

EDTA – 粉煤灰/ H_2O_2 体系 处理模拟制革废水的试验研究

王丽华, 刘玉松, 王峰

(辽宁工程技术大学, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 通过实验以及动力学分析表明用配体的引入对体系进行改进,提高了基于粉煤灰的多相类 Fenton 体系对模拟制革废水的去除效果,同时得到 EDTA – 粉煤灰/ H_2O_2 体系降解模拟制革废水的最佳反应条件:在室温下,反应 pH 值为 10,初始 COD 值为 110.8 mg/L,过氧化氢浓度为 200.4 mg/L,EDTA 的浓度为 250 mmol/L,粉煤灰投加量为 10 g/L 的情况下,COD 和色度的去除率都在 95% 以上,粉煤灰在多次使用后,COD 去除率均达到 97% 以上。

关键词: 粉煤灰; 多相类 Fenton 体系; H_2O_2 ; 模拟制革废水; EDTA

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2012)01-0109-05

Experiment on treating simulative tannery wastewater with EDTA-Fly Ash/ H_2O_2 system

WANG Lihua, LIU Yusong, WANG Feng

(Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Through the experiments and dynamic analysis showed the introduction of ligands improve, enhance the system's removal efficiency of tannery wastewater treatment which based on the fly ash of Fenton-like system. Meanwhile, obtained the optimal reaction conditions by EDTA – fly ash/ H_2O_2 system to degrade and simulate the tannery wastewater as follows: At room temperature, the reaction pH value is 10, the initial COD value is 110.8mg/L, the hydrogen peroxide concentrations is 200.4mg/L, the concentration of EDTA is 250mmol/L, the dosing quantity of fly ash is 10 g/L, under these conditions the removal rate of COD and coloring are all above 95%. After using of fly ash repeatedly, the removal rate of COD has reached above 97%.

Key words: fly ash; fenton-like system; H_2O_2 ; simulative tannery wastewater; EDTA

制革废水以其耗水量大、污染严重成为轻工业中的主要污染源之一。废水特点主要表现为耗氧量大、碱度大、悬浮物含量多,并且含有对环境和人类有危害作用的重金属铬及硫化物^[1]。废水是制革工业排放的主要污染物,如果不进行治理将影响该行业的可持续发展,所以如何有效地治理制革废水是制革业的当务之急^[2]。粉煤灰是我国最主要的固体废弃物污染源之一,粉煤灰的大量堆放不仅占用土地,而且对环境造成污染。粉煤灰的利用率很低,必须寻找新的利用方法,使废弃物得以重复利用^[3]。Fenton 技术作为对环境友好的催化新技术,受到越来越多人的重视^[4-5]。由于均相 Fenton 体系只有在比较窄的 pH 范围内才起作用,体系需要大量的试剂量才能有效,而且反应后须有额外的除

铁工序等缺陷,因此 Fenton 试剂就必须寻找适用范围更广的改进方法。将粉煤灰的催化性能引入 Fenton 体系中,组成基于粉煤灰的多相类 Fenton 体系,这样一来就能解决以上问题^[6-7]。由于三价铁在碱性水溶液中易水解,导致可溶性铁离子量减少,减弱了催化效果;本文用配体的引入对体系进行改进,选择的配体是 EDTA,来增加铁在碱性水溶液中的溶解量,EDTA 能与 Fe^{3+} 形成易溶于水的螯合物,且稳定性较强^[8]。

1 试验设计

1.1 试剂与仪器

过氧化氢(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、EDTA(分析纯)、碳酸钠(分析纯)。XL – 型箱式马弗炉

收稿日期:2011-06-01; 修回日期:2011-07-18

作者简介:王丽华(1966-),女,辽宁阜新人,副教授,主要从事水污染治理方面的教学与研究工作。

通讯作者:刘玉松(1986-),男,河南新乡人,研究方向:水污染治理和环境影响评价。

(河南省中科煤炭设备有限公司), 102 型电热恒温鼓风干燥箱(山东龙口市先科仪器公司), TU-1810PC 紫外-可见分光光度计(上海思龙科学仪器有限公司), PHS-29A 数显 pH 计(上海精密科学仪器有限公司), 80-2 型电动离心机(上海手术器械厂), 90-3 型定时恒温双向磁力搅拌器(上海亚荣生化仪器厂), HZ200 水热反应釜(郑州合众仪器有限公司)。

1.2 模拟制革废水的制备

本文采用染料直接冻黄及表面活性剂配制模拟制革废水, 表面活性剂采用 OP 乳化剂、脱脂剂、十二烷基苯磺酸钠。

1.3 粉煤灰的预处理

粉煤灰选自天津杨柳青火电厂的粉煤灰, 在 110℃ 下将粉煤灰进行干燥, 然后在研钵中研磨半个小时取下备用。由于粉煤灰含有很多碱性重金属的氢氧化物, 所以其在水溶液中显碱性, 为避免对后续类 Fenton 技术造成影响, 将上面已经过研磨好的粉煤灰进行水洗, 用粉煤灰 10 g/L 去离子水进行处理, 洗至中性为止。然后在 105℃ 烘箱中烘干取下备用。

1.4 粉煤灰的改性

(1) 酸改性。取一定量的粉煤灰与蒸馏水进行混合, 加酸进行改性, 并以一定的转速进行搅拌。然后静置分层并过滤, 在 105℃ 温度下烘干取出备用。

(2) 碱改性。向粉煤灰中加入一定浓度的 NaOH, 每 50 mL 的溶液中加入 10 g 粉煤灰进行改性, 并将混合液置于水热反应釜中, 在 120℃ 下反应 2 h, 然后用蒸馏水洗至中性, 再在 105℃ 下烘干取出备用。

(3) 火法改性。将粉煤灰和助溶剂(Na_2CO_3) 按着一定的比例进行混合, 放入 800~900℃ 的高温下熔融, 使粉煤灰发生分解, 3 h 后将其取出, 移入干燥器中冷却至室温。

(4) 热处理。把粉煤灰放于马弗炉中, 在 400℃ 的温度下焙烧 2 h, 然后把粉煤灰放到干燥器中冷却到室温。

1.5 粉煤灰的吸附试验

将一定量的粉煤灰 500 mL 锥形瓶中, 再加入 200 mL 的模拟制革废水, 并用酸调节溶液的 pH 值为酸性。在室温的情况下, 在 100 r/min 的搅拌速度下, 搅拌一段时间后, 在离心机上进行离心, 并测定 COD 和色度。

1.6 粉煤灰催化过氧化氢的实验

将一定量的粉煤灰置于 500 mL 锥形瓶中加入 200 mL 的模拟制革废水, 并加入一定浓度的过氧化

氢, 以及一定浓度的 EDTA 溶液作为配体。用酸碱对溶液的 pH 值进行调节, 室温下, 搅拌一段时间后, 离心后去除上清液。以废水的 COD 和色度为评价指标, 来对催化剂的活性进行评价。

1.7 分析方法

本文换用一种快速的测定 COD^[9] 的方法, 即将原来重铬酸钾法中的浓硫酸换成硫磷混酸。色度测定用铂钴比色法^[10]。

2 结果与分析

2.1 粉煤灰的改性

对粉煤灰进行酸、碱、火法以及高温四种改性处理, 并将改性后的粉煤灰对过氧化氢进行催化来氧化降解模拟制革废水。用未处理的粉煤灰参与实验进行参照, 结果如图 1 和 2 所示, 酸改性能最大的提高粉煤灰催化性能, 吸附作用对 COD 的去除率为 69.5%, 对色度的去除率为 93%; 催化作用对 COD 的去除率为 89.3%, 对色度的去除率为 99%。其次是火法和热处理, 碱法提高的最少。究其原因因为火法可使粉煤灰颗粒由圆滑状变成棱角状的集合体, 在高温和碳酸钠的作用下, 大大减弱了 SiO_2 和 Al_2O_3 的结合键, 破坏了晶体结构, 熔融态的玻璃体生成类沸石的新物质。碱改性提高的效果不明显, 此法虽打开了表面的硅酸盐玻璃网络结构, 导致硅氧键发生断裂, 使粉煤灰结构发生改变, 但同时也增多了粉煤灰的碱性物质, 因此反应体系的 pH 值有所增大, 不利于类 Fenton 体系对模拟制革废水的氧化降解。热处理是在高温下使粉煤灰的结构发生变化, 进而改善了粉煤灰的一部分孔道结构, 提高了本身的活性。酸改性是将粉煤灰用硫酸进行改性, 使其表面生成许多空洞和凹槽; 酸改性后粉煤灰能溶出大量的活性物质 Al^{3+} 和 Fe^{3+} , 增强粉煤灰的催化性能; 另外酸改性可以中和将粉煤灰中的一些碱性可溶性物质, 使粉煤灰的酸性活性中心暴露出来, 促进催化反应的发生。酸性活性中心被充分的暴露, 催化双氧水生成活性物种羟基自由基。可见酸改性法最大程度上提高了粉煤灰的催化性能, 以下实验都采用酸改性后的粉煤灰。

2.2 EDTA 投加的影响

分别对投加 EDTA 体系和未加 EDTA 体系进行实验对比, 其他条件: 在室温下, 反应 pH 值为 10, COD 的初始值为 110.8 mg/L, 粉煤灰的投加量为 2 g/200 mL, 过氧化氢的浓度为 200.4 mg/L 时, 实验结果见图 3。

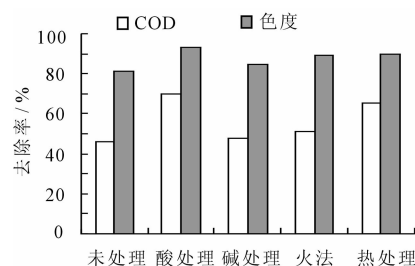


图 1 不同方法改性的粉煤灰吸附作用对 COD、色度的去除率的影响

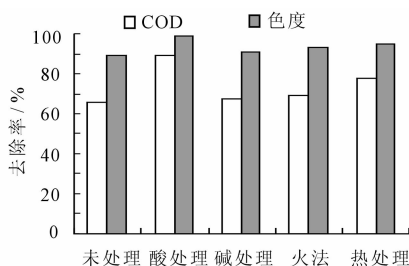


图 2 不同方法改性的粉煤灰催化作用对 COD、色度的去除率的影响

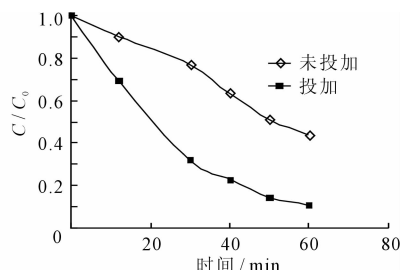


图 3 EDTA 的投加对类 Fenton 体系降解 COD 的效果影响

由图 3 所示,60 min 时 COD 的去除率达到 90% 左右,比未投加的提高了 40%。可见 EDTA 的投加提高了 COD 的去除效果。在未投加 EDTA 的体系中,在 pH 值为中碱性时, Fe^{3+} 会由于 OH^- 的量增大而易发生水解,这样就导致溶解态的铁量减少,减弱了铁离子对双氧水的分解作用,从而减少了活性物种的生成,降低了处理效果;但在有 EDTA 存在的情况下,处理效果明显提高,是由于 EDTA 和 Fe^{3+} 之间有很强的结合力,形成可溶性螯合物,使 Fe^{3+} 在水中的溶解度有所增加,进而有利于其对双氧水的催化作用。

2.3 EDTA 浓度的影响

分别取 EDTA 浓度为 0,50,150,250 mmol/L 的情况下进行催化实验,实验结果如图 4 和 5 所示,在 EDTA 浓度为 0 mmol/L 时 COD 去除率明显都小于有 EDTA 的 COD 的去除率;随着 EDTA 浓度的增加,当其浓度达到 250 mmol/L 时, COD 的去除率达到 90% 以上,色度近乎 100%,可见一定浓度的 ED-

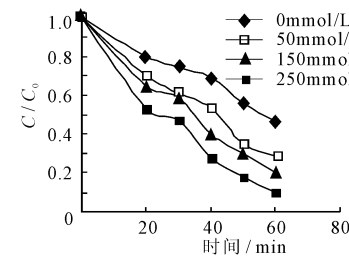


图 4 不同的 EDTA 浓度对 COD 去除率的影响

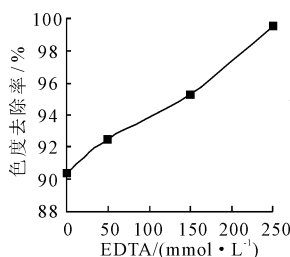


图 5 同的 EDTA 浓度对色度去除率的影响

TA 对模拟制革废水有很好的降解效果。在碱性环境下,三价铁离子会发生水解,降低粉煤灰的催化性能,一定浓度的 EDTA 可以使 Fe^{3+} 与 EDTA 形成了可溶性螯合物,所以使 Fe^{3+} 在中性 pH 值下都能很好的溶解,进而提高了处理效果。

2.4 粉煤灰投加量的影响

分别取粉煤灰的量为 0、1、2、3、5 g 进行催化实验,实验结果如图 6 和 7 是双氧水的微弱氧化作用,所以处理效果很差。随着粉煤灰的量的增加,水中的可溶性铁离子也在增加,增强了对过氧化氢的催化作用,进而增加了类 Fenton 体系中活性物种的生成量,最终提高模拟制革废水的去除效果。当粉煤灰的投加量大于 2 g 时,再增加粉煤灰的量,去除效果就有所下降,这主要是由于随着污染物与催化剂的接触面增加,催化剂的催化氧化作用也在增强,但是体系作用的速度没有增加,并且还因为空间和污染物有限,单位质量的粉煤灰所起的催化作用也在减小。

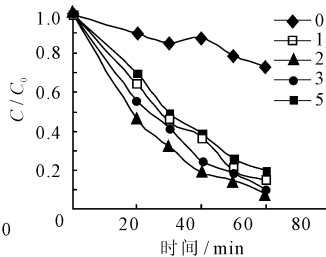


图 6 不同粉煤灰投加量对 COD 去除的影响

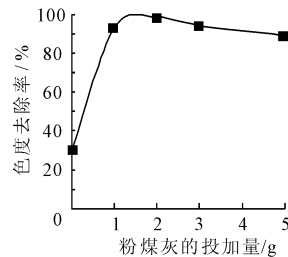


图 7 不同粉煤灰投加量对色度去除的影响

2.5 pH 值的影响

溶液的 pH 值对类 Fenton 体系影响很大,所以我们分别取溶液的反应 pH 值为 2、4、6、7、9、10 进行实验,实验结果如图 8 和 9 所示,在 pH 值为 2 时 COD 和色度的去除率都高于 pH 为 4 时的去除率。可见溶液中如果没有 EDTA 存在的情况下,类 Fenton 体系产生羟基自由基的最佳 pH 值是 2。由于溶液 pH 值的变大, Fe^{3+} 的溶解度逐渐减小,减弱粉煤

灰对双氧水的催化作用,抑制了羟基自由基的生成。但当 pH 大于 6 时,并且 EDTA 的存在的情况下,pH 的升高却使 COD 和色度的去除率有所增加。主要是随着 pH 值的升高,由于有 EDTA 存在,使 Fe^{3+} 的溶解度有所增加,促进了羟基自由基的生成。同时 Koppentol 认为在中性 pH 值情况下,类 Fenton 体系在偏碱性条件下产生四价铁的可能性大^[11],所以在酸性条件下,类芬顿体系生成的主要活性物种为羟

基自由基,在碱性条件下以高价态铁物种为主要氧化物种。

综上所述,当 EDTA 存在时,随着 pH 值的升高,溶液中的氧化物种是羟基自由基和高价态铁物种的联合作用,因此对于模拟制革废水的 COD 和色度的去除效果总体上是增强的,所以反应选择 pH 值为 10。

2.6 H₂O₂ 浓度的影响

分别取双氧水浓度为 100.3、136.3、166.8、

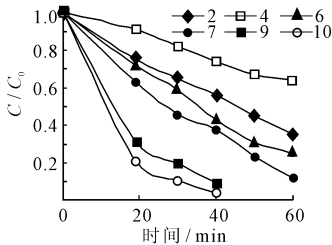


图 8 反应 pH 值对 COD 去除的影响

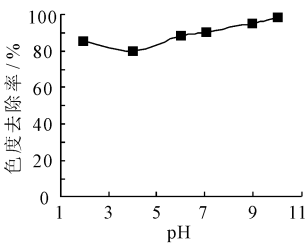


图 9 反应 pH 值对色度去除的影响

200.4、271.3mg/L 进行试验研究,实验结果如图 10 和 11 所示,随着 H₂O₂ 浓度的增加,模拟制革废水的 COD 和色度的去除率有明显的增加。但当 H₂O₂ 的浓度超过 200.4 mg/L 时,COD 和色度的去除速率增加变慢。这可能是由于过量的双氧水会捕获 Fenton 体系中生成的羟基自由基,同时生成的羟基自由基还会彼此之间发生湮灭中作用。所以双氧水的浓度我们应选择 200.4 mg/L。

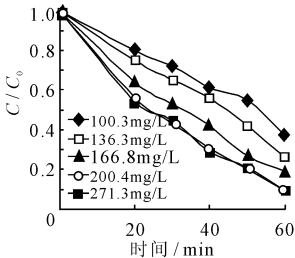


图 10 过氧化氢的浓度对 COD 去除率的影响

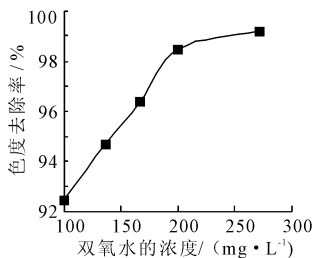


图 11 过氧化氢的浓度对色度去除率的影响

2.7 初始 COD 的影响

分别取初始 COD 为 110.8、150.48、186.12、257.4、336.6 mg/L 进行试验研究,实验结果如图 12 和 13 所示,废水中 COD 及色度的去除率随着初始 COD 值的升高而降低。初始 COD 值的增大可使三价铁离子和 EDTA 形成的螯合物与双氧水之间的有效碰撞机会减少,减弱了体系对 COD 和色度的降解作用;并且污染物浓度较高时,生成的中间产物的量也在增大,并同原污染物竞争催化剂表面的同一个吸附位点,造成处理效果变差。

2.8 催化剂的寿命

在上述条件不变的情况下,将粉煤灰进行重复

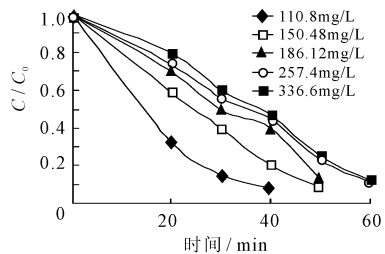


图 12 初始 COD 对 COD 去除率的影响

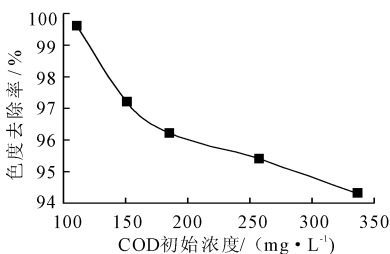


图 13 初始 COD 对色度去除率影响

性试验。实验结果如图所示,使用过的粉煤灰的催化性能不但没有下降,反而增强了。由图 14 可见,在第 2 次使用后,COD 的去除率可达到 97 % 左右。随着粉煤灰的重复利用,可以中和粉煤灰中的一些碱性可溶性物质,使粉煤灰的酸性活性中心暴露出来,并且活性高的锰、铁、铜等金属溶出,促进粉煤灰的催化性能,进而催化过氧化氢生成羟基自由基,催化氧化降解污染物。但在第 10 次使用后,COD 和色度的去除效果明显下降。这可能是由于粉煤灰中活性金属氧化物随反应次数的增加而减少,进而减弱了类 Fenton 体系对污染物的降解效果。

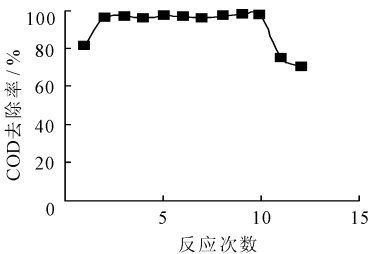


图 14 使用次数对 COD 去除率影响

2.9 类 Fenton 体系催化氧化动力学经验模型建立

由于非均相类 Fenton 体系反应十分复杂,并不能确定该体系反应的实际反应机理,但它的行为可以用化学动力学公式描述。类 Fenton 体系对水中 COD 的去除符合宏观上的一级动力学。为了描述粉煤灰投加量、EDTA 浓度、H₂O₂ 的浓度、pH 值、

COD 初始等因素对类 Fenton 体系降解废水中 COD 的效果影响,采用化学动力学公式进行描述,建立了经验模型^[12]如下式所示:

$$k = \theta W_{\text{粉煤灰}}^{\alpha} [\text{EDTA}]^{\beta} [\text{H}_2\text{O}_2]^{\gamma} \cdot [\text{pH}]^{\delta} [\text{COD}_{\text{初始}}]^{\varepsilon} \quad (1)$$

式中: $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ 分别为粉煤灰、EDTA、过氧化氢、

pH 值, COD_{初始} 的影响指数; k 是总反应速率常数。

依据上述各影响因素与时间的变化曲线图中数据, 通过计算得出各影响因素对反应速率常数 k 的影响程度, 得到经验模型为:

$$k = 1.0 \times 10^{-10} W_{\text{粉煤灰}}^{2.0209} C_{\text{EDTA}}^{0.3442} C_{\text{H}_2\text{O}_2}^{1.1936} \cdot \text{pH}^{2.2965} \text{COD}_{\text{初始}}^{-0.6943} \quad (2)$$

3 结 语

(1) 对粉煤灰的几种改性方法进行试验研究, 结果发现酸改性对吸附和催化性能提高最大, 粉煤灰的吸附作用使 COD 的去除率达到 70%, 色度去除率达到 93%, 而催化性能使 COD 的去除率接近 90%, 而色度的去除率近乎 100%。

(2) 在 EDTA 存在的情况下, 实验条件: 在室温下, 反应 pH 值为 10, COD 的初始值为 110.8mg/L, 过氧化氢的浓度为 200.4mg/L, EDTA 的浓度为 250mmol/L, 粉煤灰的投加量为 10 g/L 时对模拟制革废水进行降解, COD 和色度的去除率都在 95% 以上。

(3) 通过反复的试验研究表明, 粉煤灰在使用第二次后, COD 的去除率达到 97% 左右, 并且在多次使用之后催化性能仍然良好, 直到第十次之后去除效果才开始下降。

(4) 建立了催化氧化反应动力学经验模型:

参考文献:

[1] 高忠柏, 苏超英. 制革工业废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 1 - 12.

[2] 吴浩汀. 制革工业废水处理技术及工程实例[M]. 北

京: 化学工业出版社, 2002: 2 - 10.

[3] 高占国, 华路, 郑海金, 等. 粉煤灰的理化性质及其资源化的现状与展望[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2003, 24(1): 702 - 707.

[4] 程丽华, 黄君礼, 高会旺. Fenton 试剂对水中酚类物质的去除效果研究[J]. 环术, 2004, 27(4): 324.

[5] 邓小晖, 张海涛, 曹国民, 等. 芬顿试剂处理废水的研究与应用进展[J]. 上海化工, 2007, 32(8): 1 - 5.

[6] Drijvers D, Van Langenhove H, Beckers M. Decomposition of phenol and trichloroethylene by the ultrasound/H₂O₂/CuO Process[J]. Water Res. 1999, 33(5): 1187 - 1194.

[7] Lee D K, Kim D S. Catalytic wet air oxidation of carboxylic acids at atmospheric pressure[J]. Catal. Today. 2000, 63(2 - 4): 249 - 255.

[8] Stumm W, Morgan J J. Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters[M]. New York, 1996: 325 - 335.

[9] 魏海娟, 黄继国. 一种快速测定化学需氧量(COD)的方法[J]. 环境科学, 安全科学, 2006, 29(1): 45 - 46.

[10] 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(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 133 - 136.

[11] Koppenol W H, Liebman J F. The oxidizing nature of the hydroxyl radical a comparison with the ferrylion (FeO²⁺) [J]. Journal of Physical Chemistry, 1984, 88(1): 99 - 101.

[12] Savage P E, Smith M A. Kinetics of acetic acid oxidation in supercritical water [J]. Environmental Science and Technology, 1995, 29(1): 216 - 221.