

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.05.015

Fe/Al/C多元微电解—H₂O₂工艺处理农药生产废水

杨瑞洪¹, 钱蕊², 雍达明¹

(1. 扬州工业职业技术学院 化学工程学院, 江苏 扬州 225127; 2. 江苏嘉溢安全环境科技服务有限公司, 江苏 南京 210000)

摘要: 采用Fe/Al/C多元微电解—H₂O₂工艺处理农药生产废水。通过间歇实验考察了该工艺的运行参数,结果显示在初始pH值为4、Na₂SO₄投加量为0.03 mol/L、H₂O₂投加量为1.5 mL/L和反应时间为80 min的条件下对农药生产废水的处理效果最佳。在连续运行条件下,该工艺对农药生产废水中COD的平均去除率为88.5%,平均生物毒性削减率为63.7%,B/C值由0.126提高到0.341。Fe/Al/C多元微电解—H₂O₂工艺降解农药生产废水的过程符合一级动力学反应,速率常数 $k_{\text{COD}}=0.0188 \text{ min}^{-1}$,相关系数 $R^2=0.9898$ 。农药生产废水经过Fe/Al/C多元微电解—H₂O₂工艺处理后,有机物各基团的UV-Vis光谱强度都得到了显著削减,即有机物被有效降解。

关键词: 农药生产废水; Fe/Al/C微电解; 双氧水; 反应动力学

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)05-0091-05

Fe/Al/C Multiple Micro-electrolysis and H₂O₂ Process for Pesticide Production Wastewater Treatment

YANG Rui-hong¹, QIAN Rui², YONG Da-ming¹

(1. College of Chemical Engineering, Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou 225127, China;
2. Jiangsu Jia Yi Safety Environment Technology Service Co. Ltd., Nanjing 210000, China)

Abstract: Fe/Al/C multiple micro-electrolysis and H₂O₂ process was applied in pesticide wastewater treatment. The operation parameters were determined by intermittent experiment, and performance of the process for pesticide production wastewater treatment was the best under the following conditions: the initial pH was 4, dosages of Na₂SO₄ and H₂O₂ were 0.03 mol/L and 1.5 mL/L and the reaction time was 80 min. The performance of the process for pesticide production wastewater treatment under continuous operation was explored. The average COD removal efficiency was 88.5%, the average biological toxicity reduction rate was 63.7%, and the average B/C ratio was increased from 0.126 to 0.341. The degradation process of pesticide production wastewater by Fe/Al/C multiple micro-electrolysis and H₂O₂ process conformed to first-order kinetic reaction, and the rate constant k_{COD} and correlation coefficient R^2 were 0.0188 min^{-1} and 0.9898, respectively. After the treatment of pesticide production wastewater by Fe/Al/C multiple micro-electrolysis and H₂O₂ process, the UV-Vis spectral intensity of organic groups was significantly reduced, indicating that the organic compounds were effectively degraded.

基金项目: 江苏省高校“青蓝工程”中青年学术带头人项目(苏教师[2021]11、苏教师[2019]3); 扬州市市校合作专项(YZ2021171); 省高等学校优秀科技创新团队项目(苏教科[2021]1号); 国家自然科学基金资助面上项目(51979077); 江苏省自然科学基金资助面上项目(BK20191220); 江苏省产学研合作项目(BY2020670)

Key words: pesticide production wastewater; Fe/Al/C micro-electrolysis; H_2O_2 ; reaction kinetics

农药生产废水是指农药厂在农药生产过程中排出的废水,主要分为含苯废水、含有机磷废水、高浓度含盐废水、高浓度含酚废水和含汞废水等。该类废水COD浓度较高、含有大量有毒物质、水质和水量不稳定,给环境带来严重危害。常采用微生物技术、高级氧化技术、超声波和微电解技术等处理该类废水^[1]。其中微生物技术是国内处理农药生产废水的主流工艺,但处理效果一般。微电解是难生物降解工业有机废水预处理的有效技术之一^[2]。目前,随着环保形势的逐渐严峻和排放标准的日益严格,传统工艺出水水质难以满足排放要求,因此笔者采用Fe/Al/C多元微电解— H_2O_2 工艺对传统方法进行强化预处理,分析了运行参数和处理效果,并探讨了该工艺的反应动力学。

1 材料和方法

1.1 实验材料

实验水样采自扬州某农药厂,该厂主要生产菊酯类农药,其COD为2 026~2 215 mg/L, B/C平均值约为0.126。Fe/Al/C微电解填料为自制规整化多孔性金属架构多元微电解填料,Fe、Al、C的质量比为3:1:1^[3]。

1.2 实验装置

实验装置如图1所示,包括集水槽、蠕动泵、微电解反应柱和芬顿反应池。微电解反应器由透明的有机玻璃柱($\varnothing 10\text{ cm} \times 30\text{ cm}$)制成,有效体积为2.0 L。微电解反应器中填充自制规整化Fe/Al/C多元微电解填料,床层高度为25 cm。

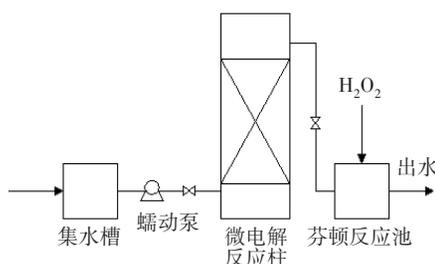


图1 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of test apparatus

1.3 实验方法

填料预处理:将填料在5%的稀硫酸中浸泡20 min,以去除填料表面的氧化物,用蒸馏水冲洗干

净;再将填料在原水中浸泡2 h,使其对污染物达到吸附饱和。

影响因素实验:向1 000 mL烧杯中加入600 mL农药生产废水,分别在一定pH值条件下与400 g经过预处理的自制规整化Fe/Al/C多元微电解填料反应120 min,每隔20 min取1次水样测定COD浓度。

连续实验:在最佳运行参数下,实验装置连续运行15 d,每天取水样测定进出水COD、 BOD_5 和生物毒性。

1.4 分析项目及方法

采用COD测定仪检测COD,采用pH计检测pH值,采用快速测定仪检测 BOD_5 ,采用发光细菌法测定Fe/Al/C多元微电解— H_2O_2 处理前后农药废水的急性毒性^[4]。采用分光光度计检测样品的紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 影响因素分析

2.1.1 初始pH值的影响

图2为初始pH值对COD去除率的影响。可知,当废水初始pH值为4时,体系对COD的去除效果最好,降解120 min后,COD去除率约为66.7%。

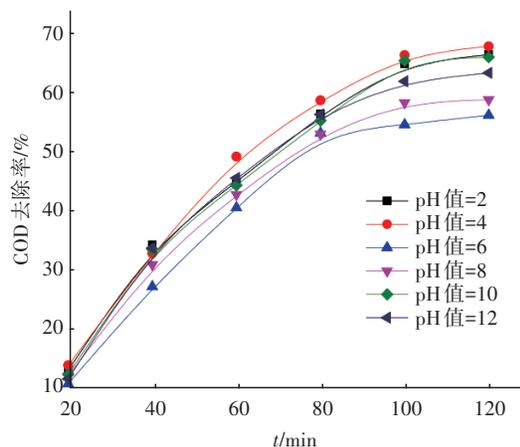


图2 初始pH值对COD去除率的影响

Fig.2 Influence of initial pH on COD removal rate

分析原因,在酸性条件下,原电池反应能很好地进行,阳极反应产生的新生态二价铁离子及阴极产生的新生态[H]和[O]均能与有机物发生氧化还原反应。pH值过低时,铁离子酸溶出占主导地位,

电化学溶出较少,快速产生的大量氢气对铁有包裹作用,而有机物的降解一般都是在铁表面发生的,因此阻碍了液相中有机物与铁固相表面的充分接触;pH值过高时,氢离子浓度过低,不利于微电解反应的进行;同时pH值较高时铁与铝离子生成络合物附着在填料表面,阻碍了微电解反应的进行。因此,确定最佳pH值为4。

2.1.2 电解质加入量的影响

在农药废水初始pH值为4的条件下,考察硫酸钠投加量对COD去除率的影响,结果如图3所示。可以看出,加入Na₂SO₄后,体系对COD的去除率都有一定的提高。当Na₂SO₄投加量为0.03 mol/L时,对COD的去除效果最好,反应120 min后对COD的去除率可达74.1%。分析原因,可能是由于Na₂SO₄的投加提高了微电解体系的导电性,有利于提高微电解反应的传质速度,提高了对废水的降解效果^[5]。继续增加电解质的投量对提高COD的去除效果不显著,这是由于实验用水为实际生产废水,其本身存在多种电解质,且电导率较高,如果电解质投加量过大会抑制微电解反应的效率。

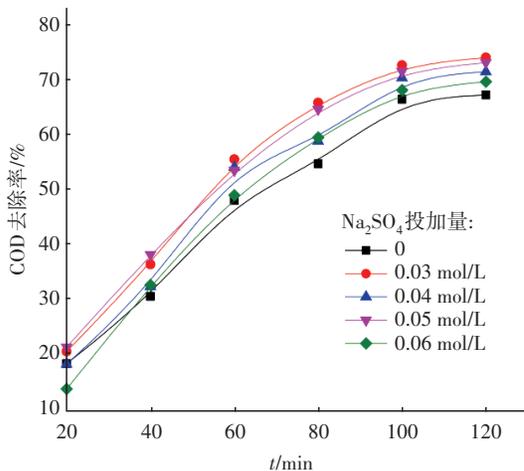


图3 Na₂SO₄投加量对COD去除率的影响

Fig.3 Influence of Na₂SO₄ dosage on COD removal rate

2.1.3 H₂O₂投加量的影响

在农药废水初始pH值为4、辅助电解质投加量为0.03 mol/L的条件下,考察H₂O₂投加量对COD去除率的影响,结果如图4所示。可以看出,向体系中投加H₂O₂后,COD去除率都有提高,且当H₂O₂投加量为1.5 mL/L时,对COD的去除率最高,可达88.4%。可见,向微电解体系中增投H₂O₂可以明显改善对废水中有机物的降解效果。分析原因,微电

解过程中产生的大量亚铁离子与H₂O₂形成Fenton试剂,产生了大量强氧化性的羟基自由基,即·OH,·OH可以有效降解废水中的有机物。然而,继续增大H₂O₂投加量后COD去除率反而降低,主要是由于微电解产生的亚铁离子有限,过多投加H₂O₂意义不大。另外,由图4还可以看出,COD去除率随着反应时间的增加而增大,当反应进行80 min后,COD去除率趋于稳定,故确定反应时间为80 min。

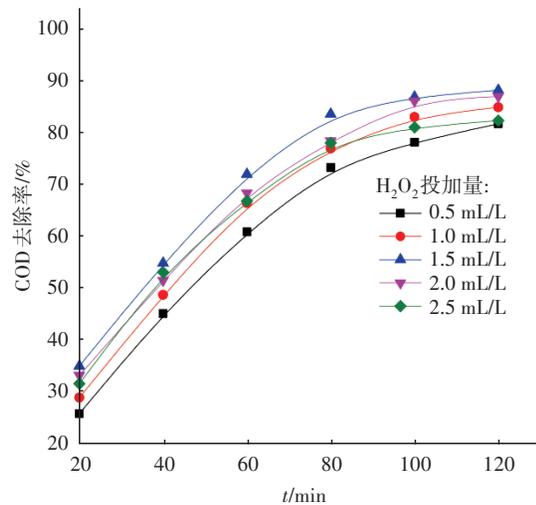


图4 H₂O₂投加量对COD去除率的影响

Fig.4 Influence of H₂O₂ dosage on COD removal rate

2.2 反应动力学分析

在最佳反应条件下进行降解反应,分别在20、40、60、80、100和120 min时取样测定农药生产废水中COD浓度,结果如图5所示。

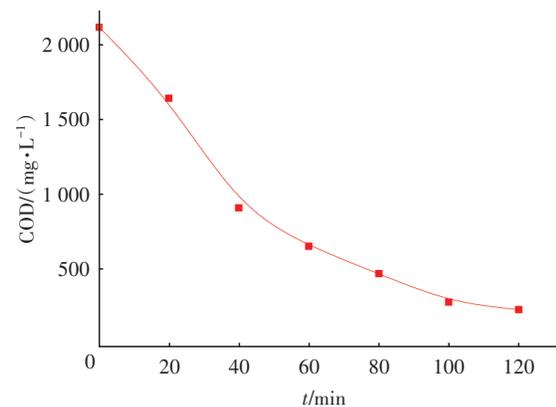


图5 COD与降解时间的关系

Fig.5 Relationship between COD and degradation time

根据Fe/Al/C微电解—H₂O₂降解农药生产废水过程中不同时间的COD变化,分别采用零级、一级和二级动力学方程进行拟合,拟合结果见表1。由

表1可知,去除COD的一级动力学方程相关系数最大,因此初步认为Fe/Al/C多元微电解—H₂O₂降解农药生产废水的动力学反应为一级反应,速率常数 $k_{\text{COD}}=0.0188\text{ min}^{-1}$ 。

表1 Fe/Al/C微电解—H₂O₂降解农药生产废水COD的动力学

Tab.1 Kinetics of COD degradation of pesticide production wastewater by Fe/Al/C micro-electrolysis and H₂O₂ process

反应级数	动力学方程	相关系数R ²
零级	$C = -0.0157t + 1.8567$	0.8943
一级	$-\ln C = 0.0188t + 0.7637$	0.9898
二级	$1/C = 0.0309t + 0.0258$	0.9344

注: C表示t时刻时,废水中COD的浓度,g/L;t表示反应时间,min。

2.3 系统连续运行的效果

2.3.1 对COD的去除效果

在初始pH值为4、Na₂SO₄投加量为0.03 mol/L、H₂O₂投加量为1.5 mL/L和反应时间为80 min的条件下,当进水COD为1 898~2 310 mg/L时,出水COD为233~258 mg/L,平均COD去除率为88.5%,出水水质稳定。分析原因,主要是Fe/Al/C填料属于高温烧结而成的一体化金属合金结构,填料的各组分按配比均匀混合,微电解反应持续高效,不像传统的Fe/C微电解填料因简单物理混合堆填那样,在水流冲刷作用下极易出现电极分离,进而影响原电池反应的持续进行^[6]。新型规整化Fe/Al/C多元微电解填料阴阳极相结合在一起反应持久,同时填料为多孔性合金架构,具有孔隙率高、比表面积大和均匀的水气流通通道等特点,填料表面能与废水充分接触,传质效果好,因此具有良好的催化反应效果。连续运行实验证实了新型规整化Fe/Al/C微电解填料具有孔隙率高、相对密度小、比表面积大、活性强、不钝化和不板结等优点,长期运行出水效果稳定。

2.3.2 可生化性分析

系统连续运行15 d,每天取进出水分别测定COD与BOD₅,并计算B/C值,结果见图6。经过多元微电解—H₂O₂处理后,农药生产废水的平均B/C值由0.126提高到0.341,对后续微生物的降解有促进作用。分析原因有两方面:一是微电解反应过程中阳极产生的亚铁离子、阴极产生的大量新生态[H]和·OH将农药生产废水中难生物降解的有机物氧化为易生物降解的小分子有机物,提高了废水的可生

化性;二是微电解产生的亚铁离子与H₂O₂形成Fenton试剂,产生了大量·OH将农药生产废水中难生物降解有机物氧化为易生物降解的小分子有机物^[7]。

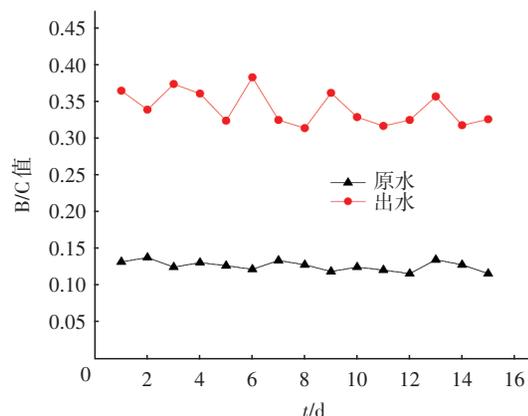


图6 处理前后B/C值的变化对比

Fig.6 Comparison of B/C before and after treatment

2.3.3 生物毒性的变化

装置连续运行15 d,每天取进出口水样测定处理前后废水的生物毒性,并计算生物毒性削减率。结果表明,经过多元微电解—H₂O₂处理后,农药生产废水的生物毒性削减率稳定在60.6%~65.7%,平均值为63.7%。分析原因,一方面是由于部分有机物被氧化降解,生物毒性降低;另一方面,部分有机物和悬浮物通过协同混凝等作用被去除。生物毒性的削减减轻了废水对微生物的毒性抑制作用,有利于后续生化系统中微生物的生长与繁殖,生化系统的处理效果显著提高。

2.4 进出水UV-Vis光谱分析

农药生产废水处理前后的UV-Vis光谱变化如图7所示。

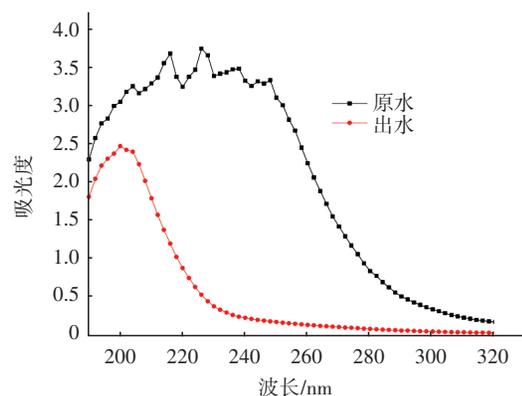


图7 进出水的UV-Vis光谱分析

Fig.7 UV-Vis spectral analysis of influent and effluent

从图7可以看出,进出水的UV-Vis 光谱变化显著,原水在多处不同波长处都有明显的吸收峰,而出水中各吸收峰均明显削弱甚至消失。可见,采用Fe/Al/C微电解—H₂O₂工艺处理农药生产废水效果显著。

3 结论

微电解技术对农药生产废水有一定的降解作用,但是处理效率并不显著,主要是由于微电解技术对有机物的断链或开环作用效果不理想。投加双氧水后,微电解体系中产生的亚铁离子与双氧水构成Fenton试剂,产生了大量·OH,能有效降解有机物。该组合工艺的最佳实验条件如下:初始pH值为4,辅助电解质为0.03 mol/L, H₂O₂投加量为1.5 mL/L,反应时间为80 min。在该条件下,系统连续运行时对COD的平均去除率可达88.5%。Fe/Al/C多元微电解—H₂O₂工艺处理农药生产废水的动力学反应为一级反应,速率常数 $k_{\text{COD}}=0.0188 \text{ min}^{-1}$,相关系数 $R^2=0.9898$ 。

参考文献:

- [1] 刘琳,李田,景露阳,等. 微电解-生化组合工艺处理医药中间体废水[J]. 水处理技术, 2018, 44(2): 136-139.
LIU Lin, LI Tian, JING Luyang, *et al.* Treatment of wastewater from pharmaceutical intermediates by micro electrolysis-biochemical combination process [J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(2): 136-139 (in Chinese).
- [2] RUAN X C, LIU M Y, ZENG Q F, *et al.* Degradation and decolorization of reactive red X-3B aqueous solution by ozone integrated with internal micro-electrolysis [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 74(2): 195-201.
- [3] YANG R H, ZHU J Z, LI Y L, *et al.* A study on the preparation of regular multiple micro-electrolysis filler and the application in pretreatment of oil refinery wastewater [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2016, 13(5): 457.
- [4] 孙亮. 内电解技术处理化工制药废水的效能与机理研究[D]. 天津:天津大学, 2011.
SUN Liang. Treatment of Chemical Pharmaceutical Wastewater and Mechanisms with Internal Electrolysis Technology [D]. Tianjing: Tianjin University, 2011 (in Chinese).
- [5] HUANG L H, SUN G P, YANG T, *et al.* A preliminary study of anaerobic treatment coupled with micro-electrolysis for anthraquinone dye wastewater [J]. Desalination, 2013, 309: 91-96.
- [6] 秦树林,赵岳阳,王忠泉. 微电解处理工艺及传统填料存在问题与改进措施[J]. 能源环境保护, 2013, 27(5): 8-10, 23.
QIN Shulin, ZHAO Yueyang, WANG Zhongquan. Existing problems and improvement measures of micro-electrolysis process and conventional filler [J]. Energy Environmental Protection, 2013, 27(5): 8-10, 23 (in Chinese).
- [7] MA L M, ZHANG W X. Enhanced biological treatment of industrial wastewater with bimetallic zero-valent iron [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(15): 5384-5389.

作者简介:杨瑞洪(1980-),男,江西宜春人,博士,副教授,主要研究方向为水污染控制理论与技术。

E-mail: rhyang123@126.com

收稿日期:2021-09-26

修回日期:2021-11-03

(编辑:任莹莹)