

强化芬顿氧化体系降解高COD难降解废液的研究

戚瑶芳, 郭芳艳, 曹庆峰, 翟羽佳, 许士林

合肥市浩悦环境工程有限公司, 安徽 合肥

收稿日期: 2022年8月23日; 录用日期: 2022年9月23日; 发布日期: 2022年10月9日

摘要

废水中有机物的高级氧化是现有企业常用的处理方法, 具有良好的开发应用前景, 其中芬顿氧化体系是处理高COD难降解废液最普遍适用的方法。本文针对解决传统芬顿氧化体系降解高COD难降解废液过程中三价铁的累积导致反应效率慢等情况, 采用引入盐酸羟胺还原剂加入芬顿氧化体系中强化预处理处置环节效果, 高效降解高COD难降解废液。

关键词

高COD难降解废液, 芬顿氧化反应, 盐酸羟胺, 强化芬顿氧化

Research on Strengthening the Fenton Oxidation System to Degrade High COD Refractory Waste Liquid

Yaofang Qi, Fangyan Guo, Qingfeng Cao, Yujia Zhai, Shilin Xu

Hefei Haoyue Environmental Engineering Co., Ltd., Hefei Anhui

Received: Aug. 23rd, 2022; accepted: Sep. 23rd, 2022; published: Oct. 9th, 2022

Abstract

Advanced oxidation of organic matter in wastewater is a common treatment method in existing enterprises, which has a good development and application prospect. Fenton oxidation system is the most widely applicable method for the treatment of high COD refractory waste liquid. In this paper, in order to solve the problem of slow reaction efficiency caused by the accumulation of fer-

ric iron in the process of degradation of high COD refractory waste liquid in the traditional Fenton oxidation system, hydroxylamine hydrochloride reductant is introduced into the Fenton oxidation system to strengthen the effect of pretreatment and disposal, so as to efficiently degrade high cod refractory waste liquid.

Keywords

High COD Refractory Waste Liquid, Fenton Oxidation Reaction, Hydroxylamine Hydrochloride, Enhanced Fenton Oxidation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

水是一切生命的源泉，同时也是发展国民经济不可或缺的重要自然资源[1]。近年来，随着工农业的大力发展，越来越多的有机化合物被广泛地应用于人类的生产和生活，伴随而来的是大量的有毒有害化学物质通过各种途径进入到水环境中，特别是石化、炼油、制药、有机合成等现代化学工业发展产生了大量含有机化合物的废水未经有效处理就直接排入河流，使有限的水资源受到了日益严重的污染，严重威胁着人类的健康。随着工农业的大力发展，水污染问题快速升级成严重的环境问题，已引起世界各国的高度重视[2]。

高 COD 难降解的废液是指废水中含有难降解的有机污染物[3]。难降解有机物是指不能被微生物所降解，或在任何环境条件下降解速度不能满足阻止它在环境中继续积累产生的有机物的速度。难降解有机物一般有分解速度慢，分解不彻底，产生某些有机物的代谢产物等特点，这类污染物易在生物体内富集，也容易成为造成水体污染的潜在二次污染源。结合有机物的化学结构及其特性，难降解有机物一般可分为以下几类：卤代脂肪烃、卤代醋、氯代化合物、单环芳香化合物、酚类和甲酚类、邻苯二甲酚、多环芳香烃等。因此，高效降解环境中高 COD 难降解废液具有重要的现实意义。

目前，对于高 COD 难降解废液的传统方法处理，常采用物理法、化学法和生化法及其组合的方法，但由于这类废水特殊的性质：可生化性差、毒性大、浓度高，对常规处理技术一般要求较高，很难达到满意的处理效果。

废水中有机物的高级氧化是现有企业常用的处理方法[4] [5] [6]，主要包括芬顿氧化、臭氧氧化、微电解等技术，其中芬顿氧化因其在反应过程产生大量的羟基自由基·OH，能氧化废水中的绝大多数有机物，因此在工程中应用比较广泛。芬顿氧化主要是利用过氧化氢和亚铁离子反应，生成大量的羟基自由基·OH，从而实现有机物的去除[7] [8]。利用芬顿氧化工艺处理废水中的有机物已是十分成熟的工艺，其氧化比较彻底，反应时间相对较短，且工艺的基建投资比较少，操作简单。因此，芬顿氧化工艺在近年来的工业废水处理中被广泛地应用，取得了良好的效果。

叶招莲等人采用芬顿氧化法对酸性大红染料模拟废水进行降解实验研究。研究发现：当 H_2O_2 与 COD 质量比为 1:1、按 $H_2O_2:Fe^{2+}$ (质量比)投加硫酸亚铁、初始溶液 pH 值为 3 且避光反应 1.5 h 时，COD 为 3320 mg/L 的酸性大红染料废水的 COD 的去除率达到 47%。

张广深等对某超高浓度醇酸树脂废水进行芬顿试剂法试验研究，得出试验中使用芬顿试剂进行预处理该树脂废水的最佳条件为：初始废水 pH 为 3.0，起始反应温度为 35℃， H_2O_2 用量为 42 g/L，硫酸亚铁用量为 14 mmol/L，反应时间为 90 min，在此条件下 COD 去除率可达 47.1%。实验说明芬顿试剂法的预

处理效果明显, 工艺简单, 但是也存在着运行成本高的缺点。

芬顿反应主要是靠 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的反应产生的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, 进而氧化有机物, 而 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的转化过程会抑制芬顿反应产生羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, 从而降低芬顿反应的氧化效果, 造成氧化效率较低[9] [10]。现有的芬顿氧化处理装置中主要存在的问题就是反应效率较低, 分析反应效率低产生的原因及影响, 主要有如下几点:

1) 芬顿药剂的投加量增加。芬顿药剂主要为过氧化氢和亚铁药剂, 由于反应中 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的转化过程会抑制芬顿反应产生羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, 造成反应效率降低。因此, 为了提高氧化效果需要增加药剂的投加量, 尤其是亚铁药剂需要增加, 导致芬顿氧化的处理成本大幅度增加。

2) 产生的固体废弃物显著增加。芬顿氧化反应一般是在酸性条件下进行的, 在调节 pH 的过程中会产生大量的铁泥沉淀, 造成产生的固体废弃物大幅度提高。

3) 未反应完全残留的过氧化氢会对下一阶段的处理效果造成影响, 或者对处理后废液的检测数据作为干扰物质。

本文采用引入盐酸羟胺还原剂加入芬顿氧化体系, 可有效促进 Fe(III)/Fe(II) 的循环, 减少 Fe(III) 的累积, 促进 H_2O_2 的分解并拓展处置过程中所需的 pH 适用范围。主要研究了双氧水氧化体系、双氧水 + 盐酸羟胺氧化体系、芬顿氧化体系、芬顿氧化 + 盐酸羟胺体系、降解高 COD 难降解废液, 寻找出最佳的反应条件。通过氧化 - 蒸发 - 生化联合处置方式, 实现了高 COD 难降解废液的高效无害化处置。

2. 概述

2.1. 高 COD 难降解废液水质指标

某半导体企业产生的含高 COD 废液水质指标如下表 1 所示。

Table 1. Water quality index of high COD refractory waste liquid

表 1. 高 COD 难降解废液水质指标

项目	pH	$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg/L}$	$\text{TDS}/\text{mg/L}$	氨氮/ mg/L	总磷/ mg/L	锌/ mg/L
浓碱废液	8.0	120000	920	570	680	300

2.2. 工艺流程

高 COD 难降解废液首先经酸化、氧化、中和反应、混凝沉淀、固液分离后, 滤渣交由具备危废资质企业进行安全处置, 滤液出水 COD 指标含量小于 $10,000 \text{ mg/L}$, 出水经蒸发脱盐、生化处理后达标排放。具体工艺流程见图 1。

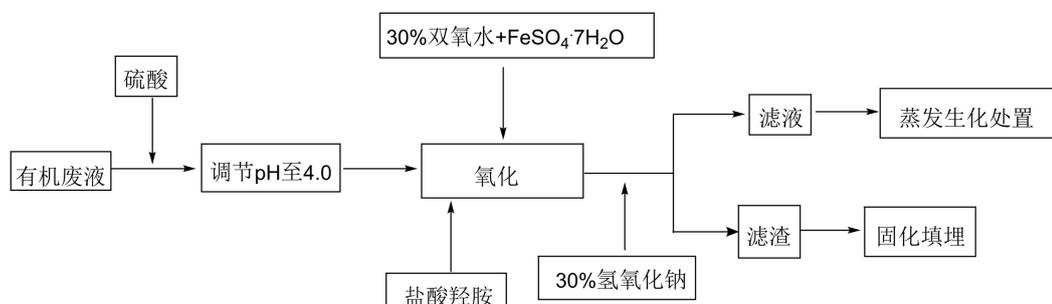


Figure 1. Process flow chart of high COD refractory waste liquid treatment

图 1. 高 COD 废液处理工艺流程图

3. 实验部分

3.1. 主要实验仪器

实验过程中用到的主要设备和仪器如表 2 所示。

Table 2. The main equipment and instruments of the experiment

表 2. 实验的主要设备和仪器

设备仪器名称	规格	生产厂家
电子天平	FA2104A	北京普析通用仪器有限责任公司
恒温磁力恒温搅拌器	90-4	上海精密科学仪器有限公司
pH 计	PHS-3C	上海精密科学仪器有限公司

3.2. 主要实验试剂

实验过程中用到的主要实验试剂如表 3 所示。

Table 3. The main reagent of the experiment

表 3. 实验的主要实验试剂

原材料及试剂	分子式	规格	来源
氢氧化钠	NaOH	500 g	国药集团
硫酸	H ₂ SO ₄	500 mL	国药集团
七水合硫酸亚铁双	FeSO ₄ ·7H ₂ O	500 g	国药集团
双氧水	H ₂ O ₂	500 mL	国药集团
盐酸羟胺	NH ₂ OH·HCl	50 g	国药集团
聚丙烯酰胺	PAM	500 g	国药集团

3.3. 实验方法

3.3.1. 双氧水氧化体系

取 200 mL 高 COD 难降解废液置于 500 mL 的烧杯中, 打开磁力恒温搅拌器, 加入硫酸调节处置环境 pH 至酸性, 搅拌反应一段时间后, 加入一定量的 H₂O₂ 启动反应, 通过低温恒温槽控制反应温度为 25℃, 分别于反应 0, 5, 15, 25, 35 min 时取样检测, 结果如表 4。

Table 4. Disposal result 1

表 4. 处置结果 1

时间(min)	0	5	15	25	35	40
COD (mg/L)	120,000	110,000	100,000	95,000	90,000	86,000
降解率%	0	8.3	16.7	20.83	25	28.3

3.3.2. 双氧水 + 盐酸羟胺氧化体系

取 200 mL 高 COD 难降解废液置于 500 mL 的烧杯中, 打开磁力恒温搅拌器, 加入硫酸调节处置环

境 pH 至酸性, 搅拌反应一段时间后, 加入一定量的 H_2O_2 , 后加入一定量的盐酸羟胺启动反应, 通过低温恒温槽控制反应温度为 $25^\circ C$, 分别于反应 0, 5, 15, 25, 35 min 时取样检测, 结果如表 5。

Table 5. Disposal result 2

表 5. 处置结果 2

时间(min)	0	5	15	25	35	40
COD (mg/L)	120,000	100,000	80,000	75,000	73,000	70,000
降解率%	0	9.1	27.3	31.8	33.6	36.4

3.3.3. 芬顿氧化体系

取 200 mL 高 COD 难降解废液置于 500 mL 的烧杯中, 打开磁力恒温搅拌器, 加入硫酸调节处置环境 pH 至酸性, 搅拌反应一段时间后, 加入一定量的亚铁, 后加入一定量的 H_2O_2 启动反应, 通过低温恒温槽控制反应温度为 $25^\circ C$, 分别于反应 0, 5, 15, 25, 35 min 时取样检测, 结果如表 6。

Table 6. Disposal result 3

表 6. 处置结果 3

时间(min)	0	5	15	25	35	40
COD (mg/L)	120,000	100,000	90,000	65,000	32,000	30,000
降解率%	0	9.1	18.2	40.9	70.9	72.7

3.3.4. 芬顿氧化 + 盐酸羟胺体系

取 200 mL 高 COD 难降解废液置于 500 mL 的烧杯中, 打开磁力恒温搅拌器, 加入硫酸调节处置环境 pH 至酸性, 搅拌反应一段时间后, 加入一定量的亚铁和 H_2O_2 , 后加入一定量的盐酸羟胺启动反应, 通过低温恒温槽控制反应温度为 $25^\circ C$, 分别于反应 0, 5, 15, 25, 35 min 时取样检测, 结果如表 7。

Table 7. Disposal result 4

表 7. 处置结果 4

时间(min)	0	5	15	25	35	40
COD (mg/L)	120,000	100,000	80,000	50,000	10,000	5000
降解率%	0	16.7	27.3	58.3	91.7	95.8

4. 结果与讨论

4.1. 不同体系对 COD 降解率的效果

在处置环境 pH 值均为 4.0、亚铁投加量为 3 g、30% H_2O_2 投加量为 20 mL 盐酸羟胺投加量为 1 g 的条件下, 双氧水氧化体系、双氧水 + 盐酸羟胺氧化体系、芬顿氧化体系及芬顿氧化 + 盐酸羟胺氧化体系对 COD 的降解效果见图 2。由图 2 可见。

从图 2 中可以看出随着反应的进行, 高 COD 难降解废液的 COD 降解率到后期逐渐平缓, 而双氧水 + 盐酸羟胺氧化体系相比较于芬顿氧化体系反应效果更佳, COD 降解率依然缓慢上升。

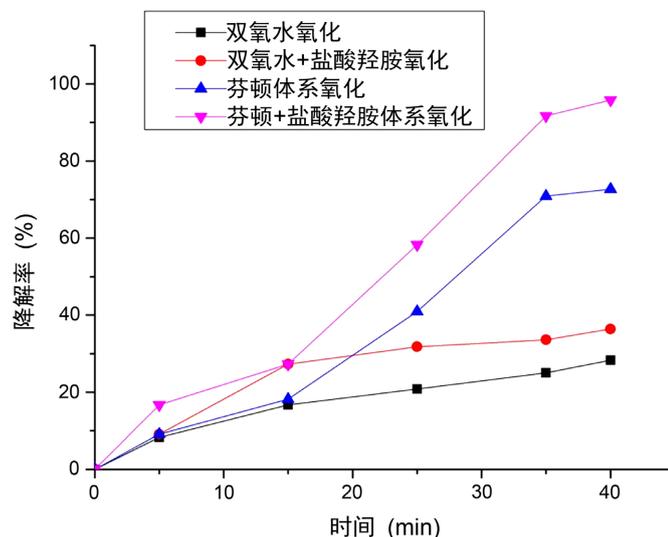
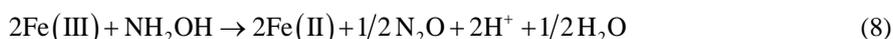
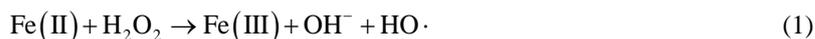


Figure 2. Degradation rate of high COD refractory waste liquid by different systems
图 2. 不同体系对高 COD 难降解废液降解率

分析芬顿氧化反应的机理可知：三价铁通过式(2)和式(5)中还原为二价铁速率较慢，且三价铁和双氧水的反应产物为超氧自由基($\text{HO}_2\cdot$)，其氧化能力远低于 $\text{HO}\cdot$ 。因此三价铁转化为二价铁过程限制了芬顿反应的速率。当芬顿氧化体系中加入盐酸羟胺，从式(7)和式(8)中可以看出盐酸羟胺替代了式(2)中的双氧水，从而缓解了三价铁的累积，加速了二价铁和羟基自由基的生成，因此芬顿氧化 + 盐酸羟胺体系的氧化性能得以提升[10]。



从图 2 中亦可看出双氧水加盐酸羟胺体系氧化效能较双氧水氧化体系好，盐酸羟胺亦能活化双氧水生成羟基自由基，从结果上看其活化效能较低，可以忽略不计。

4.2. 盐酸羟胺投加量对 COD 去除率的影响

从表 8 中可以看出随着盐酸羟胺的投加量不断增加，去除率逐渐升高，当投加量达到一定量时，去除率不再增加。原因为较高浓度的盐酸羟胺可能会通过还原作用消耗部分 $\text{HO}\cdot$ ，导致去除率不再增加。同时分析表 8 知，高投加量盐酸羟胺并没有降低去除率，说明盐酸羟胺对该体系 $\text{HO}\cdot$ 的淬灭作用较弱。

Table 8. Effect of hydroxyamide hydrochloride dosage on COD removal rate
表 8. 盐酸羟胺投加量对 COD 去除率的影响

COD 含量(mg/L)	120,000				
盐酸羟胺加入量(g)	0.1	0.5	1	1.5	2
处理后 COD 含量	11,000	9000	5000	5120	5140
COD 去除率(%)	90.8	92.5	95.8	95.7	95.7

4.3. 溶液 pH 对 COD 去除率的影响

从表 9 中可以看出溶液 pH 在酸性和弱酸性条件下处置效果最好, 在碱性条件下处置效果差, 芬顿氧化 + 盐酸羟胺体系适用的 pH 值范围在为酸性和弱酸性条件, 最佳 pH 范围为 3.0~4.0。

Table 9. Effect of solution pH on COD removal rate
表 9. 溶液 pH 对 COD 去除率的影响

COD 含量(mg/L)	120,000				
盐酸羟胺加入量(g)	2	3	4	6	8
处理后 COD 含量	10,000	8000	5000	50,000	70,000
COD 去除率(%)	91.7	93.3	95.8	58.3	41.7

5. 结论

1) 传统芬顿氧化体系中由于三价铁的累积导致芬顿反应效率慢且调碱后有大量污泥沉淀, 盐酸羟胺的加入可以缓解三价铁的累积, 减少污泥沉淀, 实现固体废弃物的减量化。

2) 盐酸羟胺的加入加速了传统芬顿氧化体系中二价铁和羟基自由基的生成, 强化了芬顿氧化体系的氧化作用。

3) 盐酸羟胺 HO· 的淬灭作用较弱, 过量加入还原性质的盐酸羟胺不会降低 COD 的去除率。

4) 溶液 pH 在 4.0 左右, 芬顿氧化 + 盐酸羟胺体系可以很好降解高 COD 难降解废液, COD 去除效率可达到 95.8% 以上, 即废液中 COD 含量由 120,000 mg/L 降至 5000 mg/L, 为后续处理废液其他工艺提供利好条件, 最终实现了高效处理。

5) 同芬顿氧化降解 COD 相比本文引入了还原剂盐酸羟胺, 加速了二价铁的生成, 强化了芬顿氧化体系, 减少了三价铁的生成, 避免了污泥沉淀的增加。且还原剂盐酸羟胺同其他还原剂相比过量的盐酸羟胺不会影响芬顿体系的氧化作用, 不会降低 COD 的去除率。

参考文献

- [1] 张旭, 张思聪, 崔健国. 水资源利用与保护[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2002.
- [2] 杨志峰, 冯彦等. 流域水资源可持续利用保障体系——理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 环境科学与工程出版中心, 2003.
- [3] 吴桂芹. 有机废水处理中的高级氧化技术[J]. 林业科技情报, 2010, 42(2): 72-73, 75.
- [4] 孙晓君, 冯玉杰, 蔡伟民, 周德瑞, 井立强, 王志平. 废水中南降解有机物的高级氧化技术[J]. 化工环保, 2001, 21(5): 264-269.
- [5] 李花, 沈耀良. 废水高级氧化技术现状与研究进展[J]. 水处理技术, 2011, 37(6): 6-9, 14.
- [6] 曹磊. 高级氧化技术在水处理中的研究与应用[J]. 污染防治技术, 2008, 21(4): 23-25.

- [7] 邓洪君. Fenton 试剂与其他技术联合在废水处理中的应用[J]. 内蒙古电大学刊, 2007(2): 51-52.
- [8] 伏广龙, 徐国想, 祝春水, 张猛. 芬顿试剂在废水处理中的应用[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(8): 133-135.
- [9] 陈丽玮, 马军, 李旭春, 等. 一种新型的类芬顿体系对苯甲酸的降解效果研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2012, 29(1): 110-116.
- [10] 蒲丽媛, 郑广宏. Fenton 试剂处理含难降解有机物污水的研究进展[J]. 中国科技信息, 2008(19): 26-27, 29.