

催化氧化-芬顿工艺处理表面活性剂生产废水中试研究

邱 珊^{1,2}, 曾红云³, 刘子述¹, 徐善文², 马 放^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 2. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨; 3. 黑龙江省环境保护科学研究院, 150027 哈尔滨)

摘 要: 针对重烷基苯磺酸盐(HABS)生产废水高 pH、高 COD、高亚硫酸盐的特点,应用催化氧化-芬顿联合处理工艺进行现场中试实验及参数确定.中试规模为 5 t/d,通过优化参数得到催化氧化最优条件为 pH=8,曝气量为 $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,停留时间为 90 min;芬顿氧化段最优条件为 30%双氧水投加量 1.00 mL/L.采用上述工艺运行方案处理 HABS 生产废水,出水水质满足 GB8978—1996 中的 I 级排放标准,是一种经济可行的工艺.

关键词: 重烷基苯磺酸盐工业废水;催化氧化;芬顿

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2014)08-0040-05

The pilot test on the treatment of surfactants production wastewater by catalytic oxidation-Fenton process

QIU Shan^{1,2}, ZENG Hongyun³, LIU Zishu¹, XU Shanwen², MA Fang^{1,2}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

3. Heilongjiang Provincial Research Institute of Environmental Science, 150027 Harbin, China)

Abstract: According to the characters of HABS industrial wastewater of high pH, high COD and high concentration of sulfite, a pilot reactor with catalytic oxidation-Fenton combined treatment process was built, and the pilot scale experiments were employed to discuss the optional parameters. A pilot scale is 5 t/d. After optimized, the optimal optional parameters in catalytic oxidation stage were pH 8, aeration rate $50 \text{ m}^3/\text{h}$, HRT 90 min. The optimal optional parameters in Fenton stage were dosage of H_2O_2 (30%) 1.00 mL/L. The effluent quality can meet the first class requirements of Sewage Discharge Standard in GB8978—1996, which suggests the process is economical and feasible.

Keywords: HABS industrial wastewater; catalytic oxidation; Fenton

现有重烷基苯磺酸盐 (heavy alkylbenzene sulfonate, HABS)^[1-3]生产废水的处理技术主要有混凝沉淀、物理吸附、气浮/泡沫分离工艺、膜分离工艺以及高级氧化法.杜玉成等^[2, 4]指出,由于重烷基苯磺酸盐生产废水中含有大量的重烷基苯磺酸盐、硫酸钠、亚硫酸钠以及一定有机物, COD 可高达 $16\ 000 \text{ mg/L}$,且很难被生化处理.目前普遍

使用的生物法、电化学方法、气浮法等处理 HABS 生产废水时,其 COD 去除率通常在 15%~25%,处理后废水中 COD 仍在 $10\ 000 \text{ mg/L}$ 以上;采用光催化氧化、芬顿、湿式氧化等氧化能力较强的高级氧化工艺处理此类废水时,处理效果也小于 80%,且投加催化剂、氧化剂会造成较高成本,故需要研发一种成本较低且可行的处理工艺.

针对 HABS 生产废水含有大量的亚硫酸根且亚硫酸盐对污水 COD 贡献明显(理论上 1 mg 的亚硫酸钠可贡献 0.2 mg COD)这一特点,采用催化氧化-芬顿联用工艺对 HABS 生产碱洗废水进行中试研究,摸索工艺参数,为后续应用提供指导.

收稿日期: 2013-12-08.

基金项目: 牡丹江流域面源综合整治关键技术研究示范 (2012ZX07201002-3).

作者简介: 邱 珊(1982—),女,讲师,硕士生导师;

马 放(1963—),男,教授,博士生导师.

通信作者: 马 放, mafang@hit.edu.cn.

1 实 验

1.1 废水来源及水质

中试用水来自大庆某表面活性剂生产企业现场碱洗塔吸收液,其污染物种类和质量浓度可直接反应实际生产 HABS 过程中排放污水的水质特点。COD 为 1 677~8 230 mg/L, pH 为 11~12, 亚硫酸盐质量浓度为 6 000~7 000 mg/L, 阴离子表面活性剂 18~84 mg/L, 来水随生产有一定波动。处理目标是使出水中污染物质量浓度满足 GB8978—1996 中对应污染物的 I 级排放标准。

1.2 中试实验装置

图 1 为催化氧化-芬顿工艺中试装置图。反应器由 8 mm 厚的有机玻璃制成, 调节池 2.0 m ×

1.0 m × 1.0 m, 催化氧化池 0.8 m × 0.8 m × 1.0 m。内部装有铁系催化剂, 填充率为 50%, 采用层式结构将填料分成若干层以防止填料的塌陷, 下部采用鼓风曝气; 芬顿池 0.5 m × 0.5 m × 0.8 m, 投加工业级质量分数为 30% 的过氧化氢, 反应池内部设搅拌器; 斜板沉淀池 1.0 m × 0.4 m × 2.0 m (含泥斗), 前端有絮凝剂 (PAM) 投加装置。该工艺采用连续运行, 废水通过提升泵进入系统, 依靠流量计控制水量, 日处理量为 5 t (210 L · h⁻¹)。

1.3 分析指标与方法

COD、pH、LAS 分别采用重铬酸钾法、玻璃电极法、亚甲基分光光度法进行测定。利用大容量氢氧化物选择性色谱柱 IonPacAS 系列阴离子分析柱, 以 NaOH、KOH 以及 Na₂CO₃ 为流动相检测 SO₃²⁻ 离子。

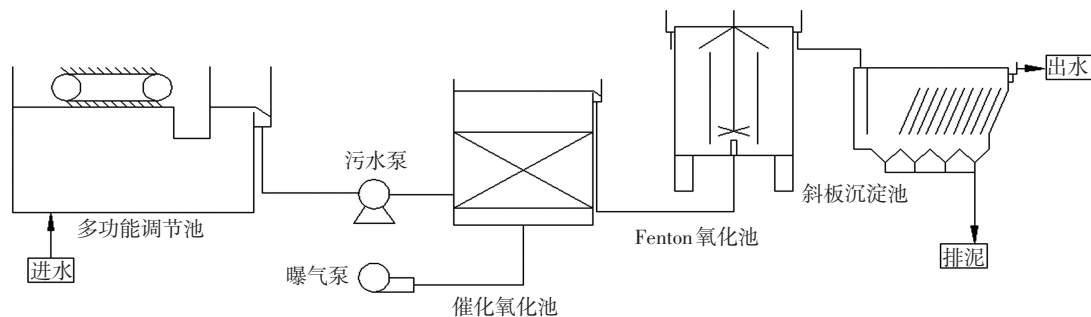
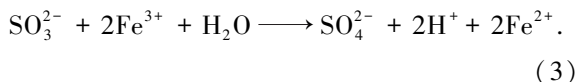
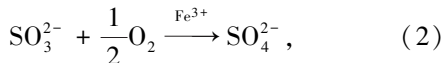
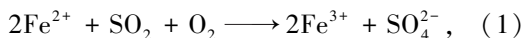


图 1 催化氧化-芬顿工艺中试装置

2 结果及分析

2.1 催化氧化段最佳运行参数

利用铁系物催化氧化法处理含硫废气曾被用于烟气脱硫处理等领域^[5-9]; E H Cho^[10]指出在亚铁离子存在的条件下, 水中 S(IV) 可通过如下途径被氧气快速氧化为 S(VI), 即



HABS 这类含硫废水体系 pH、曝气量与停留时间等因素是主要的优化对象。在借鉴烟气脱硫方法的基础上, 选择单质铁为催化剂, 分别研究上述主要因素对污水中 COD 去除效果的影响。

2.1.1 初始 pH

此类废水为碱性废水, 而反应 (1) ~ (3) 是在酸性条件下进行, 如果用大量酸调整 pH 为酸性会造成较大浪费, 同时初始 pH 对于工艺的运行也存在一定的影响, 故催化氧化阶段初始 pH 的优化直接影响工艺的经济、高效运行。

依次用硫酸调整原水水样的 pH 为 9, 8, 7, 6, 5 进行催化反应, 曝气量为 50 m³/h, 反应时间为 90 min, 结果如图 2 所示。可以看出, 采用铁为催化剂催化氧化处理 HABS 废水, COD 去除率在 70% 以上, 亚硫酸去除率在 80% 以上, 证明该方法是一种较合适的处理 HABS 碱洗废水的方法。初始 pH 在 7~8 时, 催化氧化效果较好, pH=7 时对应体系去除效果最好, COD、SO₃²⁻ 去除率分别为 92.4% 和 96.8%。初始 pH 较低, 单质铁容易溶出形成亚铁离子, 但 Fe 催化剂由吸氧腐蚀转变为析氢腐蚀, 与反应 (1) 产生竞争, 处理效果下降。相反, 如果体系的初始 pH 较高, 催化剂铁发生钝化反应而不能进行吸氧腐蚀, 进而直接抑制了亚铁离子的溶出, 使反应无法进行, 处理效果降低。由于 pH=7 和 8 处理效果接近, 考虑投加酸的成本, 选择 pH=8 为最优反应条件。

2.1.2 曝气量

由前文所述的催化反应机制可知, 氧气是催化氧化反应的参与者, 在整个催化反应过程中作为电子受体, 所以, 曝气量影响催化反应的速率和反应进行程度。同时, 曝气量增大, 工艺的运行成本上升。

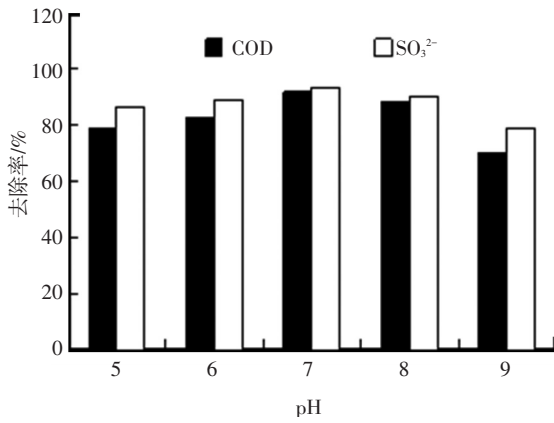


图 2 初始 pH 对 COD、SO₃²⁻ 去除效果的影响

根据上文结果,调整水样的 pH 至 8. 通过调整气体流量计控制曝气量分别为 5, 25, 50 和 75 m³/h, 另有通入预曝气废水作为对照, 反应时间为 90 min, 结果如图 3 所示. 可以看出, 当无曝气量时, COD、SO₃²⁻ 去除率均低于 10%; 随着曝气量增加到 5 m³/h 时, COD、SO₃²⁻ 去除率均提高, 但是反应 90 min 以后体系剩余 COD 仍为 4 000 mg/L; 当曝气量在 25~75 m³/h 时去除效果基本相似. 根据式(1)~(3)可知, 随着体系中氧气增多, 催化反应的速度增快, 即曝气量越大, 污染物去除的速度越快. 但在实际生产中受氧气传质速率的制约, 单位时间内体系中可以传输的氧单质, 在曝气量增加到一定程度以后就会达到一个极限. 而且曝气量过大时(75 m³/h), 污水中的过量气泡会造成污染物去除效果略有降低. 有研究指出, 曝气量的增加会导致水的挥发量等参数变化, 对污染物的去除效果有负面影响. 综上, 本研究采用曝气量为 50 m³/h.

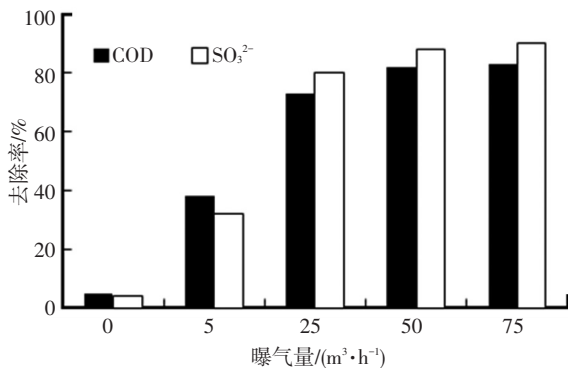


图 3 曝气量对 COD、SO₃²⁻ 去除效果的影响

2.1.3 停留时间

由图 4 可以看出, COD 和 SO₃²⁻ 去除效果随着反应时间的增加而提高, 而且规律基本相同. 这主要是由于废水 COD 大部分是由 SO₃²⁻ 贡献的, 故表现出一致的降解规律. 在反应时间超过 80 min 以后, 体系中 SO₃²⁻ 基本不再发生变化, 且在 80 min 内, 去除率曲线基本呈直线, 证明反应速率呈常数形

式, 这是因为反应(1)~(3)是一个较迅速的化学反应. 70 min 之后剩余 SO₃²⁻ 基本不下降, COD 还在下降, 但下降幅度并不明显, 这部分下降的 COD 是由于水中其他污染物降解造成的.

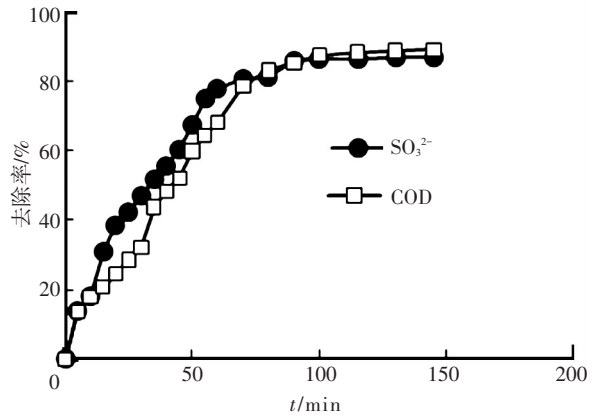


图 4 反应器 COD、SO₃²⁻ 随反应时间的变化

综合考虑工艺运行成本和一次投资的前提下, 停留时间的上限值取 90 min 比较合理.

2.2 Fenton 体系最佳运行参数

催化氧化段的出水中含有一定质量浓度的亚铁离子和铁离子, 故无需补加二价铁直接投加过氧化氢就可以发生芬顿反应^[11-12]. 参照文献可知^[13], 通常芬顿反应时间为 30~60 min, 本实验选 60 min. 影响芬顿反应主要因素为过氧化氢投量及芬顿体系的初始 pH.

2.2.1 初始 pH

陈传好等^[14-15]的研究结果表明, 芬顿体系初始 pH 为 3 时, 处理效果较好. 通过催化氧化后, 其出水 pH 为 6.0~7.0. 为满足实验条件, 采用硫酸调节 pH 分别为 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6; 加入 0.5 mL/L 30% 双氧水, 打开搅拌桨开关反应 1 h 后, 在沉淀池前加入氢氧化钠溶液使其 pH 介于 7~8, 沉淀, 测上清液污染物剩余质量浓度, 结果如图 5 所示. 可以看出, 调整后的 pH 从 3 逐渐升高的过程中, 芬顿体系出水 COD 和 LAS 去除率基本逐渐降低. 其中 pH = 3.5 时 COD 去除率为 63.2%, LAS 去除率为 88.7%, 此时出水中剩余 COD 和 LAS 的平均质量浓度分别为 40.9 和 3.0 mg/L.

在实际工程中, 低 pH 意味着投加大量硫酸, 操作环境更危险, 运行费用更大, 故在出水水质达标的前提下, 尽可能选择高初始 pH. 结合上述的实验结果, 系统可控制芬顿氧化段的初始 pH 为 4.

2.2.2 H₂O₂ 使用量

通常情况下, 芬顿反应都选择较高的过氧化氢投加量, 以保障对污染物氧化更彻底^[16]. 但是

实际工程中,过氧化氢不足氧化效果不好,且会造成催化氧化段出水中亚铁离子的浪费;过氧化氢超量会造成浪费,且过氧化氢可消耗羟基自由基,造成处理效果下降。

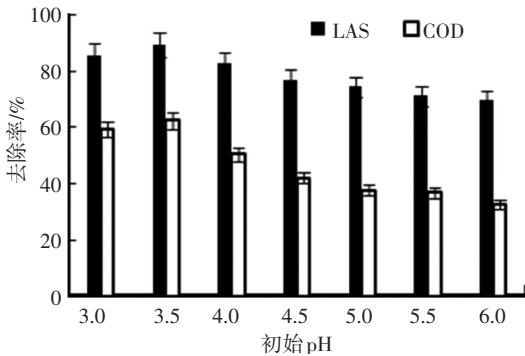


图 5 芬顿体系初始 pH 对污染物去除的影响

在催化氧化工艺段后,向芬顿体系中投加硫酸调整体系的初始 pH 为 3.5。分别向芬顿反应器中投加不同量的 30% 双氧水,反应 60 min。沉淀池调整 pH 为 7~8,测出水 COD 质量浓度,结果如图 6 所示。

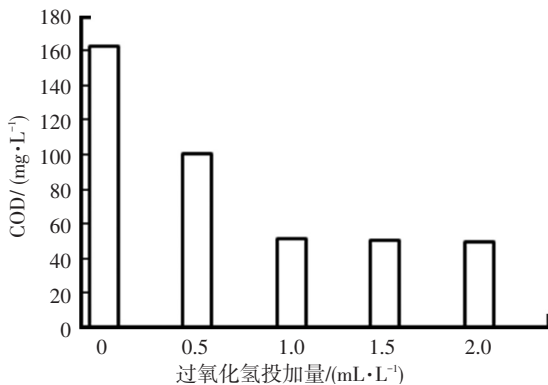


图 6 过氧化氢投量对 COD 去除效果的影响

实验结果表明,投加 1 mL/L 质量分数为 30% 的过氧化氢就有较好的处理效果,并达到排放标准要求。从图 6 可看出,投加过氧化氢超过 1 mL/L 时,出水中剩余污染物质量浓度并没有明显变化。投加量为 2.0 mL/L 时还略有下降,这也间接证明羟基自由基可被过量过氧化氢消耗。

其他研究人员也指出^[17],芬顿体系用于深度处理工艺,COD 与 H₂O₂ 的质量比为 1:1~3、Fe²⁺ 与 H₂O₂ 的摩尔比为 1:3~4 时,效果最佳。本工艺在投加 1 mL/L H₂O₂ 运行条件时,体系内 COD 与 H₂O₂ 质量比约为 1:3,Fe²⁺ 与 H₂O₂ 摩尔比约为 1:4,芬顿试剂的配比合理。故而每升废水中投加 1 mL 30% 双氧水较为合适,出水 COD 小于 60 mg/L,同时工艺成本较低。

2.3 系统连续运行成本分析

中试试验过程中采用的原材料均为较廉价的

工业级原料,如浓硫酸、生石灰、双氧水等,通过上述分析及连续运行时各类药物的投加量,估算其成本,结果见表 1。试成本约为 2.22 元/t,远低于文献[2]中 2010 年申请专利的 6 元/t。

表 1 处理 HABS 生产废水的工艺运行成本

药品名称	使用量/kg	单价/(元·kg ⁻¹)	吨水成本/元
98%硫酸	1.60	0.42	0.672 0
90%熟石灰	0.74	0.22	0.162 8
铁系催化剂	0.15	1.90	0.285 0
30%双氧水	1.10	1.00	1.100 0
合计			2.220 0

3 结 论

1) 应用催化氧化-芬顿联合处理工艺对 HABS 生产废水进行现场中试实验,并对催化氧化及芬顿参数进行探索。

2) 选择单质铁为催化剂,通过优化参数得到催化氧化最有利条件为 pH = 8,曝气量为 50 m³/h,停留时间为 90 min。

3) 综合考虑工程成本和处理结果,确定芬顿体系的主要运行参数为:初始 pH = 4,过氧化氢投加量为 1 mL/L,停留时间为 60 min。出水中剩余 COD 满足 GB8978—1996 中对相应指标的 I 级排放要求。估算其药剂成本仅为 2.22 元/t。

参考文献

- [1] 陈洁,晋文学.用化学絮凝法处理阴离子表面活性剂 LAS 生产废水的实验[J]. Liaoning Urban and Rural Environmental Science & Technology, 2000, 20(6): 19-20, 26.
- [2] 杜玉成,卜仓友,孔伟.一种重烷基苯磺酸盐生产高 COD 废水的处理方法:中国, 201010204714 [P]. 2010.
- [3] 青志鹏,白梓嵩.合成洗涤剂生产废水处理研究[J]. Science & Technology Information, 2007(27): 156-157.
- [4] 杜玉成,雷钟,卜仓友.一种重烷基苯磺酸盐生产废水深度处理的方法:中国, CN201010264716. 4 [P]. 2010.
- [5] 张玉,周集体,王栋.铁离子液相催化氧化烟气脱硫研究[J]. 环境科学与技术, 2003 (5): 11-12, 29-64.
- [6] 杨剑,刘清才,郑慧敏,等.烟气脱硫亚硫酸钙铁催化氧化动力学实验[J]. 重庆大学学报, 2009 (8): 910-914.
- [7] ZHANG Y, GUO S, ZHOU J, et al. Flue gas desulfurization by FeSO₄ solutions and coagulation performance of the polymeric ferric sulfate by-product [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010, 49 (8): 859-865.

- [8] 张玉. 铁屑法烟气脱硫工艺及 Fe(II) 催化氧化 S(IV) 动力学研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2003.
- [9] 齐笑言. 亚硫酸镁催化氧化实验研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2012.
- [10] CHO E H. Removal of SO₂ with oxygen in the presence of Fe(III) [J]. Metallurgical Transactions, 1986, 17B: 745-753.
- [11] FENTON H J. Oxidation of tartaric acid in presence of iron [J]. Journal of the Chemical Society, Transactions, 1894, 65: 899-910.
- [12] JOSE D L, HERVE G. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33(16): 2726-2732.
- [13] YING Diwen, XU Xinyan, YANG Chen, et al. Treatment of mature landfill leachate by a continuous modular internal micro-electrolysis fenton reactor [J]. Research on Chemical Intermediates, 2012 (39): 2763-2776.
- [14] 陈传好, 谢波, 任源. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制 [J]. 环境科学, 1990(3): 93-96.
- [15] 宋扬, 汪晓军, 麦均生. Fenton 氧化-好氧接触工艺处理高质量浓度硫酸盐的 LAS 废水 [J]. 日用化学工业, 2008, 38(1): 12-15.
- [16] MILLER C J, ROSE A L, WAITE T D. Hydroxyl radical production by H₂O₂-mediated oxidation of Fe(II) complexed by Suwannee River fulvic acid under circumneutral freshwater conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2013 (47): 829-35.
- [17] MYLON S, DAVID T. pH effects on iron-catalyzed oxidation using fenton' s reagent [J]. Environmental Science & Technology, 2008 (42): 8522-8527.

(编辑 刘 彤)