

电解 Fenton 法处理线路板生产废水中有机物质

何志毅¹, 陶大钧¹, 王 博²

(1. 无锡市环境科学研究所, 江苏 无锡 214023; 2. 健鼎(无锡)电子有限公司, 江苏 无锡 214101)

摘要 :研究了 Fenton 法对线路板生产废水中有机物质的处理效果, 比较传统 Fenton 法和电解 Fenton 法处理效果。在同样反应时间里, 电解 Fenton 法的 COD 平均去除率为 55.7%, H_2O_2 的最大投加量为 3.75 g/L, 而传统 Fenton 法的 COD 平均去除率为 23.7%, H_2O_2 的投加量为 5.45 g/L。确定了电解 Fenton 法小试装置处理线路板废水的最佳处理条件。

关键词 :Fenton 氧化法; 线路板废水; 有机废水

中图分类号 :X781.1 文献标识码 :B 文章编号 :1004-693X(2006)05-0060-03

Application of electro-Fenton process to treatment of PCB wastewater

HE Zhi-yi¹, TAO Da-jun¹, WANG Bo¹

(1. Wuxi Research Institute of Environmental Sciences, Wuxi 214023, China; 2. Tripod (Wuxi) Electronic Co. Ltd., Wuxi 214101, China)

Abstract :The effect of Conventional Fenton process and electro-Fenton process on the treatment of PCB wastewater was studied and compared. In the same reaction time the average removal efficiency of COD by electro-Fenton process was 55.7% and the largest dosage of H_2O_2 was 3.75 g/L, while those of the conventional Fenton process were 23.7% and 5.45 g/L respectively. The optimum reactive condition of the electro-Fenton process during the experiment was decided.

Key words :Fenton oxidation method; PCB wastewater; organic wastewater

线路板生产过程冗长繁复, 使用的化学药品众多, 酸洗、蚀刻、电镀等工序均会使废水中含有铜、镍、锡、铅等金属离子。因金属离子对微生物具有抑制生长、中毒的作用, 故线路板生产厂家产生的废水不宜采用生化法进行处理, 一般工厂采用化学混凝沉淀处理废水, 达到 GB8978—1996 中的一级标准后外排入水。采用化学混凝沉淀处理对金属离子有很好的处理效果, 出水中金属离子浓度均能达标, 但在显影去膜工序中, 因使用油墨、干膜、防焊绿漆等物质产生的高浓度有机废水处理中, 采用化学混凝沉淀仅能去除部分不溶性有机物质, 总排污口出水中的 COD 质量浓度仍难以满足 100 mg/L 的排放标准。因此 Fenton 氧化法便成为处理线路板生产废水中有机物质的选用技术。

1 Fenton 氧化法简介

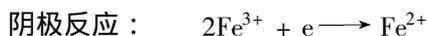
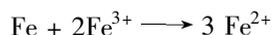
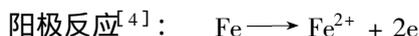
1894 年, Fenton 发现 Fe^{2+} 和 H_2O_2 混合后生成具

有强氧化能力的·OH 自由基, ·OH 自由基可无选择地直接与废水中的有机污染物反应将其降解为二氧化碳和水^[1-2]。



有机污染物在进行 Fenton 氧化法分解时, 为了达到较高的处理效率, pH 值一般在 3~6, 酸度愈高愈有利于氧化分解。

郑曦^[3]介绍了电解槽中进行 Fenton 法的反应机理, 使用铁网为阳极, 多孔石墨电极为阴极, 以硫酸钠为支持电解质进行电解:



本文介绍了利用电解产生的亚铁离子与直接添加的过氧化氢反应降解废水中的 COD 值, 反应生成

的 Fe^{3+} 在阴极上还原成 Fe^{2+} 后又可参与反应,可以节省亚铁离子的添加量,也可减少污泥的产生量,同时在阳极上发生的电极氧化反应也可去除部分有机物,提高 COD 的去除率。

根据很多文献介绍^[5-8],近 20 年来,Fenton 氧化法已广泛运用于化工废水、纺织染整废水、造纸废水、制药废水、皮革废水及金属表面处理废水的治理。

2 实践运用

健鼎(无锡)电子有限公司是一家多层高密度线路板生产厂家,采用化学混凝沉淀法进行线路板废水处理,很难保证总排口出水 COD 质量浓度小于 100 mg/L 的排放标准,故公司采用 Fenton 氧化工艺技术原有的废水处理设施基础上进行了改进。

2.1 传统 Fenton 法

2.1.1 处理工艺流程

对显影去墨和电镀前处理产生的高浓度有机废水进行单独收集,采用传统 Fenton 法处理后,经过 pH 值调节,在 Fenton 反应槽内进行 Fenton 法处理,流程见图 1。

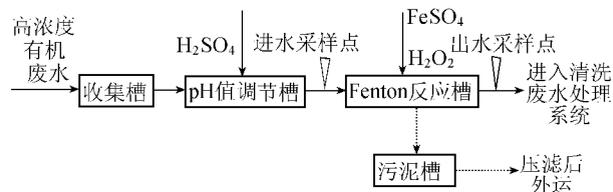


图 1 传统 Fenton 法处理工艺流程

2.1.2 处理结果

传统 Fenton 法处理线路板生产中产生的高浓度有机废水结果见表 1。

采用传统 Fenton 法处理线路板有机废水在反应 2 h 后,COD 平均去除率为 23.7%,在反应 4 h 后,COD 平均去除率为 31.1%。经过 10 h 的反应后,COD 平均去除率为 55.2%。可见传统 Fenton 法在常温时反应时间较长。

2.2 电解 Fenton 法

2.2.1 处理工艺流程

健鼎公司建立了一套电解 Fenton 小试装置,对处理生产过程中产生的高浓度有机废水和清洗废水进行试验。电解槽采用钛篮承载铁块为阳极、2 mm

SUS304 不锈钢板为阴极,电解槽体积 320 L,小试装置工艺流程详见图 2。

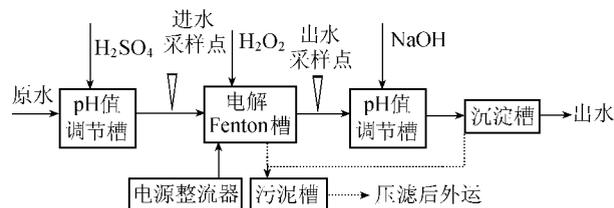


图 2 电解 Fenton 小试装置处理工艺流程

2.2.2 处理结果

a. 高浓度有机废水处理结果:电解 Fenton 法对线路板去墨显影废水进行处理的结果详见表 2。

表 2 电解 Fenton 法处理去墨显影废水结果

时间/h	电流/A	电压/V	$\rho(\text{COD})$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD 去除率/%	H_2O_2 投加量/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
0	250	18.1	2.72×10^3	0	3.75
0.5	250	18	2.00×10^3	26.5	
1.0	250	17.9	1.72×10^3	36.8	
1.5	251	17.4	1.92×10^3	29.4	
2.0	251	17	1.04×10^3	61.8	
2.5	251	16.6	960	64.7	
0	350	24	1.77×10^3	0	1.88
0.5	350	24	1.31×10^3	25.6	
1.0	350	24	8.63×10^2	51.2	
1.5	350	24	8.22×10^2	53.5	
2.0	350	24	7.81×10^2	55.8	1.88
2.5	350	24	542	69.3	
0	450	24	1.77×10^3	0	3.75
0.5	450	24	1.68×10^3	4.65	
1.0	450	24	1.27×10^3	27.9	
1.5	450	24	1.23×10^3	30.2	
2.0	450	24	1.03×10^3	41.9	
2.5	450	24	904	48.8	

采用电解 Fenton 法处理去墨显影废水经过 2 ~ 3 h 的电解反应,COD 平均去除率为 57.7%,相比采用相同反应时间的传统 Fenton 法,电解 Fenton 法的 COD 去除率高。

b. 清洗废水处理结果:电解槽内放满待处理的清洗废水后,停止进水,接通电源进行处理,间隔一定时间,采集电解槽内的水样进行分析,采用电解 Fenton 法序批式处理清洗废水的结果,见表 3。

电解 Fenton 法序批式处理废水反应时间控制在 1 h 左右,可以保证外排废水达到 $\rho(\text{COD}) \leq 100\text{ mg/L}$ 的标准,COD 的平均去除率达到 66.9%。

表 1 传统 Fenton 法处理高浓度有机废水结果

反应条件				$\rho(\text{COD})(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$							COD 去除率/%		
温度/ °C	pH 值	$\rho(\text{FeSO}_4)$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	原液	1h	2h	4h	6h	8h	10h	2h	4h	10h
36	4.46	0.545	5.45	3.35×10^3	2.54×10^3	2.29×10^3	1.95×10^3		1.27×10^3	1.09×10^3	31.5	41.9	67.3
35	4.5	1.090	5.45	2.57×10^3	2.06×10^3	2.02×10^3	1.61×10^3	1.60×10^3	1.30×10^3	1.32×10^3	21.2	37.4	48.4
35	4.8	0.545	5.45	2.85×10^3	2.50×10^3	2.33×10^3	2.26×10^3	1.97×10^3	1.37×10^3	1.31×10^3	18.3	20.8	54.0
37	4.6	0.545	5.45	3.16×10^3			2.39×10^3	1.85×10^3	1.77×10^3	1.54×10^3	24.3		51.2

表3 电解 Fenton 法序批式处理清洗废水的结果

时间/h	电流/A	电压/V	$\rho(\text{COD})$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD 去除 率/%	H_2O_2 投加量/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
0	70	24	336	0	0.66
0.5	70	24	64	81.0	
1.0	70	24	56	83.3	
0	59	24	323.0	0	0.66
0.5	63	24	99.9	69.1	
1.0	64	24.1	92.2	71.4	
0	61	24.1	246.0	0	0.66
0.5	63	24.2	84.5	65.7	
1.0	64	24.2	92.2	62.5	
1.5	65	24.2	76.8	68.8	
2.0	66	24.2	69.1	71.9	
0	63	24.0	250.0	0	0.28
0.5	59	24.1	158.0	36.7	
1.0	60	24.1	91.6	63.3	
2.0	62	24.2	91.6	63.3	

c. 清洗废水连续式处理结果:实际处理过程中,若采用序批式处理废水,电解槽进水、出水耗费时间会很长,同时电解槽容积和收集槽容积也要求较大,因此进行模拟实际连续式的处理,将实际生产过程中产生的清洗废水 pH 值调整到 2~3 后,以 8 L/min 的流量进入电解槽进行电解 Fenton 法处理,因连续进水,实际生产废水浓度会有波动,废水在电解槽内停留时间在 40 min 左右,故每隔 0.5 h 采样分析进、出水 COD 浓度,其处理结果见表 4。

表4 电解 Fenton 法连续式处理清洗废水的结果

日期	时间 /h	电流 /A	电压 /V	$\rho(\text{COD})$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		每分钟 H_2O_2 投加量/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
				进水	出水	
2004-12-25	0	77	24.3	178		1.5
	0.5	84	24.3		122.0	1.5
	1.0	84	24.3	162	89.1	1.5
	1.5	91	24.4	203	81.0	1.5
2004-12-27	0	91	24.2	181		0.75
	0.5	124	24.2	150		0.75
	1.0	139	24.2	126	110	0.75
	1.5	138	24.2	142	118	0.75
2004-12-29	2.0	112	24.2		110	0.75
	0	56	24.0	210		1.5
	0.5	75	24.1	171		1.5
	1.0	85	24.1	132	85.7	1.5
2005-01-08	1.5	91	24.1		77.9	1.5
	0	60	11.9	218		1.0
	0.5	60	11.9	180	96.5	1.0
	1.0	60	11.9	165	82.7	1.0
	1.5	60	11.9		78.9	1.0

根据模拟处理情况,确定健鼎公司电解 Fenton 法小试处理线路板废水最佳处理条件为:电流 60 A,电压 12 V,停留时间 40 min,反应开始条件的 pH 值为 2~3,进水 COD 质量浓度为 150~210 mg/L,废水流量为 8 L/min,过氧化氢投加量为 8 mL/min(质量分数 30%),阳、阴极板间距为 20 cm,阴极板面积为

1.6 m² 槽体尺寸为 2 m×0.4 m×0.5 m 共 0.4 m³。

模拟试验结果显示,电解 Fenton 法可以保证健鼎公司的出水达到 $\rho(\text{COD})\leq 100\text{mg/L}$ 的排放标准要求。

3 结论

a. 采用相同反应时间,较少 H_2O_2 投加量,电解 Fenton 法的 COD 去除率比传统 Fenton 法高。反应时间控制在 1 h 左右,可以保证外排废水满足 $\rho(\text{COD})\leq 100\text{mg/L}$ 的排放标准要求。

b. 健鼎公司电解 Fenton 法小试装置的最佳处理条件为:电流 60 A,电压 12 V,停留时间 40 min,反应开始条件的 pH 值为 2~3,废水流量为 8 L/min,每分钟过氧化氢投加量为 1.5 g/L。

c. 与传统 Fenton 法相比,采用电解 Fenton 法处理线路板生产废水可以通过阳极电解废铁产生亚铁离子,可大大减少亚铁盐的投加量;Fenton 反应最终生成的三价铁离子可在阴极上还原为亚铁离子再度参加反应,不仅可减少亚铁盐的投加量,同时还减少了污泥的产生量,减少了污泥脱水、干化、处置的费用,因此运行总成本比传统 Fenton 法低。根据健鼎公司初步核算,电解 Fenton 法的运行费用比传统 Fenton 法减少 0.5 元/ t_0 。

d. 健鼎公司目前对于电解 Fenton 法处理线路板生产废水的试验尚处于小试阶段,运用于实际生产中还需进行进一步的试验,但本文的试验数据可以说明对于线路板生产中产生的不适宜生化处理的有机废水,采用 Fenton 氧化法处理有良好的处理效果。

参考文献:

- [1] GLAZE W H, KANG J W, CHAPIN D H. The Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation[J]. Ozone Sci&Eng, 1987, 9(4): 335.
- [2] 张辉. Fenton 法处理垃圾渗滤液[J]. 中国给水排水, 2001, 17(3): 1-3.
- [3] 郑曦. 电化学法生成 Fenton 实际及其在工业燃料废水降解脱色中的应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(4): 72-76.
- [4] 刘腾凌. 电路板有机废水三级处理电解 Fenton 法[R]. 台湾: 电路板会刊第 6 期, 1999: 4-9.
- [5] 肖羽堂. 光-Fenton 试剂预处理低浓度 H 酸废水[J]. 中国给水排水, 2002, 18(7): 48-50.
- [6] MATTEWS R W. Photooxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide[J]. Water Res, 1990, 24(5): 653.
- [7] 韦朝海. 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.
- [8] 黄耀辉. Fenton 家族废水高级氧化处理技术[C]//台湾: 2001 产业环保工程实物技术研讨会论文集, 2001.
- [9] 王宝贞. 水污染治理新技术——新工艺、新概念、新理论[M]. 北京: 科学出版社, 2004.

(收稿日期: 2005-02-15 编辑: 高渭文)