

# Fenton氧化—混凝联合处理橡胶废水研究

闫肖茹, 高建平, 王建中, 杨建涛, 李 慧

(西北师范大学地理与环境科学学院, 甘肃 兰州 730070)

**摘 要:**以橡胶厂的工业废水为研究对象,探讨了各种因素对 Fenton 氧化后废水混凝处理效果的影响,并对  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  用量进行  $L_9(3^3)$  正交试验,确定 Fenton 氧化 - 混凝联合工艺处理橡胶废水的最佳反应条件为:质量分数 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  投加量分别为 2 mL、0.3 g 和 0.3 g。与 Fenton 氧化法和直接混凝法相比,Fenton 氧化 - 混凝联合工艺对橡胶废水处理效果更好,对 COD 去除率明显高于单独采用 2 种方法对 COD 去除率的总和。

**关键词:**Fenton 氧化;混凝;橡胶废水;COD 去除率

**中图分类号:**X783.3

**文献标识码:**A

**文章编号:**1000-3770(2009)08-099-04

某合成橡胶厂所排放的废水量大、成分复杂、有机物含量高。目前采用混凝气浮工艺进行废水处理,但是 COD 去除率低于 40%,给后续生物处理带来了相当大的难度。

目前,合成橡胶废水的处理方法主要有混凝法、高级氧化法和生物处理法等。其中高级氧化法中的 Fenton 催化氧化处理技术,反应条件温和、处理效率高、适用范围广,在处理高含量、难降解、有毒有害废水方面表现出比其他方法更多的优势,一直是近年来研究的热点<sup>[1]</sup>。但单纯采用 Fenton 氧化法有处理成本高的弊端。混凝法处理技术成熟、操作简单、易管理,但单纯采用混凝法处理效率较低且沉降物还需进一步的处理、处置。因此有必要研究 Fenton 氧化 - 混凝联合工艺处理橡胶废水技术,考察其处理效果,对比单纯用混凝法及 Fenton 氧化法是否有明显的优势,并考虑各种影响因素对 Fenton 氧化 - 混凝联合工艺处理效果的影响,寻求较佳处理工艺条件,为实际运用提供参考。

## 1 试验部分

### 1.1 试剂

浓硫酸、邻苯二甲酸氢钾、碳酸氢钠、聚丙烯酰胺、硫酸铁、质量分数 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  (使用前先稀释,再用  $\text{KMnO}_4$  法标定)和硫酸亚铁 均为分析纯。

### 1.2 仪器

2003 型恒温磁力加热搅拌器, Mettler Toledo 320 pH Meter, XH9004B 型 COD 快速测定仪, XH9004B 型恒温消解器,紫外可见分光光度计, Agilent 1100LC 型高效液相色谱仪, 721 分光光度计, BS 124S 型电子天平, 等。

### 1.3 废水来源

橡胶废水来源于橡胶生产中的凝聚、洗涤及挤压工序,主要组分为苯系化合物, COD 为  $600 \sim 800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{BOD}_5$  为  $100 \sim 360 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  平均为 0.25, 废水 pH 为  $3 \sim 6$ , 废水排放温度为  $(55 \pm 5)^\circ\text{C}$ <sup>[2-3]</sup>。

## 2 试验与结果

### 2.1 正交试验

取橡胶废水 100 mL,加入一定量  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,并置于恒温磁力搅拌器上搅拌一定时间,加入一定量  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,用 NaOH 调节混合液初始 pH 至一定值,快速搅拌 30 s,立即加入 1 滴聚丙烯酰胺溶液助凝,再慢速搅拌 1 min 后,取上清液测其 COD。

综合考虑影响 Fenton 试剂氧化和混凝沉降效果的因素:  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  的用量,考虑实际成本问题,应控制  $\text{H}_2\text{O}_2$  的用量尽可能少。为此,设计了以  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  用量为变量的 3 因素 3 水平的  $L_9(3^3)$  正交试验<sup>[1,4-5]</sup>。试验因

收稿日期:2008-12-17

作者简介:闫肖茹(1986—),女,硕士研究生,研究方向为水污染控制

联系电话:13519671467;E-mail:yanxiaoru119@163.com

素、水平及结果列于表 1 和表 2 中。

表 1 正交试验因素水平

$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	$V(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{mL}$	$m(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)/\text{g}$	COD去除率/%
0.1	0.5	0.1	62.33
0.2	1.0	0.1	75.61
0.3	2.0	0.1	84.91
0.1	1.0	0.2	73.84
0.2	2.0	0.2	88.07
0.3	0.5	0.2	72.03
0.1	2.0	0.3	82.34
0.2	0.5	0.3	70.69
0.3	1.0	0.3	88.56

表 2 正交试验结果

$K(R)$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
$K_1$	218.51	205.05	222.85
$K_2$	234.37	238.01	233.94
$K_3$	245.50	255.32	241.59
$\bar{K}_1$	72.84	68.35	74.28
$\bar{K}_2$	78.12	79.34	77.98
$\bar{K}_3$	81.83	85.11	80.53
$R$	8.99	16.76	6.25

从表 2 的试验结果和极差分析可以看出,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量对 COD 去除率影响最大, 其次是  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 再次是  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。最佳反应条件初步确定为:  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  投加量分别为 2 mL、0.3 g 和 0.3 g。

## 2.2 橡胶废水直接混凝处理的效果

混凝处理条件: 混凝剂  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  为 0.3 g, 初始 pH 为 6.5。对橡胶废水直接进行混凝处理, 只观察到少量絮状体, 形成的矾花少。直接混凝处理后废水 COD 去除率只有 15.64%, 去除效果差。

## 2.3 Fenton 氧化对橡胶废水混凝性能的影响

研究结果表明, pH、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的用量均对 Fenton 氧化处理废水的效果有很大影响。Fenton 氧化处理采用的条件: pH 为 3,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为 0.3 g, 反应时间为 30 min。Fenton 氧化处理后的混凝处理初始 pH 为 6.5, 混凝剂用量为 0.3 g。Fenton 氧化过程中氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量对橡胶废水混凝过程 COD 去除率的影响率见图 1。

由图 1 可知, 经过 Fenton 氧化 - 混凝处理后 COD 去除率远大于直接混凝的 COD 去除率。Fenton 氧化 - 混凝处理过程中废水 COD 去除率先随  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量增加而显著增加, 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量在 2 mL 时, 混凝处理后废水 COD 去除率高达 93%, 远高于直接混凝处理的 COD 去除率 (15.64%), 废水的混凝性能增

强。当  $\text{H}_2\text{O}_2$  达到 2 mL 时, 再增大  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量, COD 去除率又呈现明显下降趋势。

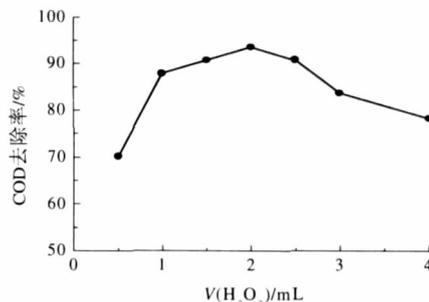


图 1 双氧水投加量对橡胶废水 COD 去除率的影响  
Fig.1 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage on COD removal

可见, 适当程度的 Fenton 氧化, 不仅可去除废水中的部分 COD, 还可以使橡胶废水氧化降解为比母体化合物更易于混凝的中间产物, 提高橡胶废水的混凝性能, 为后续混凝处理创造条件。

但当氧化处理程度过高时, 橡胶废水降解形成中间产物的混凝性能有所下降, 这可通过 Fenton 氧化降解有机物的机理来初步解释。Fenton 试剂氧化降解有机物的主要动力来源于氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{Fe}^{2+}$  催化作用下产生具有高氧化活性的  $\cdot\text{OH}$ , 随着氧化体系中  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量的增加,  $\cdot\text{OH}$  含量不断增加, 废水中有机物被  $\cdot\text{OH}$  氧化为较易于混凝的中间产物的量也逐渐增加; 但随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量的进一步增加, 体系中  $\cdot\text{OH}$  含量过高时, 形成的易于混凝的中间产物又被  $\cdot\text{OH}$  进一步氧化降解, 转变为不易混凝的小分子化合物, 当体系中  $\cdot\text{OH}$  的量足够多时, 橡胶废水最终将被完全矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  [4]。

## 2.4 pH 对混凝效果的影响

固定 Fenton 氧化的条件,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  的加入量分别为 2 mL、0.3 g 和 0.3 g, 混凝初始 pH 对橡胶废水经 Fenton 氧化处理后 COD 去除率的影响如图 2 所示。

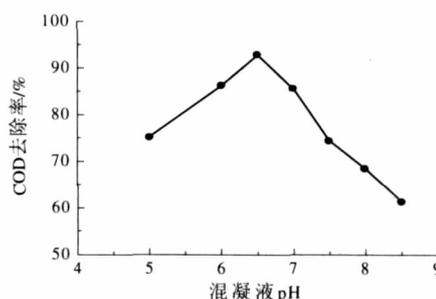


图 2 混凝过程中 pH 对橡胶废水 COD 去除效果的影响  
Fig.2 Effect of pH on COD removal

由图 2 可知 pH 在 6~7 范围内, 废水混凝处理效果较好, pH 为 6.5 时混凝处理效果最佳。

### 2.5 混凝剂用量对混凝处理效果的影响

固定 Fenton 氧化的条件,  $H_2O_2$  和  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  的加入分别为 2 mL 和 0.3 g, 反应 30 min 后, 加入不同量的混凝剂  $Fe_2(SO_4)_3$ , 并调节混凝液 pH 为 6.5, 混凝剂用量对混凝处理效果的影响见图 3。

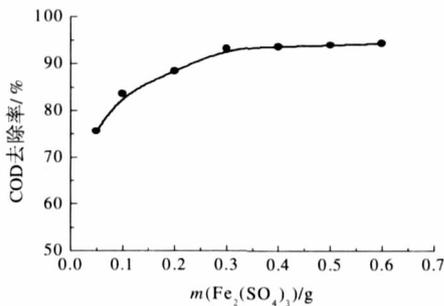


图 3 混凝剂用量对橡胶废水 COD 去除率的影响  
Fig.3 Effect of coagulant dosage on COD removal

由图 3 可知 橡胶废水经过 Fenton 氧化后, 在 pH 为 6.5、混凝剂用量为 0.3 g 时, 混凝处理效果好, COD 去除率高。混凝剂用量过低难以达到预期的处理效果, 过高则是浪费, 而且还将增加对设备的腐蚀<sup>[6]</sup>。

### 2.6 反应时间对橡胶废水去除率的影响

固定 Fenton 氧化条件  $H_2O_2$  和  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  的加入分别为 2 mL 和 0.3 g, 并调节混凝液 pH 为 6.5, 静置, 取上层清液分析橡胶废水 COD 去除率的变化, 如图 4 所示。

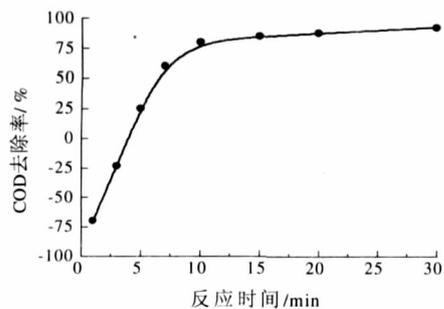


图 4 反应时间对橡胶废水 COD 去除率的影响  
Fig.4 Effect of reacting time on COD removal

由图 4 可以看出 橡胶废水在 Fenton 试剂氧化的前几分钟废水 COD 去除率出现负值, 也就是说废水的 COD 不仅未下降反而升高, 随后 COD 去除率由负值变为正值, 并逐渐变大, 最终废水 COD 去除率基本保持不变。

可以这样认为: Fenton 试剂在氧化橡胶废水的过程中, Fenton 试剂在溶液中同时参与 2 种反应: 1

种反应是 Fenton 试剂与易降解有机污染物之间发生的氧化分解反应, 这种反应能使水样的 COD 减小; 另 1 种反应是 Fenton 试剂与水样中难降解有机污染物之间发生的氧化破解反应, 是一部分高分子污染物发生开环、断链等成为易降解的低分子有机物, 这些高分子污染物大部分在 COD 测定条件下无法测定, 其开环断裂成为易降解低分子有机物后却可以在 COD 测定条件下测定, 这样反而造成废水 COD 增大<sup>[7]</sup>。废水 COD 的变化情况是以上 2 种反应同时进行、动态综合的结果。

### 2.7 Fenton 氧化 - 混凝联合处理橡胶废水

混凝、Fenton 氧化与 Fenton 氧化 - 混凝联合工艺对橡胶废水的处理结果见表 3。Fenton 氧化条件:  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  为 0.3 g, pH 为 3, 反应时间为 30 min; 混凝条件: pH 为 6.5、混凝剂用量为 0.3 g。

表 3 不同处理工艺对橡胶废水处理效果的对比  
Table3 Effect of treating techniques on treating results

$V(H_2O_2)/mL$	COD去除率/%		
	Fenton氧化	Fenton氧化 - 混凝	Fenton氧化 + 混凝
0.5	45.32	70.21	60.96
1.0	61.30	87.86	76.94
1.5	64.87	90.73	80.51
2.0	68.23	93.57	83.87
2.5	70.48	90.83	86.12
3.0	69.39	83.69	85.03
4.0	65.46	78.33	81.10

注: 单独混凝 COD 的去除率为 15.64%。

由表 3 可知, 与 Fenton 氧化法和混凝法相比, Fenton 氧化 - 混凝联合工艺对橡胶废水的处理效果好, 有协同作用, COD 去除率明显高于单独采用 2 种处理方法 COD 去除率之和。

适当的 Fenton 氧化可去除橡胶废水中部分 COD, 还可以提高污水的可混凝性。当  $H_2O_2$  用量为 2 mL 时, 单纯采用 Fenton 氧化的 COD 去除率为 68.23%, 而 Fenton 氧化 - 混凝联合处理后 COD 去除率可达 93.57%, 远大于直接加入混凝剂处理和单纯 Fenton 氧化处理之和。由于 Fenton 氧化过程中,  $H_2O_2$  用量是决定污水处理成本的主要因素, 因此, 应尽量减少  $H_2O_2$  消耗量。

由表 3 可知, 当  $H_2O_2$  用量为 4 mL 时, 单纯采用 Fenton 氧化 COD 的去除率为 65.46%, 而采用 Fenton 氧化 - 混凝联合工艺处理时, 2 mL 的  $H_2O_2$  用量就可使 COD 去除率达 93.57%, 因此采用 Fenton 氧化 - 混凝联合工艺处理时, 不仅大大节约了  $H_2O_2$  的用量, 降低了成本, 并且提高了处理效率, 可克服单纯

采用 Fenton 氧化法处理成本高和单纯采用混凝法处理效率低的缺点。

### 3 工艺成本及经济可行性分析

就上述最佳条件而言,用氧化-混凝工艺处理  $1\text{ m}^3$  橡胶废水 COD 去除率达到 93.57%,消耗质量分数为 30%、密度为  $1.11\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  3.6 L,工业级  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液的价格为  $1\ 500\text{ 元}\cdot\text{t}^{-1}$ ,那么消耗的氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  的费用为 5.39 元,催化剂可以重复使用,且价格便宜,故费用较低,调节 pH 所消耗的酸的量也较大,可以通过采用工业废品来降低费用。加上混凝剂的投加量,粗略估计处理橡胶废水总的费用为  $7.4\text{ 元}\cdot\text{m}^{-3}$  左右,处理费用适中。

橡胶废水经 Fenton 氧化后,呈黄褐色浑浊状,其中有  $\text{Fe}^{2+}$ 、胶态  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  及原水中未氧化的有机物,如不进行混凝沉降,则  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体所吸附的有机物会造成出水 COD 较大, $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体自身也会造成出水 COD 和悬浮物含量增高。所以氧化之后进行混凝沉降十分必要。

### 4 结论

正交设计试验 Fenton 氧化混凝工艺处理橡胶工业废水,试验结果和极差分析表明  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量对 COD 去除率影响最大,其次是  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,再次是  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。最佳反应条件初步确定为  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  的投加量分别为 2 mL、0.3 g 和 0.3 g。

橡胶废水直接混凝处理效果差,而适当程度的 Fenton 氧化,不仅可去除橡胶废水部分 COD,还可

以使橡胶废水氧化降解为比母体化合物更易于混凝的中间产物。

混凝液 pH、混凝剂用量对 Fenton 氧化后废水混凝的效果均有影响,在 pH 为 6.5、混凝剂用量为 0.3 g 时,混凝处理效果好。

橡胶废水在 Fenton 氧化的前几分钟废水 COD 去除率出现负值,随后 COD 去除率由负值变为正值,并逐渐变大,最终废水 COD 去除率基本保持不变。

与 Fenton 氧化法和混凝法相比,Fenton 氧化-混凝联合工艺对橡胶废水的处理效果好,有协同作用,联合工艺中 COD 去除率明显高于单独采用 2 种处理方法的 COD 去除率之和。

### 参考文献:

- [1] 尤作亮. 橡胶工业废水深度处理回用的研究[J].环境科学,1998,19(2):47-50.
- [2] 陈传好,谢波,任源,等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J].环境科学,2000,21(3):93-96.
- [3] 陈新宇,陈翼孙,李长兴. 水解酸化-生物接触氧化处理难降解丁苯橡胶废水的研究[J].给水排水,1997,23(2):32-35.
- [4] 封享华,朱明雄,文良琴,等. Fenton 氧化去除榨菜生产废水 COD [J].水处理技术,2008,34(12):68-70.
- [5] 韩朝海,陈传好,王刚,等. Fenton 试剂催化氧化降解含硝基苯废水的特性[J].环境科学,2001,22(5):60-64.
- [6] 赵德明,金鑫丽,董南时,等. Fenton 试剂氧化法预处理对氯硝基苯废水的研究[J].浙江化工,2002,33(1):28-29.
- [7] Kang S F, Chih-Hsaing. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process[J].Chemosphere,2002,46(6): 923-928.

## STUDY ON RUBBER WASTEWATER TREATMENT BY FENTON OXIDATION UNITED WITH COAGULATION

Yan Xiaoru, Gao Jianping, Wang Jianzhong, Yang Jiantao, Li Hui

(College of Geography and Environmental Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** With rubber wastewater as the object of study,  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage, coagulation solution pH value, coagulation dosage and reaction time which had notable effect on the coagulation process with Fenton preoxidation water were investigated. According to  $L_9(3^3)$  orthogonal experiments with  $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%) dosage,  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dosage and  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  dosage, the optimal dosage were 2 mL, 0.3 g and 0.3 g respectively. The united process had better COD treatment result than that of Fenton oxidation or direct coagulation.

**Keywords:** Fenton oxidation; coagulation; rubber water; COD removal

# 能源来自大自然 节能保护大自然