

# 氧化絮凝复合床水处理新技术的研究<sup>\*</sup>

朱锡海 陈卫国 范娟 熊英健  
(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

**摘要** 提出了氧化絮凝复合床水处理新技术,由复合床内的两个主电极之间充填高效、无毒而廉价的颗粒状专用材料、催化剂(或催化手段)及一些辅助剂构成。在一定的物理化学操作条件下,废水中的污染物会发生如催化氧化分解、混凝、吸附、络合、置换等作用而迅速被去除。以含苯酚和三氯乙烯模拟废水为研究对象,研究了这种水处理新技术去除废水中有机物的机理,主要是基于生成  $H_2O_2$  并迅速产生羟基自由基对水中有机物的强氧化作用。用自旋捕集 ESR 法测出了在复合床处理废水过程中不断产生的  $\cdot OH$ 。最后对城市生活污水、印染和医药等实际工业废水进行了处理试验,均取得满意的结果。

**关键词** 氧化絮凝复合床, 水处理, 新技术

**分类号** X 506

有机污染物种类繁多,不少难于生化降解,尤其“三致”有机污染物,由于在水体中浓度低至  $10^{-9}$  级对人类健康危害仍很大。因此对于这类毒性大,浓度高且难于生化降解的有机废水处理已是当前世界水处理领域的热点。

80 年代末,随着有机电化学理论研究的深入,证实不少有机物的氧化还原、加成或分解都可在电极上进行,是去除水中有机污染物很有发展潜力的新方法,并被誉为“清洁处理法”。对一些成份复杂、生物难降解的有机废水,用生物法或一般物理化学方法处理难于奏效,而电解法则有可能获得较好的结果<sup>[1]</sup>。

比较国内外有机废水众多的处理技术,从经济和技术统一观点考虑,认为电解法和催化氧化法均有巨大的潜力。因此,从三维电极的基本原理出发,巧妙配以催化氧化技术,构成一种新的很具特色的氧化絮凝复合床水处理技术。这种充分利用一些已有的原理和技术进行“巧妙的组合”达到  $1+1>2$  的目的,以求获得更佳效果的方法也是当前学术和工业领域的新思想。这种新技术是根据水中需要去除污染物的种类和性质,在两个主电极之间充填高效、无毒而廉价的颗粒状专用材料、催化剂(或催化手段)及一些辅助剂,组成去除某种或某一类有机或无机污染物最佳复合填充材料作为粒子电极,将它们置于结构为方型或圆型的复合床内。当需要处理的废水流经氧化絮凝复合床装置时,在一定的操作条件下,装置内便会产生一定数量的羟基自由基和生态的混凝剂。这样废水中的污染物便会发生诸如催化氧化分解、混凝、吸附、络合、置换等作用,使废水中的污染物迅速被去除。

\* 广东省科委“九五”攻关资助项目

收稿日期: 1998-01-12 朱锡海,男,59岁,教授

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

自制, 如图 1 所示.

#### 1.2 主要仪器和试剂

1.2.1 主要仪器 自制直流脉冲电源, ICAP-9000 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (TGA 公司), GCQ-气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) (FNNIGN 公司), JES-REIX 电子顺磁共振 (ESR) 仪 (岛津公司), 5DX FT 红外光谱 (IR) 仪 (NICOLET 公司), UV-240 分光光度计.

1.2.2 主要试剂 5, 5-二甲基-1-吡咯啉-氮氧化物 (DMPO),  $w(\text{DMPO}) > 99\%$ , Fluda 公司.

#### 1.3 实验方法

1.3.1 含苯酚、三氯乙醛模拟废水的配制 取一定量无色苯酚或三氯乙醛以蒸馏水配成贮备液, 置于冰箱  $4^{\circ}\text{C}$  下可稳定 15 d 以上. 使用时用蒸馏水稀释到所需的浓度. 苯酚试验溶液浓度为  $100\text{ mg/L}$ , 三氯乙醛试验溶液浓度为  $500\text{ mg/L}$ .

1.3.2 实验操作方法 取适宜粒径的复合填料用稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  洗涤, 再用蒸馏水冲洗干净后滤干, 最后将此填料均匀填充于复合床体中. 加入待处理的模拟废水, 通入压缩空气后再接通电源, 调节电压至所需值, 反应一定时间即可取样进行分析.

#### 1.4 分析方法

##### 1.4.1 苯酚、三氯乙醛及分解产物的测定

(1) 4-氨基安替吡啉光度法测定苯酚, 吡啶铜光度法测定三氯乙醛<sup>[2]</sup>.

(2) 苯酚模拟废水的实验处理样品用分光光度计作扫描吸收曲线; 用 GC-MS 作分解产物分析.

(3) 三氯乙醛模拟废水实验处理样品经过滤后, 滤渣在  $100^{\circ}\text{C}$  烘干 2 h, 留作 IR 分析. 滤液用  $6\text{ mol/L NaOH}$  调节 pH 为 12, 用  $2 \times 30\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$  萃取. 水相弃去, 合并有机相, 用适量无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 用 K-D 浓缩器浓缩到  $1\text{ mL}$ , 作 IR 和 GC-MS 分析. 处理废水实验的填料用  $3 \times 60\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$  冲洗, 同样用上述方法干燥并浓缩到  $1\text{ mL}$ , 作 IR 和 GC-MS 分析.

1.4.2 微量  $\text{H}_2\text{O}_2$  的测定 见文献 [3].

##### 1.5 复合填料及极板的制备

用过渡金属元素的合金作基体, 均匀混以  $5\% \sim 10\%$  的重金属氧化物作催化剂, 配以适量的辅助剂 (粘结剂、疏松剂等), 制成粒径为  $5 \sim 20$  目的颗粒状物料作填充材料 (粒子电极). 阳极、阴极极板均以 Fe 作材料, 表面作适当处理后使用.

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响苯酚和三氯乙醛去除率的主要物理化学因素

催化剂量 ( $w(\text{rat})$ ), 槽电压 ( $U$ ), 主电极间距 ( $d$ ), 处理时间 ( $t$ ) 及废水 pH 等主要物理化

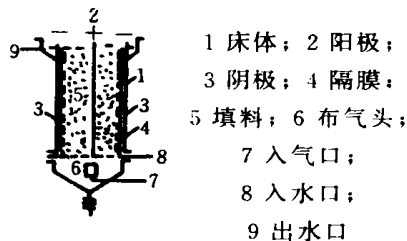


图 1 OFR 实验装置示意图

Fig. 1 Apparatus diagram of the OFR

学因素对苯酚和三氯乙醛去除率 ( $R/\%$ ) 的影响 (表 1). 此外, 废水的电导率及污染物浓度、填料粒径大小、空气流量、电源种类及脉冲频率等物理化学因素对去除率也有一定的影响. 当然, 影响最大的是填料的组分.

表 1 主要物理化学性质对去除率的影响

Tab. 1 Effect of quantity of catalyst on main physicochemical character %

| 废水   | w (rat) |      |      |      |      |      |      |      | U/V  |      |      |      |      | d/cm |      |      |      |      |
|------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|      | 0       | 0.5  | 0.7  | 1.0  | 2.0  | 4.0  | 5.0  | 0    | 5.0  | 10.0 | 15.0 | 20.0 | 25.0 | 12.5 | 16.0 | 22.0 | 25.0 | 27.5 |
| 苯酚   | 81.2    | 91.7 | 94.5 |      | 96.3 |      | 97.8 | 66.2 | 81.7 | 85.8 | 94.5 | 97.8 | 98.2 |      |      | 94.9 | 89.1 | 82.7 |
| 三氯乙醛 | 77.5    | 84.4 |      | 89.6 | 93.0 | 98.5 | 98.8 | 73.0 | 79.8 | 86.8 | 90.3 | 94.0 | 98.5 | 95.7 | 90.3 | 91.4 | 88.9 |      |

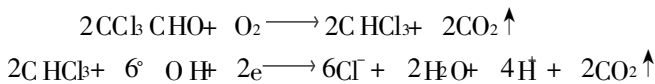
| 废水   | t/min |      |      |      |      |      |      |      | pH   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|      | 5     | 10   | 15   | 20   | 30   | 45   | 60   | 90   | 120  | 1.0  | 3.7  | 4.0  | 5.4  | 7.0  | 8.0  | 10.0 | 11.1 | 13.0 |
| 苯酚   |       |      | 47.7 |      | 68.7 | 81.8 | 92.0 | 97.8 | 99.2 | 79.0 | 93.0 | 94.0 | 94.1 |      | 96.4 | 97.4 | 99.0 |      |
| 三氯乙醛 | 29.2  | 51.3 | 70.0 | 81.0 | 95.0 |      |      |      |      | 93.8 |      | 78.5 |      | 77.4 |      | 82.9 |      | 100  |

## 2.2 苯酚和三氯乙醛分解产物的研究

2.2.1 苯酚 从含苯酚模拟废水处理前后的紫外吸收光谱可得, 处理前苯酚溶液在 210 和 270 nm 波长处有特征吸收, 而处理后的水样这两处波长的特征吸收峰均已消失. 同时经 GC-MS 检测结果未发现其它有机物存在, 说明苯酚已被分解矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ .

2.2.2 三氯乙醛 含三氯乙醛模拟废水处理及填料萃取浓缩液, 烘干后的滤渣, 其红外光谱图均没有醛基或羧基的吸收峰出现. GC-MS 谱图仅在处理时间为 10 min 时水相萃取浓缩液中发现有  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  存在, 30 min 后除溶剂  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$  外, 无其他有机物出现. 这表明,  $\text{CCl}_3\text{CHO}$  分解的中间产物只有  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , 最终产物没有任何有机物.

检测处理 30 min 后的水样  $c(\text{Cl}^-)$  为  $1.03 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , 而配置的试样  $c(\text{Cl}^-)$  为  $1.01 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ . 这充分说明反应后的三氯乙醛, 其碳氢键全部断裂为游离的  $\text{Cl}^-$ . 因此, 三氯乙醛其分解反应可以认为是:



## 2.3 机理研究

2.3.1  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成及其影响因素 以不同压力 ( $p_a$ ) 的空气通入处理三氯乙醛模拟废水实验装置,  $c(\text{H}_2\text{O}_2)$  随反应时间 ( $t$ ) 和  $p_a$  的变化而变化 (表 2). 实验表明, 在  $p_a$  不太高的情况下,  $c(\text{H}_2\text{O}_2)$  随  $t$  和  $p_a$  增加. 但当  $p_a$  过高时, 可能由于搅动太厉害, 使  $\text{O}_2$  在阴极停留的时间太短, 生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  易被挥发, 使留在溶液中的  $\text{H}_2\text{O}_2$  量减少. 这说明控制好适宜的  $p_a$ , 是使有较高  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的重要条件之一. 条件实验表明: 产生  $c(\text{H}_2\text{O}_2)$  与填料的组分、 $U$  电源性质等均有密切的关系.

$\text{H}_2\text{O}_2$  产生的过程可能是吸附在催化剂表面的  $\text{O}_2$  通过捕获电子, 形成过氧基离子  $\text{O}_2^-$ , 然后通过溶液的一系列反应形成  $\text{H}_2\text{O}_2^{[4-6]}$ .

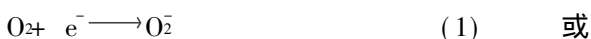


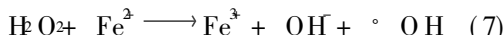
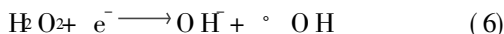
表 2 不同空气压力和处理时间对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成量的影响

Tab. 2 Effect of air pressure and reaction time on the productivity of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> μmol/L

| p <sub>a</sub> /MPa | t /min |       |       |       |       | p <sub>a</sub> /MPa | t /min |     |      |       |       |
|---------------------|--------|-------|-------|-------|-------|---------------------|--------|-----|------|-------|-------|
|                     | 0      | 5     | 10    | 15    | 30    |                     | 0      | 5   | 10   | 15    | 30    |
| 0.00                | 0.0    | 15.9  | 15.9  | 47.7  | 94.4  | 0.05                | 0.0    | 8.5 | 24.5 | 183.5 | 271.5 |
| 0.02                | 0.0    | 214.1 | 243.1 | 230.9 | 243.6 | 0.07                | 0.0    | 7.4 | 18.1 | 18.7  | 45.1  |

2.3.2 羟基自由基 (·OH) 的检测 由于羟基自由基的寿命很短, 不能直接测出其 ESR 信号, 需采用自旋捕集 ESR 法<sup>[7]</sup>. DMPO 是常用的 ·OH 捕获剂, 它与 ·OH 作用生成自旋加合物氮氧自由基 DMPO-OH. DMPO-OH 的 ESR 谱图为四重峰, 中间两重峰高, 边上两重峰低, 其强度比为 1: 2: 2: 1, g 为 2.0051. 利用 Fenton 试剂 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ FeSO<sub>4</sub>) 找到最佳测试条件为中心磁场 3360 G, 调制幅度 100, 功率 10 mW, 时间常数 0.35, 放大倍数 1000, 捕获反应时间 3~ 7 s, 捕获剂浓度 4.0 × 10<sup>-3</sup>~ 6.0 × 10<sup>-3</sup> mol/L.

在实验装置开始反应 10 min 后, 立即取样在上述条件下检测, 结果见图 2. 从图 2 可看到很明显的 DMPO-OH ESR 谱图的特征四重峰, g 为 2.007, 与 ·OH 自由基理论值相符, 在试液中若加入甲酸钠、乙醇、甘露醇等羟基自由基抑制剂后, 特征四重峰则消失. 这充分说明在本实验条件下, 反应产生了较大量的羟基自由基. 由以下任何反应都可使 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生羟基自由基:



羟基自由基是很强的氧化剂, 常常可以将有机物完全矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O. 它对有机物的



图 2 复合床 DMPO-OH 的 ESR 谱图

Fig. 2 ESR spectrum of DMPO-OH for the OFR

氧化作用具有广普性, 与有机物的反应速率常数在 10<sup>8</sup>~ 10<sup>9</sup> mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> 之间. ·OH 自由基的电子亲和能为 569.3 kJ, 容易攻击高电子云密度的有机分子部位, 形成易进一步氧化的中间产物. 因此, 去除废水中各种不同类型的有机污染物, 羟基自由基显然是极佳的氧化剂.

### 2.4 各种类型有机废水处理试验

城市生活污水取自广州市大坦沙污水处理厂. 印染废水取自东莞市某印染厂的高浓度印染 (活性艳红) 废水. 医药废水取自广州某制药厂排出的废水. 各类废水经氧化复合床处理后的实验结果列于表 3 中.

表 3 氧化复合床处理不同类型废水的试验

Tab. 3 Treatment of various wastewater by the OFR

| 废水类型   | t /min | U/V | COD/(mg·L <sup>-1</sup> ) |      | 色 度    |      |
|--------|--------|-----|---------------------------|------|--------|------|
|        |        |     | 处理前                       | 处理后  | 处理前    | 处理后  |
| 城市生活污水 | 15     | 20  | 150.4                     | 27.0 |        |      |
| 印染废水   | 20     | 10  |                           |      | 12 500 | 62.5 |
| 医药废水   | 40     | 55  | 784.4                     | 76.5 |        |      |

利用氧化复合床处理废水中各种不同类型的有机污染物,尤其是在处理成份复杂、难于生化降解有机污染物方面,采用羟基自由基氧化技术显然是极具潜力的。

### 参 考 文 献

- 1 乌锡康,金青萍.有机污染治理技术.华东化工出版社,1989
- 2 国家环保局编.水与废水监测分析方法.第三版.北京:中国环境科学出版社,1989
- 3 徐荃,袁秀顺.分光光度法测定雨水中痕量  $\text{H}_2\text{O}_2$ .分析化学,1988,16(7):595
- 4 胡春,王怡中,汤鸿霄.多相光催化氧化的理论与实践发展.环境科学进展,1995,3(1):55
- 5 Elmorsi M A, Gabor M A. Cathode reduction of oxygen at new iron complexes. J Appl Electrochem, 1991, 21 (11): 1005
- 6 Fujihira M. Heterogeneous photocatalytic reaction on semiconductor materials (III). Bull Chem Soc Jap, 1982, 55 (3): 666
- 7 张建中,赵保路.自旋捕集技术及其应用.化学通报,1988,(1):27

## Study of the New Oxide-Flocculation Reactor Technique for Wastewater Treatment

Zhu Xihai\* Chen Weiguo Fan Juan Xiong Yingjian

**Abstract** The new oxide-flocculation reactor (OFR) technique for wastewater treatment was successfully developed. The OFR is filled with the high effect non-toxic special material, catalyst and other auxiliary ingredients between the main electrodes. Under physical-chemical optimal condition, inorganic and organic contaminants in wastewater are rapidly removed by subjecting to oxidation-reduction, coagulation, adsorption, complexation, replacement and so on in the OFR. Two types of organic pollutants, phenol and chloral hydrate as the objects of the catalytic degradation mechanism with the OFR technique were studied. The results indicate that is actually the oxidation of hydroxyl radical ( $^{\circ}\text{OH}$ ) which can be produced rapidly from the first yielded  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the OFR.  $^{\circ}\text{OH}$  in the treating process of the OFR with the method of spin-trapping ESR was discovered. Finally, the treatment for various wastewater (domestic sewage, printing and dyeing wastewater, pharmaceutical industry wastewater) with the OFR were investigated.

**Keywords** oxide-flocculation reactor (OFR), wastewater treatment, new technique

\* School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China