

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.08.007

非均相 Fenton 催化剂深度处理维生素 C 废水的试验^{*}

李海松¹ 毛圣捷² 王 敏^{2**} 黄萌萌² 史豪杰²

(1. 郑州大学化工与能源学院, 郑州, 450001; 2. 郑州大学水利与环境学院, 郑州, 450001)

摘 要 为了探究非均相 Fenton 催化剂对实际废水的处理效果,以维生素 C 二级生化出水为研究对象,分别考察了针铁矿、磁铁矿和硫铁矿烧渣等含铁矿物质以及部分金属或金属氧化物的吸附性能和非均相 Fenton 技术的催化氧化性能.选取硫铁矿烧渣作为负载催化剂,融合 CuO、Al₂O₃、TiO₂、NiO、Cr₂O₃、Ag₂O,利用高温微孔技术制备非均相 Fenton 催化剂,当 H₂O₂、FeSO₄投加量分别为 6.87、4.29 mmol·L⁻¹时,COD 去除率能稳定达到 70%左右.

关键词 非均相 Fenton 催化剂,金属氧化物加载,维生素 C 废水,深度处理.

Advanced treatment of Vitamin C wastewater based on heterogeneous Fenton catalyst

LI Haisong^{1**} MAO Shengjie² WANG Min^{2**} HUANG Mengmeng² SHI Haojie²

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450001, China;

2. College of Water Conservancy and Environmental Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450001, China)

Abstract: In order to evaluate the effect of heterogeneous Fenton catalyst treatment on wastewater, using the secondary effluent of Vitamin C as the target contaminant, adsorption and catalytic oxidation in heterogeneous Fenton technology of Goethite, Magnetite, Pyrite cinder and parts of metal oxides were investigated. Pyrite cinder was selected as the supported catalyst. Combined with metal oxides(CuO, Al₂O₃, TiO₂, NiO, Cr₂O₃, Ag₂O), the heterogeneous Fenton catalyst was prepared through high-temperature micro-hole technology. Under the condition of H₂O₂ dosage of 6.87 mmol·L⁻¹, FeSO₄ dosage of 4.29 mmol·L⁻¹, the removal rate of COD reached 70% approximately.

Keywords: heterogeneous Fenton catalyst, metal oxides loaded, Vitamin C wastewater, advanced treatment.

随着我国工业的全面发展,水资源短缺和水污染的环境问题已经严重阻碍了我国经济社会的可持续发展,工业废水的深度处理和回用势在必行.维生素 C 生产过程中产生的废水 COD 浓度高、成分复杂、水质水量变化大、色度高且为真色,且由于其含有甲醛、丁烯酮、醛酮聚合物和吡啶等大量生物难降解物质^[1-3],生物处理法处理该废水具有一定的局限性,Fenton 氧化法是一种成熟有效的深度处理技术,其先后经历了 Fenton 氧化技术、UV/Fenton 技术以及非均相 Fenton 技术^[4-5]发展历程.

由于 Fenton 技术和 UV/Fenton 技术的 pH 适用范围较窄且药剂投加量较大,20 世纪 90 年代以来,非均相 Fenton 技术逐渐成为国内外水处理领域广泛采用的高级氧化技术之一^[6-8].非均相 Fenton 技术的关键因素为反应中的固态催化剂,国内外很多研究者都对非均相 Fenton 技术的催化剂进行了研究,

2013 年 11 月 23 日收稿

^{*} 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07204-001-002)资助.

^{**} 通讯联系人,Tel:13383863177;E-mail:Wangmin416@zzu.edu.cn

但大都以实验室配置的染料废水或者其他模拟废水为研究对象^[9-10],这些研究结果运用到实际的工业废水中将会有千差万别.

本试验制备非均相 Fenton 催化剂并运用其处理维生素 C 二级生化出水,以期获得高效稳定的去除效果,这对该技术在工程实例中的应用具有一定的指导意义.

1 材料和方法

1.1 试验材料

1.1.1 试验废水来源及水质

本试验非均相 Fenton 氧化技术深度处理废水来源为河南省某维生素 C 制药企业污水处理站二级生化出水,其 COD 约为 $110\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、BOD₅ 约为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、SS 约为 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 值约为 8.2、色度约为 120 倍.

1.1.2 主要试验仪器和材料

5B-6(C)型三参数测定仪,TJ6 系列程控混凝试验搅拌机,pHS-3C pH 计,FA 1004B 电子天平,HW.W1.420六联水浴锅,YHW-103 烘箱,HJS-4 恒温磁力搅拌水浴锅.

30%过氧化氢,分析纯;七水硫酸亚铁,分析纯;浓硫酸,分析纯;氢氧化钠,分析纯;Eg 试剂,分析纯;D 试剂,分析纯;聚丙烯酰胺(PAM),工业级;Cu、CuO、Al₂O₃、TiO₂、NiO、CoO₂、Cr₂O₃,工业级;Ag₂O,分析纯.自制的针铁矿,磁铁矿石为河南登封某磁铁矿提供,硫铁矿烧渣为河南荥阳的中州硫酸厂中的粗渣.

1.2 试验方法

1.2.1 非均相催化剂制备

将对非均相 Fenton 具有良好催化性能的某种或者某几种金属或者金属氧化物,溶解于稀硝酸溶液,并将负载催化剂浸泡于其中,水浴加热至 70 ℃,用配置好的 NaOH 溶液调节溶液 pH 值至碱性(pH 11—12),并不断搅拌,水浴加热 2 h 后,过滤,得到的固体置于烘箱中烘干,即通过高温微孔技术得到新型非均相 Fenton 催化剂.

1.2.2 非均相 Fenton 反应

取维生素 C 制药废水 1000 mL 于 1 L 烧杯中,放在六联搅拌机上,先后加入一定量的非均相 Fenton 催化剂、硫酸亚铁溶液和 H₂O₂,搅拌反应 30 min,从六联搅拌机上取下烧杯,分离出固态催化剂,曝气 20 min 后,测定废水反应后的 pH 值,若废水 pH 值在 6—9 之外,用硫酸溶液或者氢氧化钠溶液调节 pH 值到 6—9 内,之后重新放置到六联搅拌机上,加入 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的聚丙烯酰胺(PAM)溶液,以 $220\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 快速搅拌 3 min,以 $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 慢速搅拌 15 min 后,取下烧杯静置 1 h,测定废水反应前后 COD 值,作为对 COD 去除率的判断标准.

1.2.3 检测方法

COD:COD 快速测定法;BOD₅:五日生化法;SS:重量法;pH 值:玻璃电极法;色度:稀释倍数法.

2 结果与讨论

2.1 催化剂负载原料^[11-13]的选取

2.1.1 针铁矿的非均相催化氧化性能

取 4 个 1 L 烧杯中分别加入 1000 mL 水样,1[#]和 3[#]烧杯不投加针铁矿,2[#]和 4[#]烧杯投加 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的针铁矿作为催化剂,3[#]和 4[#]烧杯 H₂O₂ 和 FeSO₄ 的投加量分别为 6.87 、 $4.29\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.COD 去除率如图 1 所示.由 1[#]和 2[#]烧杯的试验结果可以看出,相同试验条件下在有无催化剂存在时,对 COD 的去除率没有明显的变化,表明针铁矿作为催化剂时吸附能力很小;由 3[#]和 4[#]烧杯的试验结果可以看出,在有针铁矿作为催化剂时具有明显的 COD 去除效果,相比相同条件下无针铁矿作为催化剂时 COD 去除效率提高了近 1 倍.试验表明,针铁矿作为非均相 Fenton 反应催化剂时对维生素 C 制药废水二级生化出水具有良

好的催化氧化性能.

分别取 6 个 1000 mL 的水样于 6 个 1L 烧杯中,1[#]—6[#]烧杯催化剂投加量为 100 g·L⁻¹,H₂O₂投加量为 6.87 mmol·L⁻¹,FeSO₄的投加量分别为 0、2.58、3.44、4.29、5.16、6.02 mmol·L⁻¹.催化氧化对维生素 C 制药废水的 COD 去除率如图 2 所示.

由图 2 可以看出,FeSO₄的投加对维生素 C 生产废水二级生化尾水中 COD 的去除有较好的促进效果,这说明仅仅依靠针铁矿中的含铁氧化物提供的非均相 Fenton 催化剂对维生素 C 制药废水的 COD 去除率还不够,需要再次添加 Fe²⁺作为催化剂,同时在反应完成后 Fe²⁺变成 Fe³⁺,最后形成 Fe(OH)₃沉淀,起到了良好的絮凝沉淀效果,有效地去除了废水中的悬浮物质,进而达到提高 COD 去除率的效果.

随着 FeSO₄投加量的增大,对 COD 的去除效率先增后降,当 FeSO₄投加量在 4.29 mmol·L⁻¹时,COD 去除率达到最大值(39.8%),继续增加 FeSO₄投加量,COD 去除率呈缓慢的下降趋势,这是因为过量的 Fe²⁺可能会和有机物竞争·OH,导致大量的·OH被无效分解,也说明了 Fenton 试剂针对某种废水的氧化处理存在试剂投加量间的最佳物质的量之比.

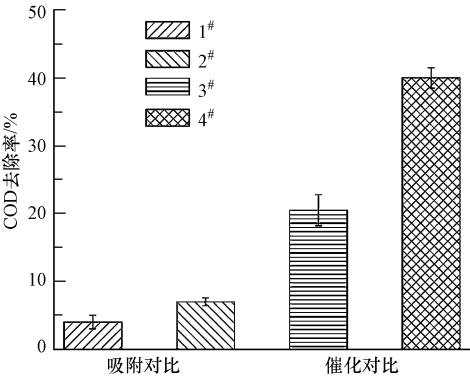


图 1 吸附和催化性能对比(针铁矿)
Fig.1 Comparison of adsorption and catalysis performance of goethite

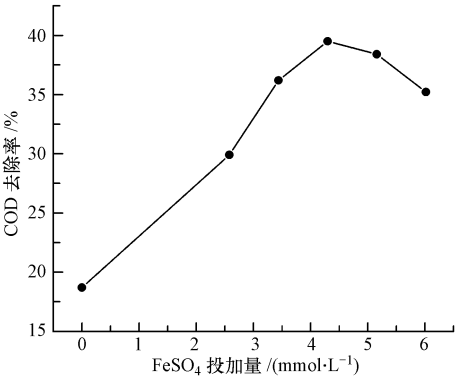


图 2 FeSO₄投加量对 COD 去除率的影响(针铁矿)
Fig.2 Effect of FeSO₄ dosage on COD removal by goethite

2.1.2 磁铁矿的非均相催化氧化性能

采用磁铁矿作为非均相催化剂,分别进行吸附对比试验、催化对比试验以及 FeSO₄投加量对催化性能的影响试验.试验过程同“2.1.1 节”,试验结果如图 3、图 4 所示.

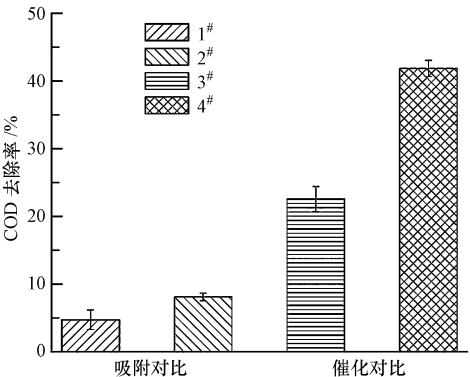


图 3 吸附和催化性能对比(磁铁矿)
Fig.3 Comparison of adsorption and catalysis performance of magnetite

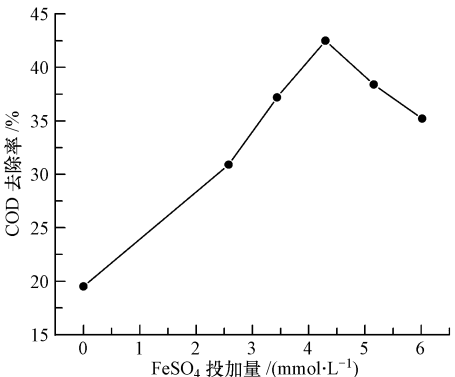


图 4 FeSO₄投加量对 COD 去除率的影响(磁铁矿)
Fig.4 Effect of FeSO₄ dosage on COD removal by magnetite

由图 3 可以看出,磁铁矿作为非均相 Fenton 催化剂时对维生素 C 制药废水二级生化出水同样具备良好的催化氧化性能,但相比于针铁矿 COD 去除率仅提高了 1.8%.由图 4 可以看出,当 FeSO₄的投加量为 0 mmol·L⁻¹时,COD 去除率基本达到 20%,相比于针铁矿作为催化剂时略有提高,但仍偏低,加大

FeSO₄的投加量,COD 去除率呈直线上升,最高能达到 43.7%,继续加大 FeSO₄的投加量,COD 去除率不升反降,可见对于磁铁矿其 FeSO₄的最佳投加量也是 4.29 mmol·L⁻¹.

2.1.3 硫铁矿烧渣的非均相催化氧化性能

采用硫铁矿烧渣作为非均相催化剂的试验结果如图 5、图 6 所示.由图 5 可以看出,硫铁矿烧渣作为非均相 Fenton 催化剂时对维生素 C 制药废水二级生化出水具有良好的催化氧化性能,催化剂存在时明显比没有催化剂时 COD 去除率高很多,投加催化剂后催化氧化 COD 去除率几乎达到 50%.由图 6 可以看出,硫铁矿渣作为催化剂进行 Fenton 催化氧化时 COD 去除率在整体上均有提升,当不另外投加 FeSO₄,仅依靠硫铁矿渣催化 H₂O₂ 时,COD 去除率已经能达到 25% 左右,当 FeSO₄ 投加量在 4.29 mmol·L⁻¹时,COD 去除率能达到 52.8%,此时,出水较为澄清,COD 降至 50 mg·L⁻¹左右.

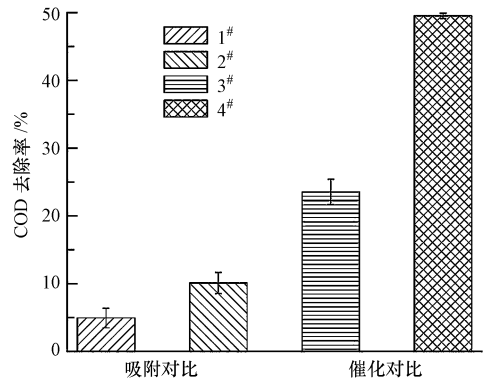


图 5 吸附和催化性能对比(硫铁矿烧渣)
Fig.5 Comparison of adsorption and catalysis performance of pyrite cinder

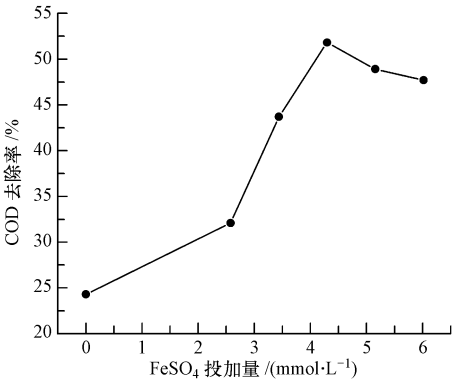


图 6 FeSO₄投加量对 COD 去除率的影响(硫铁矿烧渣)
Fig.6 Effect of FeSO₄ dosage on COD removal by pyrite cinder

3 种催化剂催化性能不同,硫铁矿烧渣催化性能最好.实验室制备的针铁矿成分较为单一,这可能会导致其催化性能的降低;所采用的磁铁矿与硫铁矿烧渣构成较为复杂,除了含铁氧化物外,还含有其他多种氧化物,可能这些物质在一定程度上都会有催化作用.而硫铁矿烧渣为天然硫铁矿烧制产物,其中含有多种含铁氧化物以及 Ca、Mg、Cu、Al、Mn 和 Zn 等其他金属氧化物,能起到协同催化作用^[14],在反应过程中溶出适量新生态的 Fe²⁺以及其他过渡金属离子,能够更有效地激发 H₂O₂ 产生 ·OH,且该催化剂内部可能会形成微观电极,进而发生一系列的氧化还原作用,加速有机物的降解过程,同时,这种协同作用使得其对 pH 值的适应范围较宽,又由于硫铁矿烧渣是一种化工废弃物,价廉易得,故确定选取硫铁矿烧渣作为最终的负载催化剂.

2.2 其他金属^[15]的非均相催化氧化性能

结合大量国内外的研究、部分金属或者金属氧化物的价格以及来源等因素综合考虑,选取 Cu、CuO、Al₂O₃、TiO₂、NiO、CoO₂、Cr₂O₃、Ag₂O 作为非均相 Fenton 催化剂,探究其催化氧化性能.试验中催化剂的投加量为 10 g·L⁻¹,H₂O₂投加量采用理论值 6.87 mmol·L⁻¹,FeSO₄的投加量为 4.29 mmol·L⁻¹.它们的非均相催化性能研究结果如图 7 所示.从图 7 可以看出,试验选取的金属或者金属氧化物大部分对非均相 Fenton 催化氧化具有良好的催化氧化性能.

2.3 非均相 Fenton 催化剂的制备

选取硫铁矿烧渣作为最终的负载催化剂,等量融合 CuO、Al₂O₃、TiO₂、NiO、Cr₂O₃、Ag₂O,利用高温微孔技术,按照金属氧化物与负载催化剂质量比为 1:10 的比例融合,形成新型非均相 Fenton 催化剂.制备的催化剂比重约为 1.0 g·cm⁻³,比表面积约为 1.4 m²·g⁻¹,空隙率约 60%,物理强度大于 600 kg·cm⁻².

2.4 维生素 C 二级生化尾水与模拟废水对比试验

配制 COD 为 100 mg·L⁻¹的维生素 C 模拟废水,采用所制备的融合了非金属氧化物的硫铁矿烧渣作为非均相 Fenton 催化剂,分别对维生素 C 二级生化尾水和配制的模拟废水进行催化氧化试验.催化剂投加量分别为 50、100、150、200 g·L⁻¹,H₂O₂投加量采用理论值 6.87 mmol·L⁻¹,FeSO₄的投加量为

4.29 mmol·L⁻¹.试验结果如图 8 所示.由图 8 可以看出,制备的非均相催化剂对实际废水的 COD 去除率基本达到 70%左右,对模拟废水的处理效果要明显优于实际废水,这可能是由于实际废水中污染物成分更为复杂,不仅含有维生素 C 等有机物,还含有大量的无机盐和其他有毒有害物质,这些物质可能会对催化氧化过程产生干扰,造成 COD 去除率的降低.

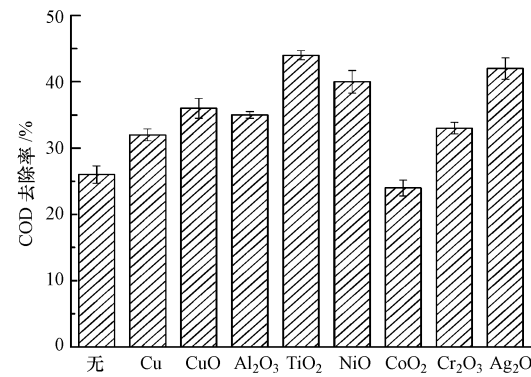


图 7 非均相催化对比试验

Fig.7 Comparison of heterogeneous catalysis performance among various catalysts

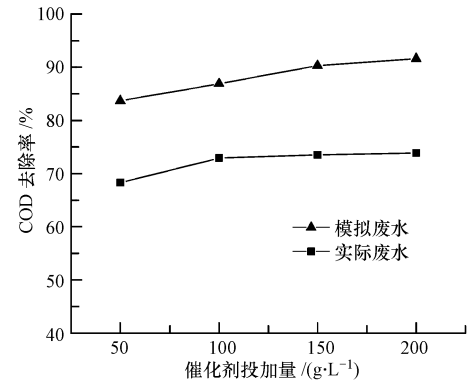


图 8 模拟废水与实际废水对比试验

Fig.8 Comparison of COD removal efficiency between simulated wastewater and real wastewater

3 结论

- (1) 考察了含铁矿物质针铁矿、磁铁矿和硫铁矿烧渣作为非均相催化剂的吸附和催化氧化性能,确定硫铁矿烧渣为非均相负载催化剂.
- (2) 同时考察了部分金属或金属氧化物的吸附和氧化性能,选择 CuO、Al₂O₃、TiO₂、NiO、Cr₂O₃、Ag₂O 作为非均相催化剂成分和硫铁矿烧渣利用高温微孔技术制备成新型非均相 Fenton 催化剂.
- (3) 非均相 Fenton 催化剂反应条件温和,能够处理偏碱性维生素 C 废水,COD 去除率能稳定达到 70%左右.

参 考 文 献

[1] 李晓娜.维生素 C 工业废水处理综述[J].云南环境科学,2006,25:140-142

[2] 谭溯睿,徐宏凯,裘碧瑛.MBR 与 Fenton 试剂工艺处理维生素 C 生产废水的可行性研究[J].工业用水与废水,2010,41(1):58-60

[3] 柳丹,王相勤,季程晨,等.磁聚复配物絮凝预处理维生素 C 废水的研究[J].工业水处理,2007,27(9):27-29

[4] 张德莉,黄应平,罗光富,等.Fenton 及 Photo-Fenton 反应研究进展[J].环境化学,2006,25(2):121-127

[5] 王娟.Fenton 和 UV-Fenton 法预处理生物制药废水的试验研究[D].郑州:郑州大学硕士学位论文,2011

[6] 史豪杰,买文宁,姚萌,等.粉煤灰深度处理制药废水实验研究[J].环境工程,2013,30(8):1-4

[7] 吴德礼,段冬,马鲁铭.黄铁矿烧渣催化 H₂O₂ 氧化废水中难降解污染物[J].化工学报,2010,61(4):1001-1008

[8] 李海松,闫阳,买文宁,等.铁碳微电解-H₂O₂耦合联用的类 Fenton 法处理制浆造纸废水[J].环境化学,2013,32(12):2302-2306

[9] 陈娟,叶招莲,李蔚,等.分子筛负载双金属 Fenton 催化剂的制备及其反应性能[J].水处理技术,2013,39(2):65-68

[10] 何蕊,奚红霞,张娇,等.沸石和活性炭为载体的 Fe³⁺ 和 Cu²⁺ 型催化剂催化氧化苯酚的比较[J].离子交换与吸附,2003,19(4):289-296

[11] He J, Tao X, Ma M H, et al. Heterogeneous photo-Fenton degradation of an azo dye in aqueous H₂O₂/iron oxide dispersions at neutral pH [J]. Chemistry Letters, 2002, (1): 86-87

[12] Garade A C, Bharadwaj M, Bhagwat S V, et al. An efficient γ-Fe₂O₃ catalyst for liquid phase air oxidation of phydroxybenzyl alcohol under mild conditions[J]. Catalysis Communications, 2009, 10: 485-489

[13] Costa R C C, Moura F C C, Ardisson J D, et al. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83: 131-139

[14] 朱申红,吴德礼,孟娟.黄铁矿烧渣的综合利用途径与问题分析[J].青岛建筑工程学院学报,2005,26(1):25-29

[15] 陈莎,张颖,曹莹,等.催化湿式氧化法处理有机废水的催化剂研究[J].环境科学与管理,2007,32(3):119-122