

UV/Fenton 试剂处理高浓度含酚废水的实验研究

张大松,高洪阁,商洁,王涛

(山东科技大学 化学与环境工程学院,山东 青岛 266510)

摘要:研究 UV/Fenton 试剂中各个因素对降解高浓度含酚废水的影响,确定 UV/Fenton 法处理高浓度含酚废水的最佳工艺条件。保持 UV/Fenton 体系的基准条件不变,通过改变 pH 值、 H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度、反应时间等实验条件,考察这些因素对 UV/Fenton 法处理高浓度含酚废水效果的影响。结果表明,UV/Fenton 试剂对高浓度含酚废水有较好的去除效果和较高的反应速率。当苯酚初始浓度为 1 000 mg/L 时,紫外光波长为 253.7 nm,反应时间为 25~40 min,pH 值为 6~7, H_2O_2 浓度为 40~50 mmol/L, Fe^{2+} 浓度为 28~30 mg/L 时,苯酚去除率可达 90% 以上,满足后续生物降解要求。

关键词:UV/Fenton 试剂;高级氧化技术;含酚废水;苯酚去除率;化学需氧量

中图分类号:TB499

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2011)01-0092-04

Experimental Study on Treatment of Wastewater Containing Highly Concentrated Phenol with UV/Fenton Reagent

ZHANG Dasong, GAO Hongge, SHANG Jie, WANG Tao

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266510, China)

Abstract: The paper studied the impact of various factors of UV/Fenton reagent on the degradation of wastewater containing highly concentrated phenol and determined the best technological conditions of water treatment. Keeping the basic reaction conditions of the UV/Fenton system constant, we investigated the influence of these factors on the effect of the treatment of wastewater containing highly concentrated phenol by changing the experimental conditions such as pH value, concentration of H_2O_2 , concentration of Fe^{2+} and reaction time, etc. The experiment results show that the UV/Fenton reagent has a better removal effect and a higher reaction rate than the traditional methods. The removal rate of phenol is over 90% with the following conditions: initial phenol concentration of wastewater is 1 000 mg/L, UV wavelength is 253.7 nm, reaction time is 25-40 min, pH value is 6-7, the concentration of H_2O_2 and Fe^{2+} are 40-50 mmol/L and 28-30 mg/L respectively, satisfying the requirements of follow-up biodegradation.

Key words: UV/Fenton reagent; advanced oxidation technology; phenol wastewater; phenol removal rate; COD

苯酚是一种具有难闻气味的高毒性有机物,是化工、焦化等行业排放废水的主要污染物之一。由于中高浓度含酚废水具有生物毒性,使传统的生物方法受到很大的限制^[1]。工业上通常将高浓度含酚废水进行稀释后再进行生物降解,这不仅浪费了大量的水资源,而且增加了污水处理量。Fenton 试剂法是处理难降解工业有机废水的一种有效方法,因其反应迅速、容易实现和控制而成为当今国内外水处理研究领域的热点。UV/Fenton 氧化法是 Fe^{2+}/H_2O_2 与 UV/ H_2O_2 两种系统的结合, H_2O_2 与 Fe^{2+} 反应产生高活性的 $HO\cdot$ 自由基,在常温下即可引发链反应,光照可显著增强 Fenton 试剂对有机物的氧化能力,同时减少 H_2O_2 的用量,并能有效地分解有机物^[2-3]。目前关于 UV/Fenton 法处理难降解工业有机废水的实验室研究较多,但应用还较少。本文以模拟含酚废水为对象,以苯酚去除率为考察目标,研究了废水初始 pH 值、 H_2O_2 和 Fe^{2+} 投加量、光照时间、紫外光波长等对苯酚光催化降解的影响,确定工艺条件,为实际工程应用提供技术参数。

收稿日期:2010-07-24

作者简介:张大松(1985—),男,山东泰安人,硕士研究生,主要从事污水处理方面的研究。E-mail:1985dasong@163.com.

1 实验部分

1.1 实验水样

实验水样由分析纯苯酚晶体加蒸馏水配制而成,浓度约为 1 g/L。

1.2 实验方法

取 100 mL 配制好的一定浓度的苯酚废水置于 250 mL 烧杯中,用硫酸或氢氧化钠调节 pH 值,在紫外光照射条件下,用磁力搅拌器搅拌,依次加入 FeSO_4 溶液(Fe^{2+} 浓度为 10 mg/mL)和 H_2O_2 (质量分数为 30%),并以此时作为反应的开始时间($t=0$)。

在不同的反应条件下进行苯酚降解实验。用 4-氨基安替比林分光光度法^[4]测定苯酚。反应效率采用苯酚的去除率 η 衡量: $\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$ 。式中: C_0 —苯酚溶液的初始浓度,mg/L; C_t — t 时刻苯酚溶液的浓度,mg/L。

2 结果及讨论

2.1 初始 pH 值的优化及其对苯酚降解的影响

苯酚初始浓度为 1 g/L,紫外光波长为 253.7 nm, H_2O_2 浓度为 100 mmol/L, Fe^{2+} 浓度为 30 mg/L,光照 1.5 h,pH 值分别为 2,3,4,5,6,7 时,UV/Fenton 试剂去除苯酚的实验结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,pH 对苯酚去除率的影响较大,pH 较高或较低都不利于苯酚的去除。这是因为,Fenton 试剂产生 $\text{HO}\cdot$ 自由基的机理为:



由式(1)可知,pH 升高将抑制 H_2O_2 的分解,使 $\text{HO}\cdot$ 自由基数量减少,同时当 pH 值较高时 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 易形成氢氧化物沉淀,使溶液中有效 Fe^{2+} 浓度降低,催化作用减弱,苯酚去除率较低;另外,pH 太低会抑制式(2)的向右反应,使 Fe^{3+} 很难被还原为 Fe^{2+} ,从而不利于 $\text{HO}\cdot$ 自由基的产生,使苯酚去除率下降^[5]。从图 1 中可以看出,pH 值在 3~7 时苯酚去除率都在 94% 以上。由于在工业中溶液酸性越大,对管道及设备腐蚀也越严重,因此,pH 值选择 6~7 较为合适。

2.2 H_2O_2 浓度的优化及其对苯酚降解的影响

苯酚初始浓度为 1 g/L,紫外光波长为 253.7 nm,pH 值为 6, Fe^{2+} 浓度为 30 mg/L,光照 1.5 h, H_2O_2 浓度为 10,20,30,40,50,100,150,200 mmol/L 时,UV/Fenton 试剂去除苯酚的实验结果如图 2 所示。

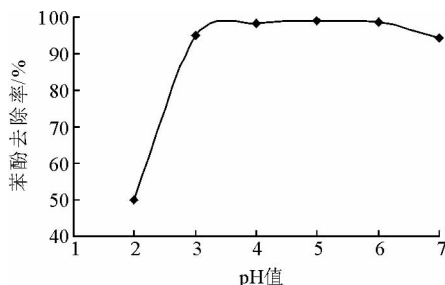


图 1 初始 pH 值对苯酚去除率的影响图

Fig. 1 Influence of initial pH value on the removal rate of phenol

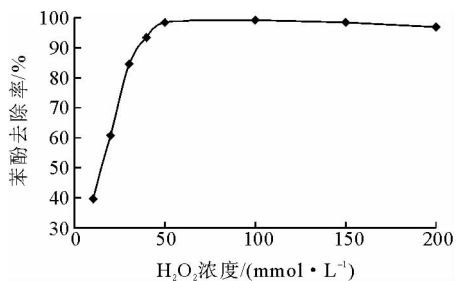


图 2 H_2O_2 浓度对苯酚去除率的影响图

Fig. 2 Influence of concentration of H_2O_2 on the removal rate of phenol

在 H_2O_2 浓度较低时,苯酚去除率随 H_2O_2 浓度的增加迅速增高,当 H_2O_2 达到一定的浓度后,苯酚去除率随 H_2O_2 浓度的增加无明显变化。这是因为,当 H_2O_2 浓度较低时,随着 H_2O_2 浓度的增加 $\text{HO}\cdot$ 自由基的数量增

加,苯酚去除率增高;当 H_2O_2 加入量过高时,过量的 H_2O_2 在反应开始就把 Fe^{2+} 迅速氧化为 Fe^{3+} ,降低了 Fe^{2+} 的催化效率^[6];同时 H_2O_2 浓度过高时, H_2O_2 可以同最初产生的 $HO\cdot$ 自由基作用,从而使溶液中 $HO\cdot$ 自由基数量减少^[5],随着 H_2O_2 浓度的增加,这种不利的清除作用越来越明显,所以苯酚去除率呈减缓的趋势。

当 H_2O_2 浓度为 40 mmol/L 时,苯酚去除率达 93.3%, H_2O_2 浓度为 50 mmol/L 时,苯酚去除率达 97.4%。因此, H_2O_2 浓度优化值为 40~50 mmol/L。

2.3 Fe^{2+} 浓度的优化及其对苯酚降解的影响

苯酚初始浓度为 1 g/L,紫外光波长为 253.7 nm,pH 值为 6, H_2O_2 浓度为 50 mmol/L,光照 1.5 h, Fe^{2+} 浓度为 10,20,30,40,50 mg/L 时,UV/Fenton 试剂去除苯酚的实验如图 3 所示。

Fe^{2+} 浓度较低时,苯酚去除率随 Fe^{2+} 浓度增加而增加,但当 Fe^{2+} 达到一定浓度后,苯酚去除率随 Fe^{2+} 浓度增加明显下降。这是因为 Fe^{2+} 具有氧传递特性,能有效提高 H_2O_2 的利用率,是催化 H_2O_2 产生高活性 $HO\cdot$ 自由基的必要条件^[7]。当 Fe^{2+} 浓度较小时, H_2O_2 分解速度随 Fe^{2+} 浓度的增加而增快,产生 $HO\cdot$ 自由基量逐渐增加,故苯酚去除率随 Fe^{2+} 浓度增加而增加;当 Fe^{2+} 浓度过高时,产生 $HO\cdot$ 自由基浓度也增加,但 $HO\cdot$ 自由基同苯酚的反应不那么快,未消耗的 $HO\cdot$ 自由基之间发生反应: $2HO\cdot + 2HO\cdot \rightarrow 2H_2O + O_2$,致使部分 $HO\cdot$ 自由基消耗掉,同时部分 H_2O_2 将 Fe^{2+} 氧化生成 Fe^{3+} ,当其浓度过大时易产生 Fe^{3+} 胶核,影响了式(1)和式(2)反应的进行。

当 Fe^{2+} 浓度为 30 mg/L 时,苯酚去除率达到 97.4%, Fe^{2+} 浓度在 28 mg/L 时,苯酚去除率已达到 90%,因此, Fe^{2+} 浓度优化值为 28~30 mg/L。

2.4 反应时间的优化及其对苯酚降解的影响

苯酚初始浓度为 1 g/L,紫外光波长为 253.7 nm,pH 值为 6, H_2O_2 浓度为 50 mmol/L, Fe^{2+} 浓度为 30 mg/L,光照时间为 15,30,60,90,120,150 min 时,UV/Fenton 试剂去除苯酚的实验中苯酚去除率与反应时间的关系如图 4 所示。

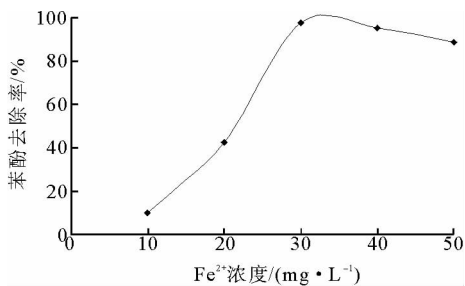


图 3 Fe^{2+} 浓度对苯酚去除率的影响图

Fig. 3 Influence of concentration of Fe^{2+} on the removal rate of phenol

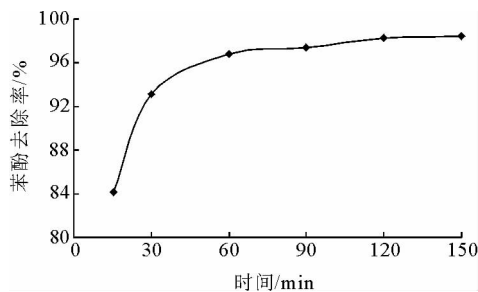


图 4 反应时间对苯酚去除率的影响图

Fig. 4 Influence of reaction time on the removal rate of phenol

由图 4 可以看出,Fenton 试剂去除苯酚的速率非常快。当反应进行 25 min 时,去除率已经达到 90% 以上。说明 UV/Fenton 试剂去除苯酚所需反应时间较短,便于在生产中的应用。时间优化值为 25~40 min。

2.5 紫外光波长的优化及其对苯酚降解的影响

苯酚初始浓度为 1 g/L,pH 值为 6, H_2O_2 浓度为 50 mmol/L, Fe^{2+} 浓度为 30 mg/L,光照时间为 30 min,紫外光波长分别为 253.7 和 365.0 nm 时,UV/Fenton 试剂处理苯酚的实验去除率与紫外光波长的关系如图 5 所示。

图 5 可以看出,Fenton 试剂去除苯酚对紫外光具有一定的选择吸收。研究表明短波长的紫外光(波长 200~280 nm)产生 $HO\cdot$ 自由基最为有效,在 253.7 nm 处具有较好的杀菌效果^[8-9]。目前使用最广泛的紫外光光源是低压阴离子汞灯,其放射光谱为 253.7 nm 的单体

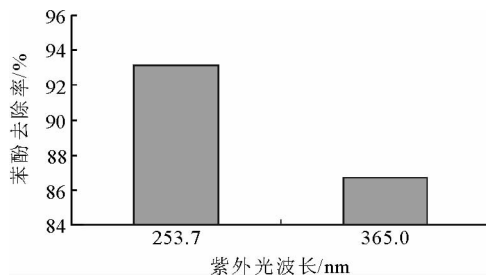


图 5 紫外光波长对苯酚去除率的影响图

Fig. 5 Influence of UV wavelength on the removal rate of phenol

波长。因此,紫外光波长选择 253.7 nm。

2.6 UV/Fenton 试剂对苯酚废水 COD 的影响

苯酚初始浓度为 1 g/L 时,在 pH 值为 6,紫外光波长为 253.7 nm, H_2O_2 浓度为 50 mmol/L, Fe^{2+} 浓度为 30 mg/L,经 30 min 的反应,苯酚去除率可达 93%,而化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)去除率为 27.4%(COD 测定采用重铬酸钾法^[4])。



由式(4)和式(5)可知:在本实验中, H_2O_2 的理论加入浓度为 50 mmol/L 可使苯酚彻底氧化率约为 33.6%,而实际测得苯酚去除率为 93%,COD 去除率为 27.4%,pH 值降为 3.5。这可能是因为在 UV/Fenton 试剂反应体系中,苯酚环状结构最先受到破坏,发生羟基化反应生成多羟基苯等化合物,进而降解成为羧酸等小分子的易降解有机物,最终被降解为 CO_2 和 H_2O 。同时由于 Fe^{2+} 消耗了一部分 H_2O_2 ,使得 COD 实际去除率比理论计算值偏低。

3 结论

利用 UV/Fenton 试剂可改善含酚废水的可生化性能,同时又不引入其他污染物,在处理生物毒性较大的污水方面有很好的应用前景。

1) 苯酚初始浓度为 1 g/L 时,UV/Fenton 试剂优化降解条件是:pH 值为 6~7,紫外光波长为 253.7 nm, H_2O_2 浓度为 40~50 mmol/L, Fe^{2+} 浓度为 28~30 mg/L,时间为 25~40 min,苯酚去除率可达 90%以上,完全满足后续生物降解要求。

2) 在 UV/Fenton 试剂反应体系中,苯酚环状结构最先受到破坏,发生羟基化反应生成多羟基苯等化合物,进而降解成为羧酸等小分子易降解有机物,最终被降解为 CO_2 和 H_2O 。

参考文献:

- [1] 尹宏生,张婷,刘佳媛. UV/Fenton 氧化法对苯酚氧化效果的实验研究[J]. 化工科技,2010,18(1):10-12.
YIN Hongsheng, ZHANG Ting, LIU Jiayuan. Experiment study on oxidation effect of UV/Fenton on phenol[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2010, 18(1):10-12.
- [2] 刘磊,肖艳波,高明. UV-Fenton 试剂降解水中苯酚的研究[J]. 长春工业大学学报:自然科学版,2009,30(1):33-36.
LIU Lei, XIAO Yanbo, GAO Ming. Study on phenol degradation in water with UV-Fenton reagent[J]. Journal of Changchun University of Technology: Natural Science Edition, 2009, 30(1):33-36.
- [3] 陈胜兵,何少华,姜金生,等. Fenton 试剂的氧化作用机理及应用[J]. 环境科学与技术,2004,27(3):105-107.
CHEN Shengbing, HE Shaohua, LOU Jinsheng, et al. Oxidation mechanism and application of fenton reagent[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 27(3):105-107.
- [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.
- [5] 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.
CHENG Lihua, HUANG Junli, GAO Huiwang. Study on treatment of phenolic compounds by Fenton's reagent[J]. Chongqing Environmental Sciences, 2003, 25(10):18-20.
- [6] 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.
YIN Juanjuan, YUAN Fengying, SONG Weidong, et al. Study on the treatment for phenol wastewater with advanced oxidation technology[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2008, 34(10):11-12.
- [7] 张维,董泽琴,张琳,等. UV/Fenton/ TiO_2 光催化氧化降解微囊藻毒素的研究[J]. 安徽农业科学,2010,38(9):4775-4778.
ZHANG Wei, DONG Zeqin, ZHANG Lin, et al. Study on the photocatalytic degradation of microcystins by using UV/Fenton/ TiO_2 [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2010, 38(9):4775-4778.
- [8] 张慧俐,夏朝辉,何涛. 紫外光 Fenton 试剂法处理合成洗涤剂废水的研究[J]. 河南化工,2004(9):13-15.
ZHANG Huili, XIA Zhaohui, HE Tao. Study on treatment of waste water of synthetic detergent by ultraviolet light/Fenton reagent[J]. Henan Chemical Industry, 2004(9):13-15.
- [9] 陈大华,杨澄学. 紫外线汞灯及其在消毒中的应用[J]. 中国照明电器,2009(9):19-22.
CHEN Dahua, YANG Chengxue. The disinfectant ultraviolet mercury lamps and its applications in the sterilization[J]. China Light & Lighting, 2009(9):19-22.