

文章编号: 1000-582X(2013)01-115-06

电-Fenton 法降解榨菜综合废水 COD_{cr} 的动力学分析

张 智^{1,2}, 尹晓静¹

(1. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 重庆市城镇污水处理工程技术研究中心, 重庆 400045)

摘 要: 针对高盐对微生物的抑制和生物处理效能不稳定的问题, 探讨了电-Fenton 法处理高盐榨菜综合废水的效能, 主要考察了电-Fenton 法对高盐废水 COD_{cr} 的去除效果及其影响因素, 并对 COD_{cr} 降解规律进行了动力学分析。结果表明, 以 RuO₂-IrO₂-SnO₂-TiO₂/Ti 四元极板为阳极, 钛网极板为阴极, 在电流密度为 10 A/dm², 硫酸亚铁投加量为 1.0 mmol/L, 极板间距为 15 mm, pH 为 5 的条件下, 电解 120 min 后, COD_{cr} 的去除率达到了 76.33%。动力学分析表明, 电-Fenton 法对榨菜综合废水 COD_{cr} 的降解符合一级反应动力学规律, 当原水 COD_{cr} 为 4 225 mg/L 时, 一级反应速率常数为 0.0121 min⁻¹。通过线性方程建立的 COD_{cr} 降解的反应动力学模型具有较高的回归率 ($R^2 = 99.25\%$), 与实验结果吻合程度较高。

关键词: 电-Fenton; 榨菜综合废水; 动力学; 降解速率

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

Kinetics on degradation of COD_{cr} in mustard comprehensive wastewater by electro-Fenton process

ZHANG Zhi^{1,2}, YIN Xiaojing¹

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Chongqing Urban Sewage Treatment Engineering Research Center, Chongqing 400045, China)

Abstract: The treatment efficiency of mustard comprehensive wastewater with high salt by electro-Fenton is studied to solve the problem that microorganism is inhibited by high salt and improve the unstable performance of biological treatment. COD_{cr} removal effect and its influencing factors in high salt wastewater by electro-Fenton process are mainly investigated, and the degradation kinetics of COD_{cr} is analyzed. The results show that COD_{cr} removal rate reaches 76.33% after 120 min at the conditions that current density of 10 A/dm², ferrous sulfate dosage 1.0 mmol/L, electrode spacing 15 mm, pH=5, RuO₂-IrO₂-SnO₂-TiO₂/Ti quaternary as anode, titanium mesh as cathode. Kinetic analysis shows that the degradation curve of COD_{cr} consists with the first-order response characteristics and the value of the kinetic constant is 0.0121 min⁻¹ when COD of raw wastewater is 4 225 mg/L. By linear regression equation, kinetics model of COD_{cr} degradation is established. The model possesses higher regression rate ($R^2 = 99.25\%$) and has higher coincide degree with the experimental results.

收稿日期: 2012-08-10

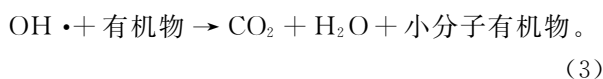
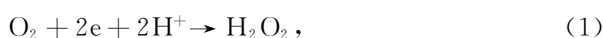
基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07315-004-01)

作者简介: 张智(1960-), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要从事水处理、生态环境理论与技术方面的研究,
(E-mail) zhangzhicq@126.com。

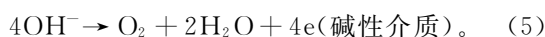
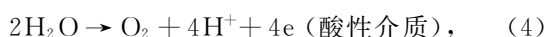
Key words: electric-Fenton; mustard comprehensive wastewater; kinetics; degradation rate

榨菜生产过程中产生大量的高盐高氮磷有机废水,水质复杂,难降解,该类废水若未经有效处理直接排放,势必会对水体生物、生活饮用水和农业生产用水产生极大的危害^[1]。目前,国内外主要采用生物转盘、SBR 工艺和生物接触氧化等生物法处理高盐有机废水^[2],但是普遍存在较高的盐度抑制微生物的生长和生物处理效能不稳定等问题^[3]。

高盐有机废水一般具有较高的导电性^[4],这一特点为电化学法在高盐有机废水处理方面的应用提供了良好的发展空间。高盐废水中的 Cl^- 在阳极被转化成为 Cl_2 ,并进一步转化成为具有强氧化性的次氯酸,可以氧化废水中的有机物^[5],因此有机物在含盐废水中的氧化包括直接氧化和间接氧化,适当的盐度有利于提高有机污染物的去除速率。电-Fenton 技术是将电化学法和 Fenton 技术相结合的协同处理技术^[6]。其基本原理是 O_2 在阴极还原为 H_2O_2 并与 Fe^{2+} 发生 Fenton 反应生成 $\cdot\text{OH}$,继而将有机物氧化为 CO_2 和 H_2O ,或者小分子有机物,反应式如下:



反应式(1)中的 O_2 可以通过外界曝气的方式引入至电解反应器的阴极,也可利用阳极依据反应式(4)或(5)析出的 O_2 。



该法中 Fe^{2+} 一般通过外部添加,反应开始后 Fe^{2+} 会被迅速氧化为 Fe^{3+} ,而 Fe^{3+} 又能在阴极被还原成 Fe^{2+} ,从而使氧化反应循环进行。该法具有不用外加 H_2O_2 、有机物降解彻底、利用率高、反应快速、操作简单、无二次污染、可自动产生絮凝等特点^[7-8]。目前该法已经广泛的用于处理染料、垃圾渗滤液、化工、制药等难降解有机废水^[9]。

针对高盐废水对微生物的抑制和生物处理效能不稳定问题,本研究采用电-Fenton 处理高盐榨菜综合废水,考察了反应时间、电流密度、硫酸亚铁投加量、极板间距、反应 pH 值等对榨菜废水中 COD_{Cr} 去除效能的影响,并对废水 COD_{Cr} 降解进行动力学分析,以期高效稳定的高盐榨菜废水的物化法处理提供技术支撑。

1 实验材料及方法

1.1 废水来源及水质

实验用水取自重庆某榨菜厂生产废水,主要来源于榨菜淘洗、脱盐、压榨、杀菌、第一次腌制等过程产生的废水,其水质指标见表 1。

表 1 榨菜综合废水水质

指标	$\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{NH}_4^+-\text{N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{PO}_4^{3-}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	盐度/%
范围	3 000~6 000	150~200	30~60	4.5~5.5	2.0~3.0

1.2 实验装置和方法

实验装置如图 1 所示,电解电源采用直流稳压稳流开关电源:0~70 V,0~150 A。阳极采用 $\text{RuO}_2-\text{IrO}_2-\text{SnO}_2-\text{TiO}_2/\text{Ti}$ 四元极板,阴极采用钛网极板,极板规格为 80 mm×160 mm。室温下取 1 000 mL 榨菜综合废水于反应容器中,极板的有效面积为 0.8 dm^2 (按单个极板单面积计),在一定的电流密度、硫酸亚铁(纯度大于 99%)投加量、极板间距、pH 值下处理榨菜综合废水,反应一定时间后,取水样测定水质指标。

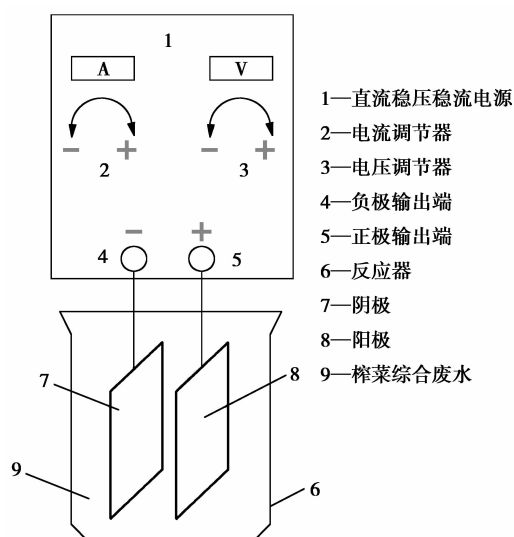


图 1 实验装置图

1.3 测试仪器与方法

仪器:PHS-3C 精密酸度计;HACH DR5000 紫外分光光度计;YK-31SA 盐度计。

测试方法:COD_{cr}重铬酸钾标准法。

2 结果与讨论

2.1 反应时间

在电流密度为 10 A/dm², pH=5, 极板间距为 20 mm, 硫酸亚铁投加量为 1 mmol/L 的条件下, 研究不同反应时间对 COD_{cr} 去除的情况, 结果如图 2 所示。

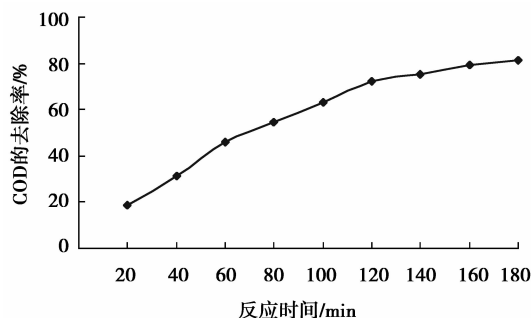


图2 不同反应时间对 COD_{cr} 的去除情况

由图2可以看出, COD_{cr} 的去除率随着反应时间的增大而增大, 反应 120 min 后去除率增加缓慢。这是因为 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 迅速反应生成大量的羟基自由基 ·OH, ·OH 与废水中的有机物迅速反应, COD_{cr} 被快速降解, 由反应式(2)可知, Fe²⁺ 和 H₂O₂ 反应生成 Fe³⁺ 和 OH⁻, Fe³⁺ 的催化能力弱于 Fe²⁺, 而且随着反应的进行, 溶液的 pH 逐渐增大, Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 不断反应生成 Fe(OH)₃ 和 Fe(OH)₂ 沉淀, 所以导致 COD_{cr} 去除率增幅变小^[10]。综合经济因素和处理效果, 确定最佳反应时间为 120 min, 此时 COD_{cr} 的去除率为 72.14%。

2.2 电流密度

在 pH=5, 极板间距为 20 mm, 投加 1 mmol/L 的硫酸亚铁, 电流密度分别为 2.5、5.0、7.5、10、12.5 A/dm² 的条件下, 电解 120 min 后检测 COD_{cr} 的浓度, 实验结果如图 3 所示。

由图3可以看出, COD_{cr} 去除率随着电流密度的升高而增大, 因为电流密度越高, 阳极的电势越高, 溶液中带电粒子的运动推动力也越大, 通过阴极和阳极的电子增多, 由此产生的羟基自由基、H₂O₂、Cl₂、ClO⁻ 等氧化物增多, 其移动也加快, 使得极板表面的电化学直接氧化和水样中的间接氧化程度增大。当电流密度大于 10.0 A/dm² 后, COD_{cr} 去除率增幅较小, 因为随着电流密度的增大, 阳极上伴有大量氧气的析出, 阴极伴有大量氢气的析出, 增加了反应体系的 pH^[11], 而且, 电流密度过高会导致副反应

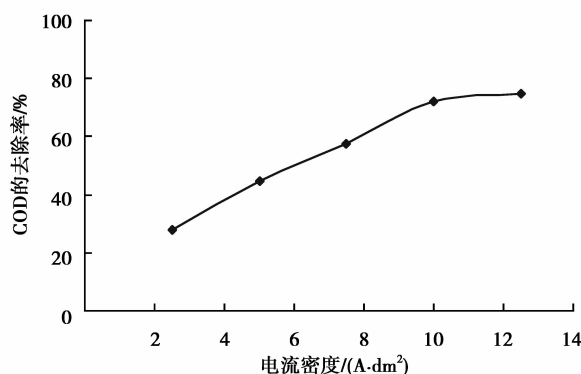


图3 不同电流密度对 COD_{cr} 的去除情况

加剧, 从而影响处理效果。从能量消耗和有机物处理效果两方面考虑, 选取电流密度为 10.0 A/dm² 较为合适。

2.3 硫酸亚铁投加量

在电流密度为 10 A/dm², pH=5, 极板间距为 20 mm 的条件下, 分别投加 1、2、3、4、5 mmol/L 的硫酸亚铁, 电解 120 min 后检测 COD_{cr} 的浓度, 实验结果如图 4 所示。

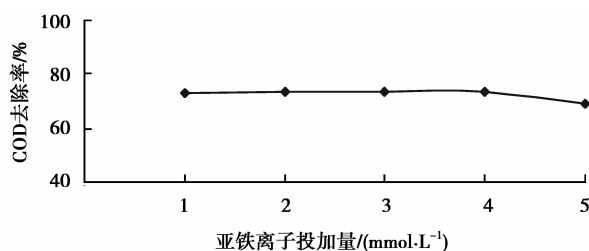


图4 不同亚铁离子浓度对 COD_{cr} 的去除情况

由图4可以看出, 随着硫酸亚铁浓度的增加, COD_{cr} 的去除率先增大后减小, 变化幅度较小。根据电-Fenton 原理可得, Fe²⁺ 由外部添加后, 在反应过程中会被迅速氧化为 Fe³⁺, 而 Fe³⁺ 在直流电场的作用下迁移至阴极表面, 并被重新还原为 Fe²⁺, Fe²⁺ 在系统中不断被还原更新, 系统反应开始后, 无需另外添加。而 Fe²⁺ 投加量过高时, 过量的 Fe²⁺ 会与有机物争夺强氧化剂 ·OH, 自身被氧化为 Fe³⁺, 导致出水色度的加深和有机物去除率的下降, 从而影响处理效果^[12-14], 所以硫酸亚铁投加量为 1 mmol/L 较为合适。

2.4 极板间距

在电流密度为 10 A/dm², pH 为 5, 亚铁离子投加量为 1 mmol/L 的条件下, 极板间距分别为 10、15、20、30 mm, 电解 120 min 后检测 COD_{cr} 的浓度,

实验结果如图 5 所示。

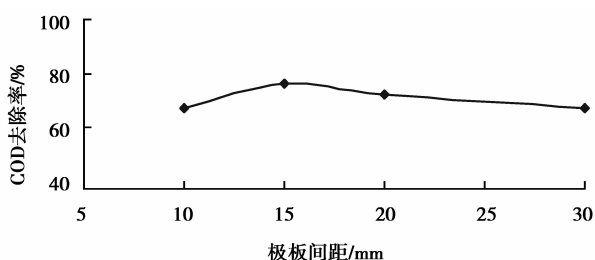


图 5 不同极板间距对 COD_{cr} 的去情况

由图 5 可以看出,随着极板间距的增大 COD_{cr} 的去除率先增大后减小,在极板间距为 15 mm 时,对 COD_{cr} 的去除效果最好, COD_{cr} 的去除率高达 76.33%,极板间距太大或太小均不利于 COD_{cr} 的去除。电极间距越小,两极板中间的电阻越小,电流就越大,对有机物的氧化分解作用就越强,但是过小的极板间距将会使阳极表面出现钝化现象,使得能耗增大,并使溶液的浓差极化严重,去除效率反而降低,同时过小的极板间距不利于设备安装及运行管理。相反,极板间距增大会使极板间的电阻增大,导致大量电能消耗于副反应和发热,电能消耗提高,电化学氧化效率下降^[15-16],所以确定最佳的极板间距选为 15 mm。

2.5 pH 值

在电流密度为 10 A/dm²,极板间距为 15 mm,亚铁离子投加量为 1 mmol/L 的条件下,调节榨菜综合废水的 pH 分别为 1、3、5、7、9、11,电解 120 min 后取水样检测 COD_{cr} 的浓度,实验结果如图 6 所示。

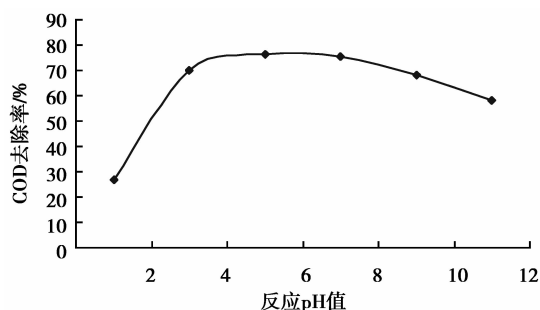


图 6 不同 pH 对 COD_{cr} 的去情况

由图 6 可以看出,随着 pH 的增加, COD_{cr} 的去除率先增大后减小,在 pH 为 5 左右效果较好,当 pH 为 5 时, COD_{cr} 的去除率为 76.33%。由电-Fenton 反应原理可知,在酸性条件下有利于羟基自

由基·OH 的生成,但是 pH 过低会产生两方面的不利影响,一方面,由反应方程 $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2 \cdot + \text{H}^+$ 可知, pH 过低时 Fe^{3+} 难以被还原为 Fe^{2+} , Fenton 反应受到阻滞^[17]。另一方面,由方程 $\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 可知,过量的 H^+ 无效消耗了 OH,从而降低了 COD_{cr} 的去除率;当 pH 值过高时,溶液中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 将不断反应形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,使反应生成的羟基自由基·OH 的数量减少,也会影响有机物的降解。结合原水的 pH 值为 4.5~5.5,所以电-Fenton 氧化榨菜综合废水的最佳 pH 为 5 较为合适。

2.6 电-Fenton 法降解 COD_{cr} 的动力学研究

在上述确定的最佳试验条件下,即 pH=5,极板间距为 15 mm,硫酸亚铁投加量为 1 mmol/L,电流密度为 10 A/dm²,考察不同反应时间对 COD_{cr} 的去除情况的影响。根据实验测定的 COD_{cr} 质量浓度,以 C_t 为 t 时刻的 COD_{cr} 质量浓度 (mg/L), C_0 为初始 COD_{cr} 质量浓度 (mg/L),分别按照零级、一级和二级反应计算不同反应级数的线性相关性,计算结果见表 2。

表 2 COD_{cr} 降解动力学计算

t/min	C_t	$C_t - C_0$ (零级反应)	$\ln(C_0/C_t)$ (一级反应)	$1/C_0 - 1/C_t$ (二级反应)
0	4 225	0	0	0
20	3 500	-725	0.188	-0.490×10^{-4}
40	2 875	-1 350	0.385	-1.111×10^{-4}
60	2 150	-2 075	0.676	-2.284×10^{-4}
80	1 575	-2 650	0.987	-3.982×10^{-4}
100	1 250	-2 975	1.218	-5.633×10^{-4}
120	1 000	-3 225	1.441	-7.633×10^{-4}
140	720	-3 505	1.770	-1.152×10^{-3}
160	550	-3 675	2.039	-1.581×10^{-3}
180	520	-3 705	2.095	-1.683×10^{-3}
R^2	—	0.924 8	0.992 5	0.928 2

由表 2 可以看出一级反应的线性相关系数最大 ($R^2 = 0.992 5$),从而可判断电-Fenton 对榨菜综合废水 COD_{cr} 的降解符合一级反应动力学规律,其降解浓度曲线可用一级反应方程进行拟合,如式(6)所示。

$$C_t = C_0 \exp(-kt), \quad (6)$$

式中: C_t 为 t 时刻的 COD_{cr} 质量浓度, mg/L; C_0 为初始 COD_{cr} 质量浓度, mg/L; t 为反应时间, min; k 为反应速率常数, min⁻¹。作 $\ln(C_0/C_t)$ 与反应时间 t 的关系图线, 如图 7 所示。

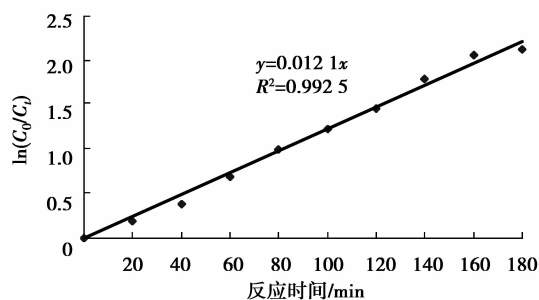


图 7 $\ln(C_0/C_t)-t$ 的关系图线

由图 7 可求出反应速率常数 $k=0.0121 \text{ min}^{-1}$, 则电-Fenton 法降解高盐榨菜综合废水 COD_{cr} 的一级动力学模型为:

$$C_t = C_0 \exp(-0.0121 t). \quad (7)$$

所得经验公式与试验数据的相关系数达 99.25%, 与实验结果吻合程度较高。

3 结 论

1) 电-Fenton 氧化法对高盐榨菜综合废水中 COD_{cr} 处理效果显著, 在电流密度为 10 A/dm², 硫酸亚铁投加量为 1.0 mmol/L, 极板间距为 15 mm, pH 为 5 的条件下, 电解 120 min 后, COD_{cr} 的去除率达到了 76.33%, 操作简单, 处理效果稳定, 为高盐废水的高效稳定经济的物化处理提供技术支撑。

2) 在最佳试验条件下, 电-Fenton 法对 COD_{cr} 的降解符合一级反应动力学规律, 当原水 COD_{cr} 为 4 225 mg/L 时, 反应速率常数为 0.0121 min⁻¹, 其反应动力学模型为 $C_t = C_0 \exp(-0.0121 t)$ 。模型具有较高的回归率 ($R^2=99.25\%$), 与实验结果吻合程度较高。

参考文献:

- [1] Lefebvre O, Moletta R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review[J]. Water Research, 40(20): 3671-3682.
- [2] 农少梅, 李捍东, 张树增, 等. 高盐废水处理技术研究新进展[J]. 江苏环境科技, 2008, 21(3): 72-76. NONG Shaomei, LI Handong, ZHANG Shuzeng, et al. Review of treatment technology in hypersaline wastewater [J]. Jiangsu Environmental Science and Technology, 2008, 21(3): 72-76.
- [3] Kargi F. Empirical models for biological treatment of saline wastewater in rotating biodisc contactor [J]. Process Biochemistry, 2002, 38(3): 399-403.
- [4] Lin S H, Shyu C T, Sun M C. Saline wastewater treatment by electrochemical method [J]. Water Research, 1998, 32(4): 1059-1066.
- [5] Mohan N, Balasubramanian N, Basha C A. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(1/2): 644-651.
- [6] Khoufi S, Aloui F, Sayadi S. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-fenton reaction and anaerobic digestion[J]. Water Research, 2006, 40(10): 2007-2016.
- [7] 毛志红, 汤茜, 范宗良, 等. 阴极电 Fenton 法处理模拟偶氮染料废水影响因素的研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(1): 91-94, 116. MAO Zhihong, TANG Qian, FAN Zongliang, et al. Treatment of model azo dye wastewater by cathode electro-fenton method [J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(1): 91-94, 116.
- [8] Rosales E, Pazos M, Longo M A, et al. Electro-fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: a promising technology in colored wastewater treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(1/2): 62-67.
- [9] 尹玉玲, 肖羽堂, 朱莹佳. 电 Fenton 法处理难降解废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2009, 35(3): 5-9, 17. YIN Yuling, XIAO Yutang, ZHU Yingjia. Process of refractory wastewater treatment by electro-fenton method[J]. Technology of water treatment, 2009, 35(3): 5-9, 17.
- [10] 胡晓莲, 王西峰. 电-Fenton 氧化法处理皂素生产废水[J]. 工业水处理, 2009, 29(4): 21-24. HU Xiaolian, WANG Xifeng. Treatment of saponin wastewater by electro-fenton oxidation technology [J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(4): 21-24.
- [11] 谢清松, 张艳, 李瑞萍, 等. 电-Fenton 法处理制药中间体废水的研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(1): 57-62. XIE Qingsong, ZHANG Yan, LI Ruiping, et al. Study on treatment of pharmaceutical wastewater from intermediate synthetic process by electro-fenton oxidation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(1): 57-62.
- [12] Zhou M H, Yu Q H, Lei L C, et al. Electro-fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system[J]. Separation and Purification

- Technology, 2007, 57(2): 380-387.
- [13] Panizza M, Cerisola G. Electro-fenton degradation of synthetic dyes[J]. Water Research, 2009, 43(2): 339-344.
- [14] Wang C T, Chou W L, Chung M H, et al. COD removal from real dyeing wastewater by electro-fenton technology using an activated carbon fiber cathode[J]. Desalination, 2010, 253(1/2/3): 129-134.
- [15] 王程远, 胡翔, 李毅, 等. 电化学氧化法处理高浓度氨氮废水的研究[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(3): 59-61.
- WANG Chenyuan, HU Xiang, LI Yi, et al. Treatment of wastewater containing high concentration ammonia-nitrogen by electrochemical oxidation process [J]. Industrial Water & Wastewater, 2008, 39(3):59-61.
- [16] Zhang H, Zhang D B, Zhou J Y. Removal of COD from landfill leachate by electro-fenton method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135 (1/2/3): 106-111.
- [17] 石岩, 王启山, 岳琳, 等. 三维电极-电 Fenton 法处理垃圾渗滤液 [J]. 天津大学学报, 2009, 42 (3): 248-252.
- SHI Yan, WANG Qishan, YUE Lin, et al. Treatment of landfill leachate by three-dimensional-electrode electro-fenton process [J]. Journal of Tianjin University, 2009, 42 (3): 248- 252.

(编辑 郑洁)

~~~~~

(上接第 114 页)

- [11] Liu X H, Yan B, Zhang H Y, et al. Numerical simulation for galloping of iced quad-bundled conductor under stochastic wind load[C]//Proceedings of the 2010 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference, March 28-31, 2010, Chengdu, China. Piscataway: IEEE Press, 2010: 1-4.
- [12] 肖正直, 晏致涛, 李正良, 等. 八分裂输电导线结冰风洞及气动力特性试验[J]. 电网技术, 2009, 33(5): 90-94.
- XIAO Zhengzhi, YAN Zhitao, LI Zhengliang, et al. Wind tunnel and aerodynamic characteristics tests for ice-covering of transmission line adopting 8-bundled conductor [J]. Power System Technology, 2009, 33(5): 90-94.
- [13] 吕翼, 楼文娟, 孙珍茂, 等. 覆冰三分裂导线气动力特性的数值模拟[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2010, 44(1):174-179.
- LÜ Yi, LOU Wenjuan, SUN Zhenmao, et al. Numerical simulation of aerodynamic characteristics of three bundled iced transmission lines [J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2010, 44 (1):174-179.
- [14] Braun A L, Awruch A M. Aerodynamic and aeroelastic analysis of bundled cables by numerical simulation[J]. Journal of Sound and Vibration, 2005, 284 (1/2): 51-73.
- [15] Shehata A Y, Damatty A A E, Savory E. Finite element modeling of transmission line under downburst wing loading [J]. Finite Elements in Analysis and Design, 2005, 42(1):71-89.

(编辑 郑洁)