

EF-H₂O₂-FeO_x 法深度处理畜牧业养殖废水技术研究

孙秀君

(唐山学院 环境与化学工程系, 河北 唐山 063000)

摘要:利用 EF-H₂O₂-FeO_x 法深度处理畜牧业养殖废水,结果表明,当 pH 值为 3,电压为 24 V,反应时间为 45 min,电解质投加量为 0.8 g/L,PAM 投加量为 2.5 mg/L 时,对畜牧业养殖废水的深度处理效果最佳,COD 的去除率可以达到 99.1%。此方法具有成本低、设备简单、效果好等优点,在畜牧业养殖废水的深度处理领域具有广阔的应用前景。

关键词:EF-H₂O₂-FeO_x 法;畜牧业养殖废水;深度处理

中图分类号:X713 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2019)03-0022-04

DOI:10.16160/j.cnki.tsxyxb.2019.03.006

Research on Further Disposal of Animal Husbandry Wastewater by EF-H₂O₂-FeO_x Technology

SUN Xiu-jun

(Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan University, Tangshan 063000, China)

Abstract: EF-H₂O₂-FeO_x Technology has been tried for further disposal of animal husbandry wastewater. The effect will reach its best and the COD removal ratio of 99.1% can be obtained with pH of 3, voltage 24 V, reaction time 45 minutes, electrolyte concentration 0.8 g/L and PAM dosage 2.5 mg/L. Because of its advantages of low cost, simple equipment and good effect, this technology has a bright application future for the further disposal of animal husbandry wastewater.

Key Words: EF-H₂O₂-FeO_x technology; animal husbandry wastewater; further disposal

为了深入开展畜禽粪污资源化利用行动,加快推进畜牧业绿色发展,农业部于 2017 年制定了《畜禽粪污资源化利用行动方案(2017—2020 年)》,开展畜牧业绿色发展示范县创建活动,以畜禽养殖废弃物减量化产生、无害化处理、资源化利用为重点,在“十三五”期间创建 200 个示范县(其中包括唐山市的玉田县、丰润区、滦南县、滦县和迁安市),整县推进畜禽养殖

废弃物综合利用。京津冀地区经济发达,畜禽养殖规模化水平高,但由于耕地面积少,畜禽养殖环境承载压力大,而且在畜禽粪污资源化利用行动方案中重点推广的技术模式包括“污水深度处理”模式,因此开展养殖废水的无害化处理和资源化利用研究具有重要的现实意义。

EF-H₂O₂-FeO_x 法是一种新型电芬顿技术,属于电化学降解法。其基本原理是通过持

基金项目:唐山市科技计划项目(17120205a)

作者简介:孙秀君(1982—),女,河北衡水人,副教授,硕士,主要从事环境污染治理研究。

续稳定的电解生成 Fe²⁺ 和 H₂O₂, 作为芬顿试剂的来源, 进行有机物的降解, Fe²⁺ 与 H₂O₂ 发生芬顿反应生成的羟基自由基(·OH)可以经济有效地将有机物、氨氮、亚硝态氮等降解为水、氮气、二氧化碳或者简单的有机物^[1], 并且 Fe²⁺ 经过水解生成 Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃, 可以起到一定的混凝作用, 降低水中的污染物浓度, 使得水质得到进一步的改善^[2]。本文即是应用 EF-H₂O₂-FeO_x 法对畜牧业养殖废水的深度处理进行研究。

表 1 实验所用主要仪器

仪器名称	规格型号	生产厂家
pH 计	PHS-25	上海雷磁仪器厂
直流稳压电源	APS12-600-02	东方集团易事特公司
天平	FA1004B	上海优科仪器有限公司
电炉子	DK-98-Ⅲ型 1000W	天津市泰斯特仪器有限公司
增氧泵	EP-900	创兴电器有限公司
恒温磁力搅拌器	HJ-3	江苏医疗仪器厂

实验装置如图 1 所示。

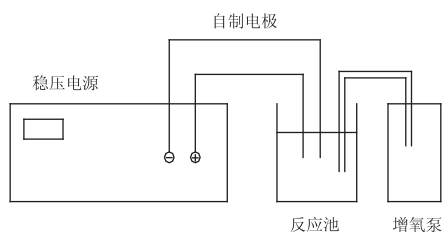
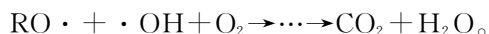
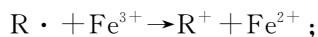
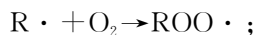
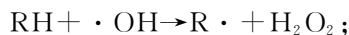


图 1 实验装置示意图

1.3 实验原理

自制反应装置: 以铁板为阳极, 不锈钢电极为阴极, 并在阴极增设增氧泵进行曝气充氧, 发生的电极反应为: 阳极反应 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; 阴极反应 $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 。

阴阳极反应分别生成 H₂O₂ 和 Fe²⁺, 从而发生芬顿反应生成羟基自由基(·OH), 羟基自由基(·OH)可以有效地氧化分解废水中的有机物质。反应过程为:



在芬顿反应进行的同时, 阳极产生的高活

1 实验部分

1.1 实验用水

实验用原水取自某养牛场厌氧—好氧处理后的二沉池出水, 水质: COD 4000~5000 mg/L, pH 值 6.5~8。

1.2 实验试剂与实验仪器

实验主要试剂: 硫酸、重铬酸钾、硫酸银、无水硫酸钠、氢氧化钠、硫酸亚铁铵、邻菲罗啉等, 均为分析纯化学品。

实验所用主要仪器见表 1。

性 Fe²⁺ 发生水解反应生成吸附性较强的 Fe(OH)₃ 及 $n\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot m\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($n, m = 1, 2$), 二者具有一定的吸附混凝作用, 可协同羟基自由基(·OH)使难降解的畜牧业养殖废水中的有机物质得到进一步降解^[3-5], 同时未反应完全的 Fe²⁺ 能得到有效的沉淀去除。

1.4 分析项目及方法

COD 的测定采用重铬酸钾国标法, pH 的测定采用玻璃电极法^[6]。

2 实验结果与讨论

2.1 EF-H₂O₂-FeO_x 法单因素分析实验

采用固定其他条件而变换单因素的方法进行单因素实验分析。

设置电解电压为 24 V, 电解时间为 60 min, 电解质无水硫酸钠为 1.25 g/L, 改变废水的 pH 值, 测定电芬顿法对畜牧业养殖废水 COD 去除率的影响, 结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 随着 pH 值的增大, COD 的去除率先增大后减小, 当 pH 值为 3 时, COD 去除率达到最大值。之所以会出现先增后减的现象, 是因为在电芬顿反应过程中, 电极阴极生

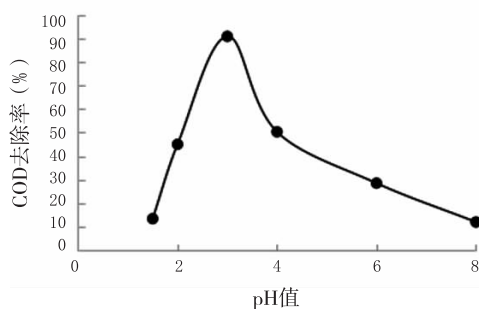


图 2 pH 值对废水 COD 去除效果的影响

成 H_2O_2 的还原反应受到 pH 值变化的影响较大,只有在 H^+ 存在条件下 O_2 才发生二电子还原反应生成 H_2O_2 ,当 pH 值过低时,会有副反应产生,酸性溶液中 H^+ 以氢气的形式析出,从而减少 H_2O_2 的生成,影响 COD 的去除率。此外, Fe^{3+} 的存在形式也受 pH 值的直接控制,对阳极反应产物造成直接的影响,当 pH 值太低时, Fe^{3+} 会和 H_2O_2 形成配合物,从而使之失去催化活性,影响去除效果,而 pH 值太高时, Fe^{3+} 又会发生沉淀,导致产生羟基自由基的浓度降低,使芬顿试剂氧化能力降低,从而影响难降解有机物的去除^[7]。因此,本实验确定 pH 值为 3。

设置 pH 值为 3,电解质无水硫酸钠为 1.25 g/L,电解时间为 60 min,改变电解电压,测定电芬顿法对畜牧业养殖废水 COD 去除率的影响,结果如图 3 所示。

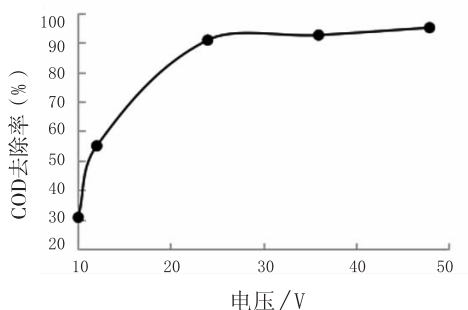


图 3 电解电压对废水 COD 去除效果的影响

由图 3 可知,COD 去除率随着电解电压的增大而增大,当电解电压大于 24 V 时,COD 的去除率增加趋势放缓。这是因为随着电解电压的增大,溶液的电流密度增大,使得生成芬顿试剂的量增加,从而导致产生更多的羟基自由基,同时电解电压的增加可以使反应体系中的离子迁移

速度提高,增加反应速率;而当电压进一步升高,电能会有一部分转化为热能,所以 COD 的去除率增大趋势放缓。综合考虑电解电压采用 24 V。

设置 pH 值为 3,电解质无水硫酸钠为 1.25 g/L,电解电压为 24 V,改变电解时间,测定电芬顿法对畜牧业养殖废水 COD 去除率的影响,结果如图 4 所示。

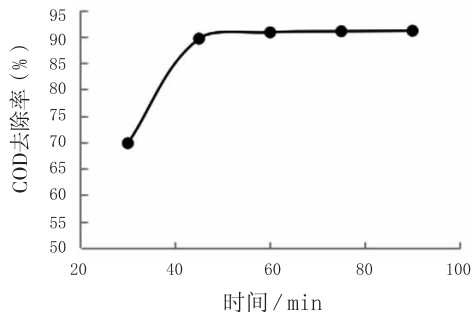


图 4 电解时间对废水 COD 去除效果的影响

由图 4 可知,随着电解时间的增加,COD 去除率呈现先上升后平缓的趋势,当电解时间为 45 min 时,COD 去除率最高可达到 90.8%。之所以会出现这样的趋势是因为反应开始时随着反应时间的增大,芬顿反应得到充分进行,而当反应时间进一步增大时,反应装置中的污染物浓度和芬顿试剂的浓度都很低,由此反应速率降低,COD 的去除率趋于平稳。综合考虑电解时间采用 45 min。

设置 pH 值为 3,电解电压为 24 V,电解时间为 45 min,改变电解质无水硫酸钠的投加量,测定电芬顿法对畜牧业养殖废水 COD 去除率的影响,结果如图 5 所示。

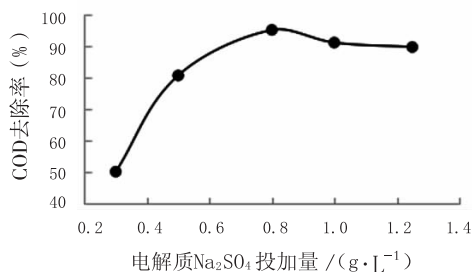


图 5 电解质 Na_2SO_4 投加量对废水 COD 去除效果的影响

由图 5 可知,随着电解质 Na_2SO_4 投加量的增加,COD 去除率首先呈现逐渐上升的趋势随后略

有下降,出现这种现象的原因是由于随着电解质投加量的增加,溶液的导电性能增强,产生的羟基自由基的速率逐渐增大,COD去除率也逐渐增大;在反应过程中电解质以及其他反应中间体共同承担着电流,若Na₂SO₄的浓度过大,其反应中间体及未被降解的难降解有机物到达阴阳极发生反应的比例就略有减少,因此继续投加电解质Na₂SO₄,COD去除率会略有下降。综合考虑电解质Na₂SO₄的投加量为0.8 g/L。

2.2 絮凝实验结果分析

为进一步提高出水水质,向EF-H₂O₂-FeO_x电解反应后的溶液中加入聚丙烯酰胺(PAM)絮凝剂,以提高Fe(OH)₃及 $n\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot m\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($n, m=1, 2$)胶体的吸附混凝作用,并去除未反应完全的Fe²⁺。结果见表2。

表2 PAM投加量对COD去除率的影响

PAM 投加量/ (mg·L ⁻¹)	实验现象	COD 去除率 (%)
1.5	溶液中形成小矾花,矾花絮体比较松散,沉降性能较差,上层清液中出现的细小悬浮物较多,颜色呈现淡淡的黄色	92.5
2	矾花变大,沉降性能一般,上层清液细小悬浮絮体明显减少,淡黄色消失	95.6
2.5	矾花较大,产生絮体进一步增多,沉降性能较好,上层清液中看不到细小悬浮絮体生成,水质清澈	99.1
3	现象同上	99.0

通过实验现象和实验结果可知,加入絮凝剂PAM会出现矾花絮体,随着PAM投加量的增大,絮体明显变大增多,并且沉降性能迅速提高,当絮凝剂PAM的投加量为2.5 mg/L时,经过20 min絮体就会沉淀完全,水质澄清。之所以会出现良好的处理效果是因为絮凝剂PAM的吸附架桥和网捕作用,使溶液中出现细小絮体并网捕变大,当PAM投加量高于2.5 mg/L时絮凝效果没有得到进一步提高,这是因为絮凝剂PAM将废水中的胶体颗粒表面的活性点包裹使架桥和网捕作用难以发生。综合考虑絮凝剂PAM投加量为2.5 mg/L。

3 结论

(1)在酸性条件下,EF-H₂O₂-FeO_x法深度处理养殖废水取得了良好的处理效果。该方法在不添加外加药剂的条件下发生芬顿反应,在保证反应持续稳定进行的同时有效地降低了经济成本;絮凝反应加入PAM絮凝剂,在提高出水水质的同时,去除了未反应完全的Fe²⁺。

(2)通过单因素实验及絮凝实验确定EF-H₂O₂-FeO_x法深度处理养殖废水的最佳实验条件为:pH=3,电压=24 V,反应时间=45 min,电解质投加量=0.8 g/L,PAM投加量=2.5 mg/L,此时COD去除率可达到99.1%,出水COD可以达到50 mg/L以下,满足出水要求。

(3)EF-H₂O₂-FeO_x法深度处理畜牧业养殖废水具有成本低廉、设备简单、处理效果好等优点,在畜牧业养殖废水的深度处理领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 王芬,程云生,侯冠军,等. 电化学降解技术在水产养殖废水处理的研究现状及应用前景[J]. 水处理技术,2018,44(7):6-9.
- [2] 孙秀君. 电芬顿混凝协同处理印染废水技术研究[J]. 应用化工,2015,44(10):1878-1880.
- [3] 吴玉清,任洪艳,阮文权,等. Fenton法深度处理木糖废水及显色物质的研究[J]. 工业水处理,2014,34(3):22-25.
- [4] 孙秀君. 电-Fenton法处理染料废水的实验研究[J]. 唐山学院学报,2013,26(6):68-70.
- [5] 杨伟,袁珊珊,宋震宇,等. Fenton氧化与活性炭吸附深度处理高含盐难降解海上采油废水的研究[J]. 应用化工,2014,43(11):2060-2064.
- [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]. 2版. 北京:中国环境科学出版社,2002:211-213.
- [7] 张鹏,孙秀君,郝玉翠,等. 含油废水处理中复合絮凝剂的制备及应用研究[J]. 唐山学院学报,2013,26(3):46-49.

(责任编辑:李秀荣)