

含甲醛毒性废水电-Fenton 试剂氧化技术研究

胡成生, 王刚, 吴超飞, 李平, 韦朝海* (华南理工大学环境科学研究所, 广州 510640, E-mail: cecwei@scut.edu.cn)

摘要:研究了以活性炭粒子为填充电极的填充床式电-Fenton 反应装置处理自配甲醛毒性有机废水时各影响因子的作用机制, 通过正交实验和单因素实验确定了各影响因子的最佳操作条件为: 反应时间 90 min, 反应体系 pH 值 < 3.5, 涂膜炭填充比例 40%, 电压 25 V, Fe^{2+} 浓度 300 mg/L, 反应温度 30 °C ~ 40 °C. 结合氧化产物的紫外光谱分析, 提出甲醛电-Fenton 氧化反应机理. 利用电-Fenton 试剂氧化法对实际洗胶废水进行连续处理, 甲醛及 COD_{Cr} 的去除率分别在 90% 及 30% 左右, 运行费用较 Fenton 试剂法降低 42.3%.

关键词: 含甲醛废水; 电-Fenton 反应; 三维填充电极; 催化氧化

中图分类号: X783 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)06-06-0106

Oxidation Treatment of Formaldehyde containing Wastewater by Electro-Fenton Method

Hu Chengsheng, Wang Gang, Wu Chaofei, Li Ping, Wei Chaohai (Environmental Science Institute, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The mechanisms of affecting factors in treating formaldehyde-containing organic wastewater by electro-Fenton reactor which had granular carbon as the filled electrode were investigated. The optimal operating conditions determined by orthogonal experiments and individual factor experiments were as following: 90 min, 25 V, 30 °C ~ 40 °C, insulating carbon content 40%, Fe^{2+} concentration 300 mg/L at pH < 3.5. Formaldehyde degradation mechanisms were proposed after analyzing the oxidation products with UV absorbance spectrum. Experiment of treating the actual wastewater using this method were also performed. The removal rates of formaldehyde and COD_{Cr} were about 90%, 30%, respectively. In addition, the operating cost was 42.3% less than that of treatment by Fenton method.

Key words: formaldehyde-containing wastewater; electro-fenton reaction; three-dimensional filled electrode; catalytic oxidation

Fenton 试剂在有毒、难降解有机废水处理方面具有明显的优势而倍受人们的关注, 光、电等协同作用下的 Fenton 试剂能够更高效地产生 $\cdot\text{OH}$ ^[1, 2], 使反应持续稳定地进行. 首先研制以活性炭粒子为填充电极和以涂膜活性炭为绝缘物构成的填充床形式复极性三维电极反应器; 然后在电场作用下, 活性炭填充电极通过表面催化作用将吸附在其表面的溶解氧还原为 H_2O_2 , 与此同时活性炭吸附了溶液中的污染物和 Fe^{2+} , 并在其表面上实现 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生强氧化性 $\cdot\text{OH}$ 的过程, 从而构成了电-Fenton 试剂氧化体系. 本文即以甲醛为目标污染物来研究电-Fenton 试剂反应体系的水处理效果及相关影响因素, 其目的是将电化学中三维电极

技术与 Fenton 试剂反应进行有效结合, 发挥三维电极表面积大、电流效率和单位时空产率高的特点, 在较低的成本下促进 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 克服 Fenton 反应处理成本高、氧化剂浪费严重和操作危险等缺点.

1 实验装置及研究方法

1.1 实验材料、设备及流程

(1) 实验材料 实验用废水为配制的甲醛溶液, 浓度约为 300 mg/L. 甲醛 (HCHO) 为分析

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (编号: 29877009; 20277010); 广东省及广州市环保科技项目.

作者简介: 胡成生 (1975 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为废水处理高级氧化技术.

收稿日期: 2002-12-10; 修订日期: 2003-04-28

* 通讯联系人

纯试剂,广州东方红化工厂生产.其它药剂均为分析纯(A. R.).活性炭为 ZJ15 型、PJ8 × 16 型(山西新华化工厂).

(2)实验仪器 电-Fenton 反应器 1 套(自制);直流稳压电源;隔膜计量泵($Q_{\max} = 5$ L/h);API200 水泵($Q = 12$ L/h);PHS-3C 型精密 pH 计(0~14);800 型离心分离机;WMZK-01 型温度指示控制仪;HYD 型恒温摇床.

(3)实验流程 实验流程如图 1 所示.为避免活性炭的吸附作用对实验结果的影响,采用连续式实验装置.电-Fenton 反应器容积 2.3 L,在其下部距离底面 3 cm 处有一填料承托板,其上放置活性炭填料.填料承托板由 PVC 板制成,板上均匀穿孔,保证反应体系中液相和气相均匀分布进入填充床层.

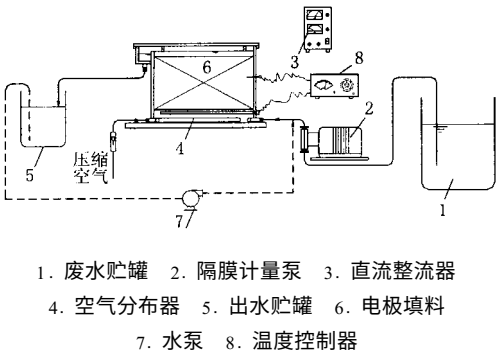


图 1 电-Fenton 试剂反应装置
Fig.1 Electro-Fenton batch reactor

1.2 实验方法

(1)填料制备 实验中的电极材料为石墨板,活性炭粒子为填充电极.为保证活性炭表面的活性点充分发挥作用,在填充到反应器之前需经过水洗、酸($\text{pH} = 3$)浸泡活化,再水洗等步骤处理.活性炭电极粒子和绝缘填料的密度和粒径必须非常接近以保证完全混合均匀.开始时使用醋酸纤维素丙酮溶液涂膜活性炭^[3]为绝缘粒子,但是在实验中发现单纯涂醋酸纤维素膜的活性炭在经历几次反应后会粘合在一起,电镜照片显示部分膜结构非常疏松.后用添加了丙烯酸脂共聚物的醋酸纤维素丙酮溶液制备涂膜活性炭,得到的膜致密,耐水性好,稳定性强.

(2)实验过程 在已配制好的浓度为 300 mg/L 的甲醛溶液中加入 Na_2SO_4 (调配至 100 mg/L)以提高溶液的导电能力,并根据实验要求加入一定浓度的 Fe^{2+} .为了避免活性炭对甲醛的吸附所带来的干扰,实验前需将反应器中的活性炭饱和和吸附甲醛,即用 API200 水泵将甲醛溶液(浓度同待反应溶液)在反应器中循环一段时间.如图 2 所示,活性炭对甲醛的吸附在 50 min 之后可基本饱和,饱和吸附量(甲醛/炭)为 1.991 mg/g.吸附饱和后通电开始电化学反应,根据实验设定的停留时间,采用隔膜计量泵按设定流量将甲醛反应液加入反应器,系统稳定后取样分析.取样后需调节溶液 pH 值至 8~9,生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀后,对样品进行离心分离,然后取上清液分析剩余甲醛浓度,计算其去除率.

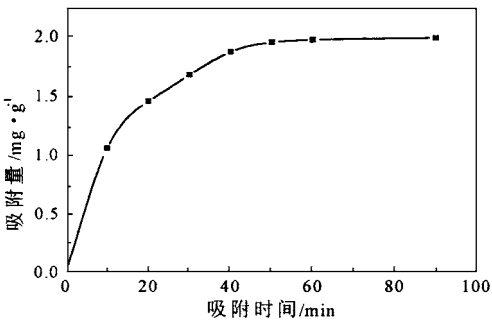


图 2 甲醛吸附量-时间曲线

Fig.2 Relationship between formaldehyde adsorptive value and time

2 电-Fenton 反应处理甲醛废水影响因子

2.1 影响因子正交实验

在参考国内外有关电-Fenton 反应文献以及前期 Fenton 试剂实验工作^[4]的基础上,设计了以电压、pH 值、涂膜炭填充比例、停留时间、 Fe^{2+} 含量为变量的 5 因素 4 水平的正交实验如表 1 所示.在设计实验范围内影响电-Fenton 试剂氧化降解甲醛的显著水平为:停留时间 > pH 值 > 涂膜炭填充比例 > 电压 > Fe^{2+} 浓度.由此确定反应操作基本条件为电压 25 V, pH = 2, 涂膜炭填充比例 40%, 反应时间 1.5 h, Fe^{2+} 浓度 300 mg/L.

表 1 正交设计因素水平

Table 1 Factor levels of orthogonal experiments					
水平	因素				
	电压 / V	pH	涂膜炭填充 比例(质量)/ %	停留时间 / h	Fe ²⁺ / mg·L ⁻¹
1	10	2.0	20	0.5	100
2	20	3.0	30	1.0	300
3	25	4.0	40	1.5	500
4	30	5.0	50	2.0	700

2.2 甲醛去除率的影响因子分析

(1)pH 值 前人的研究发现,pH 值变化对 Fenton 反应的影响十分敏感^[5].本实验中用浓 H₂SO₄ 和 10 % NaOH 溶液调节体系的 pH 值,在 2 ~ 11 范围内研究其对甲醛降解效果的影响.从图 3 中可以看出,酸性条件下 pH 值对反应的影响趋势基本与普通 Fenton 反应一致,pH 值 < 3.5 时为最佳反应条件.pH 值大于 4 时去除率大幅下降的原因是此条件下 Fe²⁺ 易被氧化及形成 Fe(OH)₃ 沉淀使 Fenton 反应不能顺利进行.

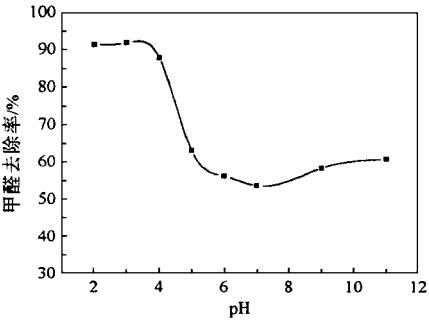


图 3 pH 值对甲醛去除率的影响
Fig.3 Effect of pH on formaldehyde removal

(2)涂膜炭填充比例 涂膜炭与电极炭之间的填充比对电-Fenton 反应的影响表现在 2 个方面:①涂膜炭比例影响电极炭极化效果;②直接影响有效总电极表面积.图 4 为涂膜炭/电极炭对甲醛降解效果的影响曲线.从图 4 可以看出,涂膜炭所占质量比为 20 % 时去除率最低,仅为 51.3 %,当比例为 40 % 时的效果最好,为 91.5 %,进一步提高到比例为 50 % 时其去除率是 86.3 %,略有下降.这是因为涂膜炭所占比例小时,会导致电极炭之间绝缘效果下降,电

解电流中的短路电流增加,有效反应电流减少.而比例过高时,由于电极炭比例小,虽然有利于绝缘和电极炭的极化,但电极表面积降低,影响了电化学反应效率.

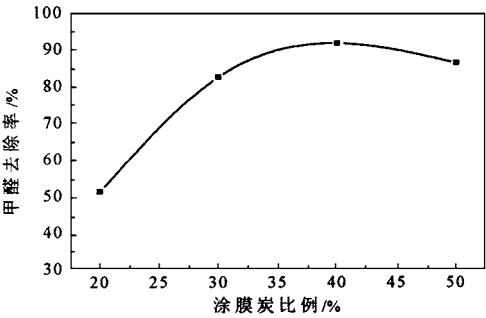


图 4 涂膜炭填充比例与甲醛去除率的关系
Fig.4 Effect of insulating carbon content on formaldehyde removal

(3)电压 根据填充电极电化学反应原理^[6],溶液相与填充粒子相之间的电位差是电化学反应的动力,只有当加在电极粒子上的电压大于反应分解电压时,电化学反应才能够进行.实验研究了直流电压的变化对甲醛去除率的影响关系,结果如图 5 所示.从图 5 可以发现,电压为 5 V ~ 10 V 时甲醛去除率较低,说明此条件下反应器内溶液相与电极粒子之间的电位差还不足以引起氧的电化学还原反应;电压在 20 V ~ 30 V 之间时,甲醛的去除率相差不大,其中在 25 V 时达到最高,说明此时电位差已超过电化学反应所需的分解电压.

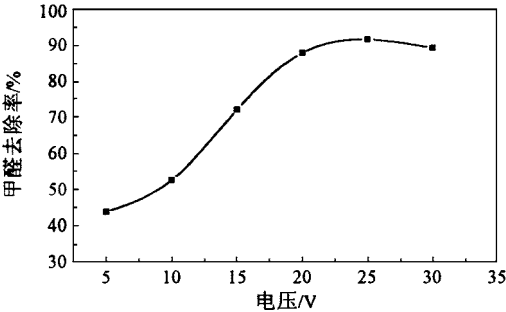


图 5 电压对甲醛去除率的影响
Fig.5 Effect of voltage on formaldehyde removal

(4)Fe²⁺ 初始浓度 Fe²⁺ 的存在是 Fenton

反应催化产生自由基的关键, Fe^{2+} 浓度对甲醛去除率影响的实验结果见图 6. 从中可见 Fe^{2+} 的初始浓度对甲醛降解效果有明显的增效作用, 并且在 300 mg/L 时达到最高. 甲醛去除率随 Fe^{2+} 浓度加大而增高, 原因是 Fe^{2+} 浓度增加促进了其自身在活性炭表面的吸附过程, 有利于 $\cdot\text{OH}$ 的产生. 此外从电化学反应分析, 投加在溶液中的 Fe^{2+} 同时也是一种电解质, 浓度较低时可提高反应液的电导率, 有利于电-Fenton 反应的进行, 但过高的电解质浓度则减小了溶液电阻与电极粒子电阻之间的差值, 不利于粒子复极化, 降低了反应效率.

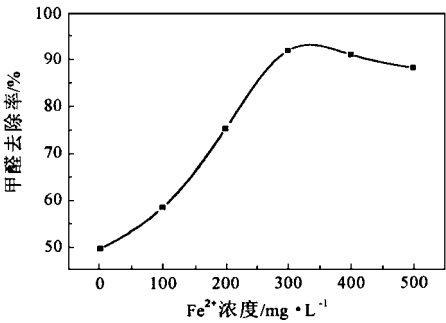


图 6 Fe^{2+} 浓度对甲醛去除率的影响

Fig. 6 Effect of Fe^{2+} concentration on formaldehyde removal

(5) 填料粒径 在活性炭/涂膜炭比保持不变的情况下, 考察改变填料的粒径对甲醛去除效果的影响. 选择粒状活性炭 ZJ15 和破碎活性炭 $\text{PJ8} \times 16$ 为考察对象, 2 种炭各类性能列于表 2 中. 从表 2 结果可以看出, 颗粒炭 ZJ15 与

表 2 活性炭各性能参数及去除效率

活性炭种类	粒径分布 / mm	强度 / %	碘值 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	甲醛 去除率 / %
ZJ15	1.5 ~ 2.75	≥ 90	≥ 850	91.50
PJ8 $\times$ 16	1.25 ~ 2.5	≥ 90	≥ 850	89.63

破碎炭 $\text{PJ8} \times 16$ 的效果分别为 91.50 % 和 89.63 %, 颗粒炭的去除率略高, 但差别不明显. 当填料的颗粒粒度减小时, 粒子电极表面积增

大, 有利于电-Fenton 反应的进行, 在单个活性炭粒子电极上发生的反应速率会有所提高; 但粒度过小会造成填料颗粒过于紧密, 增大了粒子间的接触机会, 阻碍溶液与粒子的接触, 同时也不利于电极粒子的复极化. 优势和劣势共同作用导致 2 种炭在处理效果上相差不大.

(6) 曝气速率 电-Fenton 反应可以大致分为传质和反应 2 个重要阶段, 空气流量主要影响电-Fenton 反应的传质过程. 选择 $0 \sim 0.25 \text{ m}^3/\text{h}$ 的空气流量范围对电-Fenton 反应的影响进行研究, 结果如图 7 所示. 空气流量为 $0 \text{ m}^3/\text{h}$ 时甲醛降解率为 76.6 %; 而超过 $0.10 \text{ m}^3/\text{h}$ 后, 去除率稳定在 91 % ~ 92 % 之间. 在无空气供给的情况下电-Fenton 反应只能利用溶液中的溶解氧及电解产生的氧, 而且 Fe^{2+} 的扩散传质较慢, 属于扩散控制过程; 曝气能起到混合与充氧的作用, 空气流量 $> 0.10 \text{ m}^3/\text{h}$ 后进入反应控制过程, 曝气对甲醛去除的影响减小, 去除率曲线趋于平缓. 此外曝气还可以对反应器内的填充粒子起到反冲洗的作用, 改善了固定床易堵塞的不足.

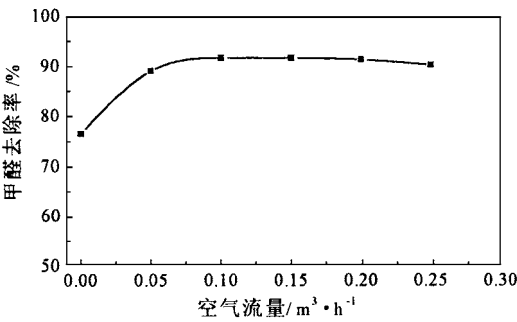


图 7 空气流量对甲醛去除率的影响

Fig. 7 Effect of air flux on formaldehyde removal

(7) 反应温度 温度对甲醛废水电-Fenton 反应降解的影响如图 8 所示. 图 8 表明, 各温度点的甲醛去除率基本接近, 在 $30^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 内达到最高, 约为 91 % ~ 92 %, 20°C 和 50°C 相对较低, 但相差不大. 从电-Fenton 反应过程分析, 温度升高有利于加快化学反应速度; 而从扩散过程分析, 温度的升高不利于甲醛等污染物及氧

在活性炭表面的吸附,且温度升高也降低了水中氧的溶解度,故温度表现为综合影响.

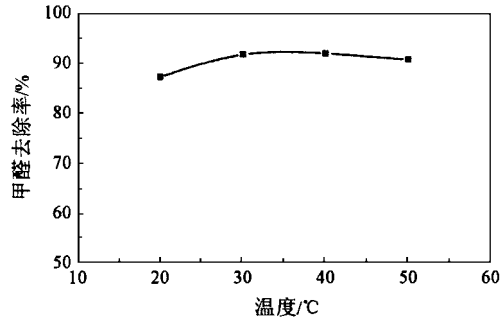


图 8 反应温度对甲醛去除率的影响

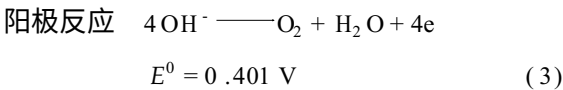
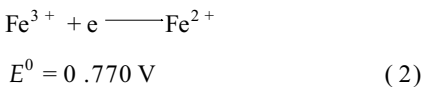
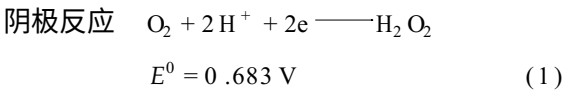
Fig. 8 Effect of temperature on formaldehyde removal

3 电-Fenton 反应降解甲醛的产物及机理分析

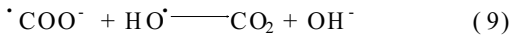
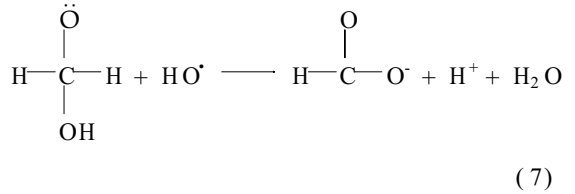
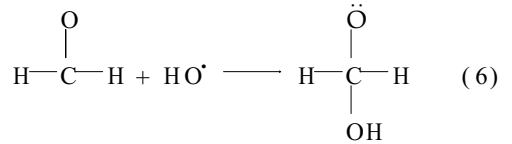
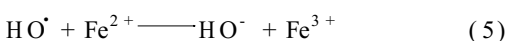
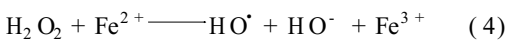
采用紫外吸收光谱法对甲醛电-Fenton 氧化反应的产物进行分析,图谱显示在紫外区存在 208nm 300nm 2 个吸收峰.参照特征发色基团的紫外吸收表,210nm 附近的吸收为羧基,在本体系中对应的物质为甲酸,300nm 处的吸收为羰基,其对应的物质为未被氧化的甲醛.由此可以判断甲醛电-Fenton 氧化反应的主要中间产物为甲酸.

电-Fenton 反应与普通 Fenton 反应一样是自由基反应,产生的·OH 通过:①加成形成高电子云密度的双键;②从烷基和羟基上脱氢;③电子转移等途径对有机物进行降解和转化^[7].本文对甲醛电-Fenton 降解反应机理进行分析,提出如下反应历程.

电极反应部分:



Fenton 反应部分:



电-Fenton 反应由扩散过程、吸附过程、电极反应过程、Fenton 自由基反应过程和脱附过程等几部分构成.由于电化学反应及自由基反应的复杂性,在电-Fenton 反应体系中还可能并存甲醛的电极氧化、氧化产物电极还原等其它过程以及活性炭的催化作用,对甲醛的处理效果是多种过程共同作用的结果.但甲醛氧化反应 COD_{Cr} 去除率仅为 54.6%,原因可能是·OH 的产生量有限,不足以实现甲酸进一步矿化为 CO₂ 和 H₂O 的过程.

4 实际洗胶废水电-Fenton 氧化降解试验

为了进一步探索电-Fenton 试剂对实际废水的处理效果,选用广州珠江钢琴厂洗胶废水为研究对象进行氧化降解试验.洗胶废水是指冲洗盛放木材胶粘剂——尿醛树脂胶的容器时排出的含高浓度甲醛废水,其中 SS 及 COD 分别高达 1380 mg/L 和 2200 mg/L,甲醛浓度大于 300 mg/L.洗胶废水中含有大量的悬浮物,容易堵塞填料层,故在进行电-Fenton 反应试验前用混凝法作预处理,使废水 SS 浓度降低至 50 mg/L 以下.

采用前期实验得出的反应条件,对洗胶废水进行连续处理,每天定时取 5 个样,分别检测甲醛浓度和 COD_{Cr} 值计算其去除率,结果列于表 3.在 3d 连续试验中,甲醛去除率和条件试验研究的数据基本一致,但 COD_{Cr} 去除率比自配废水要低.究其原因,一方面是废水中剩余的 SS 在床层中积累,降低了电极表面积;另一方面是实际废水的成分比自配废水复杂,所含有

机物种类较多,更难于被氧化.在后续工作中有必要加强复杂有机物的电-Fenton 催化氧化反应选择性的研究.

表 3 连续处理洗胶废水的甲醛、COD_{Cr}去除效果

Table 3 Removal rates of formaldehyde and COD_{Cr} in actual wastewater

时间	ρ (甲醛) / mg·L ⁻¹	η 甲醛 / %	ρ (COD) / mg·L ⁻¹	η COD / %
第 1 天	328.7	90.32	1791	32.06
第 2 天	324.5	88.03	1773	29.82
第 3 天	323.5	87.68	1765	29.10

根据实验中处理实际废水的操作条件:电压 25 V,电流 0.35 A,反应时间 90 min,则处理每 t 废水所需电耗为 9.72k W·h,考虑其它消耗如药剂及动力等,合计处理费用约为 10.7 元/t.在甲醛去除率相近的条件下,与珠江钢琴厂单纯用 Fenton 反应处理洗胶废水的成本(18.6 元/t)相比降低了 42.3%,同时避免了 H₂O₂ 的贮存和投加所带来的不便,而且反应没有温度和压力的要求,运行时安全性更好.

5 结论

(1)在自行设计制作的活性炭/涂膜活性炭混合填料电-Fenton 反应实验装置上,通过正交实验和单因素实验,对影响甲醛氧化去除效果各因子进行了研究,系统总结了其作用规律,并在此基础上优化出最佳操作条件:反应停留时间 90 min,pH 值 < 3.5,电压 25 V,Fe²⁺ 浓度 300 mg/L,涂膜炭填充比例 40%,空气流量

0.10 m³/h,反应温度 30℃~40℃.此条件下甲醛及 COD_{Cr} 的去除率分别大于 90%和 50%.

(2)通过对甲醛氧化反应的产物进行紫外可见光谱分析,定性判断反应中间产物主要为甲酸,部分甲醛矿化,提出甲醛电-Fenton 反应历程,为深入开展电促进产生·OH 的研究提供线索.

(3)对实际洗胶废水进行了连续 3d 电-Fenton 反应处理试验,获得了甲醛 90%、COD_{Cr} 30%左右的去除效率.简单经济计算表明,处理成本较直接投加 H₂O₂ 的 Fenton 试剂法降低了 42.3%.

参考文献:

1 张乃东,郑威. Fenton 法在水处理中的发展趋势. 化工进展,2001,12:1~3.

2 刘勇弟,徐寿昌. 几种类型 Fenton 试剂的氧化特性及在工业废水处理中的应用. 上海环境科学,1994,13(3):26~28.

3 周抗寒,周定. 用涂膜活性炭提高复极性电解槽电解效率. 环境科学,1994,15(2):38~40.

4 吴超飞,王刚,杨波等. 催化氧化法处理含甲醛毒性有机废水的工程试验. 环境工程,2002,20(2):7~9.

5 Bigda R J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. Chemical Engineering Progress, 1995, 12:62~66.

6 陆兆镔主编. 电极过程原理和应用. 北京:高等教育出版社,1992.139~141.

7 Bossmann S H, Oliveros E, Göb S et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction. J. Phys. Chem. A, 1998, 102(28):5542~5550.