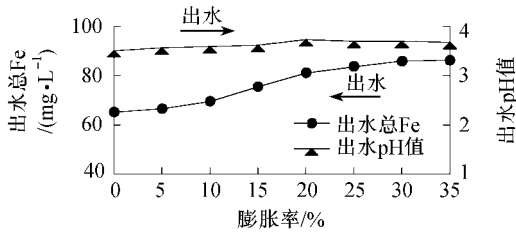


图 3 膨胀率对微电解处理效果的影响

电化学反应中,铁作为阳极在反应过程中被不断地消耗掉,而炭不直接参与电极反应,只作为电子得失的载体。原水 pH 值为 1.80,停留时间为 45 min,膨胀率为 20% 时,铁、炭比对微电解处理效果的影响见图 4。由图 4 可见,适宜铁、炭体积比为 3:1。

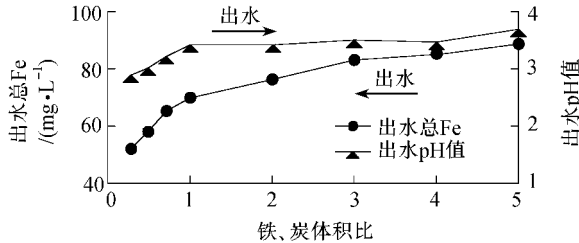


图 4 铁、炭比对微电解处理效果的影响

以 45 min 停留时间、20% 膨胀率和 3:1 的铁、炭体积比作为微电解的适宜反应条件,进水流量为 16 L/h (HRT = 45 min),微电解反应器内的稳态运行结果见表 2。

3.2 Fenton 反应

在水温 20℃,进水 COD_{Cr} 和 Fe^{2+} 质量浓度分别为 2500 mg/L 和 80 mg/L, H_2O_2 投加量为 1.5 mL/L 时,进水 pH 值对 Fenton 反应效果的影响见图 5。由图 5 可见,

表 2 微电解-Fenton 反应稳态运行结果

序号	进水		微电解反应器出水		Fenton 反应、中和沉淀出水				COD _{Cr} 总去除率 /%
	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	pH 值	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	Fe ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	pH 值	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	总铁/(mg·L ⁻¹)	pH 值	
1	2950	2.2	2884	66.5	3.4	129	44.2	8.7	95.63
2	3566	2.0	3756	82.4	3.4	133	50.4	8.5	96.27
3	3235	1.8	3410	78.5	3.6	142	47.3	9.0	95.61
4	3686	1.6	3242	73.1	3.2	135	39.8	8.5	96.34
5	2895	2.4	2693	71.9	3.8	143	43.1	8.7	95.06
6	4029	1.5	3877	86.6	3.3	144	46.2	8.7	96.43

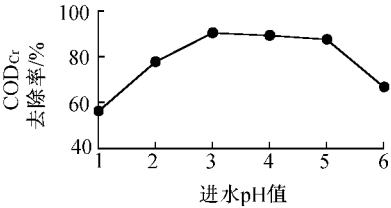


图 5 进水 pH 值对 Fenton 反应处理效果的影响
Fenton 反应处理 2—3 酸废水宜在酸性条件下进行,适宜进水 pH 值约为 3.0,此时 COD_{Cr} 去除率可达 95%。

在水温 20℃,进水 pH 值 3.0,进水 COD_{Cr} 和 Fe²⁺ 质量浓度分别为 2 500 mg/L 和 80 mg/L 时,不同 H₂O₂ 投加量对 Fenton 反应效果的影响见图 6。由图 6 可见,随着 H₂O₂ 投加量的增加,COD_{Cr} 去除率在初期迅速增加,超过 1.5 mL/L 之后增加缓慢,以出水 ρ_{COD_{Cr}} ≤ 150 mg/L 为指标,适宜的 H₂O₂ 投加量为 1.5 mL/L。

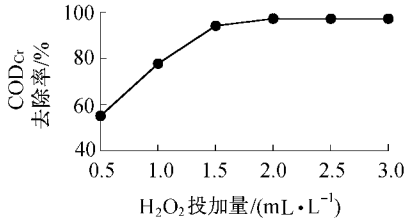


图 6 H₂O₂ 投加量对 Fenton 反应处理效果的影响
在水温 20℃,进水 pH 值 3.0,进水 COD_{Cr} 质量浓度 2 500 mg/L,H₂O₂ 投加量 1.5 mL/L 时,不同 Fe²⁺ 质量浓度对 Fenton 反应效果的影响见图 7。由图 7 可见,Fe²⁺ 质量浓度介于 50 ~ 100 mg/L 时, COD_{Cr} 去除率无明显变化,这表明·OH 的产量不受 Fe²⁺ 质量浓度的影响,且 Fe²⁺ 及其反应产物不被消耗;但 Fe²⁺ 质量浓度过高时,多余的 Fe²⁺ 与·OH 反应形成 Fe³⁺ 和 H⁺,Fe²⁺ 质量浓度超过 200 mg/L 时,pH 值下降至 1.8 ~ 2.0,Fe²⁺ 质量浓度过高时,消耗了·OH,降低了

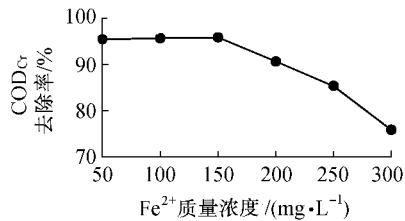


图 7 Fe²⁺ 质量浓度对 Fenton 反应处理效果的影响

1.8 ~ 2.0,Fe²⁺ 质量浓度过高时,消耗了·OH,降低了 COD_{Cr} 去除率,无助于 Fenton 反应的有效进行。故本试验条件下,适宜的 Fe²⁺ 质量浓度为 50 ~ 100 mg/L。以进水 pH 值为 3.0、H₂O₂ 投加量 1.5 mL/L 和 Fe²⁺ 质量浓度 60 ~ 90 mg/L 作为 Fenton 反应的适宜反应条件,Fenton 反应器稳态运行的结果见表 2。

4 结 论

- a. 对于 2—3 酸生产废水,采用微电解-Fenton 法处理是一种有效的工艺, COD_{Cr} 总去除率达到 95% 以上。
- b. 微电解反应器内,电化学作用产生的新生态 [H] 具有较强的活性,2—3 酸废水中部分有机物被降解,减轻了后续 Fenton 反应器的处理负荷;而 pH 值的提高和形成的一定浓度的 Fe²⁺ 为 Fenton 反应提供了良好的反应条件。采用铁、炭流化床形式的微电解反应器,可有效地克服铁屑表面易钝化、填料结块等缺点。Fenton 反应器内,新生态的·OH 自由基能有效氧化各种有机物,废水中有机污染物得到很大程度的分解,加碱中和、混凝沉淀后,出水水质良好,满足处理要求。
- c. 适宜的工艺参数 ①微电解反应器,停留时间 40 ~ 60 min,膨胀率 20%,铁、炭体积比 3 : 1 ; ②Fenton 反应器,进水 pH 值 3.0 左右,Fe²⁺ 质量浓度 50 ~ 100 mg/L,H₂O₂ 投加量 1.5 mL/L,Fenton 反应的进水 pH 值和 Fe²⁺ 质量浓度由微电解反应阶段控制与实现。

参考文献：

[1] 祝万鹏,魏欣雨. 2—3 酸生产废水资源化技术研究[J]. 给水排水,2000,26(12) 44 ~ 46.
[2] 国家环境保护局.水和废水监测分析方法[M]. 第 3 版. 北京:中国环境科学出版社,1989.
[3] 王永广,杨剑锋.微电解技术在工业废水处理中的研究与应用[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(4) 69 ~ 73.
[4] 张键,季俊杰,徐乃东,等.铁、炭流化床预处理染料废水研究[J].中国给水排水,2001,17(8) 6 ~ 9.
[5] 张键,王永广,季俊杰,等.低剂量 Fenton 试剂处理 2—羟基—3—萘甲酸生产废水的工程实践[J].工业用水与废水,2001,32(4) 37 ~ 39.

(收稿日期 2003-06-11 编辑 高渭文)