

芬顿-絮凝联合处理高浓度有机物海水的试验研究

闫会¹, 张岩¹, 李凤琪¹, 黄泽鑫¹, 宋伟杰², 沈飞², 万印华²

(1. 沧州临港中科保生物科技有限公司, 河北 沧州 061100;

2. 中国科学院过程工程研究所 生化工程国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 为了使盐场晒盐池海水能用于海水淡化, 针对有机物浓度较高的盐池海水进行了芬顿-絮凝联合预处理试验。选取聚丙烯酰胺(PAM)作为絮凝剂, 考察 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O_2 用量、芬顿反应条件和絮凝剂用量等参数对 COD_{Mn} 和浊度去除效果的影响。结果表明, 在氧化阶段 pH 值为 4, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 125 mg/L, H_2O_2 投加量为 50 mg/L, 反应时间为 60 min, PAM 投加量为 1 mg/L, 海水 COD_{Mn} 和浊度去除率分别为 59.6% 和 96.2%, 均较单独采用传统絮凝技术有较大提高。

关键词: 海水淡化; 预处理; 芬顿; 絮凝; COD_{Mn}

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1009-2455(2017)05-0029-04

Experimental study on treatment of high concentration organic seawater by Fenton-flocculation combined process

YAN Hui¹, ZHANG Yan¹, LI Feng-qi¹, HUANG Ze-xin¹,

SONG Wei-jie², SHEN Fei², Wan Yin-hua²

(1. Cangzhou Coastal-port Zhongkebao Biological Technology Co., Ltd., Cangzhou 061100, China; 2. National Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: In order to use seawater from drying pond of salt field as source water for desalination, salt field seawater contains high concentration of organic matters was pretreated by Fenton-flocculation combined process. Choosing polyacrylamide(PAM) as the flocculant, the influence of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and H_2O_2 dosage, Fenton reaction condition, flocculant dosage and some other parameters on COD_{Mn} and turbidity removal was investigated. The results showed that, in oxidation phase, when the pH value was 4, the dosage of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and H_2O_2 were 125 and 50 mg/L respectively, the reaction time was 60 min, the PAM dosage was 1 mg/L, the removal rates of COD_{Mn} and turbidity were 59.6% and 96.2% respectively, which indicated that, the said combined process could obtain much better seawater treatment effect compared to single traditional flocculation technology.

Keywords: seawater desalination; pretreatment; Fenton; flocculation; COD_{Mn}

发展海水淡化产业, 为我国沿海经济区提供补充水源具有重要性和紧迫性, 同时也是确保用水安全和经济持续增长所必需的重要措施^[1]。有些工业区距离海边较远, 但离盐场较近, 可以借助盐场的导水路从海边取水, 将晒盐池作为海水淡化的蓄水池。此种取水方式下, 海水要在晒盐池内停留一段时间, 会滋生藻类、微生物、鱼虾等海洋生物而产生代谢物、分解物、残骸和碎屑等; 开放取水方式使得海水在导水路流淌过程可能受到一定的污染; 另外, 海水水体本身的水质较差, 这些都会不同程度

造成海水有机物浓度升高。

海水淡化过程对进水有机物浓度有着严格的要求, 常规预处理方法很难满足反渗透进水要求^[2]。采用臭氧和紫外氧化技术处理养殖海水, 可以有效降低其中的 COD_{Mn} 和氨氮浓度^[3]。利用微生物固定化技术选择性地固定对氮、磷等营养物有很强吸收能力的微生物, 开发高效生物处理装置, 可以提高养殖废水中废物的转化率或降解效率^[4]。从目前的研究结果来看, 大都处于试验研究阶段, 在实际应用中还存在很多问题。

芬顿氧化技术在废水处理中应用较为广泛^[5-9], 芬顿反应产生的 $\cdot\text{OH}$ 可将水中的部分大分子有机物氧化为小分子有机物, 破坏某些有机物的不饱和键, 从而使有机物浓度降低。该技术具有反应迅速、设备简单、处理效率高等优点。为了提高处理效果和降低处理费用, 还可以联合使用絮凝法。

本研究采用芬顿法处理高浓度有机物海水, 通过芬顿联合絮凝法对盐池海水进行预处理, 考察各主要参数对海水中 COD_{Mn} 和浊度的去除效果。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

试剂: 七水硫酸亚铁, 三氯化铁, 氢氧化钠, 阴离子聚丙烯酰胺, 硫酸, 以上试剂均为分析纯。

仪器: S212-90型机械搅拌器, 2100N型浊度仪。

1.2 试验用水

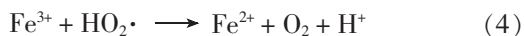
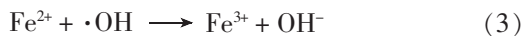
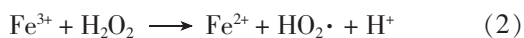
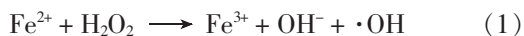
试验用海水取自河北沧州晶山盐场晒盐池, 具体参数见表1。

表1 海水主要水质指标
Tab. 1 Main parameters of seawater

pH 值	电导率/ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	浊度/ NTU	$\rho(\text{BOD}_5)/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
8.15 ~ 8.22	46.37 ~ 49.42	31.2 ~ 103.5	17.5 ~ 19.6	18.8 ~ 21.2

1.3 试验原理

芬顿试剂的作用机理主要包括氧化和混凝2种^[10]。氧化作用是指 H_2O_2 与 Fe^{2+} 在酸性条件下反应生成具有极强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$, 可以破坏有机物结构, 并将有机物矿化为 CO_2 和 H_2O ; 混凝作用是指反应生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体具有絮凝、吸附功能, 也可去除水中部分有机物。其主要反应机理如下:



由于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体絮凝效果不理想, 故加入一定量的PAM絮凝剂以增强体系的絮凝效果。

1.4 试验方法

取1 L海水, 用 H_2SO_4 溶液调节pH值为3, 加入125 mg/L的 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 1 min后加入45 mg/L的 H_2O_2 溶液, 在200 r/min转速下搅拌5 min后, 静置氧化反应1 h。用氢氧化钠溶液将海水pH值调节至8, 加入1 mg/L的PAM溶液, 在

200 r/min转速下搅拌2 min后, 在80 r/min转速下搅拌5 min, 最后静置沉淀30 min, 取上清液测定浊度和 COD_{Mn} 。如无特殊说明每次只改变一个参数, 其他条件保持不变, 进行单因素试验。

1.5 分析方法

采用浊度仪测定海水浊度; 采用高锰酸钾法^[11]测定 COD_{Mn} 浓度, 计算其去除率。

2 结果与讨论

2.1 芬顿试验

2.1.1 pH值对 COD_{Mn} 和浊度去除率的影响

pH值对 COD_{Mn} 和浊度去除率的影响见图1。随着氧化过程中pH值的升高, COD_{Mn} 去除率先升高后降低, 在pH值为3~4时达到最高; 而浊度去除率略有下降, 但总体影响不大。从芬顿反应机理来看, pH值过高或过低均会影响铁的形态分布, 过低时 Fe^{2+} 在水溶液中以 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 形式存在, 与 H_2O_2 反应速率降低, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 减少, 同时较多 H^+ 会抑制 Fe^{3+} 转变为 Fe^{2+} ^[12]; pH值过高时, 部分铁离子以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀形式存在, 降低催化作用, 同时较多 OH^- 会抑制 $\cdot\text{OH}$ 的生成。因此, 试验中pH值以3~4为宜。

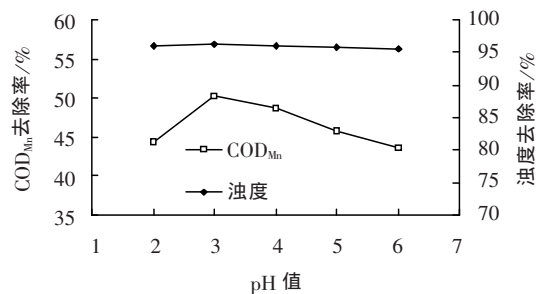


图1 pH值对 COD_{Mn} 和浊度去除率的影响
Fig. 1 Effect of pH value on removal rates of COD_{Mn} and turbidity

2.1.2 H_2O_2 投加量对 COD_{Mn} 和浊度去除率的影响

在 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为125 mg/L, H_2O_2 投加量为6.25~75.0 mg/L, $c(\text{H}_2\text{O}_2):c(\text{Fe}^{2+})$ 值为1:8~1.5:1的条件下进行试验, 结果见图2。

随着 H_2O_2 投加量的增加, COD_{Mn} 去除率先缓慢升高后逐渐降低, 浊度去除率先快速升高后保持稳定, H_2O_2 投加量为25 mg/L时二者均达到最好效果, 而 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为125 mg/L, 此时 $c(\text{H}_2\text{O}_2):c(\text{Fe}^{2+})=1:2$ 。从芬顿机理来看, H_2O_2 投加量较低时, 不能产生足够多的 $\cdot\text{OH}$ 用于氧化有机物, 随着投加量的增加, 由于投加的 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 量和能

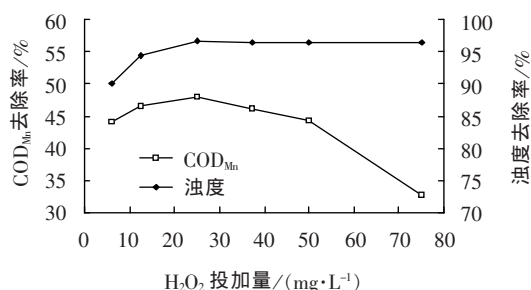


图2 H₂O₂ 投加量对 COD_{Mn} 和浊度去除率的影响
Fig. 2 Effect of H₂O₂ dosage on removal rates of COD_{Mn} and turbidity

被氧化的有机物量都是一定的, H₂O₂ 就会产生过量现象, 剩余的 H₂O₂ 会与·OH 发生反应^[13], 从而影响有机物的氧化, 同时在 COD_{Mn} 测定时剩余 H₂O₂ 本身会引起 COD_{Mn} 升高, 进而反映出 COD_{Mn} 去除率大幅降低。因此, 在应用过程中应控制好 H₂O₂ 投加量, 尽量消除其过量带来的不利影响。

2.1.3 FeSO₄·7H₂O 投加量对 COD_{Mn} 和浊度去除率的影响

以 H₂O₂ 投加量为 50 mg/L, FeSO₄·7H₂O 投加量为 75 ~ 500 mg/L, $c(\text{H}_2\text{O}_2) : c(\text{Fe}^{2+})$ 值为 2 : 1 ~ 1 : 4 的条件下进行试验, 结果见图 3。

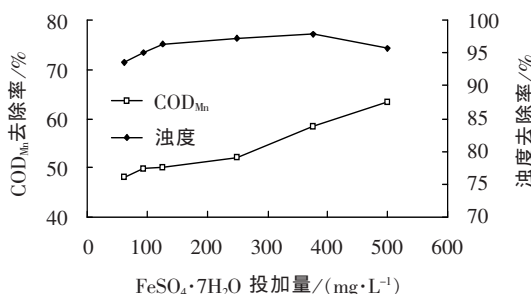


图3 FeSO₄·7H₂O 投加量对 COD_{Mn} 和浊度去除率的影响
Fig. 3 Effect of FeSO₄·7H₂O dosage on removal rates of COD_{Mn} and turbidity

随着 FeSO₄·7H₂O 投加量的增加, COD_{Mn} 去除率呈现逐渐升高的趋势, 而浊度去除率则先升高后下降。Fe²⁺ 浓度较低时, 催化 H₂O₂ 分解生成·OH 的速率较慢, 氧化有机物的量也较少, 随着 Fe²⁺ 浓度逐渐升高, 催化效率不断提高, 氧化有机物的速率也不断上升。从对浊度方面的影响来说, Fe²⁺ 浓度较高, 经过反应产生 Fe(OH)₃ 可以发挥絮凝作用降低浊度, 但若 Fe(OH)₃ 过量, 其本身即为胶体也会引起浊度的升高, 从而导致浊度去除率下降。

2.1.4 氧化时间对 COD_{Mn} 和浊度去除率的影响

氧化时间对 COD_{Mn} 和浊度去除率的影响见图 4。

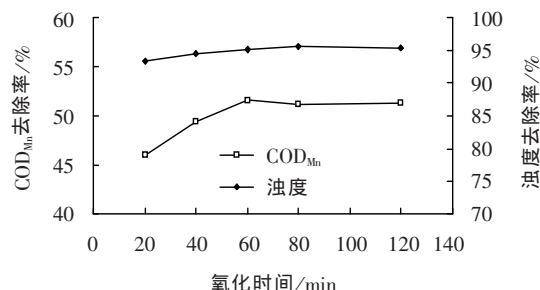


图4 氧化时间对 COD_{Mn} 和浊度去除率的影响
Fig. 4 Effect of oxidation time on removal rates of COD_{Mn} and turbidity

随着氧化时间的延长, COD_{Mn} 去除率先明显升高, 而后基本保持稳定; 浊度去除率则先缓慢升高后保持稳定, 但总体受氧化时间的影响不大。反应前期, 芬顿氧化反应较快, 海水中能被降解的有机物被迅速分解; 反应后期, 海水中可被降解的有机物基本已被降解完成, 反应效率就会降低。因此, 本试验最佳反应时间确定为 60 min。

2.2 絮凝试验

2.2.1 pH 值对 COD_{Mn} 和浊度去除率的影响

pH 值对 COD_{Mn} 和浊度去除率的影响见图 5。随着 pH 值的升高, 浊度去除率几乎呈直线上升趋势, 而 COD_{Mn} 去除率受影响却较小, 略有升高后保持稳定。絮凝阶段主要依靠具有凝聚和吸附性能的 Fe(OH)₃ 起作用, 随着 pH 值的升高, OH⁻ 浓度增加, 可以形成更多的 Fe(OH)₃, 从而发挥出更好的絮凝作用。综合考虑 COD_{Mn}、浊度的去除效果及经济因素, 调节絮凝过程 pH 值为 8 较为合适。

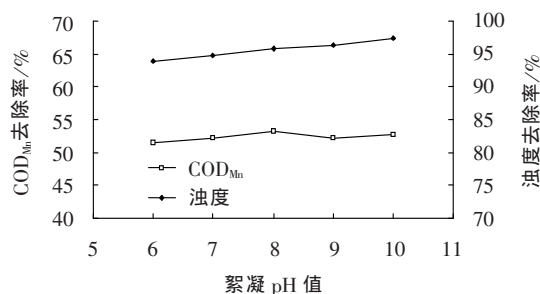


图5 pH 值对 COD_{Mn} 和浊度去除率的影响
Fig. 5 Effect of pH value on removal rates of COD_{Mn} and turbidity

2.2.2 PAM 投加量对 COD_{Mn} 和浊度去除率的影响

芬顿氧化过程后投加助凝剂可以强化芬顿氧化的处理效果, 以 FeSO₄·7H₂O 投加量为 187.5 mg/L, $c(\text{H}_2\text{O}_2) : c(\text{Fe}^{2+})$ 分别为 1 : 2 和 1 : 3 进行试验, 主要考察 PAM 投加量对絮凝过程的影响, 结果见图 6。

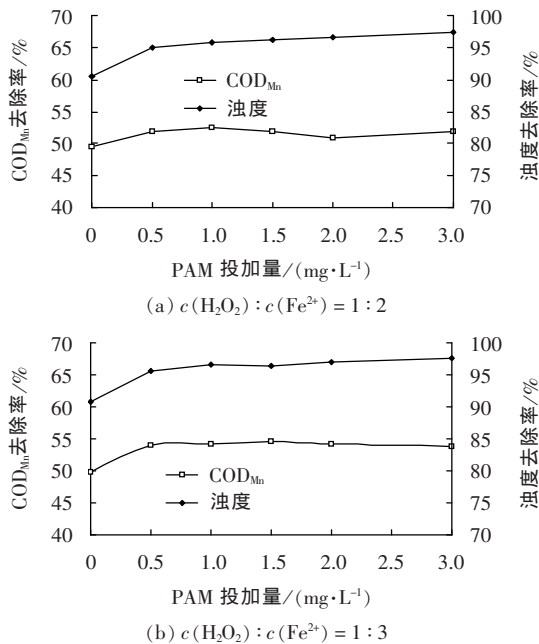


图6 PAM投加量对 COD_{Mn} 和浊度去除率的影响
Fig. 6 Effect of PAM dosage on removal rates of COD_{Mn} and turbidity

随着PAM投加量的增加,浊度去除率先明显升高,然后升高幅度变缓慢; COD_{Mn} 去除率呈现出先明显升高,而后略有下降的趋势。助凝剂的加入可以增大矾花,加快絮体的沉降速率,对海水中胶体悬浮颗粒具有电中和及吸附架桥作用。在一定的范围内其絮凝作用随投加量的增加而加强。

2.3 单独絮凝与芬顿-絮凝效果对比

采用常规絮凝方法对海水进行预处理,并与芬顿-絮凝处理效果进行比较,结果见表2。芬顿-絮凝过程条件为:氧化阶段pH值为4, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为125 mg/L, H_2O_2 投加量为50 mg/L,PAM投加量为1 mg/L;常规絮凝过程条件为: FeCl_3 投加量为100 mg/L,PAM投加量为1 mg/L。通过对比可以发现,与单独采用常规絮凝方法相比,采用芬顿-絮凝联合处理对海水中 COD_{Mn} 和浊度的去除效果均有较大幅度提高。

表2 不同处理方法对 COD_{Mn} 和浊度去除效果对比
Tab. 2 Comparison of removal rates of COD_{Mn} and turbidity by different treatment methods

处理方法	所用试剂	COD_{Mn} 去除率/%	浊度去除率/%
芬顿-絮凝	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2 、PAM	59.6	96.2
常规絮凝	FeCl_3 、PAM	23.7	85.6

3 结论

(1) 芬顿-絮凝法对高浓度有机物海水有较好

的预处理效果。最佳试验条件为:氧化阶段pH值为4, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为125 mg/L, H_2O_2 投加量为50 mg/L,反应时间为60 min;絮凝阶段pH值为8,PAM投加量为1 mg/L,在此条件下,海水 COD_{Mn} 和浊度的去除率分别为59.6%和96.2%。

(2) FeSO_4 和 H_2O_2 对 COD_{Mn} 的去除效果影响较大,并且两者投加量存在合理比值,根据海水中有机物浓度确定合理的投加量;PAM对 COD_{Mn} 的去除影响不大,但是对浊度的去除有一定的促进作用。芬顿和絮凝法联合使用可以提高处理效率。

参考文献:

- [1] 王世昌. 发展海水淡化产业为沿海经济区提供补充水源[J]. 天津城市建设学院学报, 2003, 9(2): 73-76.
- [2] 王占生, 刘文君. 微污染源饮用水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2001.
- [3] 郭兴芳, 陈立, 陶润先. 高级氧化强化海水生物预处理去除有机物的研究[J]. 中国给水排水, 2013, 29(15): 126-129.
- [4] 尹长松, 孙育平. 藻类固定化技术在水产养殖废水中的应用前景[J]. 内陆水产, 2002, 27(7): 40-41.
- [5] 汪林, 杜茂安, 李欣. 芬顿氧化法深度处理亚麻生产废水[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(1): 52-54.
- [6] 陈杏. 气浮-水解-MBR-芬顿氧化工艺处理石化废水[J]. 工业用水与废水, 2013, 44(3): 71-73.
- [7] 程丽华, 黄君礼, 王丽, 等. Fenton试剂的特性及其在废水处理中的应用[J]. 化学工程师, 2001, (3): 24-25.
- [8] ZHANG H, WU X G, LI X W. Oxidation and coagulation removal of COD from landfill leachate by Fenton process[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210(4): 188-194.
- [9] RODRIGUES C S, BOAVENTURA R A, MADEIRA L M. Technical and economic feasibility of polyester dyeing wastewater treatment by coagulation/flocculation and Fenton's oxidation[J]. Environmental Technology, 2014, 35(10): 1307-1319.
- [10] 毕可臻, 王雄振, 唐棚靛, 等. 芬顿-絮凝法深度处理造纸废水工艺研究[J]. 造纸化学品, 2015, 27(4): 12-15.
- [11] 全国海洋标准化技术委员会. 海洋监测规范 第4部分: 海水分析: GB 17378.4-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [12] PIGNATALLO J J. Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide[J]. Environment Science Technology, 1992, 26(5): 944-951.
- [13] KANG Y W, HWANG K Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process[J]. Water Research, 2000, 34(10): 2786-2790.

作者简介: 闫会(1985-), 男, 黑龙江青冈人, 工程师, 硕士, 主要研究方向为海水淡化与浓盐水综合利用, (电话)0317-5489531(电子信箱)yanhui817@163.com。

收稿日期: 2017-06-19 (修回稿)