

Fenton 试剂在微波条件下处理稻壳热解发电含酚废水的试验

朱凌峰, 罗 琳, 蒋宏国, 刘 艳, 魏建宏

(湖南农业大学资源环境学院, 湖南 长沙 410128)

摘要 采取试验手段, 研究在微波条件下用 Fenton 试剂处理含酚废水的效果, 探讨 H_2O_2 质量浓度、 FeSO_4 质量浓度、pH 值、反应时间和微波功率等因素对稻壳热解发电废水中 COD、挥发酚及色度去除率的影响, 并进行不同条件下 Fenton 反应的对比试验。结果表明, 在微波条件下, Fenton 试剂能快速降解含酚废水, 处理后水样的 COD 去除率超过 73%, 挥发酚去除率超过 99%, 色度去除率接近 50%。该含酚废水的最佳处理条件是: H_2O_2 质量浓度为 1 500 mg/L, FeSO_4 质量浓度为 100 mg/L, pH 值为 3, 反应时间为 10 min, 微波功率为 400 W。

关键词 稻壳热解发电废水; 含酚废水; 废水处理; COD; 挥发酚; 色度

中图分类号 X52 **文献标识码** B **文章编号** 1004-6933(2010)03-0053-04

Experiment on treatment of phenol-containing water from the generation of electricity of rice hull pyrogenation with Fenton reagent in the condition of microwaves

ZHU Ling-feng, LUO Lin, JIANG Hong-guo, LIU Yan, WEI Jian-hong

(College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract : The effect of the treatment of phenol-containing water with Fenton reagent on the condition of microwaves was studied in this experiment. The factors influencing the removal rate of COD, volatile phenol, and chroma in effluent of Husk pyrolysis power generation, such as the mass concentration of H_2O_2 , the mass concentration of FeSO_4 , the pH value, the reaction time, and the microwave power, were investigated, and contrasting experiments under different conditions were researched. The results indicated that the Fenton reagent could treat this wastewater rapidly in the condition of microwaves. The removal rate of the COD in the wastewater exceeded 73%, the removal rate of the volatile phenol exceeded 99%, and the removal rate of the chrome approached 50%. The optimum operating conditions for the treatment of phenol-containing water were a concentration of H_2O_2 of 1 500 mg/L, a concentration of FeSO_4 of 100 mg/L, a pH value of 3, a reaction time of 10 min, and microwave power of 400 W.

Key words : wastewater from the generation of electricity of rice hull pyrogenation; phenol-containing water; wastewater treatment; COD; volatile phenol; chrome

稻壳热解发电废水是一种含酚废水, 它除了含有主要成分酚外, 还含有氨、氰、萘、吡啶等无机、有机污染物, 是一种有毒的、难降解的废水。酚的蒸汽会刺激呼吸系统和眼睛, 接触到皮肤会造成皮肤软化和变白, 进而引起疼痛的灼伤。酚若由口吞食会引起食道灼伤、腹痛、呕吐和胃肠损伤, 若经皮肤迅速吸收会导致头痛、昏睡、呼吸困难和急促。酚的慢

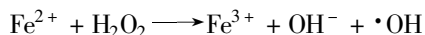
性中毒效应则会引起消化障碍、精神失常、皮肤出疹、肝和肾脏受损等症状; 皮肤若长久与酚溶液接触, 会引起皮肤炎^[1]。含酚废水不仅给人类健康带来严重威胁, 也对动植物产生危害。水中酚质量浓度大于 10 mg/L 时, 鱼类等水生生物不能生存。酚质量浓度大于 100 mg/L 的水若用于灌溉, 必将导致农作物减产^[2]。

基金项目 国家自然科学基金(50874046)

作者简介 朱凌峰(1984—), 男, 湖南怀化人, 硕士研究生, 研究方向为水污染处理。E-mail: lingfengjia207@163.com

通讯作者 罗琳, 教授。E-mail: luolinwei0@163.com

1894 年,法国科学家 Fenton 发现在酸性条件下 H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下可有效地将酒石酸氧化^[3],并应用于苹果酸的氧化,后人将 H_2O_2 和 Fe^{2+} 配制的试剂命名为 Fenton 试剂。其主要原理是利用 Fe^{2+} 作为 H_2O_2 的催化剂,反应产生羟基自由基(hydroxyl radical, $\cdot\text{OH}$)。反应式为:



羟基自由基氧化能力很强,可氧化大部分有机物^[4]。1964 年 Eisenhouser 首次使用 Fenton 试剂处理苯酚及烷基苯废水,开创了 Fenton 试剂在环境污染物处理中应用的先例^[5]。

微波是指波长为 0.001 ~ 1 m、频率为 300 ~ 300 000 MHz 的一种电磁波,微波具有很强的穿透作用,能直接加热反应物分子,改变体系的热力学函数,降低反应的活化能和分子的化学键强度,大幅度提高反应活性^[6]。如果将微波加入到 Fenton 反应中将促进反应的进行。目前关于稻壳热解发电废水的处理研究还未见报道,笔者采用 Fenton 试剂与微波结合处理稻壳热解发电废水,取得了良好的效果。

1 试验部分

1.1 试验水样及来源

试验污水水样取自湖南省宁乡县亮之星米业公司下属的发电站,其水质指标如下: $\rho(\text{COD}) = 1\,200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho(\text{TP}) = 0.1\text{ mg/L}$, $\rho(\text{NH}_3\text{-N}) = 120\text{ mg/L}$,挥发酚质量浓度为 150 mg/L,色度为 100 倍,pH 值为 7.8。

1.2 试剂与仪器

试剂 硫酸铜、磷酸、甲基橙、苯酚、溴酸钾、溴化钾、碘酸钾、硫代硫酸钠、淀粉、4-氨基安替比林、铁氰化钾、重铬酸钾、硫酸亚铁、邻菲罗啉、硫酸亚铁铵。以上试剂均为分析纯,测挥发酚的试验用水为无酚水,其余试验用水均为蒸馏水。

仪器:WC-1 型微波消解 COD 快速测定仪、JA1003N 型电子天平、pHS-3C 型 pH 计、DHG-9246A 型电热恒温鼓风干燥箱、721 型分光光度计、DK-S24 型电热恒温水浴锅。

1.3 试验步骤及分析方法

1.3.1 微波条件下 Fenton 反应试验

取 250 mL 废水水样于 300 mL 锥形瓶中,调节到适宜的 pH 值,然后加入一定量的 Fenton 试剂,置于微波条件下反应一段时间。待反应结束后将水样过滤,从中取适量水样分别测定 COD、挥发酚及色度。

1.3.2 不同条件下 Fenton 反应对比试验

取 250 mL 废水水样于 300 mL 锥形瓶中,调节到适宜的 pH 值,然后加入适量的(或不加)Fenton 试

剂,置于水浴或微波条件下反应一段时间。待反应结束后将水样过滤,从中取适量的水样分别测定 COD、挥发酚及色度。

1.3.3 试验方法

COD 采用重铬酸钾法测定,挥发酚采用 4-氨基安替比林法测定,色度采用稀释倍数法测定。

2 结果与讨论

2.1 微波条件下 Fenton 反应试验

2.1.1 H_2O_2 浓度对去除率的影响

取 250 mL 废水水样于 300 mL 锥形瓶中,调节 pH 值为 3,加入 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$,使其质量浓度为 100 mg/L,加入不同量的 H_2O_2 ,在 400 W 微波条件下反应 10 min。然后测定 COD、挥发酚及色度。结果见图 1。

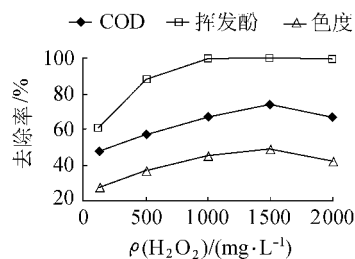


图 1 H_2O_2 质量浓度对去除率的影响

由图 1 可知,COD、挥发酚和色度的去除率一开始均随 H_2O_2 的增加而增加,并在 H_2O_2 质量浓度为 1 500 mg/L 时达到最大值,此时 COD、挥发酚及色度的去除率分别为 73.70%、99.94%、49.20%。此后三者的去除率都随 H_2O_2 质量浓度的增加而下降。这是由于当 H_2O_2 质量浓度低时,由 H_2O_2 催化生成的羟基自由基量很小,使 Fenton 反应没有发挥出效应,所以相关指标的去除率都不高。随着 H_2O_2 质量浓度的增加,当 H_2O_2 过量时,过量的 H_2O_2 会与生成的羟基自由基发生反应而使 Fenton 试剂失去有效活性,从而使相关指标的去除率都有下降。色度的去除率总体不高,最高的也没有超过 50%,可能是 Fenton 试剂和水中的有色有机物较难发生反应,而且加入的 Fe^{2+} 也会使水溶液的色度增加,所以色度的去除率就不高。挥发酚的去除率要高于 COD,一方面是酚经 Fenton 反应降解后生成一些羧酸类物质,这些物质不易降解而又形成了新的 COD,使 COD 的去除率不如挥发酚;另一方面可能是 COD 中存在部分难以降解的物质。

2.1.2 FeSO_4 浓度对去除率的影响

取 250 mL 废水水样于 300 mL 锥形瓶中,调节 pH 值为 3。同样的几瓶水样中分别加入不同量的 FeSO_4 ,再加入 H_2O_2 ,使 H_2O_2 质量浓度为 1 500 mg/L,在 400 W 的微波条件下反应 10 min。然后测定 COD、

挥发酚及色度。结果见图 2。

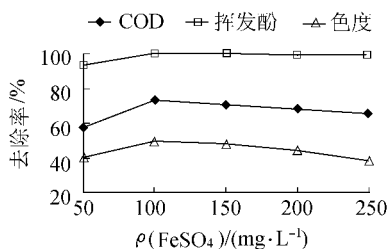


图 2 FeSO_4 质量浓度对去除率的影响

由图 2 可知,COD、挥发酚和色度的去除率刚开始时都随 FeSO_4 质量浓度的增加而增加,并在 FeSO_4 质量浓度为 100 mg/L 时达到最大值,分别为 73.07%、99.90%、49.40% ;此后三者的去除率都随 FeSO_4 质量浓度的增加而下降。这是由于 FeSO_4 中的 Fe^{2+} 是催化 H_2O_2 生成羟基自由基的催化剂,当 FeSO_4 质量浓度低时, Fe^{2+} 不足,不能有效地催化 H_2O_2 生成羟基自由基,使 Fenton 反应不能有效地进行,所以相关指标的去除率都不高。当 FeSO_4 浓度适宜时, Fe^{2+} 能有效地催化 H_2O_2 生成羟基自由基,生成的羟基自由基氧化能力很强,能有效地降解相关有机物,表现为去除率较高。当 FeSO_4 浓度过高时,过多的 Fe^{2+} 会催化刚生成的但还未来得及与有机污染物发生反应的羟基自由基,这些羟基自由基自身相互反应生成水而失去活性,从而使相关指标的去除率下降。同时过多的 Fe^{2+} 会使水的色度上升,导致色度的去除率下降。

2.1.3 pH 值对去除率的影响

取 250 mL 废水水样于 300 mL 锥形瓶中。同量的几瓶水样调节为不同的 pH 值,各自加入 FeSO_4 ,使 FeSO_4 质量浓度为 100 mg/L,再加入 H_2O_2 ,使 H_2O_2 质量浓度为 1 500 mg/L,在 400 W 的微波条件下反应 10 min。然后测定 COD、挥发酚及色度。结果见图 3。

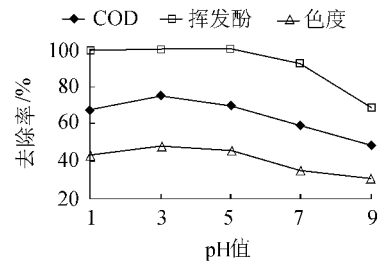


图 3 pH 值对去除率的影响

由图 3 可知,COD、挥发酚和色度的去除率一开始都随 pH 值的增大而增大,当 pH 值达到 3 时,三者去除率都达到最大值,分别为 74.90%、99.94%、48.90% ;此后三者的去除率都随着 pH 值的增加呈现下降的趋势,在 pH 值大于 7 以后,三者的去除率都有较明显的下降。这是由于当 pH 值在 1~5 的酸

性范围内时, Fe^{2+} 离子主要是以 Fe^{2+} 的形式存在于水溶液中, Fe^{2+} 能有效地催化 H_2O_2 生成羟基自由基,使 Fenton 反应能顺利地进行,所以此时相关指标的去除率都较高。当 pH 值达到 7 以上时,水环境处于偏碱性, Fe^{2+} 离子容易生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而脱离水溶液,从而失去催化 H_2O_2 生成羟基自由基的能力,阻碍了 Fenton 反应的进行,使相关指标的去除率都有较明显的下降。同时随着 pH 值的增加,水中的 Fe^{2+} 离子也由淡黄色变成红棕色,使溶液的色度增加,进一步造成色度去除率下降。

2.1.4 反应时间对去除率的影响

取 250 mL 废水水样于 300 mL 锥形瓶中,调节 pH 值为 3,加入 FeSO_4 ,使 FeSO_4 质量浓度为 100 mg/L,加入 H_2O_2 ,使 H_2O_2 质量浓度为 1 500 mg/L。同样的几份水样在 400 W 的微波条件下分别反应不同的时间,然后测定各水样的 COD、挥发酚及色度。结果见图 4。

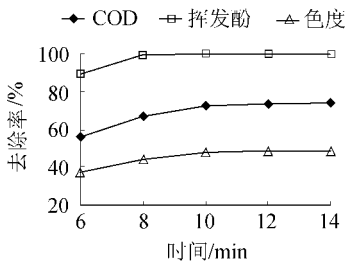


图 4 反应时间对去除率的影响

由图 4 可知,COD、挥发酚和色度的去除率在刚开始时都随反应时间的增加而增大,当反应时间达到 10 min 时三者的去除率分别达到 72.49%、99.81%、48.00% ;此后随着反应时间的增加,三者去除率的增加都呈减缓的趋势。这是由于反应最初的 10 min 内,刚生成的羟基自由基与水中的有机污染物迅速发生反应,所以相关指标的去除率都有明显的增加。反应 10 min 以后由于大部分有机污染物都被降解了,所以相关指标的去除率都只有很小的增加,甚至反应时间过长后不仅会对电力资源造成浪费,增加处理成本,还会造成水分蒸发使溶液体积减小,使相关指标的去除率有所下降。所以,从经济角度考虑取反应时间为 10 min 比较适宜。

2.1.5 微波功率对去除率的影响

取 250 mL 废水水样于 300 mL 锥形瓶中,调节 pH 值为 3,加入 FeSO_4 ,使 FeSO_4 的质量浓度为 100 mg/L,再加入 H_2O_2 ,使 H_2O_2 质量浓度为 1 500 mg/L。同样的几份水样分别在不同微波功率条件下反应 10 min。然后测定水样的 COD、挥发酚及色度。结果见图 5。

由图 5 可知,当微波功率为 400 W 时,COD、挥发酚和色度的去除率分别达到 72.54%、99.85%、

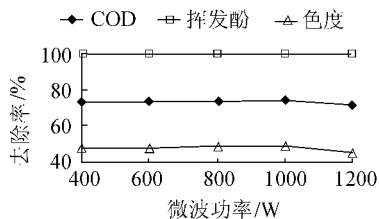


图5 微波功率对去除率的影响

47.90%,此后三者去除率虽然随着微波功率的增加而增加,但是增加的趋势很平缓,而且在微波功率达到1000 W以后时三者的去除率都有小幅度的下降。这是由于在微波功率为400 W时,加热条件已经能很好地促进Fenton反应的进行,反应进行得较彻底,所以此时相关指标的去除率都较高,即使增加微波功率也不能明显地提高去除率。当微波功率大于1000 W时,加热太剧烈,导致水分蒸发,水溶液体积下降,使各项指标的去除率都略有下降。考虑到节约用电成本,选择微波功率为400 W比较适宜。

2.2 不同条件下的Fenton反应对比试验

2.2.1 常温Fenton反应对去除率的影响

取250 mL废水水样于300 mL锥形瓶中,调节pH值为3,加入 FeSO_4 ,使 FeSO_4 质量浓度为100 mg/L,再加入 H_2O_2 ,使 H_2O_2 质量浓度为1500 mg/L。同样的几份水样在40℃水浴条件下分别反应不同的时间,然后测定各水样的COD、挥发酚及色度。结果见图6。

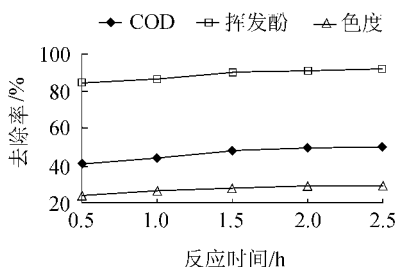


图6 水浴条件下不同反应时间对去除率的影响

由图6可知,COD、挥发酚和色度的去除率都随反应时间的增加有所增加,但是增加的幅度不大。其中挥发酚的去除率都接近90%,与微波条件下Fenton的处理效果相差不大,但是去除结果还未达标。COD和色度的去除率与在微波条件下Fenton的处理效果相比差别很大,可见微波条件可以促进Fenton反应对废水中较难降解有机物的降解。

2.2.2 单独微波条件对去除率的影响

取250 mL废水水样于300 mL锥形瓶中,调节pH值为3。同样的几份水样在只有微波的条件下分别反应不同的时间,然后测定各水样的COD、挥发酚及色度。结果见图7。

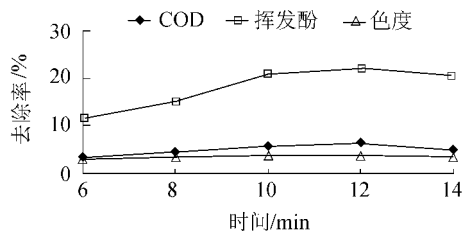


图7 只有微波的条件下不同反应时间对去除率的影响

由图7可知,挥发酚的去除率随反应时间的增加先有所增加,后又出现小幅度的下降。这是因为微波的加热会导致酚挥发一部分,使挥发酚的去除率有上升趋势,而后由于微波的持续加热使溶液体积减小,导致挥发酚的去除率出现下降。COD和色度的去除率都很小,均不到10%,且变化不大,这是由于废水中只有很小部分的有机物吸收了微波而被降解掉。所以单独用微波处理此废水效果很差,要与Fenton试剂结合使用才能取得较好的效果。

3 结语

随着我国对环保事业越来越重视,一些固体废弃物的资源化已经被提上议事日程。目前稻壳热解发电技术是我国农业固体废弃物资源化中一项很重要的技术,而稻壳热解发电中产生的含酚废水成为阻碍该技术推广的重要因素之一。笔者的研究表明,用Fenton试剂在微波条件下能有效地处理此含酚废水,而且操作简单,反应速度快。 H_2O_2 质量浓度、 FeSO_4 质量浓度、pH值、反应时间都直接影响Fenton试剂对废水的处理效果。只使用Fenton试剂处理稻壳热解发电含酚废水能很好地降解其中的挥发酚,但还不能较理想地处理COD,然而其为后续处理如吸附、絮凝处理提供了基础,也为稻壳热解发电含酚废水的处理提供了理论和技术上的参考,从而为推广稻壳热解发电技术奠定了基础。

参考文献:

- [1] 张威,张文卿.国内外含酚废水处理技术的研究与进展[J].环境保护与循环经济,2008(2):29-31.
- [2] 刘相伟.工业含酚废水处理技术的现状与进展[J].工业水处理,1998,18(2):4-6.
- [3] 邓南圣,吴峰.环境光化学[M].北京:化学工业出版社,2003:274-284.
- [4] 张红岩,王伟财,吕荣湖,等.Fenton/Photo-Fenton氧化与生物处理组合技术的应用研究进展[J].化工进展,2008,27(1):1-5.
- [5] 相欣奕,郑怀礼.Fenton反应处理染料废水研究进展[J].重庆建筑大学学报,2004,26(4):126-130.
- [6] 肖新荣,杨江柳,黄增勇,等.微波辐射Fenton试剂-活性炭催化氧化体系降解水中苯酚[J].南华大学学报:自然科学版,2004,18(4):22-25.

(收稿日期:2009-06-22 编辑:高建群)