

Fenton 氧化/强化混凝法预处理槟榔废水的试验研究

扶海立, 杨仁斌, 谭秀益

(湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128)

摘要:采用 Fenton 氧化/强化混凝法对湖南某食用槟榔生产排放的废水进行预处理实验研究。实验结果表明:采用 Fenton 试剂,在初始 pH 值为 5.0, H_2O_2 投加量为 247.5 g/L, Fe^{2+} 投加量为 1.40 g/L, 反应时间为 2 h 的条件下, COD_{cr} 去除率达到 88.56%, 色度去除率达到 83.33%。继续采用 10% 的氢氧化钠对上清液进行强化混凝处理,在调节 pH 为 9.0, 反应时间为 10 min 的条件下,出水的 COD_{cr} 可降至 1980.0 mg/L, 色度可降至 20 倍,颜色清澈,极大的消减了污染负荷,达到了良好的预处理效果。

关键词:Fenton 试剂;强化混凝;槟榔废水;预处理

中图分类号:X505

文献标志码:A

引言

利用槟榔原果为原料生产食用槟榔的槟榔废水具有色度大、酸度高、温度高、有机物浓度高和可生化性差等特点,是一种典型的难生物降解高浓度有机废水。由于食用槟榔加工工艺的需要,在槟榔原果清洗、煮制两道工序中会产生大量废水^[1],若随意排放,会造成严重的环境污染。湖南是全国最大的食用槟榔产销地^[2],食用槟榔生产加工企业数百家,但槟榔废水处理真正达标排放的却不多,因为在工程上实现槟榔废水达标排放存在较大的困难且处理成本较高。用活性炭作为吸附剂,对槟榔废水进行预处理实验,其结果是 COD_{cr} 和色度的去除率都不到 10%,且活性炭用量大、费用高。因此探寻适用的处理工艺对保护区域环境具有重要的现实意义。

Fenton 试剂被广泛应用于处理难降解有机工业废水,与其它高级氧化技术相比,Fenton 氧化技术具有快速高效、可产生絮凝、设备简单、技术要求较低的优点,在工业废水处理中得到了广泛的发展和应

用^[3-5]。Fenton 试剂是 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的结合,二者反应生成具有高反应活性和很强氧化能力的羟基自由基 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 无选择性,能与大多数有机物作用使其降解以至矿化^[6]。本实验采用 Fenton 试剂处理难生物降解的槟榔废水,尽可能的消减污染负荷,提高废水可生化性。

1 实验部分

1.1 槟榔废水水质

实验所用废水取自湖南某食用槟榔生产车间排放的煮籽废水,其水质指标见表 1。由表 1 可知,该废水具有高 COD_{cr} 、高色度、酸度大、温度高、可生化性差的特点。

表 1 废水水质指标

| 项目 | pH | COD_{cr} (mg/L) | BOD_5 (mg/L) | 色度(倍) | 温度($^{\circ}C$) |
|----|-----|-------------------|----------------|-------|-------------------|
| 指标 | 3.7 | 22000 | 3000 | 1500 | 85 |

1.2 分析指标及方法

COD_{cr} 值:采用重铬酸钾法测定;色度:采用稀释倍数法测定^[7];pH 值:采用上海精科产雷磁 PHS-3C 型精

收稿日期:2013-10-08

基金项目:国家自然科学基金重大项目(2008ZX07211-001)

作者简介:扶海立(1988-),女,湖南娄底人,硕士生,主要从事水污染防治方面的研究,(E-mail)fhllhnd@163.com

密 pH 计测定。

1.3 试剂

H_2O_2 (质量分数 30%, AR); $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (AR); 重铬酸钾 (AR); 硫酸亚铁铵 (AR); 硫酸银 (AR); 氢氧化钠 (AR), 使用时用蒸馏水配成质量分数 10% 水溶液。

1.4 实验仪器

COD_{cr} 快速消解仪 (韶关市广智科技设备有限公司)、pHS-3C 型精密 pH 计 (上海精密科学仪器有限公司)、MY3000-6H 智能型混凝搅拌机 (武汉市梅宇仪器有限公司)。

1.5 实验方法

试验过程分两步进行, 废水经自然冷却后, 首先利用 Fenton 试剂去除废水中大量的有机物, 表现为 COD_{cr} 和色度的大幅度下降, 确定 Fenton 氧化反应的最佳反应条件后取上清液再进行强化混凝试验, 探讨强化混凝实验最佳 pH 值, 以进一步脱色和削减 COD_{cr}。

具体步骤是: 实验在 MY3000-6H 智能型混凝搅拌机进行, 取废水 200 mL 于 500 mL 烧杯中, 调节 pH 值, 搅拌时先加入一定量的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 然后缓慢加入一定量的 H_2O_2 (30%), 反应 2 h, 静置沉淀适当时间后测上清液的 COD_{cr} 和色度。

确定实验最佳反应条件后, 取 2 L 废水进行放大实验, 取上清液 200 mL, 用氢氧化钠 (10% 溶液) 调节 pH 为 4、5、6、7、8、9、10、11 共八个梯度做强化混凝实验, 反应 10 min, 静置沉淀 30 min 后测上清液 COD_{cr} 和色度。

2 实验结果与讨论

2.1 Fenton 试剂处理槟榔废水最佳参数

2.1.1 硫酸亚铁 (Fe^{2+}) 投加量对 COD_{cr} 去除率和色度的影响

不改变废水的 pH 值, H_2O_2 的投加量固定为 192.5 g/L, 反应 2 h, 沉淀 1 h 的条件下, 探讨不同 Fe^{2+} 的投加量对废水 COD_{cr} 去除率和色度的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, Fe^{2+} 对 COD_{cr} 的去除率和色度的影响都较大, 随着 Fe^{2+} 投加量的增加, COD_{cr} 的去除率增加, 但当 Fe^{2+} 达到 1.40 g/L 时开始下降, 因为 Fe^{2+} 投加量大于一定量时, H_2O_2 分解速度加快, 生成的 $\cdot OH$ 游离基来不及与废水中的有机物反应, 就转变成 O_2 释放出来。在

实验中表现为有大量气泡产生, 从而使部分 H_2O_2 无效分解, 使 COD_{cr} 去除率下降, 且过量的 Fe^{2+} 也可使废水的 COD_{cr} 升高。而色度则是随着 Fe^{2+} 投加量的增加而增加, 前段增加较缓慢, 当 Fe^{2+} 达到 1.6 g/L 时增速急剧加大, 这可能是体系中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的颜色所导致的。综合考虑 COD_{cr} 去除率和色度两项指标, 取 1.40 g/L 作为 Fe^{2+} 投加量。

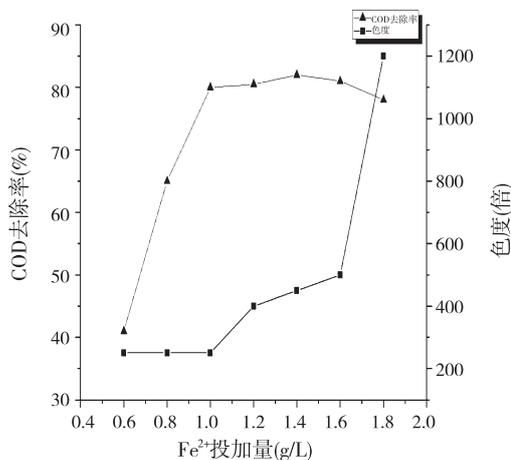


图1 Fe^{2+} 投加量对 COD_{cr} 去除率和色度的影响

2.1.2 H_2O_2 投加量对 COD_{cr} 去除率和色度的影响

Fe^{2+} 的投加量为 1.40 g/L, 固定其它反应条件, 改变 H_2O_2 的投加量, 探讨不同 H_2O_2 投加量对废水 COD_{cr} 去除率的影响, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 随着 H_2O_2 投加量的增加, COD_{cr} 去除率趋势是先增后降, 色度则是先降后平再增。 H_2O_2 投加量在 250 mL/L 时 COD_{cr} 去除率达到峰值, 色度也是最低值, 这是由于增加

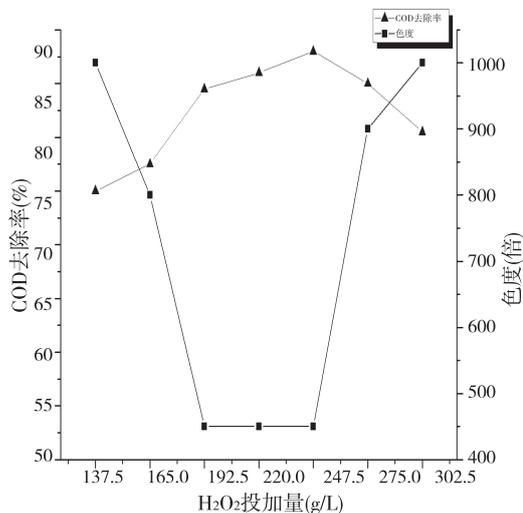


图2 H_2O_2 投加量对 COD_{cr} 去除率和色度的影响

H_2O_2 的用量一方面产生了更多的氢氧自由基,提高了氧化能力,但如果 H_2O_2 浓度升高一定程度后, H_2O_2 与生成的羟基自由基反应,造成 H_2O_2 自身无效分解,导致羟基自由基和 H_2O_2 的双重浪费;过多的 H_2O_2 还可以氧化二价的铁生成三价的铁,抑制羟基自由基的形成,且增加了出水的色度。故确定实验 H_2O_2 的最佳投加量为 247.5 g/L。

2.1.3 初始 pH 值对 COD_{cr} 去除率的影响

H_2O_2 的投加量取 247.5 g/L, Fe^{2+} 投加量取 1.40 g/L,固定其它反应条件,用 10% 氢氧化钠调节废水 pH 值,考察废水不同初始 pH 值对 COD_{cr} 去除率和色度的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知, $pH \leq 5$ 时, COD_{cr} 和色度的去除率随着 pH 增加而增加,但当 $pH > 5$ 时将阻碍 COD_{cr} 和色度的去除,此时不仅 COD_{cr} 去除率降低,而且 $Fe(OH)_3$ 的生成加深了出水的色度,极大的影响了槟榔废水的处理效果。由此可知,综合 COD_{cr} 和色度两项指标,确定实验的最佳 pH 值为 5。鉴于废水的高酸性及废水处理的经济性,若在工程应用时,做 Fenton 氧化预处理时可无需调节废水的 pH 值。

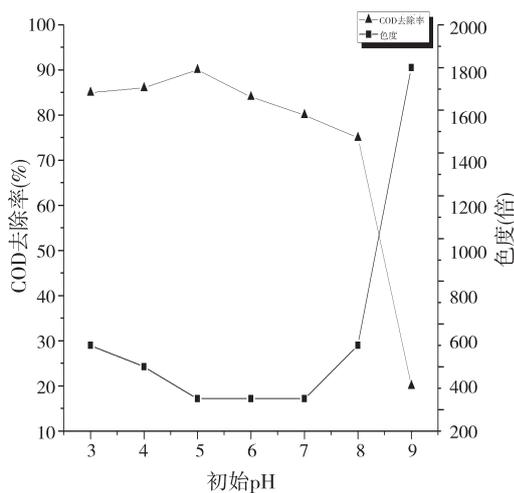


图 3 初始 pH 对 COD_{cr} 去除率和色度的影响

2.2 强化混凝处理废水实验条件的确定

在确定 Fenton 最佳反应条件下处理后的槟榔废水, COD_{cr} 降至 2500 mg/L 左右,但颜色为淡黄绿色,色度达 250 倍。因此第二步混凝的任务是脱色和进一步去除 COD_{cr} 。 Fe^{2+} 是 Fenton 试剂中自由基产生的催化剂,同时 Fe^{2+} 和 H_2O_2 反应可以生成 Fe^{3+} ,而铁盐是常

见的混凝剂,作为单纯的混凝剂其反应 pH 值为 4 ~ 11, Fenton 法被学者称为“强化的混凝过程”^[8]。但由于 Fenton 反应最佳条件时出水的 pH 值过低,其混凝效果受到抑制,需通过调节 pH 值实现强化混凝。通过初步的实验和药剂筛选对比,选用 10% 氢氧化钠调节上清液的 pH 值做强化混凝实验,探讨不同 pH 对上清液的处理效果,实验结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着 pH 值升高,色度越来越低, COD_{cr} 去除率则是先升后降,在 pH 值为 9 时, COD_{cr} 去除率达到最大值, COD_{cr} 降至 1980 mg/L,去除率为 88.56%;色度降至 20 倍,去除率为 98.67%,这可能是由于氢氧化亚铁在 $pH = 9$ 左右时开始沉淀,从而极大的去除了由亚铁离子带来的色度,同时铁盐在此时也达到了最佳的混凝效果。

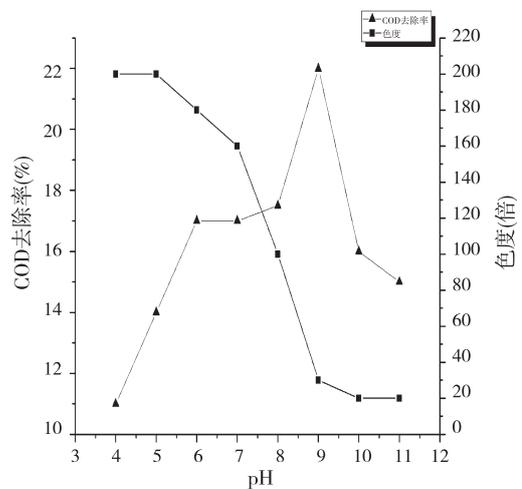


图 4 pH 对 COD_{cr} 去除率和色度的影响

3 结论

(1) Fenton 试剂氧化/强化混凝法预处理成分复杂、难以生物降解的槟榔废水,具有良好的效果。经过氧化混凝两步处理,色度去除率可达 98.67%, COD_{cr} 去除率可达 88.56%。极大的消减了污染负荷,为后续生化处理创造了条件。

(2) 槟榔废水的预处理分为两步。第一步, Fenton 氧化最佳反应条件为:初始 pH 值为 5, H_2O_2 用量为 225 mL/L, Fe^{2+} 加入量为 1.40 g/L,反应时间为 1 h。第二步,强化混凝的最佳 pH 值为 9。

(3) Fenton 氧化/强化混凝法预处理槟榔废水,具有

去除率高、设备简单和操作方便等优点。

参考文献:

- [1] 蔡彩虹. 槟榔废水处理方法的实验研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
- [2] 曾琪. 槟榔化学成分的研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2007.
- [3] 阳立平, 肖贤明. Fenton法在焦化废水处理中的应用及研究进展[J]. 中国给水排水, 2008, 42(18): 9-13.
- [4] 张魁锋, 李燕. Fenton氧化技术的应用研究进展[J]. 广州化工, 2013, 41(11): 36-39.
- [5] 邢立淑, 张聪, 法芸, 等. Fenton试剂氧化处理含丙烯晴废水[J]. 合成橡胶工业, 2013, 36(3): 194-197.
- [6] 马强. Fenton试剂在处理难降解工业有机废水中的应用[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(1): 27-30.
- [7] 国家环保局和废水检测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [8] Hsueh C L, Huang Y H, Wang C C. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system[J]. Chemosphere, 2005, 58(10): 1409-1414.

Study on Pre-Treatment of Areca Wastewater by Fenton Oxidation-Reinforced Coagulation Process

FU Haili, YANG Renbin, TAN Xiuyi

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

Abstract: Fenton Oxidation-Reinforced Coagulation is used to pre-treatment the edible areca catechu wastewater in a areca plant in Hunan province. The result shows that the optimum operating conditions of Fenton process are as follows: initial pH is around 5.0, H_2O_2 dosage is 247.5g/L, Fe^{2+} dosage is 1.4g/L, and reaction time is 2.0h. The COD_{cr} and chromaticity removal rates of the wastewater are 88.56% and 83.33%. Then using 10% Sodium hydroxide solution to treat the supernatant after Fenton process, when the supernatant pH is controlled at 9.0 and reaction time is 10 minutes, the effluent COD_{cr} decreased to 1980.0mg/L, the chromaticity decreased to 20 times, and the water colour was clear. It greatly reduces the pollution load and reaches a good pre-treatment effect.

Key words: Fenton reagent; reinforced coagulation; areca wastewater; pre-treatment