

铁炭 - Fenton 联合预处理 CLT 酸酸析废水效能

马放^{1,2}, 曹蕊¹, 邱珊¹, 徐善文²

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨;
2. 哈尔滨工业大学 宜兴环保研究院, 214200 江苏 宜兴)

摘要: 针对我国高产量有机颜料 CLT 酸, 采用铁炭微电解 - Fenton 联合工艺对其产生的酸析废水进行预处理效能研究, 分别考查进水 pH、反应时间、铁炭比例、过氧化氢投加量及投放时间等因素对 CLT 酸酸析废水处理效果的影响. 结果表明: 当原水 COD 在 28.1 ~ 34.5 g/L 时, 控制进水 pH 2.5 左右、铁炭比 2:1、反应时间 60 min 的条件下, 铁炭微电解预处理工艺对 COD 的去除率大于 32%; 向微电解出水投加 30% (质量分数) 0.15 mol/L 的过氧化氢溶液进行 Fenton 预处理, 在常温、反应时间 60 min 的条件下, 对 COD 的去除率大于 43%, 废水可生化性由原水的 0.08 提高到 0.43.

关键词: CLT 酸酸析废水; 铁炭微电解; Fenton; 预处理; 可生化性

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2012)12-0047-04

The treatment of CLT-acid wastewater by using micro-electrolysis and Fenton oxidation

MA Fang^{1,2}, CAO Rui¹, QIU Shan¹, XU Shan-wen²

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;
2. HIT Yixing Academy of Environmental Protection, 214200 Yixing, Jiangsu, China)

Abstract: The Fe/C micro-electrolysis and Fenton combined process was used to solve the high yield organic CLT acid wastewater in our country. The influence factors of pH, reaction time, ratio of iron and coke, H_2O_2 dosage and reaction time of H_2O_2 were investigated. The results show that when the influent COD is 28.1 g/L to 34.5 g/L, pH is 2.5, ratio of iron and coke is 2:1 and the reaction time is 60 min, the removal rate of COD by ferric-carbon micro-electrolysis is above 30%. For treatment with the Fenton when the H_2O_2 (30%) dosage is 0.15 mol/L, the reaction time is 60 min and the temperature is 20 to 30 °C, the removal rate of COD reaches more than 43%, B/C ratio of wastewater increases from 0.08 to 0.43.

Key words: CLT-acid wastewater; Fe/C micro-electrolysis; Fenton; pretreatment; biodegradability

CLT 酸, 学名 2-氯-5-氨基甲苯-4-磺酸, 是有机颜料的重要中间体, 可合成塑料大红、新宝红 36B、金光红 C 等色淀有机颜料. 在 CLT 酸生产过程中, 酸析废水是废水的主要来源, 具有高浓度、高色度、高盐度、低可生化性的特点, 属极难生物降解的高浓度有机废水, 单纯采用传统的生化处理工艺, 很难取得理想的效果, 需进行预处

理改善其水质及生化性^[1-6]. 近年来, 铁炭微电解预处理技术因其工艺简单、操作便捷、原料易得、以废治废等优点, 广泛应用于印染、农药、制药、造纸等工业废水预处理中^[7-8]. 但单独使用铁炭微电解预处理工艺对高浓度难降解有机废水中有机污染物的去除效果较差, 若在铁炭微电解工艺出水后加以 Fenton 试剂联合处理, 预处理能力得到强化, 并使有机废水的后续生化处理成为可能^[9-10].

吉化辽源化工有限责任公司 CLT 酸年产量 3 kt/a, 市场占有率达 40%, 主要分布在江苏、山东、河北等地. 针对其 CLT 酸酸析废水产量大、难

收稿日期: 2012-05-10.

基金项目: 国家创新研究群体科学基金项目(51121062).

作者简介: 马放(1963—), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 曹蕊, cr_hit@163.com.

降解等特点,拟采用铁炭微电解 - Fenton 联合作用作为 CLT 酸酸析废水预处理工艺,重点考察预处理工艺的处理效能及其影响因素.

1 实 验

1.1 废水来源及水质

CLT 酸酸析废水来自吉化辽源化工有限责任公司 CLT 酸生产工艺段,水质如下:COD(28.1 ~ 34.5)g/L、BOD₅(1.405 ~ 3.105)g/L、TOC(42.15 ~ 51.75) g/L、SS(60 ~ 170) mg/L, pH 为 0.33 ~ 1.84.

1.2 实验工艺流程图

图 1 是铁炭微电解 - Fenton 联合预处理工艺的试验流程图. 反应器由 5 mm 厚的有机玻璃制成,尺寸分别为 200 mm × 200 mm × 500 mm 的铁炭微电解反应器和 150 mm × 150 mm × 400 mm 的 Fenton 反应器. CLT 酸酸析废水经 pH 调节后,进入以废铁刨花及焦炭为填料的铁炭微电解反应器进行处理,出水经 pH 调节进入 Fenton 反应器,最终进行后续深度处理,铁炭微电解及 Fenton 反应器均采用风机进行曝气.

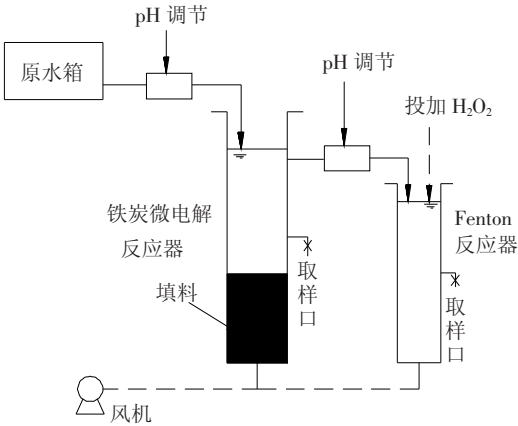


图 1 试验流程图

1.3 分析指标与方法

分析指标 COD、BOD₅、TOC、pH、Fe²⁺ 分别采用重铬酸钾法、5 d 培养法、燃烧氧化 - 非分散红外吸收法、玻璃电极法、重量法及邻菲罗啉分光光度法进行测定.

2 结果及分析

2.1 铁炭微电解最佳试验条件

2.1.1 正交试验

设计以 pH、反应时间、铁炭比为变量的正交试验,考察各参数条件下废水中 COD 的变化情况,试验因素水平如表 1 所示.

由试验极差大小得 pH 对铁炭微电解去除效果影响最大,其次为反应时间,最后是铁炭比.

表 1 铁炭微电解法正交试验水平

水平	A	B	C
	pH	铁炭比	反应时间/min
1	2	2:1	60
2	3	1:1	120
3	4	1:2	180

2.1.2 最佳进水 pH 的确定

pH 大小能够影响铁炭微电解反应的电位差^[11],进而直接影响最终出水效果. 在试验进水 COD 为 31.6 g/L、反应时间 60 min 时,考察改变进水 pH 对 COD、TOC 去除率的影响. 结果如图 2 所示.

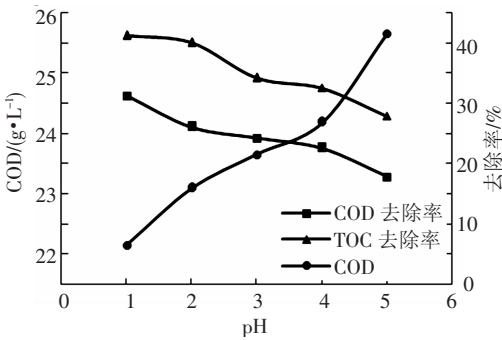


图 2 进水 pH 对去除率的影响

由图 2 可知,进水 pH 的变化对微电解处理效果有显著影响. 废水 COD 和 TOC 的去除率随进水 pH 的升高逐渐降低. 但当进水 pH 过低时,在引起铁发生表面钝化的同时,更对原电池反应形成了阻碍作用. 从实际工程角度考虑,调节废水 pH 需要大量的碱,增加了运行费用^[12-13]. 综合考虑选择最佳 pH 为 2.5.

2.1.3 最佳反应时间的确定

调节原水 pH 至 2.5 左右,考察以时间为变化条件时废水中 COD 的变化. 结果如图 3 所示.

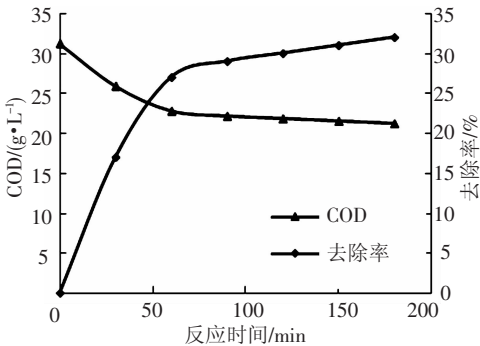


图 3 反应时间对去除率的影响

由图 3 可知,废水中 COD 去除率随反应时间的增加而增大,当反应时间小于 90 min 时,COD 去除率增长迅速. 反应时间超过 90 min 后,COD 去除率的增长趋势逐渐变慢. 实际工程运行中,反应时间的延长会降低单位时间的废水处理量,并

且增加投资. 因此, 选定废水的反应时间为 60 min.

2. 1. 4 最佳铁炭比的确定

在其他反应条件一定的前提下, 考察不同铁炭比 (4: 1、3: 1、2: 1、1: 1、1: 2) 对废水中 COD、TOC 去除效果的影响. 结果如图 4 所示.

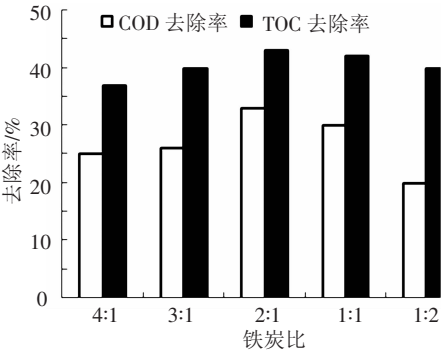


图 4 铁炭比对去除率的影响

由图 4 可知, 当铁炭比较高时, COD 和 TOC 去除率随铁炭比的降低而增加, 但当其超过一定比例后 (2: 1), 去除率却随着铁炭比的降低呈下降趋势. 在铁炭比为 2: 1 时, COD 和 TOC 去除率最高, 分别为 33% 和 43%, 因此, 选定铁炭比为 2: 1.

2. 2 Fenton 法最佳试验条件

2. 2. 1 H₂O₂ 投加量对处理效果的影响

在常温条件下, 控制 pH 为 4. 0, 反应时间为 60 min, 考察 30% 的 H₂O₂ 投加量 (0. 02 ~ 0. 40 mol/L) 对 Fenton 法处理效果的影响. 结果如图 5 所示.

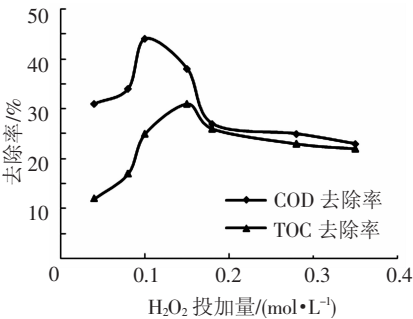


图 5 H₂O₂ 投加量对去除率影响

由图 5 可知, 在投加量小于 0. 15 mol/L 时, COD 去除率随 H₂O₂ 投加量的增加而升高; 当投加量超过 0. 15 mol/L 时, COD 的去除率反而随投加量的增加而下降. 原因为 H₂O₂ 与铁炭微电解反应产生的 Fe²⁺ 形成 Fenton 试剂, 当 H₂O₂ 的浓度较低时, 随着 H₂O₂ 投量的增加, H₂O₂/Fe²⁺ 体系的氧化能力随之增强, 有利于 COD 的去除; 当浓度增加到一定程度时, H₂O₂ 除了与 Fe²⁺ 构成 Fenton 试剂以外, 过量的 H₂O₂ 会将 Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺, 从而使体系中的 Fe²⁺ 含量降低, 减少了

Fe²⁺ 催化产生羟基自由基的数量, 最终降低了 COD 的去除率^[14]. 根据试验结果综合考虑, H₂O₂ (30%) 投加量应维持在 0. 15 mol/L.

2. 2. 2 反应时间对处理效果的影响

在常温条件下, 控制 pH 为 4. 0、H₂O₂ 投加量 0. 15 mol/L, 考察不同反应时间对 Fenton 试剂法处理效果的影响. 结果如图 6 所示.

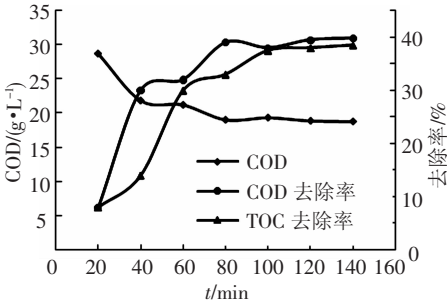


图 6 反应时间对去除率的影响

由图 6 可知, 在反应时间小于 60 min 时, COD、TOC 去除率随时间的增加迅速提高, 当反应时间大于 60 min 后, 去除效果的提高速度变缓. 前期反应历程中, 废水中的 Fe²⁺ 浓度高, 反应过程中生成羟基自由基的速度快, 因此, 反应速率快. 之后 Fe²⁺ 的浓度随反应时间的进行降低, 反应速率较慢^[15]. 从经济和处理效果方面综合考虑, 确定反应时间为 60 min.

2. 2. 3 pH 对处理效果的影响

在常温条件下, 控制 H₂O₂ 投加量 0. 15 mol/L, 反应时间 60 min, 改变 Fenton 处理系统的初始 pH, 考察其对去除率的影响. 结果如图 7 所示.

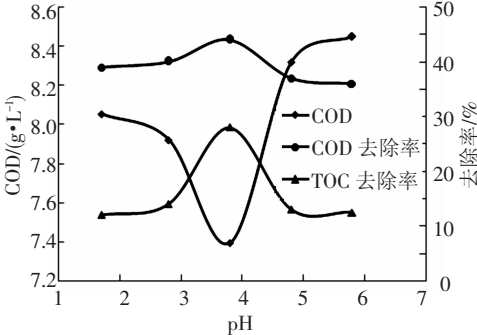


图 7 pH 对去除率的影响

由图 7 可知, Fenton 反应的最佳 pH 在 4. 0 左右. pH 过高抑制了羟基自由基的生成, 使得 H₂O₂/Fe²⁺ 体系的氧化能力下降; pH 过低则会造成 Fe²⁺ 供给不足, Fe³⁺ 难于被还原成 Fe²⁺, 从而不利于羟基自由基的生成^[16]. 综合考虑, 选择 pH 为 4. 0 左右.

2. 3 废水的可生化性分析

铁炭微电解 - Fenton 试剂法联用提高了出水效果, 原水 COD 去除率由 30% 提高至 43%. 通过

联用预处理工艺,废水可生化性由原水的 0.08 提高至 0.43. 说明铁炭微电解和 Fenton 氧化法联合应用时,CLT 酸酸析废水可生化性得到显著提高,为微生物的生长提供了适宜的基质和环境条件.

3 结 论

1) 采用铁炭微电解 - Fenton 法联用预处理工艺处理 CLT 酸酸析废水,可以获得较好的预处理效果. 在最优操作条件下,对 CLT 酸酸析废水 COD 的总去除率大于 43%,其可生化性由 0.08 提高至 0.43.

2) 铁炭微电解的最佳反应条件为: 原水 pH2.5,铁炭比 2:1,反应时间 60 min,在最佳反应条件下对废水中 COD 的去除率大于 32%.

3) Fenton 法处理铁炭微电解出水最佳反应条件为: 在常温条件下,进水 pH 为 4.0,反应时间 60 min, H_2O_2 (30%) 投加量 0.15 mol/L,废水中 COD 的去除率大于 43%.

参考文献:

- [1] 张莉莉,赵美法. CLT 酸工业现状[J]. 化工中间体, 2004,1(7):20-26.
- [2] 修艳华,李贞玉,李长海. 络合萃取技术处理 CLT 酸废水[J]. 长春工业大学学报, 2005,26(2):96-98.
- [3] 朱新锋,张乐观. 铁炭微电解 - Fenton - 生物接触氧化法处理土霉素废水[J]. 水处理技术, 2008,2(5):608-610.
- [4] 李晓艳,王国兴,王如文. 络合萃取法处理高浓度 CLT 酸废水的研究[J]. 化工环保, 2004,24(5):96-98.
- [5] 潘春玲,路八智,詹朝晖. 用电凝聚法预处理 CLT 酸废水[J]. 有色金属, 2000,52(4):91-94.
- [6] 潘春玲,张延青,汪靖. 电凝聚 - 二级生化 - 吸附工艺处理 CLT 酸废水[J]. 中国环境科学, 2000,20(4):349-352.
- [7] NAM S, TRATNYEK P G. Reduction of zeo dyes with zero-valent iron[J]. Water Research, 2000, 34(6):1837-1845.
- [8] KEUM Y S, LI Q X. Reduction of nitro aromatic pesticides with zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2004, 54:255-263.
- [9] JOHNSON T L. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30:2634-2640.
- [10] GHIZLAINE O N, OTURAN M A. Degradation of the herbicide in azapur by Fenton reactions[J]. Environ Chem Lett, 2004, 2:31-33.
- [11] 陆斌,韦鹤平. 内电解强化处理腈纶废水的试验研究[J]. 同济大学学报, 2001,29(11):1294-1298.
- [12] 王玲. 铁炭微电解/Fenton/絮凝工艺预处理高浓度难降解有机废水的研究[D]. 杭州:浙江工业大学, 2010:24-25.
- [13] 李再兴,杨景亮,邓晓丽. 铁炭内电解预处理阿维菌素废水[J]. 化工环保, 2002,22(6):347-349.
- [14] 姜兴华,刘勇健,金亮基. 铁炭微电解-Fenton 试剂联合氧化深度处理印染废水的研究[J]. 应用化工, 2008,37(9):1074-1076.
- [15] 吴云,张宏伟,刘迎春. 铁炭微电解/Fenton 预处理对叔丁酚甲醛树脂合成废水[J]. 中国给水排水, 2009,25(23):88-91.
- [16] 李德生,谭磊,王宝山. Fenton 试剂强化铁炭微电解预处理高浓有机废水[J]. 中国给水排水, 2006,22(17):81-84.

(编辑 刘 彤)