

工业水处理

陈锐杰, 孙国龙, 曹玉琴, 等. 水力空化联合 Fenton/Fenton-Fe 氧化降解苯酚废水[J]. 净水技术, 2022, 41(7): 90-98.

CHEN R J, SUN G L, CAO Y Q, et al. Combined processes of hydrodynamic cavitation and Fenton/Fenton-Fe oxidation for phenol degradation in wastewater[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(7): 90-98.

扫我试试?

水力空化联合 Fenton/Fenton-Fe 氧化降解苯酚废水

陈锐杰¹, 孙国龙², 曹玉琴², 崔少琦³, 贺琼琼^{4,*}

(1. 中国矿业大学材料与物理学院, 江苏徐州 211116; 2. 中国矿业大学化工学院, 江苏徐州 211116; 3. 中国矿业大学安全学院, 江苏徐州 211116; 4. 中国矿业大学国家煤加工与洁净化工程技术研究中心, 江苏徐州 211116)

摘要 微纳气泡与高级氧化技术联合对有机废水进行降解,可在提高活性氧传质效率的同时强化废水微纳气泡界面反应。文章研究了一种采用水力空化(HC)协同 Fenton 试剂联用纳米铁粉降解苯酚废水的方法,设计了单独 Fenton 氧化与 HC 联用的工艺参数,并对 Fenton 氧化、HC、HC-Fenton 以及掺入纳米铁粉的动力学过程进行探究。试验结果表明:在处理时间为 60 min、pH 值为 3、30% H₂O₂ 投加量为 0.6 mL、FeSO₄·7H₂O 投加量为 0.20 g 时,采用 HC-Fenton 氧化处理 500 mL 质量浓度为 120 mg/L 的苯酚溶液,苯酚和 COD_{Cr} 的降解率为 84.54% 和 88.13%。减少 50% 的 FeSO₄·7H₂O 用量,加入相同摩尔比的纳米铁粉,对 Fe³⁺ 具有还原作用,促使 Fenton 试剂的循环使用,加强了与 HC 作用的时间,苯酚和 COD_{Cr} 的降解率分别达到 98.67% 和 99.34%。动力学研究表明,苯酚的降解过程符合一级反应,其中 HC-Fenton 的增强因子为 1.78,HC-Fenton-Fe 增强因子为 2.29,可认为 HC 对于高级氧化技术的提高具有显著影响。

关键词 水力空化 Fenton 苯酚 纳米铁粉 联合降解

中图分类号: X703;TQ09 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)-07-0090-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.07.013

Combined Processes of Hydrodynamic Cavitation and Fenton/Fenton-Fe Oxidation for Phenol Degradation in Wastewater

CHEN Ruijie¹, SUN Guolong², CAO Yuqin², CUI Shaoqi³, HE Qiongqiong^{4,*}

(1. School of Materials and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 211116, China;

2. School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 211116, China;

3. School of Safety, China University of Mining and Technology, Xuzhou 211116, China;

4. National Engineering Research Center of Coal Processing and Purification, China University of Mining and Technology, Xuzhou 211116, China)

Abstract Micro-nano bubbles and advanced oxidation technology are combined to degrade organic wastewater, which could enhance the interface reaction of wastewater with micro-nano bubbles while improving the mass transfer efficiency of active oxygen. In this paper, a method of degrading phenol wastewater by hydrodynamic cavitation (HC) and Fenton reagent combined with nanometer iron powder was studied. The process parameters for the combined process of Fenton oxidation and HC were designed, the kinetic process of

[收稿日期] 2021-03-22

[基金项目] 国家自然科学基金(51704291,51774285);江苏省自然科学基金(BK20170284);国家级大学生创新训练项目(202010290080Z)

[作者简介] 陈锐杰(1999—),男,E-mail:Ruijie-Chen@foxmail.com。

[通信作者] 贺琼琼(1987—),女,副研究员,主要从事低阶煤提质、低阶煤及煤泥干燥、煤基碳材料制备与吸附性能研究、高浓度有机废水处理、土壤修复等工作,E-mail:heqiong369@hotmail.com。

Fenton oxidation, HC, HC-Fenton and iron nanoparticle doped were studied. The experimental results showed that, when the treatment time was 60 min, the pH value was 3, the 30% H₂O₂ added amount was 0.6 mL, and the FeSO₄·7H₂O added amount was 0.20 g, 500 mL phenol solution with 120 mg/L was treated by HC-Fenton oxidation, the degradation rates of phenol and COD_{Cr} was 84.54% and 88.13%. When the dosage of FeSO₄·7H₂O was reduced by 50% and nano-iron powder with the same molar ratio was added, Fe³⁺ could be reduced, which promoted the recycling of Fenton reagent and enhances the time of HC. The degradation rates of phenol and COD_{Cr} could reach 98.67% and 99.34%, respectively. Kinetic studies showed that the degradation process of phenol conforms to the first order reaction, in which the enhancement factor of HC-Fenton is 1.78 and the enhancement factor of HC-Fenton-Fe is 2.29. It could be considered that HC has a significant impact on the improvement of advanced oxidation technology.

Keywords hydrodynamic cavitation (HC) Fenton phenol nano iron powder combined degradation

苯酚又名石炭酸,是一种常见的化工废水污染物,主要来源于焦化、石化、医药、塑料、纺织等化工企业,具有来源广、难降解、毒性大等特点^[1-2]。高浓度的苯酚废水流入江河,对环境造成严重破坏,同时对人体安全产生巨大威胁。难降解含酚废水的深度净化处理已成为工业上亟待解决的技术难点。

过去,研究人员尝试了不同方法降解含酚废水,包括炭床吸附、生物方法、电化学技术、膜分离技术和其他高级氧化技术^[3-5]。但大多存在条件苛刻、降解率低或成本高等缺点。

水力空化(HC)作为一种新型水污染处理技术,近年来成为国内外研究热点^[6-8]。HC所产生的微纳气泡在溃灭时会在局部产生热点,瞬态温度达10 000 K,压力约为10⁸ Pa^[9]。在这种极端条件下,水分子发生热分解反应,分解为高活性的HO·和·H,HO·扩散到本体溶液中与有机污染物发生氧化反应,达到降解污染物的效果。HC协同Fenton高级氧化技术,可进一步提高HO·产量,提高活性氧传质效率的同时强化有机污染物微纳气泡界面反应,从而降低Fenton试剂的用量,减少成本,达到高效降解含酚废水的目的。陈正波等^[10]采用微纳气泡联合铁炭微电解法处理盐酸四环素废水,降解率达80.84%。陈利军等^[11]采用HC强化H₂O₂氧化降解水中苯酚,降解率达33.7%。

本文通过自主搭建的HC装置,联合Fenton氧化技术及纳米铁粉强化Fenton技术,探究苯酚废水最优处理工艺,并对其降解过程进行动力学分析,完成含酚废水的高效降解和深度净化,为后续HC技术在水污染处理领域的继续推广提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验药品

用苯酚(分析纯,国药化学试剂有限公司)配制

模拟废水,其水质如表1所示。

表1 苯酚模拟废水水质
Tab.1 Water Quality of Simulated Phenol Wastewater

项目	分子式	pH值	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	苯酚/(mg·L ⁻¹)
内容	C ₆ H ₅ OH	7.65	335.6	120

其他药品:30% H₂O₂(分析纯,国药化学试剂有限公司);FeSO₄·7H₂O(分析纯,国药化学试剂有限公司);H₂SO₄(分析纯,国药化学试剂有限公司);NaOH(分析纯,国药化学试剂有限公司);COD测定试剂;纳米铁粉。

1.2 试验设备

LF-1500微纳气泡发生器(上海行恒科技有限公司)、JP-020PLUS超声波清洗机、pH计、MS105DU电子分析天平、4802S紫外分光光度计(上海尤尼科仪器有限公司)、水质分析仪、JES-FA200型自旋共振光谱仪(日本电子公司)。

将500 mL的苯酚废水放入储存室,加入Fenton试剂后在离心泵(转速为2 900 r/min,功率为3.0 kW)作用下进入文丘里管,经HC处理后返回储存室,循环工作。其中,文丘里管工作压力为0.5 MPa,流量为40 mL/min,具体试验设备如图1所示。

1.3 试验方法

取500 mL质量浓度为120 mg/L的苯酚溶液,加入NaOH或H₂SO₄调节pH至所需条件,加入一定量的Fenton试剂,在室温下通入HC装置,改变H₂O₂用量、FeSO₄·7H₂O用量、溶液pH、反应时间等因素,研究其对苯酚和COD_{Cr}的降解影响。处理完毕后调节溶液pH值至11,并加入2 mL聚丙烯酰胺,将铁离子沉淀,静置数小时后取上层清液测试铁离子与COD_{Cr}浓度,并探究多种处理工艺的降解动力学。

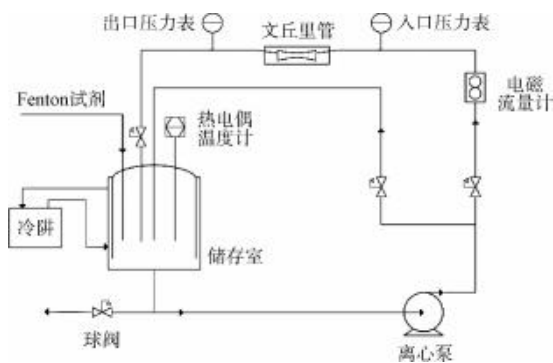


图 1 试验设备示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of Experimental Equipment

1.4 分析方法

COD_{Cr} 采用快速密闭催化消解法测量^[12]。苯酚浓度通过紫外分光光度法测量,设备为 UV-9100。为保证吸光度在 0~1,将处理完毕的水样稀释 10 倍,扫描波长为 190~1 100 nm,基于比尔-朗伯定律在 269 nm 波长处测量苯酚溶液的吸光度,将测量值与标准谱线对比,得到降解的苯酚浓度^[13-14]。

根据测量数据,分别计算其降解率 (η)、动力学反应速率系数 (k) 和增强因子 (f),如式(1)~式(3)。

$$\eta = (C_0 - C)/C_0 \quad (1)$$

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (2)$$

$$f = (k_1 + k_2)/k_3 \quad (3)$$

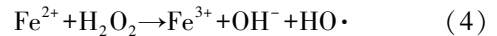
其中: C_0 ——处理前苯酚质量浓度,mg/L;
 C ——处理后苯酚质量浓度,mg/L;
 t ——反应时间,min;
 $k_i (i=1,2,3)$ ——单独 HC、单独 Fenton、HC-Fenton 处理工艺的反应速率系数, min^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 HC 产生的自由基浓度

使用日本电子公司 JES-FA200 型自旋共振光谱仪 X 波段(9 GHz)分别测试 HC 装置对苯酚溶液和水处理 60 min 所产生的自由基浓度。测试条件:微波功率为 0.998 mW,中心磁场强度为 314.732 mT,扫描宽度为 150 mT,调制频率为 100 kHz,调制宽度为 2 mT,时间常数为 0.03 s,扫描时间为 30 s,放大倍数为 500 倍。其原理是利用自旋捕捉剂与不稳定

的自由基发生反应,产生另外一种稳定的、可以用电子自旋共振波谱法检测的新自由基(自旋加合物)。试验采用 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide, DMPO)作为自旋捕捉剂捕捉 $\text{HO}\cdot$,生成稳定形态的 DMPO-OH,可进行 ESR 分析,其特征图谱为 1:2:2:1。具体方程如式(4)~式(5)。



测试结果表明,HC 处理 60 min 苯酚溶液产生的 $\text{HO}\cdot$ 含量为 $2.099 \times 10^{18} \text{ g}^{-1}$,在水中产生的 $\text{HO}\cdot$ 含量为 $1.802 \times 10^{18} \text{ g}^{-1}$,同属于一个量级。在苯酚中产生的 $\text{HO}\cdot$ 含量略高于去离子水中含量,表明用 HC 技术产生 $\text{HO}\cdot$ 处理苯酚溶液是可行的,具体结果如表 2 与图 2 所示。

表 2 $\text{HO}\cdot$ 浓度测试结果
Tab. 2 Test Results of $\text{HO}\cdot$ Concentration

样品	Nx ESR 谱二次积分面积	自由基含量 / g^{-1}	共振频率 /MHz
去离子水	2.21091×10^6	1.802×10^{18}	9 041.294
苯酚	2.57444×10^6	2.099×10^{18}	9 041.338

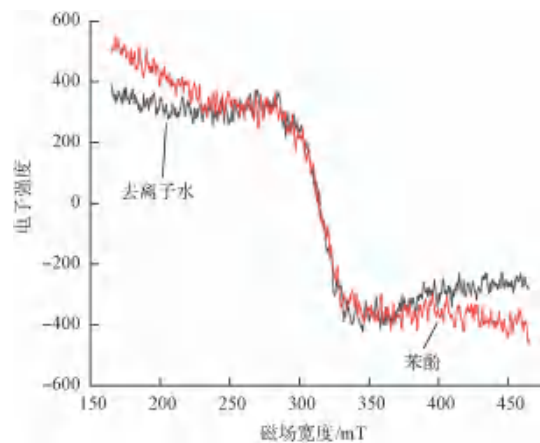


图 2 去离子水与苯酚共振谱

Fig. 2 Resonance Spectrum of Deionized Water and Phenol

2.2 时间对废水降解的影响

在室温下向 500 mL 质量浓度为 120 mg/L 的苯酚中加入 0.6 mL H_2O_2 、0.20 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,调节溶液 pH 值为 3,反应时间分别为 10、20、30、40、50、60、90、120 min。反应后加入 NaOH 调节 pH 值为 11,静

置数小时后取上层清液测试 COD_{Cr} 与苯酚浓度。另一组在配制完苯酚溶液后直接进行 HC 处理,相同

时间后终止反应,测试 COD_{Cr} 与苯酚浓度。结果如图 3 所示。

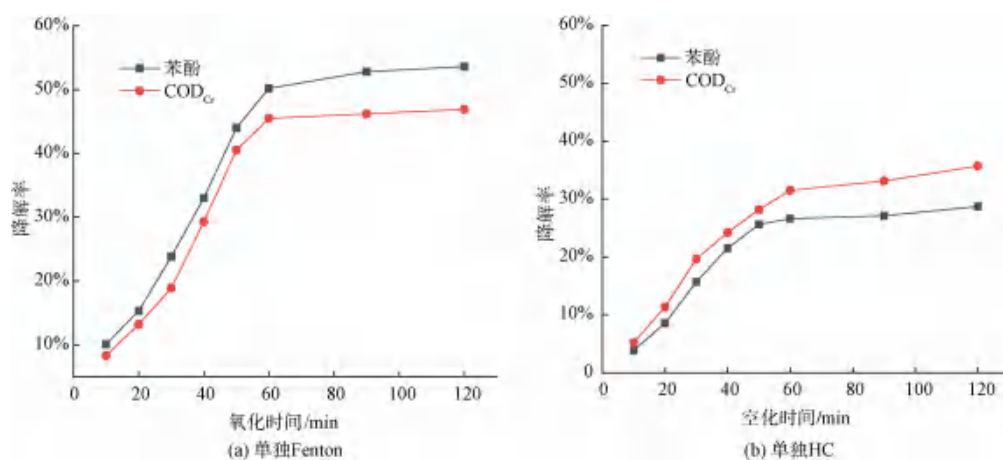
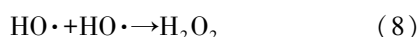
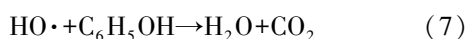
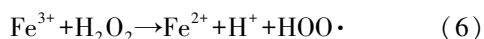


图 3 时间对苯酚与 COD_{Cr} 降解的影响

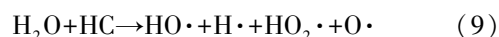
Fig. 3 Influence of Time on Degradation of Phenol and COD_{Cr}

由图 3 可知,随着时间的增加,COD_{Cr} 和苯酚的去除率均有增加,且降解速率具有由快而变缓的趋势。由图 3(a)可知,在 60 min 前反应速率较快,此时 COD_{Cr} 和苯酚的降解率分别为 45.53% 和 50.28%,60 min 之后反应变缓,直至 120 min 降解效果无明显增长。原因是 Fenton 试剂在一开始产生大量的 HO·,与苯酚持续发生反应,故反应速率很快,在 60 min 之后,随着 HO·的减少直至耗尽,降解效果的提升无明显变化,因此,选择反应时间为 60 min 作为优化条件。对于苯酚降解率高于 COD_{Cr} 降解率的原因分析认为,反应初期 H₂O₂ 在 Fe²⁺ 的催化作用下,短时间内生成大量 HO·,其中一部分 HO·与有机污染物发生强烈反应将苯酚氧化为 H₂O 和 CO₂,另一部分未与苯酚反应而自身发生溃灭,产生苯醌等氧化中间产物,COD_{Cr} 降解率偏低^[13]。同时,苯酚在发生氧化过程中生成羧酸等小分子,而使用的 Fenton 试剂有限,HO·产生的数量也有限,因此,无法使 COD_{Cr} 进一步降低。Fenton 试剂与降解苯酚涉及的方程如式(4)、式(6)~式(8)。



由图 3(b)可知,在处理 60 min 之后,降解速率出现变缓趋势,对于苯酚降解的变缓明显大于 COD_{Cr} 降解的变缓,在 60 min 时,苯酚和 COD_{Cr} 降

解率分别为 26.65% 和 30.74%。原因是 HC 产生的气泡在溃灭瞬间产生极强的强压力脉冲,在气泡周围形成局部热点,将水蒸气分解为 HO·、·H、HO₂· 和 ·O 等自由基[式(9)],这一过程是持续的,而不是像 Fenton 试剂在反应开始瞬间产生大量的 HO·,这样可大大减少 HO·发生自身猝灭。水中所能产生的 HO·数量有限,并限于 HC 装置的功率等原因,在后期出现变缓趋势,另外,在处理后期产物积累饱和,因此,适宜的处理时间为 60 min。



2.3 废水降解效果影响因素的研究

2.3.1 氧化剂用量对苯酚降解效果的影响

图 4 是 pH 值为 3、FeSO₄·7H₂O 投加量为 0.20 g 时,不同 H₂O₂ 投加量下,60 min 的单独 Fenton 氧化和 HC-Fenton 处理 120 mg/L 苯酚溶液的降解效果。可以看出,两种处理方式下,随着 H₂O₂ 投加量的增大,苯酚和 COD_{Cr} 的降解率都逐渐增大,HC-Fenton 处理较单独 Fenton 氧化处理降解效果更加显著。在 H₂O₂ 投加量为 0.6 mL 时,单独 Fenton 氧化处理下,苯酚和 COD_{Cr} 降解率分别为 50.28% 和 45.53%,HC-Fenton 氧化下,苯酚和 COD_{Cr} 降解率分别为 84.54% 和 88.13%,再继续增加药品用量,降解效果并无显著提高。

这是由于 H₂O₂ 可以提供 HO·的载体,随着 H₂O₂ 投加量的增大,HO·的产生量增大,对苯酚溶

液的氧化能力增强;而 H_2O_2 又是 $HO\cdot$ 的捕获剂,过量的 H_2O_2 会捕获两种处理方式下产生的 $HO\cdot$,与溶液中的 $HO\cdot$ 反应产生 H_2O 和 O_2 。徐世贵等^[14]对 HC-Fenton 氧化联合超声吸附处理煤气化废水的研究得到了相同的结论。因此, H_2O_2 的适宜投加量为 0.6 mL。其中涉及的机理方程如式(10)~式(12)。

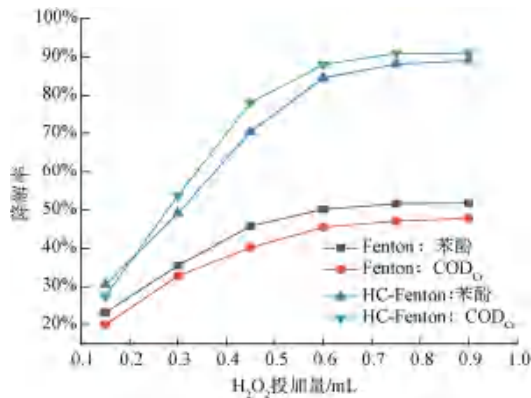
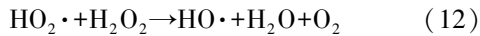
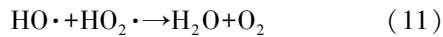
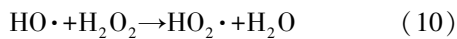


图4 H_2O_2 投加量对苯酚与 COD_{Cr} 降解的影响
Fig. 4 Effect of H_2O_2 Dosage on Degradation of Phenol and COD_{Cr}

2.3.2 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 用量对苯酚降解效果的影响

在 pH 值为 3、 H_2O_2 投加量为 0.6 mL 的试验条件下,改变 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量,对 120 mg/L 苯酚溶液进行 60 min 的单独 Fenton 氧化和 HC-Fenton 处理的降解效果影响如图 5 所示。

由图 5 可知,两种处理方式下,随着 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量的增大,苯酚和 COD_{Cr} 的降解率都呈先增加后降低的趋势,且 HC-Fenton 处理较单独 Fenton 氧化处理降解效果更加显著。单独 Fenton 氧化处理时,加入 0.20 g 的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,苯酚和 COD_{Cr} 的降解率最高,分别为 50.28% 和 45.53%,再继续加量将引起降解率的降低。

分析认为,催化剂用量对单独 Fenton 和 HC-Fenton 降解苯酚存在双重作用。过量的 Fe^{2+} 会与 H_2O_2 发生氧化反应变为 Fe^{3+} ,消耗溶液中的 H_2O_2 ,使生成 $HO\cdot$ 速率加快,导致 $HO\cdot$ 自身湮灭反应的发生,从而降低氧化能力。HC-Fenton 氧化中,苯酚和 COD_{Cr} 的降解率最大值出现在 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 用量为

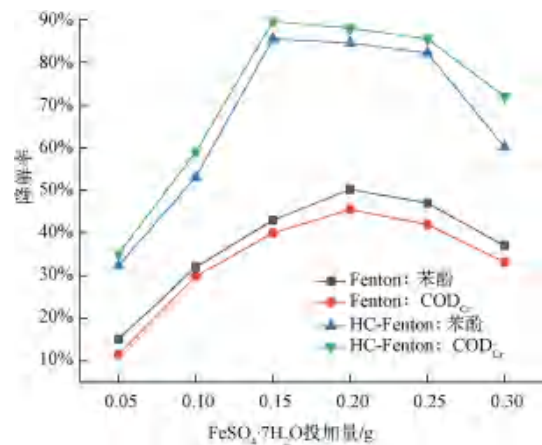


图5 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量对苯酚与 COD_{Cr} 降解的影响
Fig. 5 Effect of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ Dosage on Degradation of Phenol and COD_{Cr}

0.15 g 时,分析认为 HC 具有极强传质、催化效果,使用更少量的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 即可达到相同效果,提高反应速率,降低试验用量成本。

2.3.3 pH 的影响

在 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量为 0.2 g、 H_2O_2 投加量为 0.6 mL 的试验条件下,改变 pH,对 120 mg/L 苯酚溶液进行 60 min 的单独 Fenton 氧化和 HC-Fenton 处理的降解效果影响如图 6 所示。

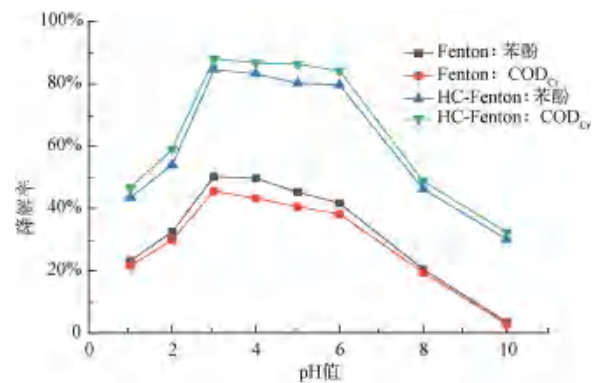


图6 pH 值对苯酚与 COD_{Cr} 降解的影响
Fig. 6 Effect of pH Value on Degradation of Phenol and COD_{Cr}

可以看出,两种处理方式下,随着溶液 pH 的增大,苯酚和 COD_{Cr} 的降解率呈现先增加后降低的趋势,HC-Fenton 处理较单独 Fenton 氧化处理降解效果更加显著。在溶液的 pH 值为 3 时,单独 Fenton 氧化处理下,苯酚和 COD_{Cr} 降解率最高,分别为 50.28% 和 45.53%,在 pH 值为 4~6 时 pH 的大小对

于降解效果并无显著影响, pH 值 <3 或 >6 时影响较大。

分析认为[式(13)~式(15)], 酸性条件下有利于 H_2O_2 的分解, 产生更多的 $HO\cdot$, 增强了氧化能力。但在过酸条件下, H^+ 会降低 Fe^{2+} 的催化效果, 同时会与 $HO\cdot$ 反应, 消耗 $HO\cdot$, 使氧化能力减弱。碱性条件下, Fe^{2+} 易被氧化, 形成氢氧化铁络合物, 且 H_2O_2 会分解为 H_2O 和 O_2 , 使生成的 $HO\cdot$ 减少, 降解效率降低^[15]。

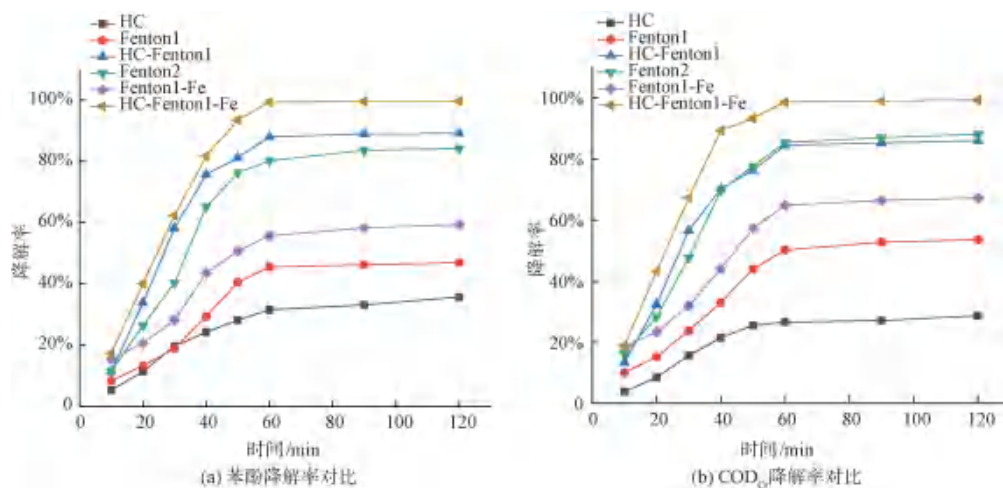
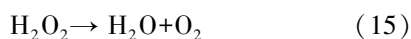
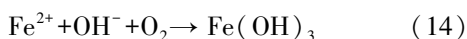
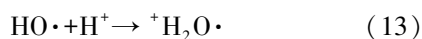


图7 多种处理工艺降解效果对比

Fig. 7 Comparison of Degradation Effects among Various Treatment Processes

由图7可知, 苯酚和 COD_{Cr} 的降解率随着时间的增加而增大, 降解主要发生在前 60 min, 后 60 min 降解效果则出现变缓趋势。在 60 min 时, 单独 HC 工艺中苯酚、 COD_{Cr} 降解率分别为 26.65%、30.74%, 而在 120 min 时降解率达到 28.21%、35.32%。而 HC-Fenton 工艺在 60 min 时苯酚、 COD_{Cr} 降解率分别达到 88.92%、83.26%, 较单独 HC 处理分别提高 62.27%、52.52%。若采用单独 Fenton 处理, 达到此效果需使用 H_2O_2 2.4 mL、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.40 g, 此时 COD_{Cr} 和苯酚降解率分别为 85.41% 和 80.22%, HC 技术的使用可以大大节省药品的成本。对于 HC-Fenton 处理工艺中加上与 Fe^{2+} 同样摩尔比的纳米铁粉进行改良, 在 60 min 时苯酚、 COD_{Cr} 降解率可达到 98.67%、99.34%。分

2.4 处理工艺对苯酚废水的降解效果对比分析

采用多种处理方法对 pH 值为 3、500 mL 质量浓度为 120 mg/L 的苯酚模拟废水进行降解, 反应时间为 120 min, 分别在 10、20、30、40、50、60、90、120 min 进行取样测试其苯酚和 COD_{Cr} 浓度。其中 HC 工艺中入口压力为 0.6 MPa; Fenton 工艺中 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量为 0.20 g, 30% H_2O_2 投加量为 0.6 mL (Fenton1); $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量为 0.40 g, 30% H_2O_2 投加量为 2.4 mL (Fenton2); HC-Fenton 工艺处理条件为上述两者结合; HC-Fenton-Fe 工艺中加入的纳米铁粉与 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 按照摩尔比为 1:1 配制, 即加入纳米铁粉 0.0403 g。试验结果如图 7 所示。

析原因, Fenton 试剂中 Fe^{2+} 作为良好催化剂可以使 H_2O_2 产生大量的 $HO\cdot$, 但是在处理过程中 Fe^{2+} 会参与反应被氧化为 Fe^{3+} , 从而失去催化作用。一方面, HC 技术可以在局部产生高温高压, 将水蒸气热解为 $HO\cdot$, 使得体系中的自由基含量增加, 同时, HC 技术产生微纳气泡是一个稳定持续的过程, 而不像 Fenton 试剂在反应初期产生大量 $HO\cdot$, 造成 $HO\cdot$ 本身的部分猝灭现象; 另一方面, 微纳气泡增大了 Fenton 试剂与苯酚的接触面积, 同时起到搅拌作用, 强化活性氧的传质效率, 气泡溃灭时产生的强冲击波和微射流理化环境增强了 $HO\cdot$ 与苯酚的界面反应。在 HC-Fenton 的工艺中与 Fe^{2+} 按同摩尔比加入纳米铁粉, 可以保护 Fe^{2+} 不被氧化为 Fe^{3+} , 获得持续

的催化能力,提高 Fe^{2+} 的利用效率,催化出更多的 $\text{HO}\cdot$ 。使用铁粉而不选择其他还原剂,其一是不会引入其他离子,可以在后续处理中与 Fe^{3+} 一同沉淀去除,其二是铁粉来源广泛、成本低。具体反应机理涉及式(4)、式(16)。



2.5 苯酚废水处理动力学研究

分别将单独 HC、单独 Fenton 以及 HC-Fenton 这

3 种处理工艺下苯酚浓度数据进行动力学方程拟合,采用处理时间前 60 min 的 $\ln(C_0/C)$ 与时间 t 作图,计算得到反应速率常数 k 和半衰期 $t_{1/2}$ 。以同种方法对单独 HC、Fenton-Fe 和 HC-Fenton-Fe 这 3 种工艺进行动力学分析,最后计算两种协同方法的增强因子,结果如图 8 所示。

由表 3 可知,单独 HC、单独 Fenton、HC-Fenton 以及加入纳米铁粉的反应过程均符合一级动力学方程, R^2 均在 0.986 00 以上,拟合效果较好。反应速

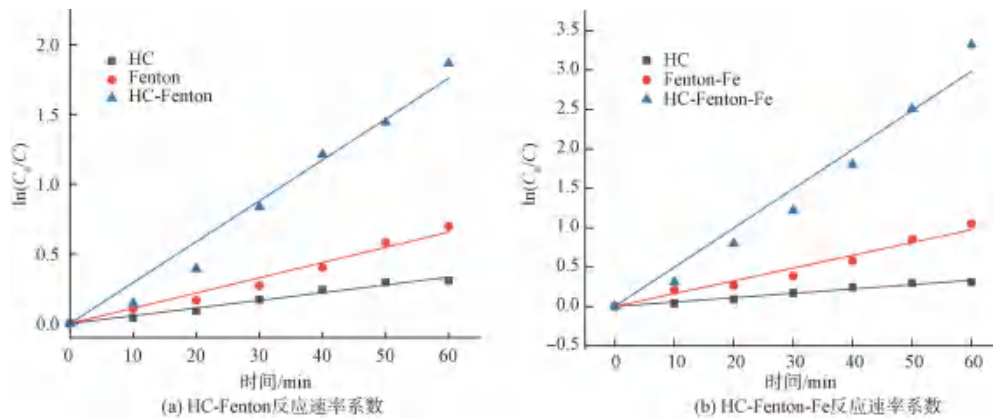


图 8 不同处理工艺对反应速率系数的影响

Fig. 8 Influence of Different Treatment Processes on the Reaction Rate Coefficient

率常数依次增大,在 HC-Fenton-Fe 的处理工艺中,半衰期为 1.394 min。这是由于加入的 Fenton 试剂可以产生一部分 $\text{HO}\cdot$, HC 技术可持续产生 $\text{HO}\cdot$, 纳米铁粉使得 Fe^{2+} 催化剂能稳定存在,并减少 H_2O_2 的浪费,产生的 $\text{HO}\cdot$ 总量在多种工艺中最多,同时在 HC 产生的空化场进一步将 $\text{HO}\cdot$ 强化^[16],使得苯酚的降解更为彻底。

表 3 不同工艺处理苯酚的一级动力学方程系数
Tab. 3 Coefficients of the First-Order Kinetic Equations of Different Processes for Phenol Removal

处理工艺	k/min^{-1}	R^2	$t_{1/2}/\text{min}$
HC	5.53×10^{-3}	0.992 71	12.534
Fenton	10.92×10^{-3}	0.990 79	6.348
HC-Fenton	29.31×10^{-3}	0.990 42	2.365
Fenton-Fe	16.21×10^{-3}	0.988 10	4.276
HC-Fenton-Fe	49.71×10^{-3}	0.986 96	1.394

增强因子计算如式(17)、式(18)。

$$f_1 = \frac{k_1 + k_2}{k_3} \quad (17)$$

$$f_2 = \frac{k_1 + k_4}{k_5} \quad (18)$$

其中: f_1 ——HC-Fenton 处理工艺的增强因子;
 f_2 ——HC-Fenton-Fe 处理工艺的增强因子;
 $k_i (i = 1, 2, 3, 4, 5)$ ——单独 HC、单独 Fenton、HC-Fenton、Fenton-Fe、HC-Fenton-Fe 的一级动力学反应速率系数, min^{-1} 。

HC-Fenton 和 HC-Fenton-Fe 处理工艺的增强因子 f 均大于 1.00, 分别为 1.78, 2.29, 说明两种工艺的协同效果对于单独一种工艺处理具有显著的增强效果,对于 HC-Fenton-Fe, 其增强效果更为明显。

2.6 HC-Fenton-Fe 对实际废水的效果

煤焦化实际废水取自江苏徐州某煤焦化厂, pH 值为 7.95, COD_{Cr} 质量浓度为 722.40 mg/L, 含质量浓度为 254 mg/L 的苯酚及邻甲酚、二甲基苯酚、氰化物、氨类物质。在 500 mL 的工厂煤焦化废水中加入 0.20 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.6 mL 30% H_2O_2 , 调节 pH 值为 3.00, 空化时间为 120 min, 空化入口压力为

0.4 MPa, 流量为 40 mL/min。在处理 60 min 后 COD_{Cr} 和苯酚降解率分别为 80.84% 和 75.22%, 此时 COD_{Cr} 质量浓度为 138.41 mg/L, 达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 二级排放标准^[17] (图 9)。针对含有多种复杂难降解污染物的煤焦化废水, 由于其他水体污染物对 HO· 的消耗, 虽使得苯酚降解率较模拟废水中低 23.45%, 但采用 HC-Fenton-Fe 方法处理煤焦化等废水仍具有重要现实意义和显著效果。

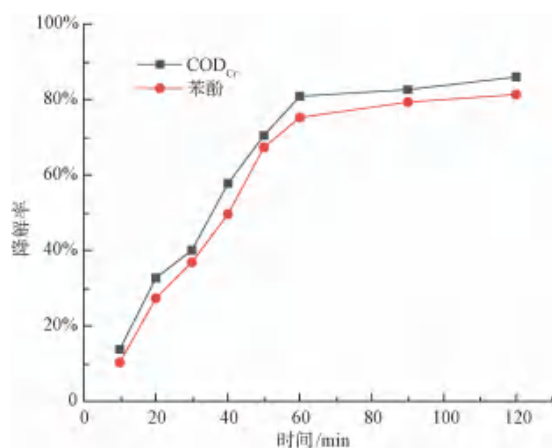


图 9 HC-Fenton-Fe 对实际煤焦化废水的降解效果
Fig. 9 Degradation Effect of HC-Fenton-Fe on Actual Coal Coking Wastewater

目前, 在煤焦化废水处理中的主流工艺为生物法, 主要分为好氧生物处理和厌氧生物处理两种。好氧微生物的特点是易培养、繁殖快、能耗少、价格低廉, 但是当废水中的苯酚浓度过高、水质复杂时, 生物处理法可能会出现效果不稳定、处理时间长、抗冲击能力差的缺点。而本工艺可快速产生大量 HO·, 对有机污染物的降解速率快、效率高, 且设备操作简单、能够做到二次无污染。在实际处理废水中, 需要根据污染物的种类和浓度选择合适的工艺组合。

3 结论

(1) Fenton 氧化处理的适宜条件为 pH 值为 3.00、H₂O₂ 投加量为 0.6 mL、FeSO₄·7H₂O 投加量为 0.20 g、处理时间为 60 min。此时苯酚和 COD_{Cr} 降解率为 50.28% 和 45.53%, 而单独 HC 处理 60 min 降解率为 26.65% 和 30.74%。

(2) HC-Fenton 处理时 COD_{Cr} 和苯酚降解率达到 83.26% 和 88.92%, 比单独使用 Fenton 氧化达到

此效果可节约 H₂O₂ 用量 75%、FeSO₄·7H₂O 用量 50%。HC-Fenton-Fe 工艺中苯酚和 COD_{Cr} 降解率达到 98.67% 和 99.34%。

(3) 单独 HC、单独 Fenton、HC-Fenton、Fenton-Fe 和 HC-Fenton-Fe 均符合一级动力学方程, HC-Fenton、HC-Fenton-Fe 处理工艺的增强因子分别为 1.78、2.29, 均对苯酚的降解有显著增强效果。

参考文献

[1] KAKAVANDI B, JAHANGIRI-RAD M, RAFIEE M, et al. Development of response surface methodology for optimization of phenol and p-chlorophenol adsorption on magnetic recoverable carbon[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 231: 192-206. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.05.033.

[2] YANG G, CHEN H L, QIN H D, et al. Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption; Effect of nitrogen-containing functional groups [J]. Applied Surface Science, 2014, 293: 299-305. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.12.155.

[3] WANG X K, YAO Z Y, WANG J A, et al. Degradation of reactive brilliant red in aqueous solution by ultrasonic cavitation [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15(1): 43-48. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2007.01.008.

[4] RAUF M A, ASHRAF S S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 151(1/2/3): 10-18. DOI: 10.1016/j.cej.2009.02.026.

[5] 焦晓飞, 段润斌, 杜震宇. 净水厂干化铝污泥对苯酚的吸附研究[J]. 太原理工大学学报, 2020, 51(5): 717-723.

[6] SAHARAN V K, RIZWANI M A, MALANI A A, et al. Effect of geometry of hydrodynamically cavitating device on degradation of orange-G [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, 20(1): 345-353. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2012.08.011.

[7] RAJORIYA S, BARGOLE S, GEORGE S, et al. Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 344: 1109-1115. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.12.005.

[8] RYSKIE S, GONZALEZ-MERCHAN C, NECULITA C M, et al. Efficiency of ozone microbubbles for ammonia removal from mine effluents[J]. Minerals Engineering, 2020, 145. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.106071.

[9] KORPE S, BETHI B, SONAWANE S H, et al. Tannery wastewater treatment by cavitation combined with advanced oxidation process (AOP)[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 59. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2019.104723.

[10] 陈正波, 傅敏, 胡雪利, 等. 微纳气泡协同铁碳微电解工艺处理盐酸四环素废水[J]. 环境工程学报, 2020, 14(8): 2141-2151.

- [11] 陈利军, 吴纯德, 张捷鑫, 等. 水力空化强化 H_2O_2 氧化降解水中苯酚的研究[J]. 环境科学研究, 2006(3): 67-70.
- [12] 王永杰, 晋日亚, 孔维甸, 等. 文丘里管与孔板组合降解苯酚废水研究[J]. 现代化工, 2017, 37(4): 160-163.
- [13] 左伟芹, 卢义玉, 刘勇, 等. 空化水射流-双氧水联合降解苯酚反应动力学[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(5): 194-198.
- [14] 徐世贵, 刘月娥, 王金榜, 等. 水力空化-Fenton 氧化联合超声吸附处理煤气化废水[J]. 化工环保, 2019, 39(6): 634-640.
- [15] 陈胜兵, 何少华, 姜金生, 等. Fenton 试剂的氧化作用机理及其应用[J]. 环境科学与技术, 2004(3): 105-107, 120.
- [16] 王惠敏, 乔慧琼, 孙三祥. 水力空化降解苯酚、二甲苯试验研究[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2010, 29(3): 101-104.
- [17] 国家环境保护总局, 国家技术监督局. 污水综合排放标准: GB 8978—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.

(上接第 69 页)

参考文献

- [1] 蒋沂孜, 刘安, 刘梁, 等. 华南地区城市道路雨水径流对降雨特征的响应机制—以深圳市为例[J]. 环境工程, 2013, 31(s1): 303-306.
- [2] 唐莉华, 何康茂, 梁宁, 等. 北京校园区降雨径流产污特性及其对水环境的影响[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2014, 54(8): 1025-1030.
- [3] 赖后伟, 黎京士, 庞志华, 等. 深圳大工业区初期雨水水质污染特征研究[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(3): 11-15.
- [4] DU X, XU J, MO Z, et al. The performance of gravity-driven membrane (GDM) filtration for roofing rainwater reuse: Implications of roofing rainwater energy and rainwater purification [J]. The Science of the Total Environment, 2019, 697: 134187. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134187.
- [5] NETO R F M, CALIJURI M L, CARVALHO I D C, et al. Rainwater treatment in airports using slow sand filtration followed by chlorination: Efficiency and costs[J]. Resources Conservation and Recycling, 2012, 65: 124 - 129. DOI: 10.1016/j.resconrec.2012.06.001.
- [6] WANG J L, ZHANG Y J, FENG C M, et al. Adsorption capacity for phosphorus comparison among activated alumina, silica and anthracite coal[J]. Journal of Water Resource and Protection, 2009, 1(4): 260-264.
- [7] 李星, 范茜, 杨艳玲, 等. 改性活性氧化铝吸附去除水中痕量磷的性能[J]. 北京工业大学学报, 2009, 35(6): 825-829.
- [8] 缪佳, 郑重, 丁春生, 等. 氯化铁改性活性氧化铝的制备和表征及其除磷效果研究[J]. 非金属矿, 2012, 35(3): 61-63, 67.
- [9] LUO H B, LI F, LÜ H, et al. Adsorption control performance of phosphorus removal from agricultural non-point source pollution by nano-aperture Lanthanum-modified active alumina [J]. Advance Journal of Food Science & Technology, 2012, 4(6): 337-343.
- [10] RAJURKAR N S, GOKARN A N, DIMYA K. Adsorption of Chromium(III), Nickel(II), and Copper(II) from aqueous solution by activated alumina [J]. CLEAN-Soil, Air, Water, 2011, 39(8): 767-773.
- [11] AUTA M, DARBIS N D A, DIN A T M, et al. Fixed-bed column adsorption of carbon dioxide by sodium hydroxide modified activated alumina[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 233: 80-87. DOI: 10.1016/j.cej.2013.08.012.
- [12] MITRA A, JANA D, DE G. Facile synthesis of hexagonally ordered mesoporous aluminum oxide thin films with high catalytic activity[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2012, 158: 187-194. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.03.024.
- [13] GHAEDI H, AYOUB M, SUFIAN S, et al. Thermal stability and FT-IR analysis of phosphonium-based deep eutectic solvents with different hydrogen bond donors [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 242: 395 - 403. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.07.016.
- [14] WANG Z H, GUO H Y, SHEN F, et al. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La) - involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-}) [J]. Chemosphere, 2015, 119: 646-653. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.07.084.
- [15] MARZOUK I, DAMMAK L, HAMROUNI B. Adsorption of chromium onto activated alumina: Kinetics and thermodynamics studies[J]. Water Environment Research, 2013, 85(2): 99-104.
- [16] 罗仙平, 李健昌, 严群, 等. 处理低浓度氨氮废水吸附材料的筛选[J]. 化工学报, 2010, 61(1): 216-222.
- [17] HOLMBOE N, KRISTENSEN E. Ammonium adsorption in sediments of a tropical mangrove forest (Thailand) and a temperate Wadden Sea area (Denmark) [J]. Wetlands Ecology and Management, 2002, 10(6): 453-460.
- [18] 王挺, 王三反, 陈霞. 活性氧化铝除磷吸附作用的研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(3): 35-38.
- [19] CHENG H M, ZHU Q, XING Z P. Adsorption of ammonia nitrogen in low temperature domestic wastewater by modification bentonite[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 233: 720-730. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.06.079.