

试验研究

Fenton – 纳米 TiO₂ / UV 氧化法处理 高浓度农药废水效果研究

徐辉, 彭丹莉, 郑致力, 王斯靖, 谢奇文, 郭文辉, 姜志光

(湖南先瑞环境技术有限公司, 湖南长沙 410000)

摘要:采用 Fenton 氧化-纳米 TiO₂/UV 光催化组合工艺对湖南海利综合农药废水进行预处理, 考察了 pH、纳米 TiO₂ 用量、Fenton 试剂用量(配比)和辅助催化措施对处理效果的影响, 确定了最佳工艺参数。试验结果表明, Fenton 氧化的最佳工艺条件为 pH=3、Fe²⁺ 用量 0.8 g/L、H₂O₂ 用量 0.89 g/L、反应时间 2.0 h、Ca(OH)₂ 用量 12.5 g/L, 纳米 TiO₂/UV 光催化氧化其最佳工艺条件为 pH=6、纳米 TiO₂ 用量 3.0g/L、处理时间 2.0h, PAM 用量 12.0 mg/L, Ca(OH)₂ 用量 7.5 g/L; 在最佳工艺参数下, 该组合工艺对 COD、总磷、总氮、氨氮的去除率分别为 61.54 %、52.74 %、48.76 % 和 57.49 %, COD 浓度由 65 900 mg/L 降至 25 342 mg/L, B/C 由 0.28 提高至 0.46。

关键词: Fenton; 光催化氧化; 农药废水; 纳米 TiO₂。

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2018)06-0034-06

STUDY ON HIGH CONCENTRATION PESTICIDE WASTEWATER TREATMENT BY FENTON AND NANO- TIO₂/UV PHOTOCATALYSIS OXIDATION

XU Hui, PENG Dan-li, ZHENG Zhi-li, WANG Si-jin, XIE Qi-wen, GUO Wen-hui,
JIANG Zhi-guang

(*A Hunan Xianrui Environmental Technology Co., Ltd., Changsha 410000, China*)

Abstract: Hunan Haili comprehensive pesticide wastewater was pretreated by Fenton oxidation and nano-TiO₂/UV photocatalysis oxidation. The influences of pH, nano-TiO₂ dosage, Fenton dosage (ratio), and some auxiliary catalytic measures were investigated to determine the optimal process parameters. The results showed that the optimum conditions for Fenton oxidation were pH=3.0, Fe²⁺ dosage=0.8 g/L, H₂O₂ dosage=0.89 g/L, reaction time=2.0 h, Ca(OH)₂ dosage=12.5 g/L. The optimum conditions for nano-TiO₂/UV photocatalysis oxidation were pH=6.0, nano-TiO₂ dosage=3.0 g/L, reaction time=2.0 h, PAM dosage=12.0 mg/L, Ca(OH)₂ dosage=7.5 g/L. Under the optimum conditions, the removals of COD, total phosphorus, total nitrogen, ammonia nitrogen were 61.54 %, 52.74 %, 48.76 % and 57.49 %, respectively. The COD concentration decreased from 65 900 mg/L to 25 342 mg/L. The B/C ratio increased from 0.28 to 0.46.

Key words: Fenton oxidation, photocatalysis oxidation, pesticide wastewater, nano TiO₂.

生活污水和工业废水是我国水体的主要污染源,目前,生活污水处理技术已经趋于成熟,而工业废水处理还未得到根本解决,尤其是高浓度难降解有机工业废水的处理技术更不成熟。农药废水作为有机物含量很高的一支工业废水,化学需氧量含量高,可生化性低,处理难度大,投资和运行费高,并且有效和成熟的处理技术难以寻求,很多企业都没有找到一种有效的处理措施。

光催化氧化是有机污染物降解领域的一种新型绿色环保技术,在紫外光激发下可以产生具有强氧化性的羟基自由基以及超氧负离子等,将有机污染物分解为小分子然后再进一步降解为 CO₂ 和 H₂O^[1-3]。有研究者通过对含有一些农药成分(主要是毒死蜱、高效氯氟氰菊酯和二嗪磷)的实际工业废水进行处理,比较了光芬顿和太阳能光催化两种方法,得出光芬顿的去除率(90.7%)要大于光催化的去除率(79.6%)^[4]。

本实验以湖南海利综合农药废水为试验对象,拟采用 Fenton 氧化法和纳米 TiO₂/UV 光催化法进行氧化预处理。通过研究 pH、纳米 TiO₂ 用量、Fenton 试剂用量及配比和一些辅助催化措施的影响,确定最佳的工艺参数,在控制能耗和试剂用量的前提下,使 COD、总磷、总氮、氨氮去除率达到最大,提升废水可生化性,使各项污染物浓度达到业主要求标准。

1 试验材料

1.1 试剂与仪器

试剂:过氧化氢(30%w/w,分析纯),七水硫酸亚铁(分析纯)、浓硫酸(分析纯)、氢氧化钙(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、纳氏试剂(分析纯)、高分子有机絮凝剂

试验所用纳米 TiO₂ 光催化氧化剂粉末为锐钛型,来源于浙江省杭州市,平均原级粒径 25±5 nm,比表面积 60~80 m²/g,白色粉末状固体。

仪器:四氟乙烯消解罐、恒温磁力搅拌器、恒温干燥箱、电子天平、微波消解装置、紫外分光光度计、高压蒸汽消毒器、定氮蒸馏装置、恒温培养箱、光催化氧化装置(见图 1)。

1.2 试验用水来源

实验水样取自湖南海利湖南农药化工有限公司综合废水气浮箱水样,经检测分析,特征污染物浓度情况如表 1:



图 1 光催化氧化反应装置示意

表 1 湖南海利湖南农药化工有限公司综合废水水质情况

废水类别	检测项目(mg/L)						
	pH	COD	BOD ₅	TN	NH ₃ -N	SS	TP
综合废水	10~11	65 900	18 781	4 060	343	782	1 140

1.3 水质检测方法

COD 测定方法:采用快速密闭催化消解法《水和废水监测分析方法》(第四版增补版)测定;

总磷的测定方法:采用钼酸铵分光光度法 GB/T 11893-1989 测定;

总氮的测定方法:采用碱性过硫酸钾消解,紫外分光光度法 HJ 636-2012 测定;

氨氮的测定方法:采用纳氏试剂分光光度法 HJ 535-2009 测定;

BOD₅ 测定方法:采用稀释与接种法 HJ 505-2009 测定;

pH 测定方法:采用雷磁 pHs-25 计测定。

2 实验结果与讨论

2.1 芬顿氧化试验

取一定体积的综合废水,调节 pH 后加入 Fenton 试剂,搅拌反应一段时间后,调节 pH 后加入絮凝剂进行絮凝沉淀,固液分离后,取上清液待用。

2.1.1 pH 对降解 COD 的影响

为确定 Fenton 氧化工艺的最佳 pH,在固定 Fe²⁺=0.4 g/L、H₂O₂=1.2%、反应时间 t=90 min 等实验参数不变的情况下改变废水的 pH,分别在 pH 为 1、3、5、7 和 9 条件下进行单因素实验,实验完后取处理后水样测 COD 含量并比较分析,以确定最佳反应 pH 值。实验结果如图 2 所示。

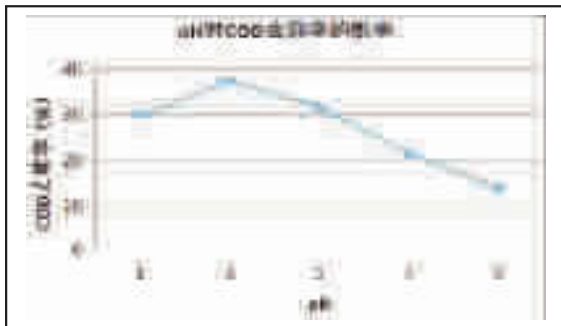
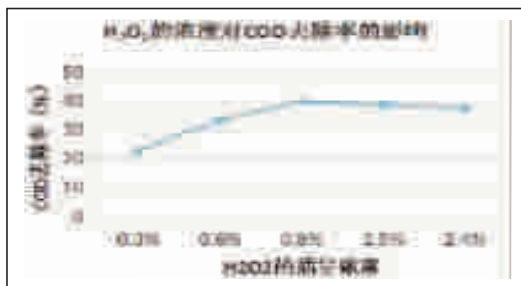


图2 pH对废水COD去除效果的影响

从图2结果可以看出,随着废水pH的增加,废水的COD去除率先增大后逐渐降低。当调节的pH=3左右时,废水的COD去除率达到最大值,约37%;随着pH的增大,COD去除率逐渐减小,其原因是碱度增强,Fe²⁺更容易形成Fe³⁺,Fe³⁺更容易水解形成羟基铁复合物,形成Fe(OH)₃胶体或Fe₂O₃·nH₂O无定型沉淀,从而降低了体系的催化活性,抑制了羟基自由基的产生^[5]。故Fenton氧化的最适宜pH=3。

2.1.2 H₂O₂对降解COD的影响

为确定Fenton氧化阶段最佳H₂O₂用量,在固定pH=3、Fe²⁺=0.4 g/L、反应时间t=90 min等实验参数不变的情况下改变H₂O₂用量,分别在H₂O₂为0.3%、0.6%、0.8%、1.5%和2.4%条件下进行单因素实验,实验完后取处理后水样测COD含量并比较分析,以确定最佳反应H₂O₂的浓度。实验结果如图3所示。

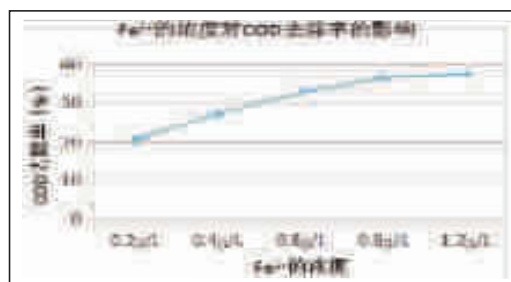
图3 H₂O₂对废水COD去除效果的影响

从图3可以看出,在固定Fe²⁺浓度等条件不变的情况下,随着H₂O₂浓度的增加,废水COD去除率逐渐增加,当H₂O₂浓度为0.8%左右时,COD去除率达到最大值39%左右,进一步增大H₂O₂浓度,COD去除率不但没有增加,反而有一定的下降趋势,这可能是由于H₂O₂浓度过量时,H₂O₂成为了一种羟基自由基捕捉剂,使反应生成的一部分羟基自由基被消耗掉,因此导致了COD去除

率的下降^[6]。故Fenton氧化处理时最适宜的H₂O₂浓度为0.8%。

2.1.3 Fe²⁺对降解COD的影响

为确定Fenton氧化阶段最佳Fe²⁺浓度,在固定pH=3、H₂O₂=0.8 g/L、反应时间t=90 min等实验参数不变的情况下改变Fe²⁺浓度,分别在Fe²⁺浓度为0.2 g/L、0.4 g/L、0.6 g/L、0.8 g/L和1.2 g/L条件下进行单因素实验,实验完后,取处理后水样测COD含量并比较分析,以确定最佳反应Fe²⁺浓度。实验结果如图4所示。

图4 Fe²⁺浓度对废水COD去除效果的影响

从图4可以看出,在固定H₂O₂浓度等条件不变的情况下,随着Fe²⁺浓度的增加,废水COD去除率逐渐增加,当Fe²⁺浓度达到0.8 g/L时,COD去除率增加到36%,进一步增大Fe²⁺浓度,COD去除率增加的速度变得很缓慢,并逐渐趋于平稳。从药剂成本及产生沉淀量等方面综合考虑,Fenton氧化处理段最适宜的Fe²⁺浓度为0.8 g/L左右。

2.1.4 反应时间对降解COD的影响

为确定Fenton氧化阶段适宜的反应时间,在固定pH=3、Fe²⁺=0.8 g/L、H₂O₂=0.8 g/L等实验参数不变的情况下,改变Fenton氧化处理的时间,处理时间分别设置为30 min、60 min、90 min、120 min和180 min,实验完后取处理后水样测COD含量并比较分析,以确定最适宜的反应时间。实验结果如图5所示。

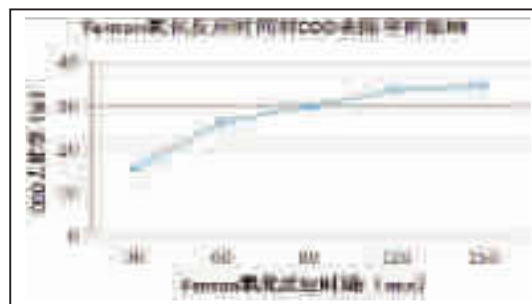


图5 Fenton氧化处理时间对废水COD去除效果的影响

从图 5 可以看出,在固定 Fe²⁺、H₂O₂ 浓度等条件不变的情况下,随着处理时间的增加,出水 COD 去除率也逐渐增加,当处理时间为 30min 时,COD 去除率只有 15 %左右,当处理时间增加到 120 min,COD 去除率增大到 33%左右,随后进一步增大反应时间,COD 去除率增加量很小,并基本变得稳定。从处理效率等方面综合考虑,Fenton 氧化处理段最合适的处理时间为 120 min 左右。

2.2 纳米 TiO₂/UV 光催化氧化试验

2.2.1 pH 对纳米 TiO₂/UV 催化氧化效果的研究

取经 Fenton 氧化处理后的废水进行实验,为确定纳米 TiO₂/UV 催化氧化段的最佳 pH,在固定纳米 TiO₂=2.0 g/L、UV 灯光照强度为 5 w、反应时间 t=90 min 等实验参数不变的情况下改变废水的 pH,分别在 pH 为 2、4、6、8、10 和 12 条件下进行单因素实验,实验完后取处理后水样测 COD 含量并比较分析,以确定最佳反应 pH 值。实验结果如图 6 所示。

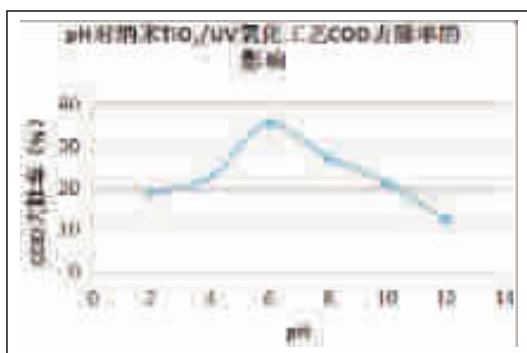


图 6 pH 对纳米 TiO₂/UV 催化氧化工艺 COD 去除率的影响

从图 6 可知,随着溶液 pH 的增加,废水的 COD 去除率先逐渐增加,后逐渐下降,在 pH=6 左右时,COD 的去除率最大,约为 35%;在 pH=1 和 pH=12 时,COD 的去除率均偏低。因此,纳米 TiO₂ 在弱酸性条件下降解效果较好,过酸和过碱条件下,均不适合纳米 TiO₂/UV 催化氧化反应的进行^[7]。这可能与 TiO₂ 在水溶液中等电点有关,查知 TiO₂ 的等电点大约为 pH=6.25,当溶液 pH>6.25 时,TiO₂ 表面带负电,当溶液 pH<6.25 时,TiO₂ 表面带正电,表面电荷的改变,影响着有机物和 H₂O、OH⁻ 在其表面的吸附,从而影响光催化降解效果^[8]。因此纳米 TiO₂/UV 催化氧化处理综合废水的最佳 pH=6 左右。

2.2.2 纳米 TiO₂ 用量对催化氧化效果的研究

取经 Fenton 氧化处理后的废水进行实验,为确定纳米 TiO₂/UV 催化氧化段的纳米 TiO₂ 的最佳用量,在固定溶液 pH=6、UV 灯光照强度为 5w、反应时间 t=120 min 等实验参数不变的情况下改变纳米 TiO₂ 的加入量,浓度分别为 1.0 g/L、2.0 g/L、3.0 g/L、4.0 g/L 和 5.0 g/L 实验完后取处理后水样测 COD 含量并比较分析,以确定最佳纳米 TiO₂ 的加入量。实验结果如图 7 所示。

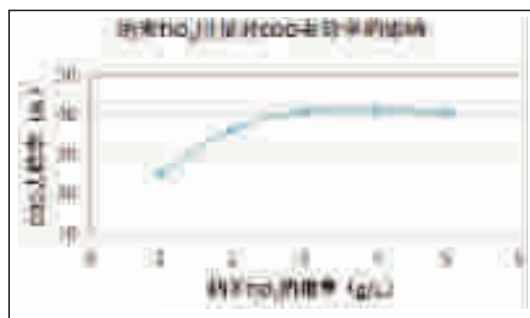


图 7 纳米 TiO₂ 浓度对纳米 TiO₂/UV 催化氧化工艺 COD 去除率的影响

从图 7 可知,随着纳米 TiO₂ 的浓度的增加,废水 COD 的去除率逐渐增加,当纳米 TiO₂ 的浓度达到 3.0 g/L 时,COD 去除率增加到 40 %左右,废水 COD 浓度也从 37 000 mg/L 降低至 22 000 mg/L 左右,进一步增加纳米 TiO₂ 的浓度,COD 去除率增加的幅度不明显,并且当纳米 TiO₂ 的浓度达到 5.0 g/L 时,COD 去除率反而有微弱的下降,这可能是由于纳米 TiO₂ 浓度太大,导致溶液的透光率下降^[9-10],从而影响了 UV 光的传递,最终使 COD 去除率呈现微弱的下降趋势。因此采用纳米 TiO₂/UV 催化氧化对综合废水进行处理的最佳纳米 TiO₂ 的浓度为 3.0 g/L。

2.2.3 纳米 TiO₂/UV 光催化氧化时间的影响

取经 Fenton 氧化处理后的废水进行实验,为确定最优的 TiO₂/UV 催化氧化处理的时间,在固定纳米 TiO₂ 用量、溶液 pH=6、光照强度等实验参数不变的情况下,改变催化氧化反应的时间,处理时间分别设置为 30 min、60 min、90 min、120 min 和 180 min,实验完后取处理后水样测 COD 含量并比较分析,以确定最适宜的反应时间。实验结果如图 8 所示。

从图 8 可以看出,随着处理时间的增加,出水 COD 去除率也逐渐增加,当处理时间为 30 min 时,COD 去除率只有 17 %左右,当处理时间增加

到 120 min, COD 去除率增大到 38 % 左右, 出水 COD 浓度也从 37 000 mg/L 降低至 23 000 mg/L 左右, 随后继续增大反应时间, COD 去除率增加的速度变得非常慢。由于 UV 照射可以促进 Fenton 试剂中的 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化, 从而加速 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环反应, 进而加快 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 的速度, 最终加速有机物的降解^[11]。综合能耗、效率等考虑, 纳米 TiO_2/UV 催化氧化处理段最合适处理时间为 120 min 左右。

2.2.4 纳米 TiO_2 回收利用效率

纳米 TiO_2 是一种白色粉末状的无机材料, 经光照后可以产生具有强氧化性的羟基自由基而不会发生腐蚀, 化学性质稳定, 可反复利用, 但价格较贵, 因此反应后对纳米 TiO_2 进行回收再利用, 对节约药剂成本和实现其工业利用具有重要的意义。本实验方案采用 PAM 对纳米 TiO_2/UV 催化处理后废水中的 TiO_2 进行絮凝沉淀干燥后, 再经超声波震荡进行分散, 然后再进行重复使用^[12]。实验探究了 PAM 用量对纳米 TiO_2 回收率的影响, 如图 8 所示, 同时研究了回收后的纳米 TiO_2 催化效率的变化趋势, 如图 9 所示。

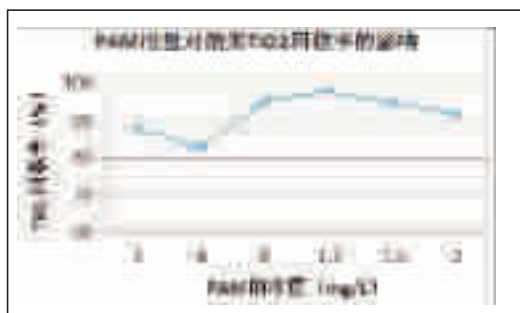


图9 PAM 用量对纳米 TiO_2 回收率的影响

从图 9 可以看出, 在溶液 $\text{pH}=6$ 时, 加入 PAM 溶液对纳米 TiO_2/UV 催化处理后的废水中纳米 TiO_2 进行絮凝沉淀回收, 在不加絮凝剂时, TiO_2 回收率可达 80 % 以上, 随着 PAM 浓度的增加, TiO_2 回收率在 PAM 浓度为 2.0 mg/L~4.0 mg/L, 先有微弱的下降后, 然后逐渐上升, 在 PAM=12.0 mg/L 时回收率达到最大值 97.5 %, 随后进一步增大 PAM 浓度, TiO_2 回收率慢慢下降, 因此在对 TiO_2 回收时最佳的 PAM 浓度为 12.0 mg/L 左右。

从表 2 可以看出, 随着纳米 TiO_2 回收次数的增加, TiO_2 粒径的增加和表面吸附的物质的影响, 对废水 COD 去除效率逐渐下降, 第一次回收后活

表 2 纳米 TiO_2 重复使用效果

使用次数	1	2	3	4	5
COD 去除率/%	38.08	31.22	24.75	19.81	15.61
重复使用效率/%	-	81.98	64.99	52.02	40.97

化使用, 对废水 COD 去除效率仍然可达到 30 % 左右, 当第四次回收使用时, 对废水 COD 去除率从 38.08% 下降到了 15.6 %, 但相对初次使用的效果来说, 仍然还具有 4 成左右的处理效率。因此 TiO_2 的回收利用价值很高, 可至少回收利用 4 次。

2.3 优化实验

经过单因素实验, 基本确定了高浓度有机废水 Fenton/纳米 TiO_2 -UV 催化氧化处理工艺的工艺参数, Fenton 试剂对高浓度有机废水进行第一次氧化处理的最佳工艺条件为: $\text{pH}=3$ 、 $\text{Fe}^{2+}=0.8 \text{ g/L}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2=0.8 \text{ \%}$ (0.8 g/L)、反应时间为 2.0 h、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 用量约为 12.5 g/L; 经 Fenton 试剂氧化处理后的废水再进行纳米 TiO_2/UV 光催化氧化处理, 其最佳工艺条件为 $\text{pH}=6$ 、纳米 $\text{TiO}_2=3.0 \text{ g/L}$ 、处理时间为 2.0 h、PAM=12.0 mg/L、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 用量约为 7.5 g/L, 在上述最佳条件下进行三次稳定性实验后出水进行 COD、总磷、氨氮和总氮的测定, 结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出, 采用 Fenton-纳米 TiO_2/UV

表 3 Fenton/纳米 TiO_2 -UV 催化氧化处理对各项污染物的去除效果

水样类型	原水	Fenton+ TiO_2/UV	去除率/%
COD/(mg/L)	65 900	25 342	61.54
总磷/(mg/L)	1 340	633.3	52.74
总氮/(mg/L)	4 060	2 080	48.76
氨氮/(mg/L)	343	145.8	57.49
BOD_5	18 781	11 657	

催化氧化预处理工艺处理湖南海利综合废水, 对 COD、总磷、总氮和氨氮等污染物均具有明显的去除效果, 具体对 COD、总磷、总氮和氨氮的去除率分别约为 62 %、53 %、49 % 和 57 %, 原水 COD 由 65 900 mg/L 降至 25 342 mg/L, 均达到了较好的减量化效果, 且 B/C 值由 0.28 提高到了 0.46, 经处理后的水样可生化性得到了提高, 并有效的降低了废水的色度(见图 10)。并且通过三次平行试验, 稳定性较好。

3 结论

采用 Fenton-纳米 TiO_2/UV 催化氧化工艺对湖南海利综合废水进行氧化预处理, 在最佳工艺条件下, 废水 COD、总磷、总氮、氨氮等去除效果

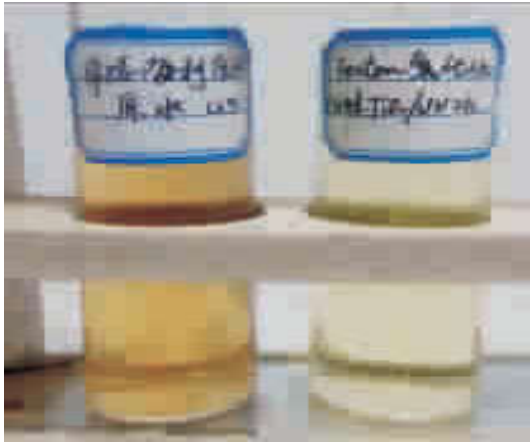


图 10 处理前后的色度变化

分别为 62 %、53 %、49 % 和 57 % 左右,出水各项污染物浓度均得到了减量化处理,达到了厂家的预处理要求。根据项目预设的原有工艺,经光催化和氧化预处理后,水样的可生化性得到了有效的提高,结合后续的 A²O 生化处理,预计水样可实现达标排放,并实现节能减排的目标。综上,应用高级氧化 Fenton 法和纳米 TiO₂ 光催化氧化法,对有机物的降解能力较好,且光催化剂回收效率较高,应用于高浓度废水处理中具有很大的潜力。

参考文献

[1]熊思江,张如月,刘琼玉. 光助 Fenton 氧化降解有机污染物的机理及动力学研究进展[J]. 江汉大学学报: 自然科学版, 2007, 35(3):

34-38.

[2]王绍峰,陈建军,王晓慧,等. 高级氧化处理有机磷农药废水研究进展[J]. 杭州电子科技大学学报, 2017, 37(5):84-91.

[3]ALALMMG, TAWFIK A, OOKAWARE S. Comparison of solar TiO₂, photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: Operational conditions, kinetics, and costs [J]. Journal of Water Process Engineering, 2015, 8:55-63

[4]Affam A C, Chaudhuri M, Kuty S R M, et al. UV Fenton and sequencing batch reactor treatment of chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil pesticide wastewater [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2014, 93(93):195-201.

[5]吴昊,田帅慧,王绍峰,等. Fenton 联合臭氧氧化预处理有机磷农药废水研究[J]. 山东化工, 2015, 44(2):127-129.

[6]DLUGOSZ M, ZMUDZKI P, KWIECIEN A, et al. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a coating TiO₂-expanded perlite photo-catalyst [J]. Hazard Mater, 2015, 298: 146-153.

[7]邓洪权,唐亨,符纯华,等. 新型连续光催化反应器光催化降解特性的研究[J]. 工业水处理, 2013, 33(12):31-34.

[8]杨晓南. 水中纳米 TiO₂ 特性及对 SBR 活性污泥系统稳定性的影响研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2013.

[9]张梦媚. 纳米 TiO₂ 及其与生物炭的复合材料对氨氮和乐果的去除研究[D]. 南京理工大学, 2016.

[10]刘翠云,傅大放. Fenton 溶液预处理对 TiO₂ 纳米管催化活性的影响[J]. 环境化学, 2012, 31(4):429-436.

[11]王金翠,王欣,杜银花等. 纳米 TiO₂-UV 联合(类)Fenton 试剂光催化降解乐果[J]. 应用化工, 2013, 42(3):415-420.

[12]王景洋. 聚丙烯酰胺絮凝剂对悬浮光催化体系 TiO₂ 的絮凝回收再利用[D]. 兰州交通大学, 2016.