

太阳光-Fenton法处理低浓度 H-acid模拟废水的实验研究*

肖羽堂 李志花 许双双 尹玉玲
(南开大学环境科学与工程学院, 天津, 300071)

H酸主要用于生产活性染料及偶氮染料等. 目前使用较多的对 H-acid 废水处理方法有湿式氧化法、光催化法、Fenton法等高级氧化技术^[1], 但是已有处理装置的处理效果并不理想. 因此, 积极研究能有效降解 H酸废水的处理方法已成为当前面临的重要课题.

本文主要针对染料中间体 H-acid模拟废水进行降解研究, 考虑太阳光助 Fenton法对低浓度 H酸废水 COD_{Cr}和色度降解状况, 达到有效降解染料废水的目的.

1 实验与方法

实验主要仪器与设备 恒温磁力搅拌器, JB-2型, 上海雷磁新泾仪器有限公司; 紫外-可见分光光度计, UV-7502C (751), 上海玉博生物科技有限公司; 直流稳压电源, HB17300SL 2A, 中国·鸿宝电气股份有限公司; 恒温摇床, LH-Z-111 上海精密仪器仪表; pH计, 868 Thermo Orion; 电子分析天平.

实验测试方法采用《水与废水监测分析方法》规定的国家标准方法. 试验中主要的测试项目有 COD_{Cr}、色度去除率和 COD_B. 对于难生化降解的有机废水, 采用 COD_B/COD_{Cr}值比 BOD₅/COD值来评价其可生化性更加准确可靠^[2]. COD_B的测定是在敞开式系统内完成, 取一定量的废水调 pH 为 7 活性污泥接种后, 在大型恒温摇床内进行摇瓶培养, 测定不同时间的 COD_{Cr}去除量 Δ COD, 等到 COD_{Cr}去除达到稳定后, 其去除量 Δ COD即为 COD_B.

实验废水为自行配制的 H酸模拟废水, 将一定浓度染料中间体 H-acid模拟废水置于 500 ml烧杯中, 用 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄和 1.0 mol·L⁻¹ NaOH 调节 pH 值, 加入 FeSO₄作催化剂并滴加 3%的 H₂O₂溶液进行反应, 置于室外日光下照射反应进行一定时间后取样, 调节其 pH 至 7以上, 终止 Fenton反应, 静置一段时间后, 取上清液测定 COD_{Cr}和吸光度.

2 光照时间对模拟废水 COD_{Cr}和色度去除率的影响

配制 200 mg·L⁻¹ H酸模拟废水 500 ml H₂O₂体积浓度 2.0 ml·L⁻¹, Fe²⁺质量浓度 200 mg·L⁻¹, pH 值为 3 置于室外日光下, 考察光照时间对 COD_{Cr}和色度去除率的影响. 研究发现光照 20—60 min 溶液中 COD_{Cr}和色度的去除率都随着光照时间的延长而增大, 60 min后, 虽然光照时间延长, 但是废水的去除效果变化却不明显, 这可能是因为反应初期反应物的浓度较大, 反应速度快, 因而废水处理效果明显; 而在反应后期随着反应物浓度的降低, COD_{Cr}和色度降解速度减慢, 因此最佳光照时间为 60 min.

3 H₂O₂对 H酸模拟废水 COD_{Cr}和色度去除率的影响

配制 200 mg·L⁻¹ H酸模拟废水 500 ml 调节 pH 值为 3 Fe²⁺质量浓度为 200 mg·L⁻¹, 分别投加 H₂O₂ 0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5ml 光照 60 min后测定其 COD_{Cr}和吸光度. 研究发现, 在 0.5ml—2.5ml之间, 随着 H₂O₂用量的增大, COD_{Cr}和色度去除率逐渐升高, 分别达到 86.51%和 83.32%; 但当大于 2.5 ml时, H₂O₂用量增大, COD去除率反而降低, 色度的去除率变化不大. 这可以被理解为当 H₂O₂体积浓度较低时, H₂O₂体积浓度的增大产生的·OH自由基量也增大, 故 Fenton试剂的氧化能力增强; 当 H₂O₂的体积浓度过高时, H₂O₂破坏生成的·OH, 也造成 H₂O₂自身的无效分解^[3]. 因此 H₂O₂超过 2.5 ml·L⁻¹后, COD_{Cr}和色度去除率下降. 此外, 体系中残留的 H₂O₂也能导致溶液中 COD_{Cr}的升高, 综合考虑色度和 COD的去除效果, 确定 H₂O₂的体积浓度为 2.5 ml·L⁻¹.

4 Fe²⁺浓度对废水 COD_{Cr}和色度去除率的影响

在 H₂O₂为 2.0 ml·L⁻¹, pH 为 3的条件下, 投加 Fe²⁺ 150、175、200、225、250、300 mg·L⁻¹于 200 mg·L⁻¹ H酸模拟废水中, 光照 60 min后发现 COD_{Cr}和色度去除率随初始 Fe²⁺浓度的增加而增大, 当 Fe²⁺为 225 mg·L⁻¹时, COD_{Cr}去除率最高达 87.37%, 色度去除率为 84.10%. 此后再增大 Fe²⁺浓度, COD_{Cr}和色度去除率都呈下降趋势. Fe²⁺作为 Fenton反应的催化剂, 当其质量浓度较低时, 随着 Fe²⁺质量浓度的增加, 产生的·OH自由基量也不断增加^[4]; 当 Fe²⁺质量浓度过量时, 会还原 H₂O₂且自身氧化成 Fe³⁺, 使出水的色度增加, COD 的去除率降低. 同时由于 Fe²⁺具有还原

2009 年 8 月 31 日收稿.
* 天津市应用基础及前沿技术研究计划项目 (08JCYBJC02600); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07314-005-011) 资助项目.

性, 本身就能产生一定 COD_{Cr} , 还原性越强, 产生 COD_{Cr} 就越多, 因此当 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > 225 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, COD_{Cr} 去除率明显下降. 因此综合可知, 选取 Fe^{2+} 的浓度为 $225 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

5 pH 值对废水 COD_{Cr} 和色度去除率的影响

研究了 pH 分别为 2、3、4、5、6、7、8 时对废水处理效果的影响, 当 pH 值在 2—3 之间时, 对 COD_{Cr} 和色度的去除率较高; 当 pH 值大于 3 后, 去除率逐渐降低, 而 pH 值大于 6 时, 去除效果很差. 可以从以下方面解释: Fenton 试剂是在酸性条件下^[5]发生作用, 降低 pH 有利于反应向产生 $\cdot\text{OH}$ 的方向进行, 但 pH 过低会限制 Fenton 反应速率; 而在中性和碱性条件下, pH 值升高抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 同时 Fe^{2+} 被氧化形成 Fe^{3+} 的水合物, 阻碍了 Fe^{2+} 的还原再生; pH 值过高时, Fe^{3+} 会以氢氧化物的形式发生沉淀而失去催化能力; 而且随着 pH 值升高, H_2O_2 的稳定性也会下降. 实验表明, 当 pH 值为 3 时, H_2O_2 有效分解、铁离子水合物形式及其沉淀性能三者之间的相互影响恰能达到最佳效果, 此时 H 酸的去除率也最高.

6 H-acid 浓度对 COD_{Cr} 和色度去除率的影响

研究了不同 H 酸浓度对 COD_{Cr} 和色度去除率的影响, 结果发现 H 酸浓度在 $100\text{—}300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间时, COD_{Cr} 去除率随着 H 酸浓度的升高而增大, 但色度去除率却随着 H 酸浓度的增大而下降. 同时还可以得出本反应体系对较高浓度的 H 酸废水 COD_{Cr} 去除率优于低浓度 H 酸废水的结论.

7 与普通 Fenton 试剂的比较

在其他条件相同的情况下, 比较太阳光 /Fenton 体系与普通 Fenton 体系对 H-acid 模拟废水的处理效果, 太阳光 /Fenton 法的 COD_{Cr} 去除率为 87.37%, 色度去除率为 84.1%, 普通 Fenton 法的 COD_{Cr} 去除率为 75.43%, 色度去除率为 72.01%, 采用太阳光对 Fenton 反应体系进行照射时 COD_{Cr} 和色度的去除率都有较大的提高, 一方面是因为太阳光对 Fenton 试剂反应具有催化作用; 另一方面, 引入太阳光后, H 酸降解过程中产生的一些中间产物与铁形成络合物, 在可见光区能光解产生 $\cdot\text{OH}$, 增强了对有机物的降解作用. 因而太阳光 /Fenton 体系对废水的降解效果比常规 Fenton 试剂法显著.

综上所述, 太阳光助 Fenton 反应能有效地降解 H 酸废水, 最佳处理工艺条件: pH 值为 3、 H_2O_2 的体积浓度为 $2.5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Fe^{2+} 质量浓度为 $225 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 及太阳光照射下, 反应 60 min 后 COD_{Cr} 和色度的去除率分别达到 87.37% 和 84.10%. 在其他实验条件相同的情况下, 无太阳光照射的普通 Fenton 法却分别只有 75.43% 和 72.01% 的去除率, 因此对于 H 酸废水的处理, 在太阳光照射下进行反应比常规 Fenton 试剂法处理效果更好.

参 考 文 献

[1] 尹玉玲, 肖羽堂, 朱莹佳, 电 Fenton 法处理难降解废水的研究进展 [J]. 水处理技术, 2009, 24 (12) : 9—13
[2] 刘永松, BOD₅ 的应用与污水可生化性判别 [J]. 化工环保, 1994, 14 (6) : 372—376
[3] Montserrat Perez a, Francesc Tornades a, Xavier Domenech b et al. Fenton and Photo-Fenton Oxidation of Textile Effluents [J]. Water Research, 2002, 36: 2703—2710
[4] 肖羽堂, 陈拥军, 张晶晶等, Fenton 试剂预处理 H 酸废水的影响因素及其可生化性 [J]. 环境化学, 2001, 20 (3) : 281—285
[5] 张爱勇, 肖羽堂, 吕晓龙等, 悬浮型光催化纳滤膜反应器处理 H 酸废水光催化降解效率及反应动力学 [J]. 化工进展, 2007, 26 (11) : 1610—1615