

Fenton 试剂处理含油废水的实验研究

酆和生^{1,2} 陈新芳¹ 刘伟^{*1} 王崇² 王洪英²

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 中国石化总公司北京燕山分公司研究院, 北京 102500)

摘要: 采用 Fenton 高级氧化技术对模拟含油废水进行了氧化处理, 探讨了反应时间、pH 值、温度、 H_2O_2 和 Fe^{2+} 投加量等因素对油去除率的影响, 确定了最佳处理条件。试验结果表明, 在水样中油浓度为 120 mg/L 时, Fenton 高级氧化反应最佳工艺条件为: $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 40 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 4 \text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 3.0$, 温度为 30 ; 反应 2 h 后, 油的去除率达到最高值 48.4 %。这将为该工艺处理实际含油废水提供实验依据。

关键词: Fenton 试剂; 含油废水; 高级氧化技术; 油去除率

中图分类号: TQ085

含油废水是原油炼制及加工过程中产生的一类废水。这类废水容易影响常见水质稳定剂的功能, 生物降解性差, 并具有致癌、致畸、致突变等潜在毒性。目前国内处理含油废水常用的方法有混凝、吸附等物理化学方法, 但此类废水处理系统复杂, 分离效率不高。因此, 研究高效的含油废水处理方法是摆在环保工作者面前的迫切任务^[1-2]。

Fenton 试剂通过 H_2O_2 和 Fe^{2+} 作用产生 $\cdot\text{OH}$, 使其具有极强的氧化能力, 并能有效地将有毒有害有机物彻底降解成二氧化碳、水和无机离子, 因此它在废水处理的应用中具有特殊意义^[3-5]。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

柴油, 北京燕山石化炼油厂, 二次蒸馏; 石油醚, 北京长海化工厂; 过氧化氢, 30 % (质量分数), 北京化工厂; 硫酸亚铁, 上海青草地环保科技有限公司; 以上试剂均为分析纯。

WFZ800-D3A 紫外可见分光光度计, 北京第二光学仪器厂; 85-2 型控温磁力搅拌器, 江苏金坛市金城国胜实验仪器厂; HYG 型 转式恒温调速摇瓶柜, 上海新星自动化控制设备成套厂。

1.2 模拟水样的配制

取 225 μL 柴油放入盛有 900 mL 蒸馏水的烧杯

中, 放置于磁力搅拌器上, 在常温下强烈搅拌 5 h, 可得到 120 mg/L 的柴油水样。

1.3 Fenton 氧化实验及分析方法

取 25 mL 模拟水样于 250 mL 锥形瓶中, 用 H_2SO_4 或 NaOH 调节 pH 值, 再向溶液中加入一定量的 FeSO_4 和 H_2O_2 , 迅速混合, 塞住瓶口, 置于恒温摇床中反应一定时间后取出 (从 H_2O_2 加入开始计时), 用 NaOH 将水样的 pH 值调整到 10, 以终止反应。采用紫外分光光度法对残余柴油进行测定^[6]。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对油去除率的影响

在 2 mmol/L FeSO_4 、pH 3.0、30 的条件下, 改变 Fe^{2+} 与 H_2O_2 的摩尔比, 考察反应时间对油去除率的影响, 结果见图 1。从图 1 中可以看出, 在前 2 h 内, 油去除率随反应时间的增加而逐渐增加, 去除率增长比较快, 当反应时间大于 2 h 时, 去除率增长的非常缓慢, 甚至到最后保持不变。这种现象可归结

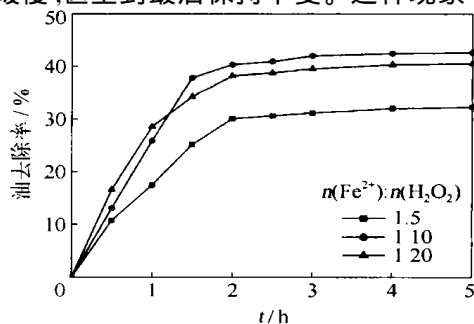


图 1 反应时间对油去除率的影响

Fig. 1 Effect of varying reaction time on the removal efficiency

收稿日期: 2006-11-29

第一作者: 男, 1967 年生, 博士生

*通讯联系人

E-mail: liuw@mail.buct.edu.cn

为 H_2O_2 浓度的降低或产生了难以被 $\cdot\text{OH}$ 氧化的中间体。所以本实验取 2 h 为最佳反应时间。

2.2 H_2O_2 投加量对油去除率的影响

在不同浓度 FeSO_4 、 pH 3.0、30 的条件下,改变 H_2O_2 的加入量,考察其对油去除率的影响,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在 H_2O_2 单独作用下,水样中的油含量会有一定的降低,但其除油率低于 5%,而 Fenton 试剂在相同反应时间内油的去除率迅速增加,这说明 H_2O_2 本身的氧化速度比较缓慢而难以很快将废水中的有机物氧化,只有在 Fe^{2+} 催化产生氧化能力更强的羟基自由基时才有可能使有机物的去除速度提高。从图中还可得知, H_2O_2 的加入量小于 40 mmol/L 时,油的去除率随 H_2O_2 投加量的增加而增加;但当 H_2O_2 的加入量大于 40 mmol/L 时,增大 H_2O_2 的投加量并不能提高油的去除率,油去除率反而逐渐降低,这可能是因为 H_2O_2 浓度较低时增加 H_2O_2 投加量,生成的 $\cdot\text{OH}$ 量增加,使得废水中油的去除率会迅速提高;而过量的 H_2O_2 不仅会自动分解为水和氧气,并且会与羟基自由基结合,产生水和对有机物没有活性的 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基;此外, H_2O_2 浓度过高,还会将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,而使氧化在 Fe^{3+} 的催化下进行,降低了 $\cdot\text{OH}$ 的产生效率,所以 H_2O_2 的加入量存在最佳值。从图 2 中看出,在 20~60 mmol/L 时去除效果较好,取 H_2O_2 的加入量在 40 mmol/L 为最佳量。

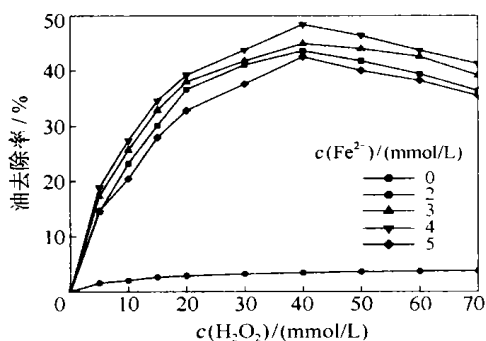


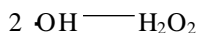
图 2 H_2O_2 对油去除率的影响

Fig. 2 Effect of varying H_2O_2 dosage on the removal efficiency

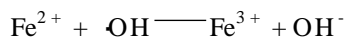
2.3 FeSO_4 投加量对油去除率的影响

在 40 mmol/L H_2O_2 、 pH 3.0、30 的条件下,改变 FeSO_4 加入量,考察其对油去除率的影响,结果见图 3。从图 3 中可见,当 FeSO_4 加入量小于 4 mmol/L 时,油的去除率随 FeSO_4 投加量的增加而增加;当 FeSO_4 加入量大于 4 mmol/L 时,油的去除

率逐渐降低。从 Fenton 的反应机理来看, Fe^{2+} 的投加量越小,越不利于初始 $\cdot\text{OH}$ 的产生,但如果 Fe^{2+} 的投加量过高,初始时便与 H_2O_2 迅速反应产生大量的 $\cdot\text{OH}$,部分 $\cdot\text{OH}$ 未来得及与有机物反应便发生了以下副反应



这样就导致了 H_2O_2 的利用率下降,同时在 Fenton 反应体系中存在以下反应



由于 Fe^{2+} 与 $\cdot\text{OH}$ 作用而使 $\cdot\text{OH}$ 浓度降低,导致处理效率下降,所以 Fenton 体系存在一个比较合适的 Fe^{2+} 投加量。由图 3 可见, FeSO_4 的加入量在 2~6 mmol/L 时油的去除率较好,因此本实验确定 FeSO_4 的加入量在 4 mmol/L 为最佳用量。

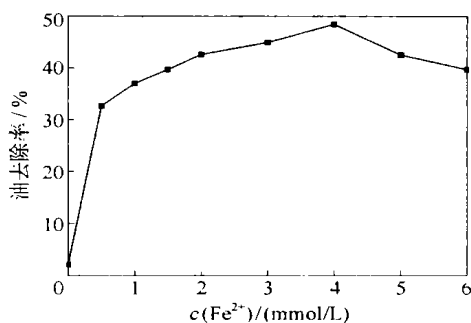


图 3 FeSO_4 对油去除率的影响

Fig. 3 Effect of varying Fe_2SO_4 dosage on the removal efficiency

2.4 pH 对油去除率的影响

在 40 mmol/L H_2O_2 、4 mmol/L FeSO_4 、30 的条件下,改变 pH 值,考察其对油去除率的影响,结果见图 4。Fenton 试剂是在酸性条件下发生作用。但 pH 值较低时,会影响 Fe^{2+} 的催化再生,使整个催化反应受阻;而当 pH 在中性或碱性的环境中,不仅

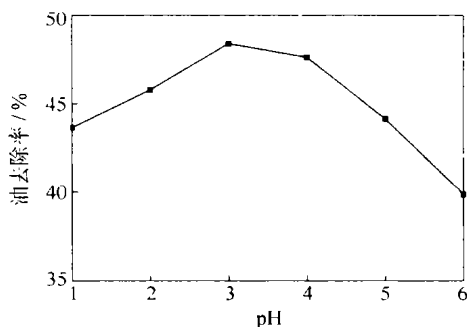


图 4 pH 值对油去除率的影响

Fig. 4 Effect of varying pH on the removal efficiency

抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生,而且使溶液中的 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力,同时 H_2O_2 产生无效分解,降低其利用率,所以 Fenton 的效率受制于溶液的 pH 值。从图 4 中可以看出,在 Fenton 工艺中,pH 的影响是很大的。当 pH 小于 3.0 时,油的去除率随着 pH 的增加而增加;但 pH 大于 3.0 时,油的去除率却逐渐降低,所以取 pH 的最佳值为 3.0。

2.5 温度对油去除率的影响

在 40 mmol/L H_2O_2 、4 mmol/L FeSO_4 、pH3.0 的条件下,改变温度的大小,考察其对油去除率的影响,结果见图 5。从图 5 可以看出,当温度低于 30 时,油去除率随着温度的升高逐渐增加,但增幅不大,当温度超过 30 时,油的去除率随着温度的升高反而逐渐降低。这是因为适当的温度激活了自由基,而温度过高就会导致 H_2O_2 分解为 O_2 和 H_2O 。

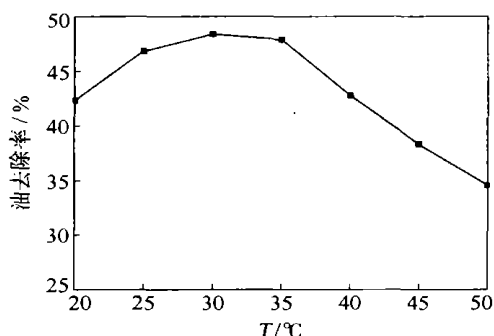


图 5 温度对油去除率的影响

Fig. 5 Effect of varying temperature on the removal efficiency

所以取本实验温度的最佳值为 30 。

由上述实验结果可以看出,单独用 Fenton 高级氧化法处理含油废水效果一般,而且硫酸亚铁和过氧化氢的投加量较大,所以如果要通过 Fenton 法来获得较高的除油效果,必须与其他除油工艺相结合,如混凝、光、臭氧等。

参考文献:

- [1] BADA W Y M I, AL I M E M. Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 961 - 966.
- [2] GAL V Ã O S O, MOTA L N, SIVA D N. Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 367(1): 42 - 49.
- [3] 王春敏,李亚峰,周红星,等. Fenton 混凝法处理焦化废水的试验研究 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, 7(3): 88 - 91.
- [4] SONIA K, FATHI A, SAMI S. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion [J]. *Water Research*, 2006, 40(10): 2007 - 2016.
- [5] 王永广,杨剑锋,柯洪. 电解-Fenton 法处理油田含油污水 [J]. *扬州大学学报:自然科学版*, 2004, 7(4): 79 - 82.
- [6] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社, 2002.

Treatment of oily wastewater with Fenton's reagent

LI HeSheng^{1,2} CHEN XinFang¹ LIU Wei¹ WANG Dong² WANG Hong Ying²

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Research Institute of Yanshan Petrochemical Co., Ltd., SINOPEC, Beijing 102500, China)

Abstract: Removal of oil from synthetic wastewater by the Fenton process has been investigated by means of colorimetric assay. The factors affecting oil removal efficiency, such as reaction time, pH, temperature, and dosage of H_2O_2 and Fe^{2+} have been systematically examined and the optimal conditions found to be as follows: pH 3.0, H_2O_2 dosage 40 mmol/L, Fe^{2+} dosage 4 mmol/L and temperature 30 with reaction period of 2 h. Under these conditions, for an initial oil concentration in the water sample of 120 mg/L, an oil removal efficiency of 48.4 % was obtained. The results may provide a basis for the practical application of this process in the treatment of oil-containing wastewater.

Key words: Fenton reagent; oily wastewater; high oxidizing technique; oil removal efficiency