

高级氧化技术降解含酚废水反应条件优化

徐建华, 杨海锋 (安徽锋亚环境技术有限公司, 安徽合肥 230088)

摘要 [目的]研究高级氧化技术(AOT)处理含酚废水的可行性。[方法]运用AOT技术,研究不同pH、 Fe^{2+} 用量、 H_2O_2 用量、紫外灯波长及反应时间对废水中苯酚的去除效果,优化最佳条件。[结果]当pH为3, Fe^{2+} 用量为0.30 mL, H_2O_2 用量为1.00 mL, 紫外灯波长为253.7 nm, 反应时间为120 min时, 处理效果最好, 苯酚去除率达到35.06%。[结论]在含酚废水的去除及可生化性改善方面, AOT是一种可行有效的方式。

关键词 高级氧化技术; 紫外光/芬顿试剂; 含酚废水; 条件优化

中图分类号 S181.3; X52 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)36-0110-02

Optimization of Reaction Conditions for Degrading Phenol-containing Wastewater by AOT

XU Jian-hua, YANG Hai-feng (Anhui Phoneya Environmental Technology Co. Ltd., Hefei, Anhui 230088)

Abstract [Objective] The feasibility of phenol-containing wastewater treated by AOT was studied. [Method] By using AOT, the removal effects of pH, Fe^{2+} concentration, H_2O_2 concentration, wavelength of UV lamp and reaction time on phenol in wastewater were studied, the conditions were optimized. [Result] When pH was 3, concentration of Fe^{2+} , H_2O_2 was 0.30 mL, 1.00 mL respectively, wavelength of UV lamp was 253.7 nm, reaction time was 120 min, treatment effect was the best, the removal rate reached 35.06%. [Conclusion] UV/Fenton for removal and biodegradation improvement of phenol-containing wastewater is effective.

Key words AOT; UV/Fenton; Phenol-containing wastewater; Condition optimization

含酚废水主要来源于焦化、煤气、炼油和以苯酚或酚醛为原料的化工、制药等生产过程,其来源广、数量多、危害大,是各国水污染控制中被列为重点解决的有毒有害废水之一^[1]。在实际含酚废水的处理中,对于高浓度的含酚废水,应考虑将酚加以回收利用;对含酚浓度较低、无回收价值的废水或经回收处理后仍留有残余酚的废水,多采用活性污泥法进行生化处理。在驯化后的污泥中,由以酚为碳源的降酚菌和其他微生物构成的活性污泥为主体共同完成酚和COD的去除。但降酚菌在15℃以下生物活性差,使得该法在北方的应用受到限制^[2]。

高级氧化技术(Advanced Oxidation Technologies, AOT)是一种利用·OH氧化分解水中有机污染物的新型氧化技术。·OH的标准氧化还原电位高达2.8V,具有较强的氧化能力,可迅速降解水中有机物,将其氧化分解为 CO_2 和 H_2O ^[3]。这种技术用于含酚废水的处理,效果较好。笔者研究了AOT技术对废水中酚的去除效果,旨在为AOT技术处理含酚废水的工程化应用提供科学依据。

1 材料与与方法

1.1 试验材料 主要试剂:苯酚溶液(1000 mg/L)、 H_2O_2 (质量分数3%)、 $FeSO_4$ (质量分数10%)等。主要仪器:XY-8012 COD恒温加热器、LP-40空气泵、ZF-2型三用紫外线分析仪、WFJ7200型可见分光光度计、GPS-806搅拌器等。

1.2 苯酚溶液的制备 取100 mL苯酚溶液于200 mL烧杯中,用NaOH和 H_2SO_4 溶液调节pH,并依次加入一定量的 $FeSO_4$ 溶液(质量分数10%) and H_2O_2 (质量分数3%),用玻璃棒搅拌均匀,观察其颜色变化。在磁力搅拌器的搅拌作用下,用紫外灯照射,反应一段时间后取样测定溶液苯酚浓度和化学需氧量(COD),并计算苯酚及COD去除率。

1.3 单因子条件的优化 采用单因子法确定最优pH、 Fe^{2+} 用量、 H_2O_2 用量、反应时间及紫外灯波长。

1.3.1 pH的优化。取若干个200 mL烧杯置于磁力搅拌器上,分别加入100 mL苯酚试液,调节pH为1、2、3、4、5、6、7。向烧杯中依次加入0.30 mL Fe^{2+} 、1.0 mL H_2O_2 ,然后分别用253.7 nm紫外灯照射60 min,测定苯酚去除率,确定最优pH。

1.3.2 H_2O_2 用量的优化。取若干个200 mL烧杯置于磁力搅拌器上,分别加入100 mL苯酚试液和0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.20、1.40、1.60、2.00 mL H_2O_2 ,向烧杯中依次加入0.3 mL Fe^{2+} ,用 H_2SO_4 调节溶液pH为最优,然后用253.7 nm紫外灯照射60 min,测定苯酚去除率,确定最优 H_2O_2 用量。

1.3.3 Fe^{2+} 用量的优化。取若干个200 mL烧杯置于磁力搅拌器,分别加入100 mL苯酚试液、最优用量 H_2O_2 和0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60 mL Fe^{2+} ,用 H_2SO_4 调节溶液pH为最优,然后用253.7 nm紫外灯照射60 min,测定苯酚去除率,确定最优 Fe^{2+} 用量。

1.3.4 反应时间的优化。取若干个200 mL烧杯置于磁力搅拌器上,分别加入100 mL苯酚试液、最优用量 H_2O_2 和 Fe^{2+} ,用 H_2SO_4 调节溶液pH为最优,然后用253.7 nm紫外灯分别照射30、60、90、120、150、180 min,测定苯酚去除率,确定最优反应时间。

1.3.5 紫外灯波长的优化。ZF-2型三用紫外线分析仪有253.7和365.0 nm 2种波长。取2个200 mL烧杯置于磁力搅拌器上,分别加入100 mL苯酚试液、最优用量 H_2O_2 和 Fe^{2+} ,用 H_2SO_4 调节溶液pH为最优,分别用253.7和365.0 nm紫外灯照射适宜时间,测定苯酚去除率,确定最优紫外灯波长。

1.4 指标测定

1.4.1 COD含量的测定。采用COD恒温加热器进行消解

(消解温度 169 °C, 消解时间 2 h), 然后用硫酸亚铁铵标准溶液滴定^[4]。

1.4.2 苯酚含量的测定。当苯酚浓度大于 1 mg/L 时, 采用溴化滴定法测定。当苯酚浓度较低时, 采用 4-氨基安替比林分光光度法测定^[4]。上述两种方法都容易受到有色物质的干扰, 往往需要进行蒸馏预处理。干扰一: Fe^{3+} 与酚类物质产生一系列的有色络合物, 影响溴化滴定终点的颜色观察及比色反应中吸光度的测定。干扰二: 酚类物质氧化的中间产物醌类也有颜色, 干扰同上。对于酚的测定, 笔者采用 4-氨基安替比林分光光度法。为排除干扰, 节省预处理时间, 比色前采用 NaOH 将 pH 调节至 10 左右, 沉淀 Fe^{3+} ; 与此同时, 比色时采用未添加显色剂的处理液做对比, 可消除醌类物质的颜色干扰。

2 结果与分析

2.1 最优 pH 的确定 从图 1 可见, pH < 3 时, 苯酚去除率降低, 这是由于溶液中 Fe^{3+} 与苯酚络合, 使 Fe^{3+} 催化产生 $\cdot\text{OH}$ 的活性降低; pH = 3 时, 苯酚的去除率达最大; pH > 3 时, 苯酚去除率降低, 这是由于 pH 增大不仅抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 且溶液中的 Fe^{2+} 生成氢氧化物沉淀而失去催化能力。综上, pH = 3 为该反应最佳条件。颜色观察表明, 随着 pH 的增大, 溶液依次呈现土黄色、黄绿色、草绿色。

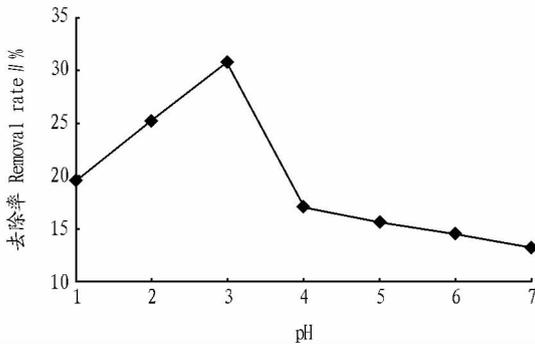


图 1 pH 与苯酚去除率的关系

Fig. 1 The relationship between pH and phenol removal rate

2.2 最优 H_2O_2 用量的确定 从图 2 可见, 随着 H_2O_2 用量的增加, 苯酚的去除率也不断增大; 当 H_2O_2 用量达到 1.00 mL 时, 苯酚去除效率最大; 当 H_2O_2 浓度继续增大, 苯酚去除率反而下降, 这是由于 H_2O_2 受局部浓度扩散的影响, Fe^{2+} 易被氧化成 Fe^{3+} , 从而降低了 Fe^{2+} 的催化效能, 抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生。与此同时, H_2O_2 局部浓度增大, 使芳环深度氧化, 反而影响了溶液中酚的去除效率。因此, 1.00 mL H_2O_2 为该反应的最佳条件。颜色观察表明, 随着 H_2O_2 用量的增加, 溶液依次呈现土黄色、黄褐色、浅黄褐色。

2.3 最优 Fe^{2+} 用量的确定 从图 3 可见, 随着 Fe^{2+} 用量的增加, 苯酚的去除率不断增大, 当 Fe^{2+} 用量为 0.30 mL 时, 苯酚去除率最大; 当 Fe^{2+} 用量大于 0.30 mL 时, 苯酚去除率反而下降, 这是由于 Fe^{2+} 被 H_2O_2 氧化成 Fe^{3+} 而消耗了 H_2O_2 的量, 致使苯酚去除效率下降。因此, 0.30 mL Fe^{2+} 为该反应的最佳条件。颜色观察表明, 随着 Fe^{2+} 用量的增加, 溶液依

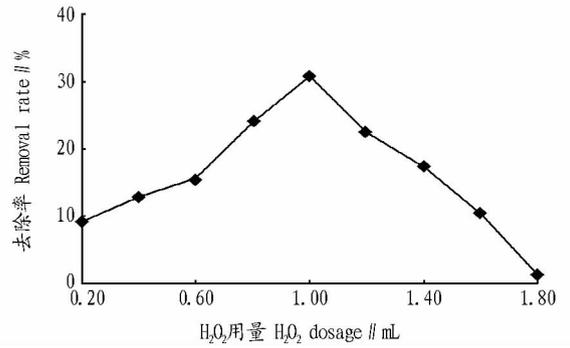


图 2 H_2O_2 与苯酚去除率的关系曲线

Fig. 2 The relationship between H_2O_2 and phenol removal rate
次呈现黄色、土黄色、黄褐色。

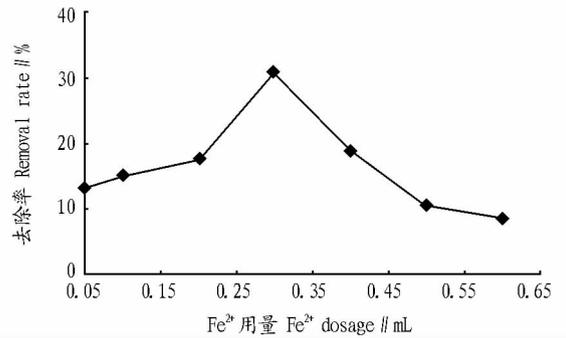


图 3 Fe^{2+} 与苯酚去除率的关系

Fig. 3 The relationship between Fe^{2+} and phenol removal rate

2.4 最优反应时间的确定 从图 4 可见, 反应时间为 30 ~ 90 min 时, 苯酚去除率降低, 这是由于反应进行一段时间后, 苯酚先去除成苯二酚, 酚羟基倍增, 所以去除率降低; 90 ~ 120 min 时, 去除率增大, 这是由于随着反应时间的延长, 苯二酚又被氧化生成苯醌, 进一步降解为小分子产物而最终生成二氧化碳和水; 120 min 后去除率基本不变。因此, 120 min 为最佳反应时间。

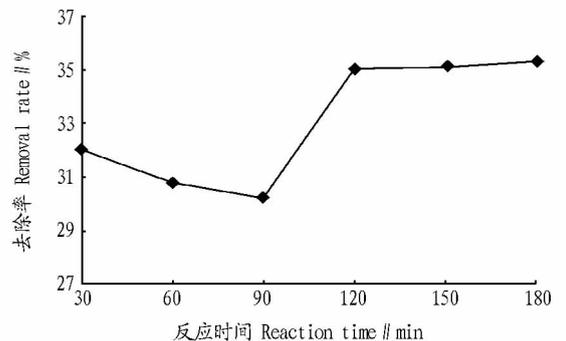


图 4 反应时间与苯酚去除率的关系

Fig. 4 The relationship between reaction time and phenol removal rate

2.5 最优紫外灯波长的确定 试验表明, 紫外灯波长为 253.7 nm 时, 苯酚去除率较高。

2.6 单因子优化试验结果 取 200 mL 烧杯置于磁力搅拌 (下转第 128 页)

测定仍需要进一步优化仪器的测试性能。

参考文献

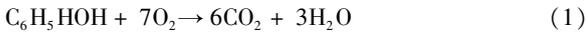
- [1] 冉景,王德建,王灿,等. 便携式X射线荧光光谱法与原子吸收/原子荧光法测定土壤重金属的对比研究[J]. 光谱学与光谱分析,2014,34(11):3113-3118.
- [2] ALLOWAY B J. Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability[M]. Dordrecht: Springer,2012:103.
- [3] 齐文启,汪志国. X射线荧光分析法及其在环境监测中的应用[J]. 环境监测管理与技术,2004,16(4):9-12.
- [4] 王豹,余建新,黄标,等. 便携式X射线荧光光谱仪快速监测重金属土壤环境质量(英文)[J]. 光谱学与光谱分析,2015(6):1735-1740.
- [5] 杨桂兰,商照聪,李良君,等. 便携式X射线荧光光谱法在土壤重金属

快速检测中的应用[J]. 应用化工,2016,45(8):1586-1591.

- [6] 戴礼洪,刘潇威,王迪,等. 偏振能量色散X-射线荧光光谱法测定土壤中Ni、Cu、Zn、Pb四种重金属元素[J]. 中国环境监测,2011,27(3):20-23.
- [7] 李阳,李垒,韩晓霞,等. 便携式X-荧光分析土壤的准确度和质量控制研究[J]. 环境科学与管理,2015,40(9):146-149.
- [8] 国家环境保护局. 土壤环境质量标准:GB 15618—1995[S]. 北京:中国环境科学出版社,1995.
- [9] 国家环境保护总局. 土壤环境监测技术规范:HJ/T 166—2004[S]. 北京:中国环境科学出版社,2004.
- [10] 黄阳晓. 对比等离子发射光谱法/原子荧光法探讨便携式X射线荧光光谱法在测定土壤重金属中的应用[J]. 广东化工,2016,43(13):261-263.

(上接第111页)

器上,分别加入100 mL苯酚试液、1.00 mL H_2O_2 和0.30 mL Fe^{2+} ,用 H_2SO_4 调节溶液pH为3,然后用253.7 nm紫外灯照射120 min,分别测定苯酚去除率和COD去除率。结果表明,COD去除率为7.05%,苯酚去除率为35.06%。与此同时,由(1)、(2)式计算可知:



(1)1.0 mL H_2O_2 理论上相当于17.78 mg O_2 ,可将反应体系中COD去除约7.51%,而实际测得值仅为7.05%,这可能是由于 Fe^{2+} 消耗了一部分 H_2O_2 ,同时在搅拌过程中有部分 H_2O_2 发生分解。实际上与酚发生反应的 H_2O_2 的量仅为其加入量的93.87%,但却使酚的去除率达到35.06%。

(2)1.0 mL H_2O_2 理论上可使酚彻底氧化率为7.46%,而实际测得酚的去除率却高达35.06%,这说明在该反应条件下,苯酚的环状结构受到破坏,而成为羧酸等小分子易降解有机物。

以上两点充分说明,AOT能够最大限度地破坏芳环结构,使酚类物质去除为羧酸等小分子有机物,从而显著改善

含酚废水的可生化性能^[5-6]。

3 小结

通过单因子优化试验可以看出,当pH=3, Fe^{2+} 用量为0.3 mL, H_2O_2 用量为1.0 mL,紫外灯波长为253.7 nm,反应120 min时,处理效果较好,酚的去除率达到35.06%。与此同时,AOT在改善含酚废水的可生化性能方面也有显著效果。然而,AOT技术在处理含酚废水工程化应用时,受到的外界影响因素较复杂,今后应着力于完善其他外界因素对AOT处理含酚废水效率的影响分析及机理探讨。

参考文献

- [1] 邓霞,李多松,李艳芬,等. 苯酚废水的高级氧化处理技术[J]. 水科学与工程技术,2008,14(1):37-42.
- [2] 黄伟,相绍斌,于杰. 阜新煤气厂含酚污水处理过程中优势菌落群的筛选[J]. 煤矿环境保护,1996,10(6):28-30.
- [3] 尹娟娟,袁凤英,宋伟冬,等. 高级氧化技术处理苯酚废水的研究[J]. 工业安全与环保,2008,34(10):11-12.
- [4] 奚旦立,孙裕生,刘秀英. 环境监测[M]. 3版. 北京:高等教育出版社,2004:563-566,573-576.
- [5] 刘琼玉,刘立,崔菲菲. 太阳光 Fenton 氧化对含酚废水生物降解影响研究[J]. 环境科学与技术,2008,31(7):116-119.
- [6] 程丽华,黄君礼,高会旺. Fenton 试剂降解水中酚类物质的研究[J]. 重庆环境科学,2003,25(10):18-20.