

# 微电解 Fenton 法处理有机废水可行性研究<sup>①</sup>

孙磊, 吴江求, 曹学锋, 王成文

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 采用微电解 Fenton 法处理硫铵酯-苯甲羟肟酸-苯胺黑有机废水。考察了初始 pH 值、铁屑及活性炭投入量、曝气量、 $H_2O_2$  用量、催化剂  $MnO_2$  加入量和反应时间对废水 COD、 $NH_3-N$  和色度去除率的影响。最佳条件为: 初始 pH=3、铁屑用量 70 g/L、活性炭用量 80 g/L、 $H_2O_2$  用量 7 mg/L、 $MnO_2$  用量 8.0 g/L、曝气量 500 mL/(min·L)、反应时间 20 min, 此时废水 COD、 $NH_3-N$  和色度的去除率达 88.21%、93.57% 和 98.68%。通过多因素正交实验确定了影响 COD、 $NH_3-N$  和色度去除率的因素强弱顺序为: 铁屑投入量 = 活性炭投入量 >  $H_2O_2$  用量 > pH 值 >  $MnO_2$  用量。

**关键词:** 碳铁微电解; Fenton; 废水处理; 有机废水; 化学需氧量; 氨氮废水; 色度

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2020.01.024

文章编号: 0253-6099(2020)01-0101-04

## Feasibility Study of Microelectrolysis-Fenton Process for Organic Wastewater Treatment

SUN Lei, WU Jiang-qiu, CAO Xue-feng, WANG Cheng-wen

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

**Abstract:** The organic wastewater containing ammonium thiosulfate-benzhydroxamic acid-aniline black was treated by using microelectrolysis-Fenton process. The effects of initial pH value, amount of iron scraps and activated carbon, volume of aeration,  $H_2O_2$  dosage, amount of catalyst  $MnO_2$ , as well as reaction time on removal rates of COD,  $NH_3-N$  and chroma in wastewater were investigated. It is found that under the following optimal conditions, including an initial pH value of 3, 70 g/L of iron scraps, 80 g/L of activated carbon, 7 mg/L of  $H_2O_2$ , 8.0 g/L of  $MnO_2$ , aeration at 500 mL/(min·L) and 20-min reaction time, the removal rates of COD,  $NH_3-N$  and chromaticity in wastewater are 88.21%, 93.57% and 98.68%, respectively. A multi-factor orthogonal experiment was then performed to determine the order of factors affecting removal rates of COD,  $NH_3-N$  and chroma, which is shown in the following order: iron scraps input = activated carbon input >  $H_2O_2$  volume > pH value >  $MnO_2$  dosage.

**Key words:** carbon-iron microelectrolysis; Fenton; wastewater treatment; organic wastewater; chemical oxygen demand; ammonia-nitrogen wastewater; chroma

有机废水具有高化学需氧量(COD)、高氨氮( $NH_3-N$ )、高色度等特点,其组成复杂,除含有一些重金属离子外,还有一些难以降解的烃类、芳香族化合物和含氮、含硫的环状化合物<sup>[1]</sup>。废水中大部分有机物具有毒性,直接排放会对环境造成长久影响。废水处理方法大致可以分为4类:混凝沉淀法、吸附法、氧化法和其他方法(反渗透、电渗析等)<sup>[2-3]</sup>。混凝沉淀法对COD、色度、氨氮处理效果有限,吸附法(如活性炭吸附)和其他方法成本较高。Fenton试剂作为一种高

效氧化剂,因其操作简易、流程简单、成本低等特点被广泛使用。微电解Fenton法是利用活性炭和铁屑发生的微小电解反应产生的 $Fe^{2+}$ 与 $H_2O_2$ 组成强氧化体系<sup>[4-5]</sup>,产生的羟基自由基在酸性条件下具有很强的氧化性,对消除COD、氨氮及色度具有显著效果。

本文采用微电解Fenton法,并使用 $MnO_2$ 作催化剂的氧化体系对硫铵酯-苯甲羟肟酸-苯胺黑有机废水中的COD、氨氮及色度进行深度处理,重点考察微电解池中C/Fe配比、pH值、 $H_2O_2$ 和 $MnO_2$ 药剂投入量

① 收稿日期: 2019-08-10

基金项目: 国家自然科学基金(51904338)

作者简介: 孙磊(1984-),男,湖南长沙人,博士,讲师,主要研究方向为有色金属选矿及矿山水处理。

对去除率的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂和设备

主要试剂:活性炭,铁屑, $H_2O_2$ (质量分数 30%), $MnO_2$ ,聚丙烯酰胺(PAM), $H_2SO_4$ (质量分数 20%), $NaOH$ (质量分数 10%),硫酸酯,苯甲羟肟酸,苯胺黑。

主要设备:微电解装置,CJJ-843A 型磁力搅拌器,pHB-4 雷磁 pH 计,HACH DR3900 型 COD 测定仪,SJ-9010 型色度仪,ET99732 型微电脑水质测定仪。

### 1.2 实验水样

按 1:1:2 的比例配置浓度 7 g/L 的硫酸酯-苯甲羟肟酸-苯胺黑有机废水,常温下用磁力搅拌器密闭搅拌 1 h。配置的废水外观呈黑棕色、有刺激性气味,COD 为 1 069 mg/L, $NH_3-N$  含量 198 mg/L,色度为 764,pH 值为 7.72。水样经封闭保存,并置于阴暗处以待实验。

### 1.3 实验方法

微电解实验装置如图 1 所示。取 200 mL 水样置于集水池 1 中,调节初始 pH 值,经水泵将水样抽至微电解池中。加入一定量的活性炭、铁屑、 $H_2O_2$ 、 $MnO_2$ ,将曝气泵置于活性炭下部,反应一段时间后,将上层清液倒至集水池 2 中,离心后取上清液测定 COD、 $NH_3-N$  和色度。

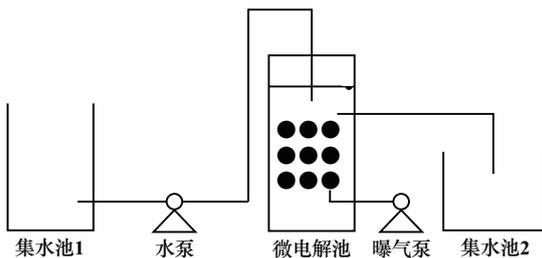


图1 微电解池实验装置

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 单因素探索实验

#### 2.1.1 初始 pH 值

废水 200 mL,铁屑投入量 50 g/L,活性炭投入量 50 g/L, $H_2O_2$  投入量 5.0 mg/L, $MnO_2$  投入量 5.0 g/L,曝气量 500 mL/(min·L),PAM 投入量 6.0 mg/L,考察了废水初始 pH 值对去除率的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,随着 pH 值升高,废水 COD、 $NH_3-N$ 、色度的去除率先增大后减小,在强酸性条件下(pH=2~4 左右)去除率较高。这是由于在酸性条件下,C/Fe 被腐蚀,形成原电池,Fe 失去电子成为  $Fe^{2+}$  与羟基自由基

(·OH) 结合,表现出极强的氧化性。而在中性或碱性条件下 C/Fe 难以形成原电池,且  $OH^-$  含量较多,抑制了·OH 的产生,导致氧化性较弱。因此确定废水微电解初始 pH 值为 3 左右。

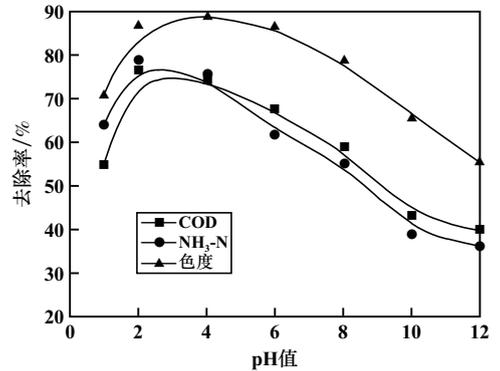


图2 初始 pH 值对去除率的影响

#### 2.1.2 铁屑用量

调节废水初始 pH 值为 3,其他条件不变,铁屑用量对去除率的影响如图 3 所示。由图 3 可知,随着铁屑投入量增加,去除率持续上升,当用量大于 70 g/L 时,去除率基本保持不变。这是由于当体系中铁屑较少时,增加铁屑量,微电解体系中形成的原电池数量增加,与·OH 形成的氧化强度也随之增加,去除率上升;当铁屑量达到一定量时,相比于活性炭量减少, $H^+$  数量也减少,原电池数量达到饱和,去除率基本保持不变。确定最佳铁屑投入量为 70 g/L,此时废水 COD、 $NH_3-N$ 、色度的去除率分别为 79.75%、83.94% 和 93.17%。

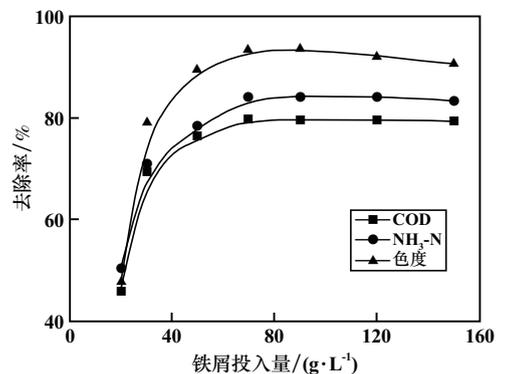


图3 铁屑投入量对去除率的影响

#### 2.1.3 活性炭用量

铁屑投入量为 70 g/L,其他条件不变,活性炭用量对去除率的影响如图 4 所示。由图 4 可知,随着活性炭用量增加,去除率逐渐增加后趋于平缓。当活性炭用量大于 80 g/L 时,去除率基本保持不变。活性炭用量持续增大时,污染物颗粒容易吸附在活性炭的表面,

使原电池量达到饱和<sup>[6]</sup>。最终确定适宜的活性炭用量为 80 g/L。

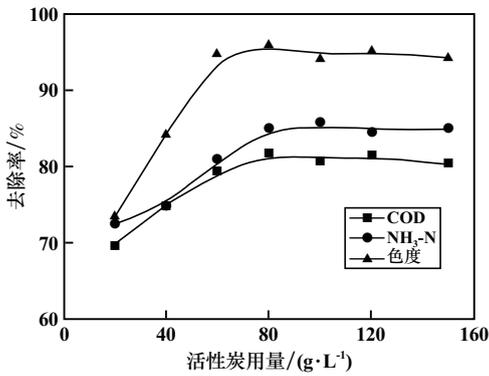


图4 活性炭用量对去除率的影响

#### 2.1.4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量

活性炭用量 80 g/L,其他条件不变,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量对去除率的影响如图 5 所示。如图 5 所示,随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量增加,去除率先增加后降低。因为随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量增加,·OH 含量增加,氧化性不断增大。当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量大于 6 mg/L 时,由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度较大,一方面加剧自身的分解,消耗·OH,另一方面 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会和亚铁离子反应生成 Fe<sup>3+</sup>,失去还原性<sup>[7]</sup>。其离子反应方程式如下:

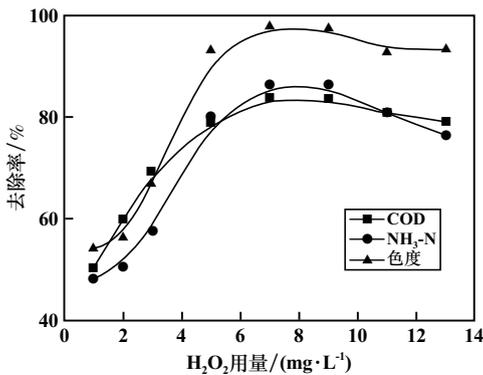
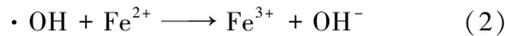


图5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量对去除率的影响

最终确定适宜的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量为 7 mg/L,此时废水 COD、NH<sub>3</sub>-N、色度去除率分别为 83.86%、86.17%、97.68%。

#### 2.1.5 曝气量

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量 7 mg/L,其他条件不变,曝气量对去除率的影响如图 6 所示。由图 6 可知,去除率随着曝气量增加先增加后降低,当曝气量为 500 mL/(min·L) 时,去除率达到峰值。当曝气量较低时,微电解体系溶

氧量不足,不能完全生成 Fe(OH)<sub>3</sub> 胶体,还有部分 Fe(OH)<sub>2</sub> 生成,絮凝效果不佳。但当曝气量过大时,会使活性炭和铁屑层进行分离,降低原电池数量和微电解效率,从而导致去除率降低。选择曝气量为 500 mL/(min·L)。

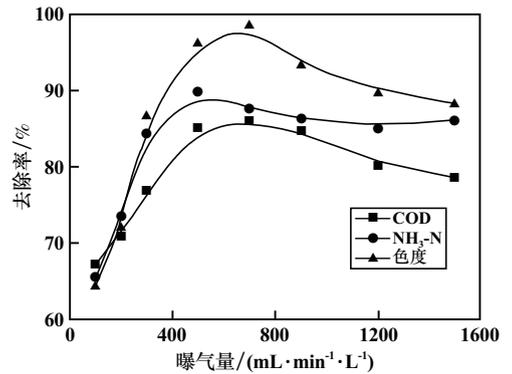


图6 曝气量对去除率的影响

#### 2.1.6 MnO<sub>2</sub> 用量

曝气量 500 mL/(min·L),其他条件不变,MnO<sub>2</sub> 用量对去除率的影响如图 7 所示。由图 7 可知,随着 MnO<sub>2</sub> 用量增加,去除率先增加后基本保持不变。MnO<sub>2</sub> 作为一种催化剂,当 MnO<sub>2</sub> 用量较低时,Mn<sup>2+</sup> 可以促进·OH 的产生,增强其氧化性。但当 MnO<sub>2</sub> 用量达到一定值时,产生的·OH 量达到饱和,去除率不再发生变化<sup>[8]</sup>。MnO<sub>2</sub> 最佳用量为 8 g/L,此时废水 COD、NH<sub>3</sub>-N、色度的去除率分别为 88.84%、93.21% 和 98.58%。MnO<sub>2</sub> 作为催化剂,COD 去除率提高了 3.72%,NH<sub>3</sub>-N 去除率提高了 5.56%。

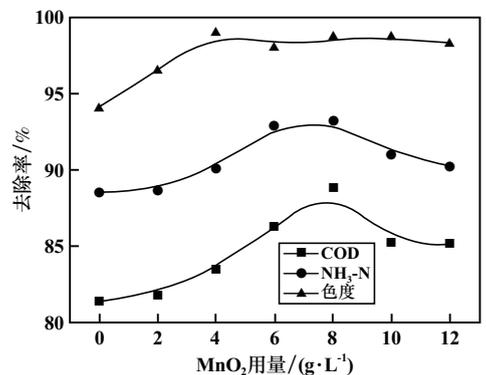


图7 MnO<sub>2</sub> 用量对去除率的影响

#### 2.1.7 反应时间

MnO<sub>2</sub> 用量 8.0 g/L,其他条件不变,反应时间对去除率的影响如图 8 所示。由图 8 可知,Fenton 反应速率很快,在 20 min 左右已反应完全,此时废水 COD、NH<sub>3</sub>-N、色度去除率分别为 88.21%、93.57% 和 98.68%。

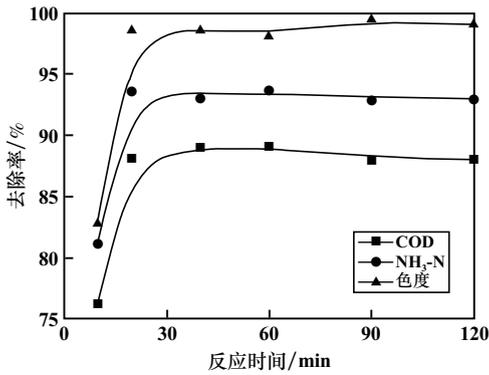


图8 反应时间对去除率的影响

## 2.2 多因素正交实验

取废水 200 mL, 控制曝气量 500 mL/(min · L)、反应时间 20 min, 改变初始 pH 值、铁屑量、活性炭量、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量和 MnO<sub>2</sub> 用量进行五元素四水平正交实验, 正交实验设计及实验结果分析分别见表 1~2。

表1 正交实验设计

水平	pH 值 (A)	铁屑用量 (B) /(g · L <sup>-1</sup> )	活性炭用量 (C) /(g · L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 用量 (D) /(mg · L <sup>-1</sup> )	MnO <sub>2</sub> 用量 (E) /(g · L <sup>-1</sup> )
1	2	50	60	5	6
2	2.5	60	70	6	7
3	3	70	80	7	8
4	3.5	80	90	8	9

由表 2 可知, 影响 COD、NH<sub>3</sub>-N 和色度的强弱程度为: 铁屑量 = 活性炭量 > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量 > pH 值 > MnO<sub>2</sub> 用量。实验 11 为最佳实验条件, 即正交组合 A3B3C4D2E4, 对应 pH=3、铁屑用量 50 g/L、活性炭用量 80 g/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量 6 mg/L、MnO<sub>2</sub> 用量 9 g/L, 此时 COD、NH<sub>3</sub>-N 和色度去除率分别为 86.91%、92.48% 和 97.36%。

## 3 结 论

1) 微电解 Fenton 法对高 COD、高 NH<sub>3</sub>-N 和高色度的有机废水有很好的处理效果, 可以为染料、制药和化工行业的废水处理提供思路。

2) 通过微电解 Fenton 法处理硫铵酯-苯甲羟肟酸-苯胺黑有机废水, 单因素确定最佳条件为: 初始 pH = 3、铁屑用量 70 g/L、活性炭用量 80 g/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量 7 mg/L、MnO<sub>2</sub> 用量 8.0 g/L、曝气量 500 mL/(min · L)、反应时间 20 min, 此时 COD、NH<sub>3</sub>-N 和色度去除率达 88.21%、93.57% 和 98.68%。

表2 正交实验结果

实验	因素					去除率/%		
	A	B	C	D	E	COD	NH <sub>3</sub> -N	色度
1	1	1	1	1	1	62.62	64.21	80.15
2	1	2	2	2	2	68.54	71.2	90.27
3	1	3	3	3	3	81.79	87.63	94.85
4	1	4	4	4	4	86.2	87.95	94.23
5	2	1	2	3	4	71.58	80.14	88.21
6	2	2	1	4	3	71.86	72.21	84.68
7	2	3	4	1	2	80.51	74.84	93.65
8	2	4	3	2	1	81.67	85.42	90.17
9	3	1	3	4	2	76.54	80.24	89.95
10	3	2	1	3	1	70.98	76.98	87.28
11	3	3	4	2	4	86.91	92.48	97.36
12	3	4	2	1	3	74.19	87.35	90.24
13	4	1	4	2	3	71.41	79.62	91.85
14	4	2	3	1	4	72.59	82.51	89.74
15	4	3	2	4	1	86.38	92.05	97.86
16	4	4	1	3	2	78.21	80.14	89.54
K <sub>1</sub>	74.7875	70.5375	70.9175	72.4775	75.4125			
K <sub>2</sub>	76.405	70.9925	75.1725	77.1325	75.95			
K <sub>3</sub>	77.155	83.8975	78.1475	75.64	74.8125			
K <sub>4</sub>	77.1475	80.0675	83.84	80.245	78.32			
R	2.3675	13.36	12.9225	7.7675	2.37			
K <sub>1</sub> <sup>*</sup>	77.7475	76.0525	73.385	77.2275	79.665			
K <sub>2</sub> <sup>*</sup>	78.1525	75.725	82.685	82.18	80.605			
K <sub>3</sub> <sup>*</sup>	84.2625	86.75	83.95	81.2225	81.7025			
K <sub>4</sub> <sup>*</sup>	83.58	85.215	83.7225	83.1125	85.77			
R <sup>*</sup>	6.515	11.025	10.565	5.885	5.165			
K <sub>1</sub> <sup>#</sup>	89.875	87.54	85.4125	88.445	88.865			
K <sub>2</sub> <sup>#</sup>	89.1775	87.9925	91.645	92.4125	90.8525			
K <sub>3</sub> <sup>#</sup>	91.2075	95.93	91.1775	89.97	90.405			
K <sub>4</sub> <sup>#</sup>	92.2475	91.045	94.2725	91.68	92.385			
R <sup>#</sup>	3.07	8.39	8.86	3.9675	1.5325			

3) 通过多因素正交实验考察了不同因素对去除率的影响强弱, 结果表明: 影响 COD、NH<sub>3</sub>-N 和色度去除率的因素强弱顺序为: 铁屑量 = 活性炭量 > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量 > pH 值 > MnO<sub>2</sub> 用量。正交实验所得最佳条件与单因素实验基本吻合。

## 参考文献:

- [1] Jiadong yu, Yubin zhao, Huan zhang, et al. Hydrolysis and acidification of agricultural waste in a non-airtight system; Effect of solid content, temperature, and mixing mode[J]. Waste Management, 2017, 59(3):487-497.
- [2] 邓新平, 曾小林. 水处理常见方法阐述[J]. 山西建筑, 2010, 36(8):190-191.
- [3] 邓磊, 蒋姝, 黄文章, 等. 臭氧-Fenton 联合氧化处理钻井液废水研究[J]. 工业水处理, 2018, 2(3):44-47.
- [4] Wang liqun, Yang qi, Wang dongbo, et al. Advanced landfill leachate treatment using iron-carbon microelectrolysis-Fenton process: Process optimization and column experiments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 318:460-467.

酸浓度 180 g/L,浸出时间 150 min。两段浸出后,铜、锌、钢浸出率分别为 93.12%、97.89% 和 99.50%,浸出渣中铜、锌、钢含量分别降低至 0.09%、0.06% 和 75 g/t。

### 参考文献:

- [1] 阮胜寿,路永锁. 浅议从炼铜电收尘烟灰中综合回收有价金属[J]. 有色冶炼, 2003(6):41-44.
- [2] Zheng Yajie, Wang Yong, Xiao Faxin. Recovery of copper sulfate after treating As-containing wastewater by precipitation method[J]. Journal of Central South University, 2009,16(2):242-246.
- [3] 刘大方,史谊峰,舒波,等. 铜冶炼烟尘回收钢技术进展[J]. 矿冶工程, 2017,37(2):98-103.
- [4] 范旷生,何贵香,刘平,等. 铜烟尘加压浸出工艺研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(3):108-110.
- [5] 陈为亮,王君,焦志良,等. 炼铜烟尘综合利用技术与实践[C]//第十六届中国科协年会——全国重有色金属冶金技术交流会论文集, 2014:55-59.
- [6] 袁海滨,朱玉艳,张继斌. 高铜含锡烟尘直流矿热炉挥发的工艺[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013,44(6):2200-2206.
- [7] 袁海滨. 高铜烟尘火法提取白砷实验及热力学研究[J]. 云南冶

金, 2011,40(6):27-30.

- [8] 洪育民. 贵溪冶炼厂闪速炉电收尘烟灰除砷及综合利用研究[J]. 湿法冶金, 2003,22(4):208-212.
- [9] 徐养良,黎英,丁昆,等. 艾萨炉高铜烟尘综合利用新工艺[J]. 中国有色冶金, 2005(5):16-18.
- [10] 易宇,石靖,田庆华,等. 高铜烟尘氢氧化钠硫化钠碱性浸出脱砷[J]. 中国有色金属学报, 2015,25(3):806-813.
- [11] 李林波,李路路,武姣娜. 锌冶炼铜烟灰中铜氧化浸出研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(6):88-91.
- [12] 曾纪术,陆瑶. 铜钢余液氧化除铁渣对回转窑尾气水脱氟作用研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(1):95-97.
- [13] 谢美求. 从还原挥发氧化锌烟尘中提锌、钢工艺研究[J]. 矿冶工程, 2008,28(2):63-65.
- [14] 沈雨娟. 锌冶炼过程中钢的富集与回收技术研究进展[J]. 矿产综合利用, 2012(4):3-6.
- [15] 吴军,宋祥莉,秦国敏. 铜闪速炉烟灰硫酸化焙烧后焙砂浸出试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(5):5-7.

引用本文: 李学鹏,王娟,常军,等. 两段酸浸法浸出铜烟尘中的铜锌钢[J]. 矿冶工程, 2020,40(1):109-113.

(上接第 104 页)

- [5] Xiaoguo shi, Ang tian, Junhua you, et al. Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent-Fe<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> nanoparticle[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018(353):182-189.
- [6] 李蓉,吴小宁. 辅助类 Fenton 体系催化剂的研究进展[J]. 化工与材料, 2018,16(2):2-3.
- [7] Xiangsong meng, Sultan ahmed khoso, Jiangqiu wu, et al. Efficient COD reduction from sulfide minerals processing wastewater using

Fenton process[J]. Minerals Engineering, 2019, 132(3):110-112.

- [8] 于怀东,项念,杨扬,等. 锰离子对 Fenton 反应的影响[J]. 武汉大学学报(理学版), 2006,52(4):453-456.

引用本文: 孙磊,吴江求,曹学锋,等. 微电解 Fenton 法处理有机废水可行性研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(1):101-104.

(上接第 108 页)

- [6] 黄前军,刘可人,蒋朝金,等. 铅渣湿法处理新工艺研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(1):104-106.
- [7] Gernon M D, Wu M, Buszta T, et al. Environmental benefits of methanesulfonic acid. Comparative properties and advantages[J]. Green Chemistry, 1999,1(3):127-140.
- [8] 林西华,费敬银,骆立立,等. 甲基磺酸盐快速镀镍工艺参数对镀层内应力的影响[J]. 材料保护, 2014,47(8):10-14.
- [9] Hasan M, Rohan J F. Cu Electrodeposition from methanesulfonate electrolytes for ULSI and MEMS applications[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2010,157(5):D278-D282.
- [10] 李杨刚,何静,廖方文,等. 甲基磺酸溶液萃取提钢过程中消除第三相及破乳的机理研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(5):65-68.
- [11] Zajkoska S P, Mulone A, Hansal W E G, et al. Alkoxyated  $\beta$ -Naphthol as an additive for Tin plating from chloride and methane

sulfonic acid electrolytes[J]. Coatings, 2018,8(2):79-96.

- [12] Pewnim N, Roy S. Electrodeposition of tin-rich Cu-Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2013(90):498-506.
- [13] Bengoa L N, Pary P, Conconi M S, et al. Electrodeposition of Cu-Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing benzyl alcohol[J]. Electrochimica Acta, 2017(256):211-219.
- [14] Walsh F C, Ponce de León C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid[J]. Surface and Coatings Technology, 2014(259):676-697.
- [15] Prengaman R D. Recovering lead from batteries[J]. Jom, 1995,47(1):31-33.

引用本文: 常聪,李有刚,陈永明,等. 甲基磺酸体系铅电沉积工艺研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(1):105-108.