

研究论文

曝气微电解法预处理难降解含氰农药废水

于璐璐, 林 海, 陈月芳, 周 立, 杨 河
(北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 微电解法可减轻后续处理负荷, 降低废水毒性, 为后续处理创造良好的条件。研究了几个主要工艺条件对其预处理高盐含氰农药废水 COD 和 CN^- 的影响。结果表明, 其最佳条件 $\text{pH}=4$ 、铁炭质量比 $\text{Fe}:\text{C}=1:1$ 、曝气量 $Q=150\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $t=3\text{ h}$ 时, COD 去除率为 61.6%, 出水 CN^- 浓度为 $3.52\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。对微电解过程的动力学过程进行了分析, 发现微电解对 COD 的去除过程可分为 3 个阶段: 第一为铁离子的酸溶出和 COD 吹脱阶段, 铁的溶解速度快, 约 $3.03\text{ g TFe}\cdot\text{h}^{-1}$, COD 主要通过吹脱而去除; 第二为微电解高速反应阶段, 约 87.1% 以上 COD 的去除总量通过微电解反应被去除; 最后是反应滞止阶段, COD 的去除不明显。

关键词: 微电解; 曝气; 农药废水; 铁溶出

中图分类号: X 703

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2011) 04-1091-06

Pretreatment of high salinity pesticide wastewater containing cyanide by aerated zero-valent iron

YU Lulu, LIN Hai, CHEN Yuefang, ZHOU Li, YANG He

(Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The aerated zero-valent iron was used to treat the high salinity pesticide wastewater containing cyanide, which reduced post-processing load and the toxicity of wastewater and created favorable conditions for subsequent treatment. The results indicated, under the conditions that pH was 4, $\text{Fe}:\text{C}$ (g/g) was 1:1, aeration flux was $150\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, reaction time was 3h, the removal rate of COD was 61.6% and the concentration of effluent's CN^- was $3.52\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Through the primary dynamics analysis, COD removal process was divided into three phases. First, the acidic dissolution phase of iron, the COD removal by aeration phase, the dissolution velocity of iron was $3.03\text{ g TFe}\cdot\text{h}^{-1}$. Second, the high velocity phase, about 87.1% of COD that being removed in all process was transformed. Third, the stagnation phase of zero-valent iron, the COD removal was stopped.

Key words: zero-valent iron; aerated; pesticide wastewater; iron dissolution

引 言

Fe/C 微电解是 20 世纪 70 年代发展起来的工艺, 由于其集氧化还原、絮凝吸附、催化氧化、络合、电沉积以及共沉淀等作用于一体, 能大大降低

有机物浓度、降低废水毒性、实现大分子有机污染物的断链、发色助色基团的破坏而脱色等^[1], 故诞生开始, 就引起国内外广泛重视, 并取得了一些实用性成果^[2-3]。农药废水以其难降解、成分复杂(含有各种结构的中间体或副产物)、毒性大(含有

酚类、氰类化合物等)、高含盐等特点,成为非常典型的难降解有机废水。由于微电解法适用范围广、处理效果好并使用废铁屑为原料,以废治废,且微电解产物 Fe^{2+} 与 CN^- 络合沉淀降低废水毒性,相对于化学氧化法(氯氧化法、过氧化氢氧化法、臭氧氧化法)的运行成本高、处理较低浓度含氰废水效率低等,微电解法可高效经济用于含氰农药废水的预处理^[4-6]。

本试验研究利用曝气微电解法预处理高盐含氰农药废水,使 COD 去除率达到 61.6%,出水 CN^- 浓度为 $3.52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,减轻后续处理负荷,降低了废水的毒性,为后续处理创造良好的条件;并对反应机理进行分析,以期为该类型废水预处理的理论和实践奠定基础。

1 试验部分

1.1 试验材料

铁刨花(北京科技大学工程训练中心),用 10% 氢氧化钠溶液浸泡后,3.3% 的硫酸活化,去除表面覆盖的一层氧化膜及机油。活性炭用试验水样浸泡,使之吸附饱和,以消除活性炭的吸附作用。

试验水样由辽宁营口某化工有限公司提供,水质分析结果如下(多次采样取平均值):pH 值约为 8,含盐量 15% (主要为 NaCl),COD 为 $1879 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, CN^- 为 $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2 试验装置

铁炭微电解反应柱采用一根直径为 90 mm,柱高为 450 mm 的有机玻璃柱。反应器下部采用空气泵曝气,底部设有进水管、放空管,上部设有出水口。

1.3 试验方法

预处理之后的铁屑与活性炭按照一定的比例混匀放入微电解反应柱中,倒入待处理的农药废水,反应一定时间后,取样,进行测定。

测定方法: CN^- 采用 HJ 484—2009 硝酸银滴定法测定; Fe^{2+} 、TFe(总铁)采用 HJ/T 345—2007 邻菲罗啉分光光度法测定;COD:由于废水高含盐 15%,采用无汞高银低压消解法测定^[7],出水 pH 调至 9(去除 Fe^{2+} 对 COD 测定的影响)。

2 试验结果与讨论

2.1 pH 值对微电解处理效果的影响

采用 50% 的硫酸将水样调节至不同 pH 值,

在铁炭质量比 $\text{Fe} : \text{C} = 3 : 1$ 、铁刨花投加量 $m(\text{Fe}) = 120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、曝气量 $Q = 72 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 、反应停留时间 $t = 6 \text{ h}$ 的条件下,考察 pH 对微电解处理效果的影响,结果见图 1 和图 2。

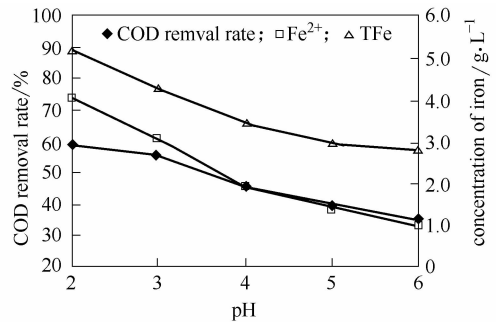


图 1 pH 值对微电解出水 COD 的影响
Fig. 1 COD removal under different pH

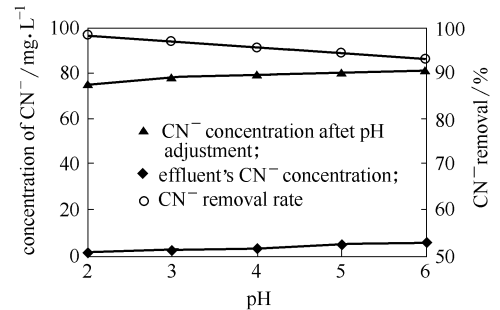
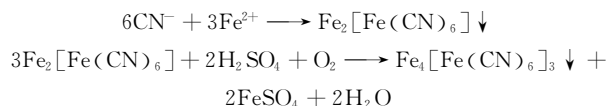
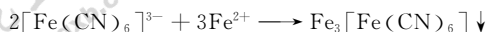


图 2 pH 值对微电解出水 CN^- 的影响
Fig. 2 CN^- removal under different pH

图 1 表明,随着 pH 值的增大,COD 去除率不断下降,铁离子溶出减少。这是由于 pH 值减小,氢离子浓度增大,氢电极电位升高,有利于铁的电化学溶出和酸溶出,从而促进微电解反应^[8-9]。然而 pH 值过低会增大调节废水 pH 值所需的酸,并提高铁离子的溶出,且破坏了后续的絮凝体,减弱了絮凝吸附作用,最终导致 COD 去除率相对提高不大、废水的色度的增加以及后续铁泥处理的难度。

图 2 表明,pH 对 CN^- 去除率影响很小。 CN^- 的去除除了微电解的氧化作用外,pH 值调至酸性在曝气的作用下有极少量的 CN^- 挥发; CN^- 主要是通过 与 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 反应络合生成 $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 、 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 沉淀而去除,这是由于 HCN 挥发平衡过程相对于络合沉淀进行得非常缓慢^[10]。化学络合反应如下





综上确定废水最佳 pH 值为 4，此时 COD 去除率为 45.7%，出水 CN^- 为 $3.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 铁炭比对微电解处理效果的影响

在 $\text{pH}=4$ 、 $Q=72 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $t=6 \text{ h}$ 的条件下，考察了铁炭比对微电解处理效果的影响，试验结果见图 3。

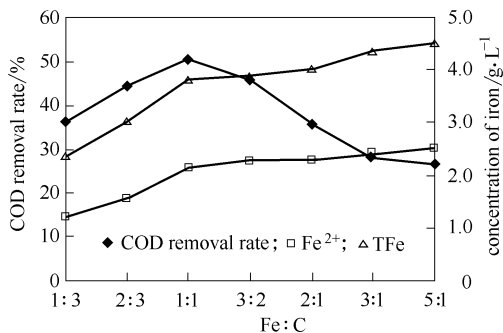


图3 铁炭比对微电解处理效果的影响

Fig. 3 COD removal under different Fe : C

由图可见，微电解处理效果先升高后降低，这主要是由于随着铁炭比的升高，产生的原电池数量逐渐增大，后逐渐减小，铁炭比为 1 : 1 产生最多的原电池，COD 去除率最大为 50.3%。而铁离子溶出逐渐增加，这主要是由于铁的酸溶出作用；铁炭比过大时，增加了许多无效的铁溶解，且活性炭太少，铁炭床的支撑和孔隙率都降低，容易堵塞和板结，不利于反应器的连续运行。因此最佳铁炭质量比为 1 : 1，出水 CN^- 为 $3.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 曝气对微电解处理效果的影响

在上述试验确定的最佳条件下，考察曝气对微电解的影响。图 4 表明，随着曝气量的增大，COD 去除率和铁离子溶出均是先升高后下降，当曝气量为 $150 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 时，COD 去除率最高达 61.6%，出水 CN^- 为 $3.52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这是因为在提供氧气的条件下，铁炭微电解系统电极电位差提高 $1.22 \text{ V}^{[11]}$ ，原电池反应增多，铁屑表面反应生成物与液相交换速度加快，对有机污染物的降解更有利；而曝气量过大时，气泡对填料表面的包裹，减少液相污染物与颗粒表面的接触机会，铁离子电化学溶出减少导致溶铁量减少，微电解作用降低，从而造成 COD 去除率随着曝气量的增大而下降。

2.4 动态试验

将经过预处理的 120 g 铁刨花、120 g 活性炭

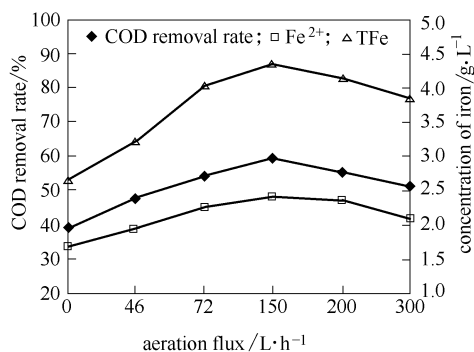


图4 曝气量对微电解处理效果的影响

Fig. 4 COD removal under different aeration flux

以及 20 g 直径 2 cm 左右的石砾混合均匀，装入微电解柱，采用间歇曝气的方式，每隔 3 h 曝气 1 h，曝气量为 $150 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ，且每 24 h 将曝气量调至 $500 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ，剧烈搅拌填料 5 min，可有效阻止微电解床的板结。原水调好 pH 后经泵从反应柱底部进入，调节进水流量为 $0.3 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ，连续运行 240 h，结果见图 5。

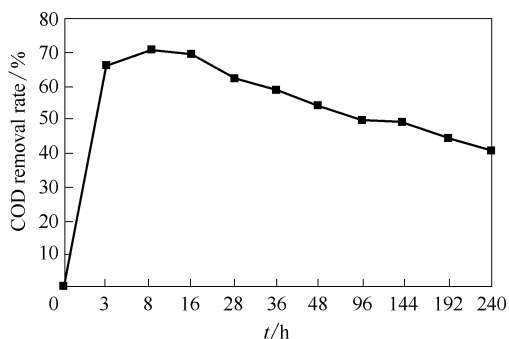


图5 动态运行处理效果

Fig. 5 COD removal of dynamic operation

由图 5 可以看出，连续运行至 36 h 时，COD 去除率为 60.5%，随着反应的进行，铁炭比减小，填料表面被生成的沉淀包裹，阻碍原电池反应进行，运行到 240 h 时，COD 的去除率仅为 38.0%，此时出水 CN^- 为 $5.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因而，在上述试验条件下，微电解用于该农药废水运行 10 d 左右，需要进行反冲洗。

采用曝气铁炭微电解法处理难降解含氰农药废水，与混凝沉淀^[12]、Fenton 氧化^[13-14]等预处理方法相比，微电解法充分利用机械加工所产生的废铁屑“以废治废”，节省投加药剂，投资运行成本低，是一种高效、价廉的预处理方法。此外，电池反应的产物 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 可与 CN^- 生成 $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 、 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 等沉淀从而去除 CN^- ^[15]。

2.5 铁溶出与 COD 去除的关系探讨

在上述最佳试验条件下，以不添加铁炭填料作废水的空白曝气试验为对比，扣除曝气的 COD 吹脱作用，考察铁溶出和单独微电解贡献的 COD 累积去除的关系。试验中，逐时测试反应过程中出水 COD，试验重复 3 次，取其平均值进行分析，结果见图 6。

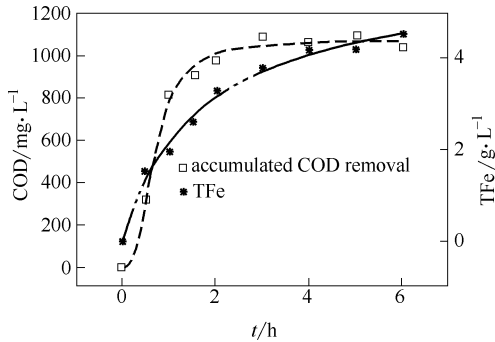


图 6 铁离子浓度与累积去除 COD 的时间拟合曲线

Fig. 6 Fitted time curve of TFe and accumulated COD removal

(1) COD 降解时间曲线 采用 Logistic 模型公式，方程为

$$y_{\text{COD}} = 1066.61 - \frac{1066.59}{1 + \left(\frac{t}{0.68}\right)^{2.63}} \quad (1)$$

相关系数 $r^2 = 0.995$ 。对式(1) 求导即得图 7 曲线，COD 的去除速率时间变化曲线为 Giddings 函数曲线模式。当 $t = 0.5$ h 时，COD 的去除速率达到最大为 $1196 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。即曲线拐点在 0.15 h 和 1.85 h 处，在 0.15 ~ 1.85 h 内，COD 高速去除。

(2) 铁离子溶出浓度时间曲线 采用 Hill 模型公式，方程为

$$y_{\text{TFe}} = \frac{5.91t}{1.69 + t} \quad (2)$$

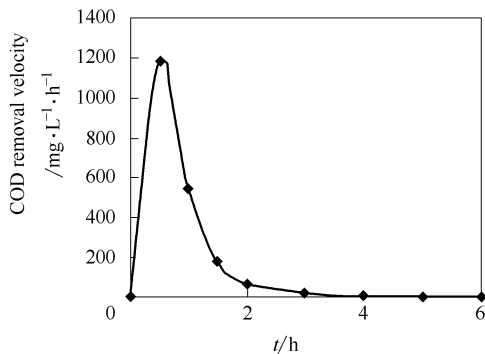


图 7 COD 的去除速率时间变化曲线

Fig. 7 Time curve of COD removal velocity

相关系数 $r^2 = 0.9933$ ，铁离子溶出分为酸溶出和电化学（原电池反应）溶出两部分，综合表现为 Hill 函数增长模式。pH 越低，铁离子的溶出速率越快，酸溶出铁离子所占的比例也越大。

(3) COD 的铁离子比去除速率拟合曲线 COD 的铁离子比去除速率是指每溶出 1 g 铁离子所去除的 COD 量，计算公式为

$$\mu = 101.45t^{1.63} \left(\frac{1.69 + t}{0.36 + t^{2.63}} \right)^2 \quad (3)$$

图 8 为 COD 的铁离子比去除速率曲线，符合 Giddings 函数曲线模式。当 $t = 0.56$ h 时，COD 的比去除速率达到最大为 $615.6 \text{ mg COD} \cdot (\text{gTFe})^{-1}$ 。

图 7 和图 8 表明，两条拟合曲线峰值相差 0.06 h。这是因为，pH 低，铁离子酸溶出较多，而酸溶出对有机物的降解作用贡献不大，从而导致 COD 的铁离子比去除速率峰值来的晚一些。

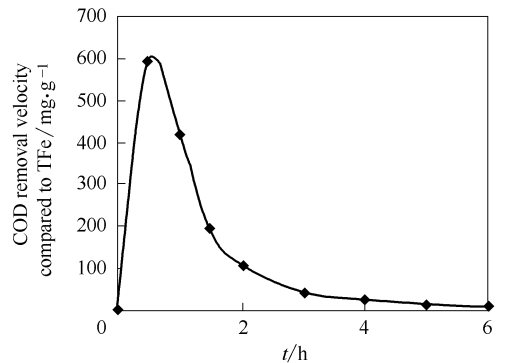


图 8 COD 的铁离子比去除速率曲线

Fig. 8 Fitted curve of COD removal velocity compared to TFe

2.6 铁炭微电解机理探讨

反应过程中 pH 的变化曲线见图 9。将 COD 的去除分为 3 个时间阶段：COD 微电解去除慢速区、高速期和滞止期，探讨铁炭微电解反应对 COD 的降解机理^[16]。

第一阶段：COD 曝气吹脱和微电解慢速反应期 (0 ~ 0.15 h)，pH 由 3.95 上升到 4.22。废水中挥发性有机物质基本上被曝气作用吹脱殆尽，吹脱速率约为 $128 \text{ mg COD} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在 pH 为 3.95 ~ 4.22 的低值条件下，铁离子快速溶出，平均溶出速率约 $3.03 \text{ g TFe} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

但是，铁炭微电解贡献的 COD 去除仅为 $111.3 \text{ mg COD} \cdot (\text{gTFe})^{-1}$ ，这是因为铁离子酸溶出占主导地位，而电化学作用被削弱；同时铁离子酸溶出的产氢速率较大，形成了氢气对铁屑的包裹

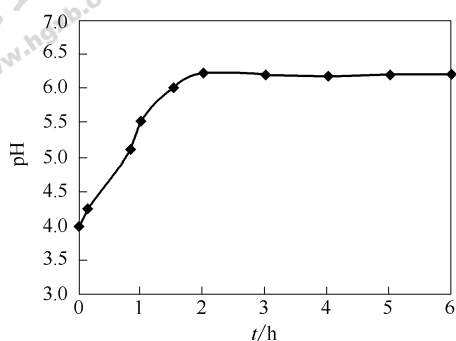


图9 pH值的时间变化曲线

Fig. 9 Time curve of pH

作用，阻碍了液相有机污染物与铁屑固相表面的有效充分接触，从而降低了有机物的还原降解速率和程度，原电池作用得不到发挥。

第二阶段：铁炭微电解高速反应期（0.15~1.85 h），COD 高速去除阶段，pH 由 4.22 上升到 6.22。随着 pH 的升高，铁离子溶解速度明显减缓，平均溶出速率约 $0.93 \text{ g TFe} \cdot \text{h}^{-1}$ ，从而减少了对铁炭微电解的 COD 降解作用的干扰。此阶段铁炭微电解完成了 COD 去除总量的 87.1%，且 COD 去除速率和铁离子比去除速率都非常高，出现峰值，这是由于有机污染物的高浓度保证了电化学反应的反应动力，原电池反应较强。

在微电解高速反应期内，根据峰值，还可以将其分为加速反应期（0.15~0.5 h）和减速反应期（0.5~1.85 h）。在加速反应期，随着 pH 的上升，铁的酸溶出作用逐渐减弱，电化学溶出逐渐加强，COD 的微电解降解速率也逐步增大；但是随着 pH 的继续升高，氢离子的反应动力减弱，从而导致电化学反应也逐渐减弱，则 COD 降解速率也处于下降阶段。

第三阶段：微电解反应滞止期（1.85~6.0 h），pH 基本保持不变。此阶段总铁的增加主要是 Fe^{2+} 在曝气的条件下转化为 Fe^{3+} 。COD 降解也有所增加，这是由于 Fe^{3+} 部分形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮凝体，具有很强的絮凝功能，这样废水中原有的悬浮物、通过微电池反应产生的不溶物、构成色度的部分物质均可被其吸附凝聚，最后通过絮凝沉淀而被去除。

3 结 论

(1) 采用微电解法处理农药废水，最佳条件 pH=4、铁炭质量比 $\text{Fe} : \text{C} = 1 : 1$ 、曝气量 $Q =$

$150 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $t = 3 \text{ h}$ 下，COD 去除率为 61.6%，出水 CN^- 为 $3.52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，从而降低了后续处理的负荷，降低废水的毒性，改善了废水水质，因此以铁炭微电解法作为该废水的预处理系统是一种经济有效可行的技术。

(2) Fe/C 降解 COD 分为 3 个阶段：慢速反应期，COD 主要通过吹脱而去除；高速反应阶段，约 87.1% 以上 COD 的去除总量通过微电解反应去除；反应滞止阶段，COD 的去除不明显。

(3) 采用曝气铁炭微电解法处理高盐含氰农药废水，操作简便，能充分利用机械加工所产生的废铁屑，以废治废，处理成本低，去除率较高。

References

- [1] Young-Soo Keum, Qing X Li. Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2004, **54** (3): 255-263
- [2] Zhang Liangjin (张良金). Research and engineering practice on treatment of the high concentration and undegradable organic wastewater by Fe/C micro-electrolysis process [D]. Chongqing: Chongqing University, 2007
- [3] Jiao Caishan (矫彩山), Peng Meiyuan (彭美媛), Wang Zhongwei (王中伟). Present and developing trend of pesticide wastewater treatment in China [J]. *Agrochemicals* (农药), 2007, **46** (2): 77-80
- [4] Qiu Yuping (邱宇平), Chen Jinlong (陈金龙), Zhang Quanxing (张全兴). A review of treatment methods and resources reuse techniques for wastewater from pesticide production [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control* (环境污染治理技术与设备), 2003, **4** (9): 63-67
- [5] Chang Shih-Hsien, Wang Kai-Sung, Chao Shu-Ju. Degradation of azo and anthraquinone dyes by a low-cost Fe^0/air process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166** (2/3): 1127-1133
- [6] Walid K, Lafi Z. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **137** (1): 489-497
- [7] Chang Guangling (常光玲), Liu Yun (刘云), Qiu Xiaoguo (邱晓国). Research on determination of COD in high chloride water by mercury-free, high-silver, low-pressure digestion method compared with chlorine emendation method [J]. *Chemical Analysis and Meterage* (化学分析计量), 2009, **18** (2): 40-42
- [8] Dombek T, Dolan E, Schultz J, et al. Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions [J]. *Environmental Pollution*, 2001, **111** (1): 21-27
- [9] Wang Zhongwei (王中伟). Research on treatment of clomazone and pretilachlo wastewater with micro-electrolysis method [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2007

- [10] Chen Huajin (陈华进). Study on treatment for high concentration cyanide-contained wastewater [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2005
- [11] Sun Bixin (孙必鑫), Ma Luming (马鲁铭), Wu Deli (吴德礼). Effect of aeration on catalyzed iron internal electrolysis for organic wastewater treatment [J]. *Industrial Water & Wastewater* (工业用水与废水), 2007, **38** (1): 32-34
- [12] Zheng Jing (郑婧). Research of ferric-carbon microelectrolysis treatment on high-density alcohol wastewater [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007
- [13] Zhu Lehui (朱乐辉), Wang Rong (王榕), Lü Guoqing (吕国庆), *et al.* Study on treatment of pesticide wastewater by Fenton reagent [J]. *Agrochemicals* (农药), 2008, **47** (2): 109-117
- [14] Boussahel R, Harik D, Mammam M, *et al.* Degradation of obsolete DDT by Fenton oxidation with zero-valent iron [J]. *Desalination*, 2007, **206** (1/2/3): 369-372
- [15] Tan Ying (谭英), Wu Yaoguo (吴耀国), Hu Sihai (胡思海), *et al.* New progress of researches on treatment of wastewater containing high concentration cyanide [J]. *Plating and Finishing* (电镀与精饰), 2007, **29** (5): 40-44
- [16] Vaclav Janda, Petr Vasek, Jana Bizova, *et al.* Kinetic models for volatile chlorinated hydrocarbons removal by zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2004, **54** (7): 917-925