

UV-Fenton 体系预处理四氢呋喃废水实验研究

申松梅 孙潺潺 徐斌

(浙江省嘉兴市固体废物管理中心, 嘉兴 314000)

摘要 采用 UV-Fenton 体系预处理四氢呋喃废水, 实验结果表明, pH 值、反应时间、 Fe^{2+} 和 H_2O_2 投加量等因素对处理效果有较大的影响。实验确定的最佳反应条件为: 原水 pH = 5, Fe^{2+} 投加量 2.5 mmol/L, H_2O_2 投加量 12 mmol/L, 反应时间 90 min, 连续曝气, 在此条件下, COD 去除率可达 85% 左右。经 UV-Fenton 体系处理后, 废水的 B/C 值由 0.16 增至 0.47, 可生化性提高, 可满足后续生化处理的要求。

关键词 UV-Fenton 体系 四氢呋喃废水 预处理 可生化性

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)01-0237-05

Study on pre-treatment of tetrahydrofuran wastewater by UV-Fenton system

Shen Songmei Sun Chanchan Xu Bin

(Jiaxing Solid Wastes Management Center, Zhejiang Province, Jiaxing 314000, China)

Abstract UV/Fenton process was used as a pretreatment method to treat tetrahydrofuran wastewater. Experimental results showed that the influencing factors for the reaction mainly included pH, reaction time, the dosage of Fe^{2+} and H_2O_2 . Under the conditions of continuous aeration, the optimum reaction conditions of pH, dosage of Fe^{2+} , dosage of H_2O_2 , reaction time were 5, 2.5 mmol/L, 12 mmol/L and 90 min, respectively. Under the optimum conditions, the removal rate of COD could be up to 85%. After treatment, the B/C value of the wastewater increased from 0.16 to 0.47, and the biodegradability was improved greatly, and the effluent could satisfy the requirements of follow-up biochemical treatment process completely.

Key words UV-Fenton system; tetrahydrofuran wastewater; pre-treatment; biodegradability

四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)是一种重要的有机化工原料,具有低毒、低沸点、流动性好等优点,有“万能溶剂”之称。THF 属单杂环化合物,有醚样气味,可通过呼吸道、消化道、皮肤侵入机体,低浓度时对皮肤和粘膜有刺激作用,高浓度时有麻醉作用、肝脏毒性和致死作用。THF 常用作溶剂、化学合成中间体和分析试剂,我国的 THF 约有 80% 用作生产医药原料^[1-4]。

THF 废水具有成分复杂、毒性大、COD 浓度高、治理困难等特点,如果仅采用生物处理很难达到预期的效果,选择合适的预处理技术是处理这类废水的关键。本研究采用 UV-Fenton 法对该类废水进行预处理,以降低废水对微生物的毒性,提高其可生化性,以满足后续生化处理的要求。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硫酸亚铁、过氧化氢(30%)、不同浓度的 NaOH 溶液和 H_2SO_4 溶液(调节 pH 值)等。

HH-S6 型电热恒温水浴锅,生化培养箱(LRH-250A),752 紫外可见分光光度计,PHS-3B 精密 pH 计,紫外灯(60 W)等。

1.2 废水水质

实验所用废水取自某化工企业 THF 生产线,废水水质(平均值)为 COD = 5 136.2 mg/L, BOD = 842.5 mg/L, B/C = 0.16, pH = 8.3。

1.3 实验原理及方法

Fenton 试剂在水处理中的作用主要包括对有机

收稿日期:2010-07-20; 修订日期:2010-09-08

作者简介:申松梅(1982-),女,工学硕士,主要从事固体废物、危险废物管理工作。E-mail:shensm45@163.com

物的氧化和混凝2种作用,通过氧化和吸附混凝共同作用对污染物进行降解。在 Fe^{2+} 的催化作用下, H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$,从而引发一系列的链反应。反应中产生的 $\cdot\text{OH}$ 是一种具有强氧化能力的自由基,反应速度快、氧化效率高,可使有机物的C—C键断裂,使大分子有机物转化为小分子有机物,并最终氧化成为 CO_2 和 H_2O ,从而降低废水的COD,提高其可生化性。作为催化剂的 Fe^{2+} 可被 H_2O_2 或 O_2 氧化成 Fe^{3+} ,进一步形成具有絮凝作用的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,而 Fe^{3+} 可与 H_2O_2 缓慢生成 Fe^{2+} ,继续参与反应^[5,6]。在紫外光的照射下, Fe^{3+} 与水中的 OH^- 形成的复合离子可以直接产生 $\cdot\text{OH}$ 和 Fe^{2+} ,加快有机污染物的降解速度,缩短反应时间^[7]。

实验采用烧杯实验,取一定量水样置于烧杯中,用 NaOH 溶液或稀 H_2SO_4 调节原水pH至预定值,然后投加硫酸亚铁和过氧化氢,在紫外灯照射下反应一定时间后,取上清液进行水质分析。

1.4 分析方法

分析方法均采用国家标准方法^[8],其中COD采用重铬酸钾法;BOD采用标准稀释法;pH值采用玻璃电极法。

2 结果与讨论

2.1 正交实验

影响UV-Fenton法处理效果的主要因素有原水pH值、 Fe^{2+} 及 H_2O_2 投加量、反应时间等^[9-11]。实验采用4因素4水平的正交实验,其中反应前pH选择2、4、6和8; Fe^{2+} 投加量(mmol/L)选择0.5、1、1.5和2; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (摩尔比)选择2.5:1、5:1、7.5:1和10:1;反应时间选择30、60、90和120 min。实验结果如表1所示。

由表1可知,UV-Fenton体系处理THF废水的影响因素依次为:pH值、反应时间、 Fe^{2+} 投加量和 H_2O_2 投加量,根据正交实验结果,处理效果较好的组合为:pH=4, Fe^{2+} 投加量2 mmol/L, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ =10,反应时间120 min。为了进一步确定最佳的反应条件,进行如下的单因素实验。

2.2 单因素实验

2.2.1 原水pH值的确定

由正交实验结果可知,pH值对UV-Fenton法处理THF废水具有显著的影响,当pH值在2~6之间时,处理效果差别不大,当pH值为8时,COD

表1 正交实验及结果

Table 1 orthogonal test and the results

实验序号	实验因素及水平			时间 (min)	COD 去除率 (%)
	pH	Fe^{2+} (mmol/L)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$		
1	2	0.5	2.5 : 1	30	26.8
2	2	1.0	5 : 1	60	52.7
3	2	1.5	7.5 : 1	90	65.1
4	2	2.0	10 : 1	120	75.6
5	4	0.5	5 : 1	90	56.3
6	4	1.0	2.5 : 1	120	70.9
7	4	1.5	10 : 1	30	50.7
8	4	2.0	7.5 : 1	60	68.4
9	6	0.5	7.5 : 1	120	45.9
10	6	1.0	10 : 1	90	56.7
11	6	1.5	2.5 : 1	60	65.5
12	6	2.0	5 : 1	30	44.2
13	8	0.5	10 : 1	60	23.9
14	8	1.0	7.5 : 1	30	19.7
15	8	1.5	5 : 1	120	25.2
16	8	2.0	2.5 : 1	90	21.1
K_1	55.1	38.2	46.1	35.4	
K_2	61.6	50.0	44.6	52.6	
K_3	53.1	51.6	49.8	49.8	

去除率明显降低。保持 Fe^{2+} 投加量2 mmol/L, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ =10,反应时间120 min,改变原水pH值,实验结果如图1所示。

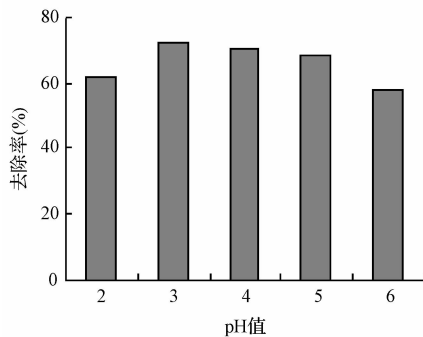


图1 pH值的影响

Fig. 1 Effect of pH

随着pH值的升高,COD去除率呈先升高后降低的趋势,其原因是pH值的变化直接影响体系中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的络合平衡,从而影响了Fenton试剂的氧化能力。pH值较高时,不仅会使 H_2O_2 分解过快造成无效分解,而且使溶液中的 Fe^{2+} 以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力;pH值过低时, H_2O_2 稳定性增强,分解缓慢而不利于Fenton反应,同时由于溶液中的 H^+ 浓度过高, Fe^{3+} 不能顺利地还原为 Fe^{2+} ,使 Fe^{2+} 的催化作用受阻^[12]。但在酸性条件

下,随 pH 值的升高 COD 去除率降低的趋势并不十分明显。当原水 pH 值由 3 升至 5 时,COD 去除率仅从 72.5% 降至 68.6%;当 pH 值大于 6 时,COD 去除率降低趋势明显增强。考虑到原水 pH 值为碱性,在保证去除效率的前提下,出于降低调节 pH 所需药剂费用问题,选择原水 pH 值为 5。

2.2.2 反应时间的确定

在 pH = 5, Fe^{2+} 投加量 2 mmol/L, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 10$ 的条件下,改变反应时间,实验结果如图 2 所示。

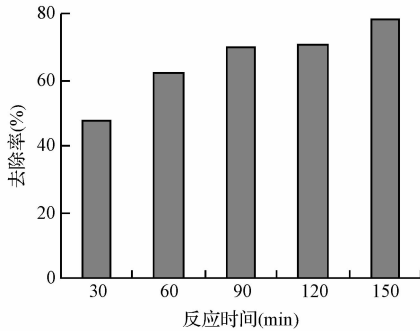


图 2 反应时间的影响

Fig.2 Effect of reaction time

在前 90 min,随着反应时间的延长,COD 去除率不断增加;第 90 ~ 120 分钟,去除率基本保持不变;反应 120 min 后,COD 去除率又呈增加的趋势。这主要是因为 UV-Fenton 反应过程中,对有机物的氧化可分为 2 个阶段,一是 UV-Fenton 协同氧化过程,二是当 Fenton 试剂消耗完毕后的 UV 单独氧化过程。随着反应的进行, H_2O_2 和 Fe^{2+} 不断被消耗,水中剩余的 H_2O_2 和 Fe^{2+} 逐渐减少,系统的氧化能力降低,COD 去除率增速趋缓;当系统中的 H_2O_2 和 Fe^{2+} 被消耗完毕后,由于紫外光对有机物也有一定的降解作用,因此,COD 去除率又开始增加。综合考虑各方面的因素,实验确定的最佳反应时间为 90 min。

2.2.3 Fe^{2+} 投加量的确定

在原水 pH = 5, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 10$, 反应时间 90 min 的条件下,改变 Fe^{2+} 投加量,实验结果如图 3 所示。

对于 UV-Fenton 体系来说,当 Fe^{2+} 浓度过高时对 H_2O_2 的消耗过多,不利于 $\cdot\text{OH}$ 的生成,从而使反应速度降低;当 Fe^{2+} 浓度过低时,不利于 H_2O_2 分解为 $\cdot\text{OH}$,也会使反应速度下降。因此维持合适的 Fe^{2+} 浓度可以使反应持续进行。随着 Fe^{2+} 浓度的

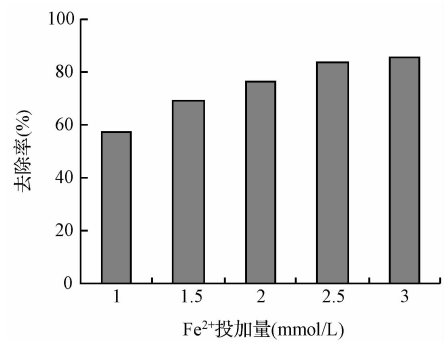


图 3 铁盐投加量的影响

Fig.3 Effect of Fe^{2+}

升高,COD 去除率不断增加,当 Fe^{2+} 浓度增加到某一水平时,COD 去除率基本保持不变。实验结果表明, Fe^{2+} 投加量保持在 2.5 mmol/L 为宜,此时 COD 去除率为 83.6%。

2.2.4 H_2O_2 投加量的确定

在原水 pH = 5, Fe^{2+} 投加量 2.5 mmol/L, 反应时间 90 min 的条件下,改变 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 的值,实验结果如图 4 所示。

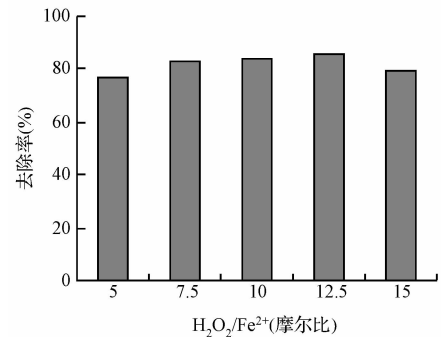
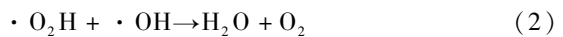
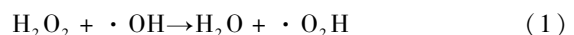


图 4 H_2O_2 投加量的影响

Fig.4 Effect of H_2O_2

随着 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 比例的升高(即 H_2O_2 投加量增加),COD 去除率呈先上升后下降的趋势。当 H_2O_2 浓度较低时,COD 去除率随 H_2O_2 投加量的增加而升高;当 H_2O_2 浓度增加到一定水平时,COD 去除率基本保持不变;再提高 H_2O_2 的浓度,COD 去除率有降低的趋势。这是因为当 H_2O_2 浓度过高时,过量的 H_2O_2 对 $\cdot\text{OH}$ 有清除作用^[13],反应如下:



实验结果表明,综合考虑处理效果和药剂费用, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 最佳比例为 7.5 : 1,此时 COD 去除率

为 82.7%。

2.2.5 溶解氧的影响

在有机物降解过程中,UV-Fenton 反应产生的·OH 与有机物 HR 发生反应生成自由基 R·,随后 R·与溶解氧反应生成 O₂R·;当水中不存在溶解氧或溶解氧不足时,R·自身之间会反应生成 RR·,从而降低有机物的降解效率。此外,O₂吸收紫外光后还可生成 O₃等次生氧化剂氧化有机物。因此,氧气或空气的加入可大幅降低 H₂O₂的用量^[14]。但由于条件所限,不能对溶解氧进行精确控制,因此正交实验中未考虑溶解氧的影响。

在原水 pH = 5, Fe²⁺投加量 2.5 mmol/L,反应时间 90 min 的条件下,对反应体系进行曝气(溶解氧约 3~5 mg/L),以 H₂O₂/Fe²⁺ = 7.5:1 为基准(H₂O₂的浓度为 18.75 mmol/L),改变 H₂O₂投加量,实验结果如图 5 所示。

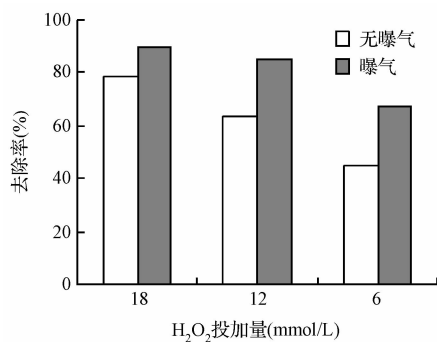


图5 溶解氧的影响

Fig.5 Effect of DO

在 H₂O₂ 投加量一定的条件下,溶解氧的存在可以提高 COD 的去除率,并且在曝气条件下,达到某一去除率所需要的 H₂O₂ 的浓度低于非曝气条件。实验结果表明,在曝气条件下,H₂O₂ 的投加量可降低至 12 mmol/L,COD 去除率为 85.1%。

2.3 废水 B/C 值的变化

由于原水污染物浓度较高,仅靠 UV-Fenton 体系很难处理完全,且成本较高,因此采用 UV-Fenton 体系的目的不仅在于去除部分污染物,更重要的一点是提高废水的可生化性,为后续的生物处理奠定基础。在原水 pH = 5, Fe²⁺ 投加量 2.5 mmol/L, H₂O₂ 投加量 12 mmol/L,反应时间 90 min,连续曝气的条件下,体系的进、出水水质如表 2 所示。

表 2 UV-Fenton 体系进、出水水质

Table 2 Influent and effluent water quality of UV/Fenton

	COD(mg/L)	BOD(mg/L)	B/C	可生化性
进水	5 136.2	842.5	0.16	难生化
出水	791.0	374.1	0.47	易生化

在实验确定的最佳条件下,UV-Fenton 体系对 COD 的去除率为 84.6%,对 BOD 的去除率为 55.6%。原水的 B/C 值仅为 0.16,属于难生物降解废水;经 UV-Fenton 体系处理后,B/C 值增加至 0.47,属于易生物降解废水。因此,用 UV-Fenton 体系对 THF 废水进行预处理是可行的。

3 结论

(1) 正交实验结果表明,UV-Fenton 体系处理 THF 废水的影响因素依次为:pH 值、反应时间、Fe²⁺ 投加量和 H₂O₂ 投加量。

(2) UV-Fenton 体系处理 THF 废水的最佳条件为:原水 pH = 5, Fe²⁺ 投加量 2.5 mmol/L, H₂O₂ 投加量 12 mmol/L,反应时间 90 min,连续曝气,在此条件下,COD 去除率可达 85% 左右。

(3) 除 pH 值、反应时间、Fe²⁺ 和 H₂O₂ 投加量等因素外,溶解氧对 UV-Fenton 体系降解有机物也有较大的影响,在曝气条件下,可显著降低 H₂O₂ 的投加量。

(4) 经 UV-Fenton 体系处理后,废水的 B/C 值由 0.16 增至 0.47,可生化性大大提高,可满足后续生化处理的要求。

参考文献

- [1] Gamal A1, El-Hiti. Application of organolithium in organic synthesis: A simple and convenient procedure for the synthesis of more complex 6-substituted 3 H-quinazolin-4-ones. *Chemical Monthly*, **2005**, 135 (3): 323-331
- [2] Dilek K., Cüneyt V., Sevil Savaşkan Yılmaz, et al. Initiation system effects in the cationic copolymerization of tetrahydrofuran (THF). *Polymer Bulletin*, **2002**, 49 (1): 25-32
- [3] 汪多仁. 四氢呋喃. *化工技术经济*, **1997**, (2): 51-52
Wang Duoren. Tetrahydrofuran. *Chemical Techno-Economics*, **1997**, (2): 51-52 (in Chinese)
- [4] 傅慰祖. 有机溶剂四氢呋喃的毒性及其危害. *职业卫生与应急救援*, **1996**, 14 (2): 22-23
Fu Weizu. The toxicity and harm of tetrahydrofuran as an organic solvent. *Occupational Health and Emergency Res-*

- cue, **1996**, 14 (2): 22-23 (in Chinese)
- [5] Bum G. K. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Res.*, **1999**, 33 (9): 2110-2118
- [6] Michele E. Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. *Chemosphere*, **2000**, 41(3): 409-417
- [7] Lin S. H., Jiang C. D. Fenton oxidation and sequencing batch reactor (SBR) treatments of high-strengths emulsion wastewater. *Desalination*, **2003**, 154 (2):107-116
- [8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第 4 版). 北京: 中国环境科学出版社, **2002**
- [9] 雷东成. 光助 Fenton 氧化处理 PVA 退浆废水的研究. *环境科学学报*, **2000**, 20 (2): 139-144
Lei Dongcheng. Advanced oxidation of polyvinyl-alcohol by the photo-fenton reaction. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2000**, 20 (2): 139-144 (in Chinese)
- [10] Willb L. S., Moraes J. E. F. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. *Separation and Purification Technology*, **2004**, 24 (1-3): 51-57
- [11] Chou S. S., Huang Y. H., Lee S. H., et al. Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method. *Water Research*, **1999**, 33 (3): 751-759
- [12] Huseyin Tekin, Okan Bilkay, Selale S. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 136 (2): 258-265
- [13] 张乃东, 黄君礼, 郑威. 强化 UV/Fenton 法降解水中苯酚的研究. *环境污染治理技术与设备*, **2002**, 3 (2): 20-22
Zhang Naidong, Huang Junli, Zheng Wei. Treatment of phenols-containing wastewater by photo-Fenton process. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, **2002**, 3 (2): 20-22 (in Chinese)
- [14] 雷乐成, 汪大翠. 水处理高级氧化技术. 北京: 化学工业出版社, **2001**