

微电解芬顿预处理高浓度含氰废水

江学,梅凯,刘玲,丁毅

(南京工业大学环境学院,江苏南京 210009)

摘要:对含氰废水进行预处理可以减小废水毒性,提高废水的可生化性。本试验采用微电解芬顿预处理高浓度含氰废水,主要考察 Fe/C、H₂O₂ 的投加量、pH 值及 HRT 对处理效果的影响。通过单因素分析确定了最佳的反应条件:微电解 pH=2.5, Fe/C=4:1, HRT=70min, 芬顿 pH=4, H₂O₂ 的投加量 4ml/L, HRT=80min。

关键词:高浓度含氰废水;微电解;芬顿;可生化性;单因素分析

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2013)04-0030-03

THE APPLICATION OF MICRO-ELECTROLYSIS, FENTON ON THE PRETREATMENT OF HIGH CONCENTRATION ORGANIC WASTEWATER

JIANG Xue, MEI Kai, LIU Ling, DING Yi

(College of Environment, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Wastewater pretreatment can reduce toxicity and improve biodegradability of the cyanide wastewater. We use micro-electrolysis and Fenton pretreat high concentration of the cyanide wastewater, and investigate the effects of Fe / C, H₂O₂ dosage, pH, the HRT on the treatment. We determine the optimal reaction conditions by univariate analysis: the micro-electrolysis: pH = 2.5, Fe / C = 4:1, HRT = 70min; Fenton: pH = 3.5, H₂O₂ = 4 ml / L, HRT = 80min.

Keywords: High concentrations of the cyanide wastewater; Micro-electrolysis; Fenton; Biodegradability; Univariate analysis

含氰废水成分复杂,高色度、有异味、可生化性差,是一种非常典型的难降解的废水。氰化物具有毒害作用,当废水中氰化物的质量浓度超过排放标准(总氰质量浓度小于 0.5mg/L)^[1],都必须进行处理。现在广泛采用碱式氯化法除氰,但此法的不足之处在于价格昂贵而且一般无法达到排放标准。据此,通过大量的试验研究,采用微电解芬顿预处理高浓度含氰废水。

1 材料与试验方法

1.1 废水取样

废水水样取自某精细化工厂排放的高浓度含氰废水,水质见表 1。

表 1 废水水质

指标	CODCr / (mg / L)	CN ⁻ / (mg / L)	pH	颜色
浓度	20160	1210	13	黑色

1.2 仪器与材料

仪器:天平(型号 JM-6002),COD 快速测定仪(5B-3C),六联搅拌机(型号 ZR4-6),500ml 全玻璃蒸馏器

材料:铁屑(用 5% 的硫酸浸泡 15min 活化),颗粒活性炭(浸泡于试验水样中,以防吸附活性炭吸附作用的干扰)。

1.3 试验方法

试验方法为单因素分析法,在500mL烧杯中进行,通过六联搅拌器搅拌均匀。试验取用400mL的废水,用稀硫酸溶液调节pH值到设定值,然后分别加入设定量的铁屑和碳粒。反应一段时间后,滴加双氧水,搅拌使其与溶液充分混合反应。最后,采用硝酸银滴定法^[2]以及COD快速测定仪分别测定微电解芬顿阶段废水的CN⁻以及COD浓度。

2 结果与分析

2.1 微电解反应

2.1.1 pH的确定

加入质量比为3的铁碳量,反应时间为90min,改变废水的pH分别为1、1.5、2、2.5、3、3.5、4,考察pH对CN⁻和COD去除率的影响。试验结果如图1、2所示。

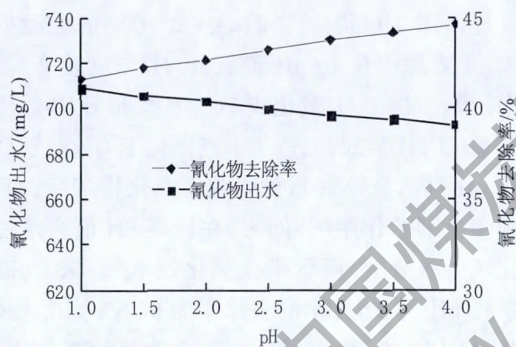


图1 pH对微电解出水CN⁻的影响

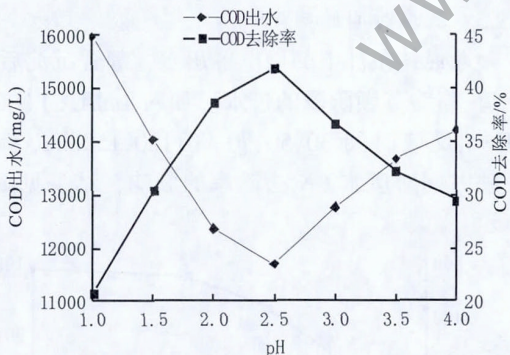


图2 pH对微电解出水COD的影响

由图1可得,CN⁻的去除率与pH变化相关性不大。主要原因在于微电解的开环断链作用不明显,废水中的CN⁻的去除主要与Fe²⁺和Fe³⁺与CN⁻发生络合,生成沉淀Fe₃[Fe(CN)₆]₂、Fe₄[Fe(CN)₆]₃。从图2看出不同pH对COD去除率的影响较大,确定微电解最佳的pH为2.5,COD的去除率为41.9%,出水11713mg/L,CN⁻去除率为40%,出

水726mg/L。

2.1.2 铁碳质量比的确定

调节废水的pH至2.5,反应时间90min,改变铁碳质量比分别为1、2、3、4、5、6考察质量比对废水CN⁻和COD去除率的影响。试验结果见图3、4所示。

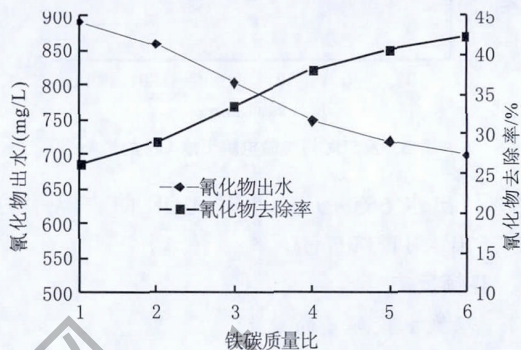


图3 铁碳比对微电解出水CN⁻的影响

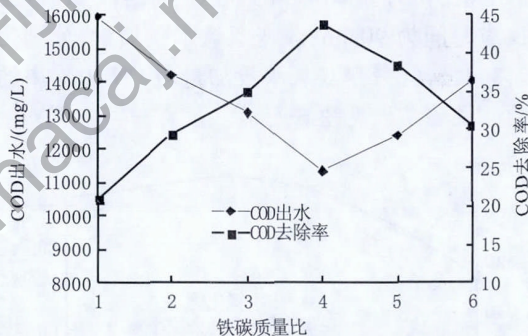


图4 铁碳比对微电解出水COD的影响

由图3可见,CN⁻的去除率随质量比的增大而升高。主要原因在于随着铁碳比的增大,溶解的Fe²⁺、Fe³⁺增多,CN⁻被络合沉降^[3]。但铁碳比太大会削弱微电解对COD的降解(由图4得),同时会增大铁泥的处理成本和废水运行费用。综合考虑CN⁻和COD的去除率,确定微电解最佳的铁碳比为4,COD的去除率为43.8%,出水11340mg/L,CN⁻去除率为38.2%,出水748mg/L。

2.1.3 反应时间的确定

加入质量比为4的铁碳量,pH为2.5,改变废水的反应时间30、50、70、90、120、150min,考察反映时间对废水CN⁻去除率的影响,结果见图5所示。

由图5可得,CN⁻的去除率随时间的增长逐渐达到平衡,但停留时间过长会增加耗铁量和成本^[4],故确定最佳反应时间为70min,CN⁻去除率为

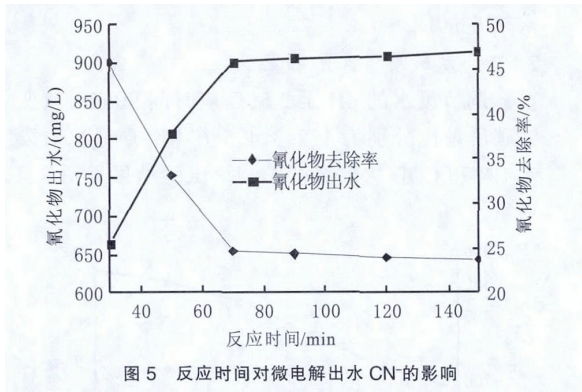


图5 反应时间对微电解出水CN⁻的影响

45.9%，出水 655mg/L，此时，COD 的去除率为 43.8%，出水 11 330mg/L。

2.2 芬顿反应

2.2.1 双氧水投加量的确定

取最佳条件下的铁碳微电解出水，静置沉淀后取上清，作为芬顿阶段的进水。将溶液 pH 调至 4，反应时间为 90min，改变双氧水投加量，分别为 1,2,3,4,5,6，考察双氧水投加量对 CN⁻去除率的影响。试验结果见图 6 所示。

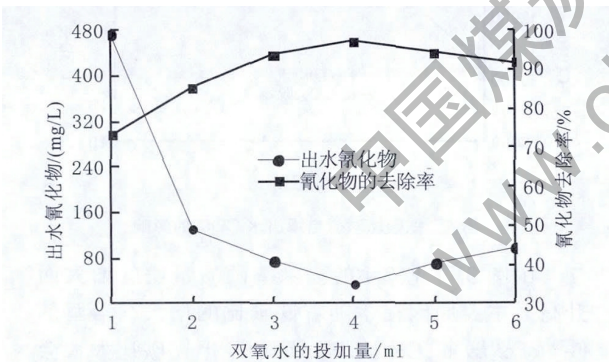


图6 双氧水投加量对芬顿出水CN⁻的影响

由图 6 可得，CN⁻的去除率随投加量的增大而升高，但当投加量大于 4ml/L 时，CN⁻的去除率反而下降。主要原因在于：芬顿的实质在利用强氧化性的 HO·降解有机物 [5]。在 Fe²⁺的催化作用下，H₂O₂分解出 HO·，可以氧化破氰。反应刚开始时，HO·随着 H₂O₂的增加而增加，CN⁻去除率升高，而当 H₂O₂浓度过大，HO·直接将 Fe²⁺氧化为 Fe³⁺，消耗了 H₂O₂和 Fe²⁺，产生 HO·浓度减少，氧化效果降低。综上，确定 H₂O₂的最佳投药量为 4ml，CN⁻的去除率为 97.2%，出水 33.4mg/L，此时，COD 的去除率为 69.7%，出水 6 100mg/L。

2.2.2 pH 的确定

取最佳条件下的微电解出水，静置沉淀后取上清，作为芬顿阶段的进水。加入 4ml/LH₂O₂，反应时间为 90min，改变溶液的 pH，分别为 2.5,3,3.5,4,4.5,5，考察 pH 对废水 CN⁻去除率的影响。试验结果如图 7 所示。

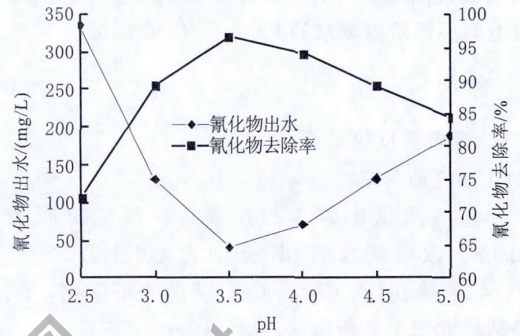


图7 pH 值对芬顿出水CN⁻的影响

由图 7 可得，当 pH=3.5 时，CN⁻的去除率最大。主要原因在于：pH 值较低，H⁺浓度较高，溶液中的 Fe²⁺被 H₂O₂氧化成 Fe³⁺，Fe²⁺和 H₂O₂的供给不足；而 pH 值较高，Fe²⁺不能催化 H₂O₂生成·OH，且 pH 过高会导致 Fe²⁺生成氢氧化物沉淀，起不到催化剂的作用 [6]。同时，在较高 pH 值会使过氧化氢无效分解，降低催化氧化效率 [7]。综上，确定最佳 pH 为 3.5，CN⁻的去除率为 96.6%，出水 CN⁻为 41.14mg/L，COD 的去除率为 69.5%，出水 6145mg/L。

2.2.3 反应时间的确定

取最佳条件下的微电解出水，静置沉淀后取上清，作为芬顿阶段的进水。加入 4ml/L 的 H₂O₂，pH=4，反应时间 30、50、70、90、120、150min，考察反映时间对废水 CN⁻去除率的影响，结果见图 8 所示。

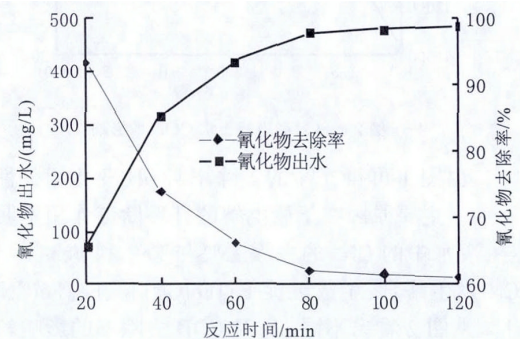


图8 反应时间对芬顿出水CN⁻的影响

15 m³, 数量 1 台, 材质 SUS304; 储罐尺寸 $\phi 3250 \times 4400$, 容积为 36.5m³, 数量 2 台, 材质 SUS304。容积系数 0.8, 尿素溶液浓度 50%, 溶解热源采用蒸汽, 保持储罐温度在 25℃ 以上。

3.3 在线稀释系统

浓度 50% 的尿素溶液从储罐输出后, 用水稀释溶液, 通过在线监测水的流量来调节尿素浓度以满足锅炉不同负荷的要求。

3.4 喷射系统

各喷射层设有流量调节阀门和流量计量设备。雾化介质采用压缩空气。炉前压缩空气总管上设有流量压力测量, 分几路通到各喷射层, 每个喷射层的雾化空气总管设有压力调节和压力测量, 再通往各个喷射器。

名称	性能指标
锅炉燃烧调整脱硝效率(满负荷工况)性能指标	≥20
增设 SNCR 系统脱硝率(满负荷工况)/%	≥60
锅炉脱硝前 NO _x 排放浓度/(mg/Nm ³)	≤280
锅炉燃烧调整与 SNCR 改造后 NO _x 排放浓度/(mg/Nm ³)	≤100
脱硝设施建成后炉内 氨逃逸浓度/ppm	无明显结渣及高温腐蚀现象 ≤10
SNCR 干尿素最大消耗量(两用一备锅炉)/(kg/h)	216
SNCR 系统可用率/%	≥95
SNCR 投运时锅炉负荷适应范围/%	80~100

4 运行情况

本项目 2012 年 10 月建成调试, 2012 年 11

(上接第 32 页)

由图 8 可得, CN⁻ 的去除率随反应时间的增大而升高, 但当反应时间达到 80min 以后, CN⁻ 的去除率保持稳定。由芬顿的反应机理可得, 氧化反应随着时间的增长反应更彻底, 但超过一定时间后, 反应几乎达到平衡。综上, 确定最佳反应时间为 80min, CN⁻ 的去除率为 97.9%, 出水 25.41mg/L, COD 的去除率为 70.13%, 出水 6020mg/L。

3 结论

利用微电解芬顿处理高浓度含氰废水具有较好的效果, 试验的最佳反应条件是微电解: pH=2.5, Fe/C=4:1, 反应时间 70min; 芬顿: pH=4, 过氧化氢的投加量 4ml/L, 反应时间为 90min; CN⁻ 由 1210mg/L 降至 25.41mg/L, 总去除率达到 97.9; COD 由 20160mg/L 降至 6020mg/L, 总去除率达 70.13%。该方法工艺简单, 操作方便, 经济性好,

月通过环保局验收, 烟气处理后 NO_x 排放浓度达到国家《火电厂大气污染物排放标准(GB13223-2011)》限值要求。主要工程性能指标见表 2。

5 经济分析

工程总投资为 418 万元, 年运行费用约为 202.40 万元, 每年减排 NO_x 质量约为 1 176 t, 每年可节省排污费约 74.09 万元。

6 结语

(1) 采用低氮燃烧+SNCR 组合工艺脱除烟气中氮氧化物。除氮氧化物可获得大幅度削减外, 氨的逃逸量最大值可控制在 10ppm 以下, 对环境不会造成影响。脱氮过程中不产生其他二次污染。

(2) 工艺系统抗冲击负荷能力较好, 在烟气浓度及气量一定程度波动情况下 NO_x 排放浓度仍较稳定, 工艺技术先进且成熟, 经济指标优良。

参考文献

- [1] 孟志浩, 俞保云. 燃煤锅炉烟气量及 NO_x 排放量计算方法的探讨[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(11): 107-109.
- [2] 李仁刚, 雷达. 选择性非催化还原烟气脱硝技术在流化床锅炉上应用的探讨[J]. 电力科技与环保, 2012, 28(02): 40-41.
- [3] 姜鹏志. 循环流化床锅炉低 NO_x 排放特性及利用 SNCR 脱氮技术[J]. 电力技术, 2010, 88(03): 6-10.
- [4] 王克宏. 大型循环流化床锅炉脱硝改造[J]. 煤炭科技, 2012, 33(02): 40-41.

值得进一步研究。

参考文献

- [1] 陈华进. 高浓度含氰废水处理[D]. 南京工业大学, 2005.
- [2] 国家环境保护总局<水和废水监测分析方法>编委会. 水和废水监测监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 91-283.
- [3] 于璐璐, 林海, 陈月芳等. 曝气微电解法预处理难降解含氰农药废水[J]. 化工学报, 2011, 62(4): 1091-1096.
- [4] 张兴春, 钱华. 采用铁碳微电解技术处理丙烯含氰废水的研究[J]. 炼油与化工, 2007, 1(18): 10-12.
- [5] 杨晓燕, 陈雷, 陆雪梅, 徐炎华. 微电解-芬顿法预处理吡虫啉农药生产废水[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2008, 30(3): 30-33.
- [6] Pignatello J J and Baehr K. Ferric complexes as catalysts for "Fenton" Degradation of 2,4-D and Metolachlor in soil[J]. Environ. Qual., 1994, 23(2): 265-270.
- [7] 伏广龙, 许兴友, 费银华. 芬顿试剂和粉煤灰沸石协同处理柠檬酸废水的试验研究[J]. 中国矿业, 2007, 16(12): 117-119.