

文章编号: 1000-5013(2008)02-0270-03

# 微电解-Fenton 法预处理制革废水

李 艳, 荆国华, 董梅霞

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 采用静态实验, 考察微电解-Fenton 法预处理制革废水中各种工艺参数对处理效果的影响. 确定最优条件: 微电解进水 pH 值为 3, 反应时间为 1 h, Fe 和 C 的体积比为 1: 1, 铁屑的投加量为 200 g; Fenton 反应的  $H_2O_2$  的投加量为 3 mL, 反应时间为 50 min. 在此条件下, 制革废水经微电解-Fenton 法预处理, 化学需氧量去除率能达到 80% 左右, 出水水质得到较大改善, 为后继生物处理提供必要的条件.

关键词: 微电解; Fenton 反应; 制革废水; 工艺参数

中图分类号: O 646.6; X 794

文献标识码: A

制革废水属污染严重且较难处理的工业废水, 目前多采用预处理和生物法相结合的处理方法. 由于制革废水中含有一些难于降解的有机物, 导致生化处理接触时间长. 微电解 (Micro-Electrolysis) 技术, 是利用铁屑和炭在废水中腐蚀形成微原电池的原理来进行废水处理, 近年来受到广泛重视<sup>[1-5]</sup>. 本文采用微电解-Fenton 法预处理制革废水, 考察各种工艺参数对处理效果的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 材料

实验用废水取自福建泉州某皮革厂, 水质的 pH 值为 7~11, 化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 为 2.0~5.0 g·L<sup>-1</sup>, 悬浮物为 1.5~2.0 mg·L<sup>-1</sup>, 色度为 400~1 000 倍, 总 Cr 质量浓度为 10~30 mg·L<sup>-1</sup>. 铁屑来自福建泉州某机械制造厂, 片状, 表面粗糙, 伴有细小裂纹. 将铁屑用质量分数为 10% 的热碱溶液浸泡 10 min, 用水冲洗干净, 然后用质量分数为 5% 的盐酸或硫酸溶液清洗 20 min 再用水冲洗干净备用. 活性炭为圆柱状活性炭, 将其置于废水中浸泡 72 h 以上至其吸附饱和, 消除微电解中活性炭吸附的影响.

### 1.2 试验方法

(1) 微电解实验. 将经过预处理的铁屑和活性炭按一定比例混合均匀, 置于 250 mL 烧杯中, 加入已调好 pH 值的 100 mL 水样, 在一定转速下振荡使其反应. 反应一段时间后, 调节反应液 pH 值为 9, 并静置使其固液分离, 将上层清液倾出, 曝氧, 使剩余的二价铁转化为三价铁, 测其 COD<sub>Cr</sub> 值. (2) Fenton 反应. 在铁屑微电解结束后的出水中, 投加不同量的体积分数为 30% 的  $H_2O_2$ , 反应一段时间. 待反应结束后, 调节废水的 pH 值到 9, 静置待固液完全分离后, 测其上层清液 COD<sub>Cr</sub> 值. (3) COD<sub>Cr</sub> 值采用微波消解快速测定, 总铬采用高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼比色法测定<sup>[6]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁炭微电解处理影响因素

(1) pH 值. 在 Fe/C 体积比 ( $V(Fe): V(C)$ ) 为 1: 1, 铁屑投加量 ( $m$ ) 为 200 g, 反应时间 ( $t$ ) 为 1 h, 进水 COD<sub>Cr</sub> 为 2.193 4 g·L<sup>-1</sup> 的条件下, 废水初始 pH 值对微电解处理效果的影响, 结果如表 1 所示

收稿日期: 2007-12-07

作者简介: 李 艳 (1984-), 女; 通讯作者: 荆国华 (1975-), 女, 副教授, 硕士生导师, 主要从事环境污染控制新技术的研究. E-mail: zhoujing@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金项目 (D0710019); 福建省科技计划重大项目 (2005HZ03-3)

( $\eta$  为  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  处理效率, 下同). 表 1 表明, pH 值为 2 时,  $\eta$  为 49.5%; 而 pH 值为 10 时,  $\eta$  降为 28.0%. 这是因为废水的酸性越低,  $\text{Fe}^0$  和水中的  $\text{H}^+$  反应产生更多的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2$ . 同时, 本实验在酸性充氧情况下,  $\text{Fe}-\text{C}$  原电池电位差比在中性和碱性条件高. 当 pH 值越低时, 原电池电势差越大, 促进原电池反应的进行, 加快  $\text{Fe}^{2+}$  的溶出, 产生更多的电子, 使微电解氧化还原、电絮凝、絮凝、吸附等作用充分进行, 处理效果得到提高. 但 pH 值不是越低越好, pH 值太低时不仅增加酸的投加成本, 而且使铁的溶出量的大大增加, 加大出水污泥的产生量. 综合考虑, 选取反应的最适 pH 值为 3.

(2) 反应时间. 反应时间( $t$ )对微电解处理效果的影响, 如表 1 所示. 从表 1 可以看出, 在微电解处理废水的反应初期, 随着时间的延长,  $\eta$  明显增加, 但 60 min 后  $\eta$  不再迅速增加, 甚至在 60 min 到 120 min 这个阶段出现不增反降的情况. 分析原因可能是, 由于随着反应的进行生成了某些中间产物, 影响  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值的测定, 使得测定的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值又有所上升. 对于微电解反应, 如果没有足够的反应时间, 反应则不完全; 但反应时间太长, 不仅  $\eta$  将不再显著增加, 出水所含铁离子也越来越多, 使得水色变深, 还增加反应器的容积和占地面积, 增加投资. 综合以上因素, 将最佳反应时间定在 60 min 左右.

(3)  $\text{Fe}/\text{C}$  体积比. 反应的  $\text{Fe}/\text{C}$  体积比( $V(\text{Fe}):V(\text{C})$ )对微电解处理的影响, 如表 1 所示. 从表 1 可看出, 当  $V(\text{Fe}):V(\text{C})=1:1$  时,  $\eta$  为 54.6%. 低于这个值时, 随着比值增大,  $\eta$  增大; 但当比值超过这个范围后, 比值增大,  $\eta$  反而逐渐减小. 这是因为铁炭构成原电池反应时, 铁屑为阴极, 炭为阳极, 当铁屑和炭的配比合理并且混合均匀时, 铁屑与活性炭的有效接触面积就较大, 构成的原电池数目较多, 有利于制革废水中的难降解有机物的分解.  $\text{Fe}/\text{C}$  体积比值过大,  $\text{Fe}$  与  $\text{C}$  有效接触面积减小, 造成宏观原电池数目变少;  $\text{Fe}/\text{C}$  体积比值太小时, 过多的活性炭不仅不利于废水与铁屑的接触, 还影响微电解中起作用的新生态  $\text{H}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的扩散, 降低处理效果. 实验选择  $\text{Fe}/\text{C}$  体积比为 1:1 为最佳铁炭体积比.

(4) 铁屑投加量. 铁屑投加量对微电解处理效果的影响, 如表 1 所示. 表 1 表明, 低铁屑投加量的  $\eta$  值随着铁屑投加量的增加而增加. 当铁屑投加量达到 200 g 时,  $\eta$  达 50% 以上; 但投加量增加超过 200 g 以后,  $\eta$  并没有增加. 这说明用微电解法处理制革废水存在一个最佳固液比. 铁炭固体投加过少, 微电解处理不完全, 此时增大填料投加量, 微电解作用增强,  $\eta$  增加. 当废水中的有机物在微电解的作用下处理接近完全时, 再增加填料的投加量已没有意义. 实验中, 铁屑最佳投加量为 200 g.

表 1 微电解处理效果的影响因素

| Tab. 1 Influence on treatment efficiency of micro-electrolysis |      |      |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|------|------|
| pH 值   | 2    | 4    | 6    | 8    | 10   |      |
| $\eta/\%$  | 49.5 | 41.1 | 38.6 | 32.5 | 28.0 |      |
| $t/\text{min}$   | 15   | 30   | 60   | 90   | 120  | 150  |
| $\eta/\%$  | 32.7 | 43.8 | 47.9 | 46.9 | 46.4 | 48.5 |
| $V(\text{Fe}):V(\text{C})$                                     | 1:2  | 1:1  | 3:2  | 2:1  | 5:2  | 3:1  |
| $\eta/\%$  | 46.5 | 54.6 | 47.4 | 44.2 | 43.7 | 43.5 |
| $m$  | 50   | 100  | 150  | 200  | 250  | 300  |
| $\eta/\%$  | 12.5 | 15.3 | 46.9 | 50.9 | 51.8 | 51.8 |

2.2 Fenton 反应影响因素

微电解反应结束后, 废水中含有较多的  $\text{Fe}^{2+}$ , 与投加的  $\text{H}_2\text{O}_2$  形成 Fenton 试剂. Fenton 试剂能产生氧化性极强的  $\cdot\text{OH}$ , 而  $\cdot\text{OH}$  能无选择地直接与废水中的污染物反应, 将其降解为无毒、易生物降解的小分子物质, 甚至将其矿化为  $\text{CO}_2$ 、水及无机盐类. 因此, 往微电解出水中投加  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 能进一步降解废水中难以被微电解去除的有机物, 提高废水的预处理效果.

(1)  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量( $V$ ).  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量对 Fenton 反应的影响, 如表 2 所示. 从表 2 可以看出,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量较少时,  $\eta$  基本是随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量的增加而增加; 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量增至 3 mL 时,  $\eta$  达到最高值 72.5%; 之后, 再增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量,  $\eta$  开始降低. 因此, 在本实验中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的最佳投加量为 3 mL.

(2) 反应时间( $t$ ). 反应时间对 Fenton 试剂反应的影响, 如表 2 所示. 从表 2 可得知, 反应开始前 50 min 内,  $\eta$  随反应时间上升很快, 能达到 78.7%; 反应开始 50 min 后,  $\eta$  上升缓慢. 这是由于在反应前 50 min, Fenton 试剂生成大量的  $\cdot\text{OH}$ , 能迅速氧化废水中的污染物; 而在 50 min 后, 生成的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的反应成为 Fenton 试剂处理废水的主要反应.  $\text{Fe}^{3+}$  的催化性比  $\text{Fe}^{2+}$  较低且反应后期  $\text{H}_2\text{O}_2$  逐渐消耗,

表 2 Fenton 处理效果的影响因素  
Tab.2 Influence on treatment efficiency of Fenton reaction

|        |      |      |      |      |      |      |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| V/ mL  | 1.0  | 1.5  | 2.0  | 2.5  | 3.0  | 3.5  |
| η/ %   | 53.8 | 58.8 | 57.8 | 62.1 | 72.5 | 63.4 |
| t/ min | 20   | 30   | 40   | 50   | 60   | 75   |
| η/ %   | 60.5 | 66.9 | 76.8 | 78.7 | 79.0 | 80.2 |
|        |      |      |      |      |      | 81.3 |

Fe<sup>3+</sup> 和有机物质或中间产物生成络合物等多方面原因, 导致 50 min 后 COD<sub>Cr</sub> 去除效果变得不明显. 因此, 在本实验条件下 Fenton 反应水力停留时间至少 50 min, η 能达到 78.7% 以上.

3 结束语

实验得到微电解 Fenton 法处理制革废水的最优条件. 在此条件下, 制革废水经微电解 Fenton 法处理后, 出水水质中, COD<sub>Cr</sub> 值为 0.4~ 1.2 g · L<sup>-1</sup>, 悬浮物为 100~ 200 mg · L<sup>-1</sup>, 色度为 40~ 80 倍, 总 Cr 为 0.4~ 0.9 mg · L<sup>-1</sup>, 可以看出其水质得到较大改善, 为后继生物处理奠定良好的基础.

参考文献:

[ 1 ] 王永广, 杨剑锋. 微电解技术在工业废水处理中的研究与应用[ J ]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3( 4 ) : 69-72  
[ 2 ] ZHANG Hui, DUAN Li-jie, ZHANG Yi, et al. The use of ultrasound to enhance the decolorization of the CI acid orange 7 by zero valent iron [ J ]. Dyes and Pigments, 2005, 65( 1 ) : 39-43  
[ 3 ] 冯俊丽, 马鲁铭. 催化铁内电解处理含铬废水[ J ]. 水处理技术, 2005, 31( 7 ) : 42-45.  
[ 4 ] CHENG H F, XU W P, LIU J L, et al. Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation e-lectrolysis, and internal micro-electrolysis[ J ]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146( 1-2 ) : 385-392  
[ 5 ] 肖仙英, 陈中豪, 陈元彩, 等. 微电解法处理造纸中段废水及其机理探讨[ J ]. 中国造纸, 2005, 24( 7 ) : 14-17  
[ 6 ] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[ M ]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002

Pretreatment of Tannery Wastewater by Micro-Electrolysis  
and Fenton Oxidation Process

LI Yan, JING Guo-hua, DONG Mei-xia

( College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

**Abstract:** The effect of various reaction conditions and process parameters on pretreatment efficiency of tannery wastewater by micro-electrolysis and Fenton reagent was investigated, and the optimum operation parameters were obtained by batch experiments. The results indicated that under optimal condition when the reaction time for micro-electrolysis was 1 h, pH value of wastewater was 2, the ratio of Fe to C volume was 1 : 1, the dosage of scrap iron was 200 g · L<sup>-1</sup>, as well as when the dosage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( 30% ) for Fenton oxidation process was 3 mL and the reaction time was 50 min, the removal efficiency of COD<sub>Cr</sub> was raised to approximately 80% in raw wastewater. The quality of tannery wastewater has been improved dramatically by the combined technology of micro-electrolysis and Fenton reagent, which makes the wastewater more favorable for biological treatment.

**Keywords:** micro-electrolysis; Fenton oxidation process; tannery wastewater; process parameters

( 责任编辑: 黄仲一 英文审校: 陈国华)