

协同氧化——A/O 工艺处理香料废水

孟蓉, 崔康平*, 颜 锐, 王 郑, 卜 勇

(合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:采用铁碳微电解耦合 H_2O_2 + A/O 组合工艺处理香料废水, 研究了各阶段的最佳运行参数。实验结果表明, 协同氧化的优化参数为曝气, 进水 pH 为 3, $HRT = 90$ min, H_2O_2 加入量 1.6 mL/L。厌氧反应的优化参数为 pH 为 6.8 ~ 7.2, $HRT = 30 \sim 34$ h, 好氧反应的优化参数为 $HRT = 32 \sim 36$ h。微电解反应同步加入 H_2O_2 , 无须另加 Fe^{2+} 即可形成 Fenton 氧化, 该阶段处理后的废水 BOD_5/COD 大于 0.4, 不需添加稀释新水即可进入 A/O 生化反应。在上述组合工艺条件下, 香料废水的总 COD 去除率 > 90%。

关键词:铁碳微电解; Fenton 氧化; 香料废水; A/O 法

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253 - 4320(2015)09 - 0074 - 03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253 - 4320.2015.09.017

Perfume wastewater treatment by synergy oxidation-A/O process

MENG Rong, CUI Kang-ping*, YAN Kun, WANG Zheng, PU Yong

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Perfume wastewater is treated by iron-carbon micro-electrolysis-Fenton oxidation and A/O process. The operational parameters of each stage are studied. The optimum parameters of synergistic oxidation stage are as follow: the aeration, pH 3 for influent, 90 minutes of HRT and 1.6 mL/L of H_2O_2 dosage. The optimum parameters of anaerobic stage are: pH 6.8 - 7.2 and 30 - 34 hours of HRT. The optimum parameter of aerobic process is 32 - 36 hours of HRT. When H_2O_2 is added in the iron-carbon micro-electrolysis stage, Fenton oxidation can be generated without addition of Fe^{2+} . After this stage, the wastewater with more than 0.4 of BOD_5/COD can be biotreated without dilution. Under these conditions, the total COD removal rate is above 90%.

Key words: ferric-carbon micro-electrolysis; Fenton oxidation; perfume wastewater; A/O method

合成香料工业是现代化工领域的一个重要组成部分, 香料是许多轻工业和食品的辅助原料。在香料生产过程中使用了大量的有毒有害化工原料^[1], 由于生产工艺不同, 使得产生的废水成分复杂, 含有大量芳香、芳烃化合物及其衍生物, 其中还包括如酚、苯甲醛、甲苯等有毒有害物质^[2-3], 属于典型的高浓度难降解有机废水。铁碳微电解又称为内电解、零价铁等^[4-5], 该方法是以铁为阳极, 惰性碳为阴极, 废水中的离子作为电解质, 形成微电池反应^[6], 反应产生的新生态 $[H]$ 及 Fe^{2+} 等均能与废水中的许多组分发生氧化还原反应^[7]。在有氧气存在时, 反应中生成的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 是很好的絮凝剂, 把出水调成碱性后, 形成的 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 胶体絮凝剂要比药剂水解得到的 $Fe(OH)_3$ 的吸附能力高很多^[8]。Fenton 氧化是指在 Fe^{2+}/H_2O_2 体系中, H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下生成 $\cdot OH$, 而 $\cdot OH$ 是一种很强的氧化剂, 氧化能力仅次于氟, 能与废水中的物质发生无选择的氧化反应, 改善废水的可生化性。

笔者利用铁碳微电解耦合 H_2O_2 形成协同氧化, 一方面可以降低废水中 COD 浓度, 另一方面改善废水的可生化性, 降低后续 A/O 生化负荷。

1 材料与方法

1.1 试验装置

自制 PVC 柱作为铁碳微电解反应器, 有效体积为 3 L, 柱体下端具有取样口, 如图 1 所示。按一定体积比向反应器中加入铁碳一体式填料与废水, 用一小型曝气机实现底部曝气。

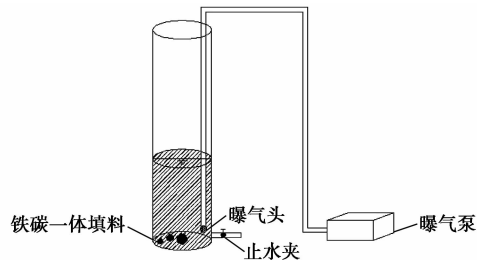


图 1 铁碳微电解装置图

厌氧反应器选用 SY-3000E 型厌氧发酵罐。好

收稿日期: 2015 - 03 - 18

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07205 - 002); 国家自然科学基金 (41072194)

作者简介: 孟蓉 (1990 -), 女, 硕士生, 研究方向为水污染控制, 747949471@qq.com; 崔康平 (1969 -), 男, 博士, 教授, 研究方向为水污染控制, 通讯联系人, cui kangping@163.com。

氧反应器选用规格为1 000 mL烧杯。

1.2 试验材料

铁碳填料选用新型铁碳一体化填料,由多元金属熔合多种催化剂并通过高温熔炼形成的一体化合金,该材料能有效避免长时间反应所产生的钝化。

废水取自某香料厂车间出水口,该废水呈淡红色,具有刺激性气味,pH为6.3~6.8,COD质量浓度为10 000~12 000 mg/L,B/C为0.23。

污泥分别取某自工业园区污水厂厌氧池与好氧池。通过驯化后厌氧污泥VSS/SS达到0.71,好氧污泥沉降比为45%。

1.3 试验方法

1.3.1 铁碳微电解反应

取一定量香精废水,用1 mol/L HCl调节pH后放入PVC柱中。探讨试验过程中曝气、废水初始pH、反应时间、过氧化氢加入量等因素对香料废水处理效果的影响。

将反应后的出水用质量分数为10% NaOH调节pH到8~9,静置30 min后取上清液测定COD。

1.3.2 厌氧生物处理

将在最佳反应条件下获得的铁碳微电解出水用1 mol/L HCl调节pH到6.8~7.2后加入到厌氧反应器中,同时加入一定量的厌氧驯化污泥,用氮气吹扫反应器后开始反应。反应温度控制在(35±1)℃,每隔2 h或4 h取样测定COD。

1.3.3 好氧生物处理

将厌氧反应后的出水加入到1 000 mL烧杯中,同步加入驯化好的好氧污泥,反应温度控制在(28±1)℃,在曝气条件下每隔一段时间取样测定COD。

2 结果与分析

2.1 铁碳微电解试验

2.1.1 曝气对铁碳微电解反应的影响

取2份100 mL香精废水,pH调节到3,分别在曝气和不曝气条件下反应,考察曝气条件对反应的影响,测定结果如表1所示。

表1 曝气对COD去除率的影响

条件	曝气	无曝气
COD去除率/%	9.0	4.8

由表1可知,铁碳微电解反应在曝气条件下对COD有较好的去除效果。这是因为无曝气时,该系

统反应式为 $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$,电极电位为0.44 V;而有曝气时系统反应式为 $2\text{Fe} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$,电极电位为1.67 V。所以,在有氧参与时,系统的电极电位很高,说明系统具有较强的氧化还原能力,可以与废水中的多种有机污染物进行反应^[9]。因此铁碳微电解反应在曝气条件下有较高的处理效率。

2.1.2 初始pH对铁碳微电解反应的影响

在曝气条件下,取100 mL废水在初始pH分别为2、2.5、3、3.5、4的条件下反应1 h。COD测定结果如图2所示。

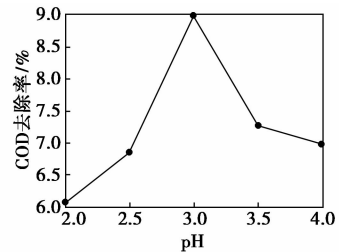
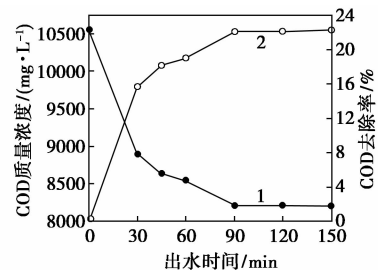


图2 初始pH对COD去除率的影响

由图2可知,当废水的初始pH为3时,系统的处理效果相对较高,pH继续升高时,COD去除率则降低。这是因为pH较低时,溶液中的 H^+ 能加快反应进度,析出更多的 Fe^{2+} ,增强了系统对有机物的分解作用。但也不是pH越低越好,因为pH的降低会改变产物的存在形式,如破坏反应后生成的絮体,而产生有色的 Fe^{2+} 使处理效果变差。本着效率较高的原则,pH选为3。

2.1.3 反应时间对COD去除率的影响

取一定量废水,初始pH调节到3,在曝气条件下进行反应。在不同反应时间取样测定COD,结果如图3所示。



1—出水COD浓度;2—COD去除率

图3 反应时间对COD去除率的影响

如图3可知,COD去除率随反应时间的增加而升高,这是因为铁的溶解量、微型原电池的数量增加,溶液中产生的 $[\text{H}]$ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 量增加,有机物的

去除量增加,絮凝效果也增加^[10]。在 *HRT* 为 90 min 时去除率达到最大,90 min 后 COD 去除率没有明显变化,原因是随着反应的进行,废水中有机物浓度降低,微电解也达到了其处理限度。因此综合经济等因素反应时间确定在 90 min。

2.1.4 过氧化氢投加量对 COD 去除率的影响

在上述最佳条件下,分别进行 5 组试验,过氧化氢的量分别为 1.0、1.2、1.4、1.6、2.0 mL/L。反应结束后测定出水 COD,结果如图 4 所示。

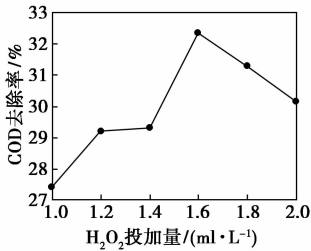
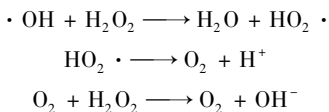


图 4 过氧化氢投加量对 COD 去除率的影响

由图 4 可知,反应体系中加入过氧化氢后会大幅度提高 COD 的去除率,这是因为体系中生成的 Fe^{2+} 与过氧化氢形成了 Fenton 氧化,过氧化氢的强氧化性也会进一步促进 Fe^{2+} 生成,同时微电场的作用也加快了 Fenton 氧化的电子传递过程,这 2 种反应相互促进、相互补充。当过氧化氢的加入量为 1.6 mL/L 时,COD 去除率达到最大,继续增加过氧化氢的量后,COD 去除率反而降低。其原因是在 $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中存在以下反应:



当 H_2O_2 的浓度过高时,则必须考虑上述反应,部分 H_2O_2 发生无效分解,释放出 O_2 ^[11],且过量的 H_2O_2 反而在反应一开始就把 Fe^{2+} 迅速氧化成 Fe^{3+} [$k = 53 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$],而使氧化在 Fe^{3+} 的催化下进行,这样既消耗了 H_2O_2 ,又抑制了 OH^- 的产出^[12]。因此,综合考虑,过氧化氢的适宜加入量为 1.6 mL/L。

2.1.5 铁碳微电解对废水可生化性的影响

铁碳微电解在最佳反应条件下进行反应,废水 B/C 由反应前的 0.38 提高到 0.54,可见铁碳微电解不仅可以作为预处理降低废水中的 COD,还能有效提高废水的可生化性。原因主要是部分难以降解的有机物在微电解絮凝过程中,由氧化还原反应生成的中间产物比初始化合物更容易被生物分解^[13]。

2.2 生化反应结果

将铁碳微电解获得的最佳出水续接厌氧反应,

在不同时间段取样测定 COD,测定结果如图 5 所示。厌氧反应结束后进行好氧反应,在不同反应时间取样测定 COD,测定结果如图 6 所示。

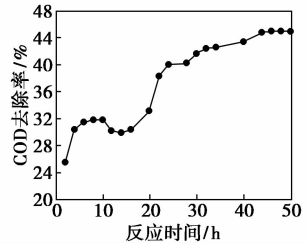


图 5 厌氧生物降解 COD 结果

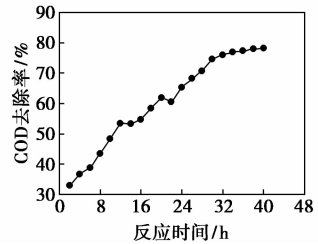


图 6 好氧生物降解 COD 结果

由图 6 可以看出,一级的厌氧反应把废水中的大分子物质进一步降解成利于好氧微生物降解的小分子物质。随着 *HRT* 增加,COD 去除率呈上升趋势,但在 *HRT* 为 30 h 之后对处理效果没有明显的作用,一方面是由于该好氧装置没有污泥回流,过长的反应时间导致了污泥解体;另一方面是剩余废水中含有的是好氧生物无法降解的物质。因此在反应时间为 40 h 时结束好氧反应,好氧反应的 COD 去除率达 78.12%。

3 结论

(1) 铁碳微电解预处理香料废水在曝气,pH 为 3,固液比为 3.2%,*HRT* 为 90 min,过氧化氢投加量为 1.6 mL/L 条件下能达到最佳的预处理效果。

(2) 铁碳微电解使香料废水的 B/C 从 0.38 提高到 0.54,不仅可以有效地降低 COD 浓度,还能提高废水的可生化性,减轻了后续生化反应的负荷。

(3) 经过铁碳预处理与生化处理后,总 COD 去除率为 91.6%,为实际工程应用提供数据参考和借鉴。

参考文献

- [1] 王拯. Fenton 试剂处理香料废水的实验研究[J]. 兰州交通大学学报,2008,27(6):54-56.
- [2] 韩宪平,陆朝阳,周兵,等. 电催化法预处理合成香料废水的研究与应用[J]. 环境科技,2010,23(3):58-61.

中,在 25℃ 下恒温 30 min,开启搅拌器(S321 型,上海梅颖浦仪器有限公司生产)使两相混合。搅拌结束后静置,待两相分层清晰,分离萃取有机相和萃余相,分别称重,进行分析。

1.2.2 超声萃取

实验在一个带有夹套的玻璃容器中进行。玻璃容器内径为 50 mm,高为 150 mm,底部为椭圆结构。夹套与恒温水浴相连以保持实验温度为 25℃。超声波由超声波细胞粉碎机(BILON98-IIIDL 型,上海比朗仪器有限公司生产)产生,经由一直径为 10 mm 的钛探头传递至溶剂萃取体系。实验装置如图 1 所示。将恒温至 25℃ 的 TBP (25 mL) 和磷酸溶液 (25 mL) 转移至玻璃容器,再恒温 15 min,调整超声功率和探头位置,然后开始超声并计时。等超声结束,迅速取出容器中的液体并立刻离心分离,收集萃取有机相和萃余水相,分别称重,进行分析。

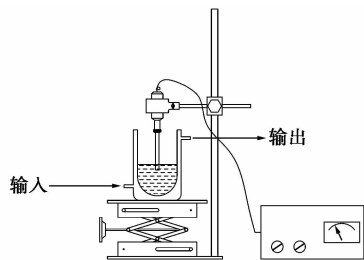


图 1 超声萃取实验装置

分析方法见文献[7]。

2 结果与讨论

2.1 常规萃取时间对磷酸分配系数的影响

在搅拌速度为 400 r/min 时,研究常规萃取时间对磷酸分配系数的影响,如表 2 所示。由表 2 可知,磷酸分配系数随着时间的增加而增加。最开始的 20 s 内,分配系数上升极快,然后逐步趋缓。当

萃取时间 > 3 min 时,分配系数稳定在 1.24 ~ 1.25,此时,体系已达到萃取平衡。因此,常规萃取时,达到萃取平衡的最小时间为 3 min。

表 2 常规萃取时间对磷酸分配系数的影响

t/s	10	20	30	60	120
磷酸分配系数	0.93	1.11	1.16	1.18	1.20
t/s	180	240	300	600	
磷酸分配系数	1.24	1.25	1.24	1.25	

2.2 超声功率对磷酸分配系数的影响

设定探头尖端与液面距离为 5 mm,超声时间为 5 ~ 40 s,超声功率为 150 ~ 700 W,研究超声功率对磷酸分配系数的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,超声功率为 150 W 时,磷酸的分配系数随着超声时间的增加而增加,且在超声时间为 40 s 时,分配系数骤升。超声功率为 300 W 时,磷酸的分配系数随着超声时间的增加而增加,在 30 s 时达到最大值 1.24,在 40 s 时,又减小,减小趋势和缓。超声功率为 500 W 时,磷酸的分配系数随着超声时间的增加而增加,在 20 s 时达到最大值 1.21,然后减小,减小趋势和缓。超声功率为 700 W 时,磷酸的分配系数随着超声时间的增加而增加,在 10、20 s 时为 1.21,然后迅速减小。这说明在功率较小如 150 W 时,若没有外部的机械扰动,仅依靠超声波无法实现快速萃取。在超声功率为 300、500、700 W 时,随着功率的增加,达到最大磷酸分配系数的时间相应减少,但是在最大值之后,分配系数的下降率也随功率的增大而增大。分配系数下降的原因主要是超声作用产生热效应,而这些产生的热和萃取过程产生的热,没有在短时间内及时移出,导致萃取体系温度升高,分配系数下降,这也反映在有超声作用情况下的最大分配系数要比常规萃取时的最大分配系数小,

(上接第 76 页)

- [3] 王仁雷. 合成香料废水处理技术的进展研究[J]. 工业水处理, 2005, 25(8): 9-12.
- [4] Janda V, Vasek P, Bizova J, et al. Kinetic models for volatile chlorinated hydrocarbons removal by zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2004, 54(7): 917-925.
- [5] Feitz A J, Joo S H, Guan J, et al. Oxidative transformation of contaminants using colloidal zero-valent iron [J]. Colloids and Surfaces A: Physico Chemistry And Engineering Aspects, 2005, 265(1/2/3): 88-94.
- [6] Huang Chinpao, Wang Hungwen, Chiu Peichun. Nitrate reduction by metallic iron [J]. Water Research, 1998, 32(8): 2257-2264.
- [7] 赖鹏, 赵华章, 王超, 等. 铁炭微电解深度处理焦化废水的研究

[J]. 环境工程学报, 2007, 1(3): 16-20.

- [8] 任拥政, 章北平, 张晓晔, 等. 铁碳微电解对造纸黑液的脱色处理 [J]. 水处理技术, 2006, 32(4): 68-70.
- [9] 杜锐. 香料废水预处理工艺研究 [D]. 大连: 大连交通大学, 2013.
- [10] 李辉. 铁碳微电解——Fenton 氧化联合处理染料废水研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [11] 王罗春, 闻人勤, 丁恒如. Fenton 试剂处理难降解有机废水及其应用 [J]. 环境保护科学, 2001, 27(5): 11-14.
- [12] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制 [J]. 环境科学, 2000, 21(3): 93-96.
- [13] 郝瑞霞, 程水源, 黄群贤. 铁屑过滤法预处理可生化性差的印染废水 [J]. 化工环保, 1999, 19(3): 135-139. ■