

Fenton 试剂氧化 - 微电解 - 接触氧化法 处理丙烯腈废水实验研究

邹东雷,王红艳,杨金玲,张春利,张广明,张思相

吉林大学 环境与资源学院,长春 130026

摘要:实验采用 Fenton 试剂氧化 - 微电解 - 接触氧化组合工艺处理丙烯腈废水。研究了各单元工艺的最佳控制参数和操作条件。结果表明,在废水 pH 值为 3 左右、反应时间 2 h 的前提下,双氧水投加量 40 mL/L,二价铁离子质量浓度为 0.4 g/L,再经过微电解处理后的出水进入接触氧化阶段。在溶解氧为 4.5 mg/L 左右,水力停留时间为 10 h、容积负荷 1.0 kg COD_{Cr}/(m³·d) 左右的条件下,出水 COD_{Cr} 小于 100 mg/L,可达到国家对丙烯腈废水处理要求的一级标准。

关键词:丙烯腈废水;Fenton 试剂氧化;微电解;接触氧化

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1671 - 5888(2007)04 - 0793 - 04

Study on the Treatment of Acrylonitrile Wastewater by Fenton Reagent, Micro-electrolysis and Biological Contact Oxidation Process

ZOU Dong-lei, WANG Hong-yan, YANG Jin-ling,

ZHANG Chun-li, ZHANG Guang-ming, ZHANG Si-xiang

College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China

Abstract: The combined process of Fenton reagent, Micro-electrolysis and Biological contact oxidation is proposed to treat the Acrylonitrile wastewater. The optimal technological conditions and the effect of this process are discussed. The results show that by providing wastewaters pH of about 3 and reaction time of 2 hours, the quantity of H₂O₂ of 40 mL/L, the concentration of ferrous iron is 0.4 g/L, the effluent of micro-electrolysis goes into Biological contact oxidation process, in which DO, HRT and volume load are 4.5 mg/L, 10 hours and 1.0 kg COD_{Cr}/(m³·d) respectively, satisfying the first grade of the national standard.

Key words: Acrylonitrile wastewater; Fenton reagent; micro-electrolysis; biological contact oxidation

丙烯腈作为一种重要的化工原料,广泛应用于制造腈纶纤维,丁腈橡胶,ABS 工业塑料和合成树脂等领域。但是其在生产和使用过程中有大量废水排放,是环境中重要的有害污染物之一,不仅破坏水体生态系统,还危害人类的健康^[1]。

作为一种工业废水,丙烯腈废水有其独特的地

方:除水质复杂、含多种有机化合物、COD_{Cr} 浓度高外,还含有少量丙烯腈(AN)及其低聚物^[2]。对于低浓度的丙烯腈废水,目前出水存在的问题是大部分 COD_{Cr} 不达标。由于 AN 易于生化降解去除,低聚物由于分子量较高,难于生物降解的污染物质,采用常规生物处理极难去除^[3]。因此,低聚合物是造

收稿日期:2007 - 04 - 10

基金项目:吉林省环境保护局科研基金项目(2005 - 02)

作者简介:邹东雷(1964 -),男,吉林长春人,教授,博士,主要从事环境工程方面的教学和科研工作, Tel:0431 - 88499792, E-mail: zoudl@jlu.edu.cn。

成国内丙烯腈污水处理场 COD_{Cr} 达不到排放标准的主要原因。又考虑到丙烯腈的毒性,直接进生物处理比较困难。故本试验通过预处理去除丙烯腈及低聚物然后进行生化处理。

本工作设计了一个组合工艺即 Fenton 试剂氧化 - 微电解 - 接触氧化对丙烯腈废水进行处理,考察了各单元工艺的最佳条件及处理效果。

1 实验部分

1.1 污水水质特征

实验所用污水水质特征如表 1 所示。

表 1 污水水质特征

Table 1 The quality of wastewater

项目	COD _{Cr} (mg · L ⁻¹)	AN (mg · L ⁻¹)	BOD ₅ (mg · L ⁻¹)	pH 值
原水水质	1989	4.736	744	7.34

1.2 工艺流程

根据 Fenton 试剂氧化与微电解的实验条件, pH 值要求都是 3 左右,前者反应后溶液 pH 值基本不变化;而微电解后,溶液 pH 值将上升至 6 左右^[4],因为先微电解再 Fenton 试剂氧化的工艺需要多一步调节 pH 值的步骤,所以选择先 Fenton 试剂氧化后微电解的预处理工艺,生化处理选择接触氧化。具体流程如下:原水经过加酸调节至 pH 值为 3 左右,加入二价铁离子,双氧水,反应 2 h 左右后,进微电解反应器。出水经过絮凝沉淀后进入接触氧化反应器,连续监测运行结果。

1.3 实验方法

1.3.1 预处理部分的试验

在 Fenton 试剂氧化后微电解的预处理阶段,在静态实验条件下确定最佳试验参数,取水样 500 mL 于烧杯中,同时用酸式滴定管滴加硫酸以调节溶液 pH 值至 3 左右,加一定质量的硫酸亚铁后加双氧水进行氧化^[5],反应 2 h 后,在铁碳体积比 1 : 2,固液比 1 : 3 的条件下进行微电解反应 1.5 h,反应结束后调解 pH 值至 8 左右,加絮凝剂进行沉淀后测定 COD_{Cr} 值。

1.3.2 生物接触氧化阶段

经预处理的丙烯腈废水进入接触氧化单元,该单元由高位槽、流量计、生物接触氧化反应器、曝气系统等组成。接触氧化反应器为折流板反应器,分为 3 格,每格有效容积为 8 L 左右。运行方式为水

力推流式,采用连续进水连续出水。池内设组合填料用于微生物挂膜,填料填充率为 75%。池底设微孔曝气器,均匀曝气并为生物膜的更新提供水力剪切力。污泥的培养驯化对于生物法来说至关重要,本文采用接种培养驯化的方法对污泥进行驯化。从第一汽车制造厂污水处理厂曝气池取约 8 L 活性良好的活性污泥,投加到生物反应池内,将池内注满水,通过调节泵的流量控制溶解氧浓度 DO 约为 4 ~ 5 mg/L,连续曝气 24 h,此后取生活污水加入曝气 3 d,发现填料表面有少量的土黄色生物膜,以后加预处理后的工业水,逐渐增加比例,1 个月后,容积负荷提高到 0.9 kgCOD_{Cr} (m³/d), COD_{Cr} 去除率达 80% 以上,出水水质稳定,经过镜检生物膜,发现肾形虫,漫游虫,钟虫等原生动物,微生物培养挂膜阶段完毕。

2 结果与讨论

2.1 预处理部分 H₂O₂ 投加量对 COD_{Cr} 去除量的影响

H₂O₂ 的浓度直接影响到 ·OH 的产生速率和产生量,进而影响废水中有机污染物的氧化降解效率。为得到 H₂O₂ 的最佳投加量,进行 H₂O₂ 投加量对 COD_{Cr} 去除率影响的实验,实验在 pH = 3, [Fe²⁺] = 0.5 g/L,反应时间为 2 h 的条件下进行,氧化后再进行微电解反应 1.5 h,实验结果见图 1。

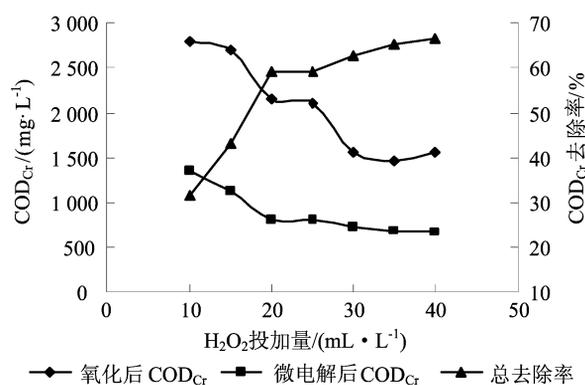


图 1 H₂O₂ 投加量对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 1 COD_{Cr} removal ratio corresponding to different H₂O₂ concentration

从图 1 中可以发现,在一定的 pH 值和 Fe²⁺ 浓度条件下,在氧化阶段,随着双氧水浓度的增加, COD_{Cr} 的浓度出现了在开始阶段比原水高后逐渐减少的现象。当 H₂O₂ 浓度低于 20 mL/L 时,由于原

水含低聚物,使得双氧水在对其进行氧化时先把大环或难降解的有机物降解为小环或易降解的有机物,再加上 Fe^{2+} 在双氧水较少时是过量的,测定 COD_{Cr} 时消耗部分重铬酸钾,所以在双氧水用量较少时出现了出水 COD_{Cr} 高于原水的现象。随着 H_2O_2 浓度的增加, COD_{Cr} 值逐渐降低,当 H_2O_2 浓度达到 35 mL/L , COD_{Cr} 的浓度最低 1450 mg/L ,继续增加 H_2O_2 浓度,氧化后 COD_{Cr} 的浓度略有上升的趋势,这主要是因为双氧水浓度较低时,浓度的增加可以加大羟基自由基的生成,但当双氧水浓度升高到一定程度后,双氧水破坏生成的羟基自由基,造成双氧水自身无效分解。过多的双氧水还可能氧化二价铁生成三价铁,抑制羟基自由基的形成。故确定双氧水的最佳浓度为 35 mg/L 。在微电解阶段, COD_{Cr} 降解的较快,去除率增加的也很明显,最高可达 65% ,这是因为前一阶段的处理使得微电解反应更易进行。

2.2 预处理部分 Fe^{2+} 离子浓度对废水 COD_{Cr} 去除率的影响

选择实验条件为: $\text{pH} = 3$, $[\text{30}\% \text{H}_2\text{O}_2] = 35 \text{ mL/L}$,反应时间为 2 h ,不同浓度的 Fe^{2+} 对 COD_{Cr}

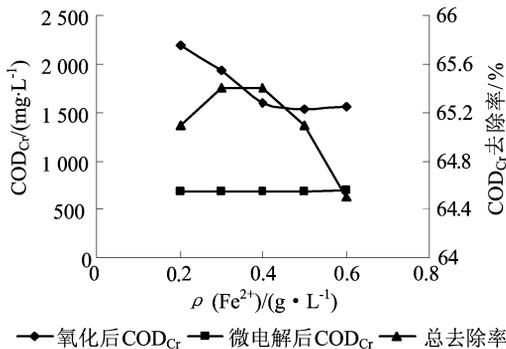


图 2 Fe^{2+} 离子浓度对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 2 COD_{Cr} removal ratio corresponding to different Fe^{2+} concentration

去除率的影响见图 2。由图 2 可见,在 Fenton 试剂氧化阶段,随着 Fe^{2+} 离子浓度的增大 COD_{Cr} 值逐渐减小,当 Fe^{2+} 离子浓度达到 0.5 g/L 时, COD_{Cr} 值最小, Fe^{2+} 离子浓度再增加, COD_{Cr} 值减小不明显。这是因为 Fe^{2+} 的存在起到催化作用,但当浓度过高时,大量的 Fe^{2+} 催化,使 H_2O_2 极快分解产生大量的 $\cdot\text{OH}$,它们未来得及氧化有机物便发生了相互间的自由基反应,从而使得处理效率并不随 Fe^{2+} 投加量的增加而一直提高。经过微电解以后, COD_{Cr}

的去除率基本相同,综合考虑两阶段的结果,确定 Fe^{2+} 最佳浓度为 0.4 g/L 左右。

2.3 接触氧化反应器水力停留时间及容积负荷的确定

有机物容积负荷是反映生物接触氧化法净化效能的主要指标。由于多方面因素一般通过试验来确定有机物容积负荷。在相同进水水质条件下,停留时间越长,处理水 COD_{Cr} 值越低,处理效果越好;但也存在着停留时间长所需反应器体积大,不经济的问题。

本试验进水采用预处理后废水,在室温下,控制反应器溶解氧值在 4.5 mg/L 左右的条件下,改变有机负荷及接触停留时间,对 COD_{Cr} 去除率进行测试,结果见表 2。从表 2 可知, COD_{Cr} 去除率随着 COD_{Cr} 容积负荷的增加逐渐减小趋势。当容积负荷大于 $1.1 \text{ kgCOD}_{\text{Cr}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,出水 COD_{Cr} 均在 100 mg/L 以上;容积负荷低于 $1.0 \text{ kgCOD}_{\text{Cr}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,出水 COD_{Cr} 均在 100 mg/L 以下。因此,根据实验结果,确定该生物接触氧化系统的有机物容积负荷为 $1.0 \sim 1.1 \text{ kgCOD}_{\text{Cr}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,此时水力停留时间为 10 h 。

2.4 接触氧化部分的稳定运行阶段

在 DO 约为 4.5 mg/L ,水力停留时间 10 h ,容积负荷为 $1.0 \sim 1.1 \text{ kgCOD}_{\text{Cr}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的条件下连续监测进出水情况 43 d ,具体试验数据如图 3 所示。

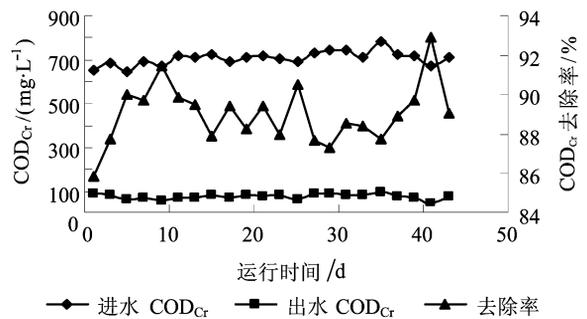


图 3 接触氧化阶段的稳定运行情况

Fig. 3 The stable operation of contact oxygen stage

图 3 可以看出,进水 COD_{Cr} 浓度波动不大,在 700 mg/L 左右,去除率保持在 85% 以上, COD_{Cr} 浓度在 100 mg/L 以下,可以满足出水要求,这是因为对于丙烯腈及低聚物这类物质,在预处理阶段即被降解或由难降解的有机物转化为易降解的有机物,

表 2 不同有机负荷及接触时间下的 COD_{Cr}去除率Table 2 COD_{Cr} removal ratio trend for different HRT and organic loading

水力停留时间 / h	进水流量 / (L · h ⁻¹)	进水 COD _{Cr} / (mg · L ⁻¹)	出水 COD _{Cr} / (mg · L ⁻¹)	去除率 / %	有机负荷 / kg COD _{Cr} · (m ³ · d) ⁻¹
15	0.5	686	40	94.17	0.646
15		757	60	92.07	0.697
15		802	53	93.39	0.749
10	0.75	704	80	88.64	0.936
10		756	73	90.34	1.025
10		813	92	88.68	1.082
10		850	118	86.12	1.098
6	1.25	721	148	79.47	1.433
6		763	162	78.76	1.503
6		786	213	72.14	1.418

使得接触氧化容易进行,装置稳定运行。

3 结 论

(1)采用 Fenton 试剂氧化 - 微电解对生物难降解的丙烯腈废水进行预处理是可行的,氧化阶段的最佳工艺参数是反应时间 2 h,pH 值为 3 左右,[30% H₂O₂] = 40 ml/L,[Fe²⁺] = 0.4 g/L,再经过微电解后可使废水的 COD_{Cr}去除率达到 65%左右,达到后续生物处理的要求。

(2)生物处理阶段在溶解氧为 4.5 mg/L,水力停留时间为 10 h,容积负荷 1.0 kgCOD_{Cr}/(m³ · d)左右的条件下,出水 COD_{Cr}小于 100 mg/L,并连续稳定运行 1 个多月,证明该工艺可行。

参考文献(References):

- [1] 李锋,吴红军,陈颖,等. Fenton 氧化法深度处理丙烯腈废水的研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2004,5(12):87-89.
LI Feng, WU Hong-jun, CHEN Ying, et al. Study on treatment of AN wastewater by Fenton reagent [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2004, 5(12):87-89.
- [2] 欧阳丽,王晓明,赵建夫,等. 我国睛纶废水生化法处理进展[J]. 工业水处理,2001,21(9):11-14.
OU YANG Li, WANG Xiao-ming, ZHAO Jian-fu, et al. Progress in biochemical treatment technology of Acrylic fiber wastewater in China[J]. Industrial Water Treatment, 2001, 21(9):11-14.
- [3] 杨琦,文湘华,孟耀斌,等. 膜生物反应器处理丙烯腈废水实验研究[J]. 环境科学,2000,21(2):85-87.
YANG Qi, WEN Xiang-hua, MENG Yao-bin, et al. Treatment of Propenylcyanide waste water by using membrane hybrid bioreactor[J]. Environment Science, 2000, 21(2):85-87.
- [4] 范炳均,庞术荣,沈彩琴,等. 微电解 - 生物滤塔法预处理含腈废水[J]. 工业给排水,2002,28(8):31-33.
FAN Bing-jun, PANG Shu-rong, SHEN Cai-qin, et al. The treatment of AN wastewater by Micro-electrolysis-biological filter tower[J]. Industrial Water and Wastewater, 2002, 28(8):31-33.
- [5] 许海燕,李义久,刘亚菲. Fenton - 混凝催化氧化法处理焦化废水的影响因素[J]. 复旦学报,2003,42(3):440-443.
XU Hai-yan, LI Yi-jiu, LIU Ya-fei. Research on the treatment of coking plant wastewater by Fenton - coagulation process [J]. Journal of Fudan University, 2003, 42(3):440-443.
- [6] 李晓晨,吴成强,杨敏,等. 用于生物接触氧化工艺的填料特性比较研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2005,6(1):44-47.
LI Xiao-chen, WU Cheng-qiang, YANG Min, et al. Comparative study on the characteristics of bio-media used for contact oxidation processes [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2005, 6(1):44-47.