

Fenton 试剂强化微电解工艺预处理中纤板热磨废水

张文妍, 李 凡, 孙盼华, 张齐生

(南京林业大学 木材工业学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 研究了 Fenton 试剂强化微电解工艺预处理中纤板热磨废水的效果。结果表明, 保持废水中亚铁离子(Fe^{2+})和过氧化氢(H_2O_2)的摩尔比为 0.05 ~ 0.10, 反应 30 min 后将废水 pH 值调到 8.5, 可进一步将微电解出水的化学需氧量值从 $14\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低到 $3\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 大幅提升了预处理的效果, 并为后续的生化处理提供良好的基础。另外, 对热磨废水和最终出水进行了气相色谱/质谱联用技术(GC-MS)分析, 结果显示, 微电解-Fenton 氧化工艺的氧化能力可以打开所有热磨废水中单环萜烯的键, 将它们氧化成低碳原子的酯类、醇类和酮类化合物, 但还不足以将废水中所有双环萜烯的键打开。图 5 表 1 参 13

关键词: 林业工程; 中纤板热磨废水; Fenton 试剂; 微电解; 预处理; 气相色谱/质谱联用技术(GC-MS)分析
中图分类号: S781.43; X798 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2011)01-0013-05

Micro-electrolysis treatment for hot, grinding wastewater from MDF production using Fenton's reagent

ZHANG Wen-yan, LI Fan, SUN Pan-hua, ZHANG Qi-sheng

(College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: The hot, grinding wastewater from medium density fiberboard(MDF) production contains high concentrated toxic oranic maters. It is not fit for biochemical treatment even after pretreatment of micro-electrolysis. Fenton's reagent method was employed to improve the former micro-electrolysis treatment by means of jar test. Optimal parameters of the Fenton process were determined as 0.05-0.10 of $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ with 1 h reaction time. When Fenton treated effluent was controlled at pH 8.5, the sedimentation process further removed pollutants, and the chemical oxygen demand (COD) concentration of the former micro-electrolysis treatment effluent was reduced from $14\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to about $3\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. GC-MS analysis indicated that the combined process of micro-electrolysis and Fenton oxidation broke almost all of the monocyclic terpene bonds in the wastewater, oxidizing them to esters, alcohols, and ketones with a lower carbon number. However, for double ring terpense the combined process only broke some of the bonds. These obtained results evidenced the efficiency of the combined process to the hot, grinding wastewater pretreatment and should contribute to further studies of MDF wastewater treatment. [Ch, 5 fig. 1 tab. 13 ref.]

Key words: forest engineering; hot, grinding wastewater from medium density fiberboard(MDF) production; Fenton; micro-electrolysis; pretreatment; gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)

中纤板(medium density fiberboard, 简称 MDF)是纤维板家族中发展最快的一个板种。它具有结构均匀、机械加工性能好、物理力学性能优良及易于进行板边和板面的型面加工等优点, 广泛用于强化木地板基材、家具制造、室内装修、车船的内部装修、音箱制作及礼品包装等。中纤板生产过程中排放的热磨废水主要产生于热磨机锥形进料螺旋装置挤压预热木片工序, 该股废水的特点是水量相对不大, 但

收稿日期: 2010-01-08; 修回日期: 2010-03-19

基金项目: 江苏省高校科研成果产业化推进工程项目(JH-09-54)

作者简介: 张文妍, 讲师, 从事木材工业及环境保护研究。E-mail: lcg9419@tom.com。通信作者: 张齐生, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士, 从事木材科学与技术研究。E-mail: zhangqs@njfu.com.cn

pH 值呈酸性、化学需氧量(COD)和悬浮固体(SS)含量很高,可生化性差^[1]。现有的各种处理工艺中,生化处理仍是最为经济有效的选择^[2-5],但该废水如果直接采用生化处理存在着需调节 pH 值,有机负荷过高,水质波动性大以及废水中某些难降解成分不能得到降解等缺点。因此,在生化处理之前的预处理就显得非常必要和关键。现行的预处理工艺基本上就是混凝后沉淀或者气浮^[6-7],处理目标主要是悬浮固体,对化学需氧量和生物毒性物质的去除效率不高,而混凝阶段的药剂费用却相当高,且出水随原水水质变化波动较大,对后续生物处理有一定影响。近年来,利用微电解工艺处理中纤板废水的研究和实际工程逐渐增多^[8-9],但单独的微电解处理能力有限。若对微电解出水再进行 Fenton 试剂强化,即利用微电解后废水中含有大量的亚铁离子(Fe^{2+}),投加过氧化氢(H_2O_2),形成 Fenton 试剂,产生氧化性极强的 $\cdot\text{OH}$,能使难降解的有机物发生碳链断裂,可大大提高对有机物的去除效率和改善废水的可生化性,且该法可充分利用微电解产生的铁盐,降低处理成本^[10-12]。本研究尝试得出 Fenton 试剂强化微电解工艺预处理中纤板热磨废水的最佳工艺参数,并对反应前后水样进行气相色谱/质谱联用技术(GC-MS)分析,对其处理机制做了初步的探讨,旨在寻找一种高效廉价、有实际应用价值的中纤板热磨废水的预处理方法。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验废水取自江苏大亚集团中纤板生产线所排放热磨废水, pH 4.5 左右,化学需氧量值约 20 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,生化需氧量(BOD_5)和化学需氧量的比值约为 0.2 ~ 0.3。微电解处理后废水 pH 值上升到 5.6 左右,化学需氧量值下降到约 14 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,水中亚铁离子(Fe^{2+})质量浓度为 330 ~ 430 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2 实验方法

Fenton 氧化反应在烧杯中完成。取微电解处理后的废水,考虑到处理成本和该方法今后应用到实际生产的可能性,实验直接利用废水中的亚铁离子(Fe^{2+})和 pH 值环境,不外加亚铁离子(Fe^{2+})也不再调节 pH 值,仅边搅拌边投加 300 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 过氧化氢,反应一定时间后,用氢氧化钙调节废水 pH 值,并静置 30 min。取上清液进行化学需氧量值测定,并进行气相色谱/质谱联用技术(GC-MS)分析。

1.3 分析指标及方法

pH 值测定采用玻璃电极法(GB 6920-1986);化学需氧量值测定采用快速消解分光光度法(HJ/T 399-2007);亚铁离子(Fe^{2+})测定采用邻菲罗啉分光光度法(HJ/T 345-2007);生化需氧量(BOD_5)测定采用稀释与接种法(GB 7488-1987)。

GC-MS 分析:取 1 000 mL 废水,以二氯甲烷为萃取液,分别在酸性、碱性和中性条件下进行萃取,用旋转蒸发器浓缩萃取液至 1.0 mL,取 1.0 μL 进行 GC-MS 分析。检测仪器为 Agilent GC-MS,色谱柱为 HP-5ms 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm),柱温 50 $^\circ\text{C}$ (保持 2 min), 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升温至 300 $^\circ\text{C}$ (保持 10 min),汽化温度 250 $^\circ\text{C}$,载气氮流量 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,分流比 20 : 1,质谱检测器为电子轰击式离子源(EI 源),电子能量 70 eV,源温 200 $^\circ\text{C}$,质谱标准库为美国国家标准技术研究院建立的标准质谱库(NIST 库)。

2 结果和讨论

2.1 Fe^{2+} 和过氧化氢的摩尔比对处理效果的影响

取等体积微电解出水 6 份,根据亚铁离子(Fe^{2+})质量浓度,边搅拌边加入 300 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 过氧化氢,使亚铁离子(Fe^{2+})和过氧化氢的摩尔比分别为 0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 0.20 和 0.30,反应 30 min 后,用氢氧化钙将其 pH 值调到 8.0 后沉淀 30 min,测其上清液化学需氧量值。结果如图 1。由图 1 可知,随着亚铁离子(Fe^{2+})和过氧化氢摩尔比的增加,化学需氧量去除率快速增加。当摩尔比在 0.05 ~ 0.10 时,化学需氧量去除率达到 56%左右;摩尔比继续增加,化学需氧量去除率反而逐渐下降。这是因为一方面过氧化氢质量分数过高,会发生副反应产生 $\text{HO}_2\cdot$,其氧化能力不如 $\cdot\text{OH}$,且剩余过氧化氢具有还原性,在测定时会以化学需氧量的形式表现出来;另一方面,过氧化氢质量分数过低,不能产生足够的 $\cdot\text{OH}$,也导致去除效果变差。综合上述两方面的因素,亚铁离子(Fe^{2+})和过氧化氢的摩尔比应控制在 0.05 ~ 0.10。

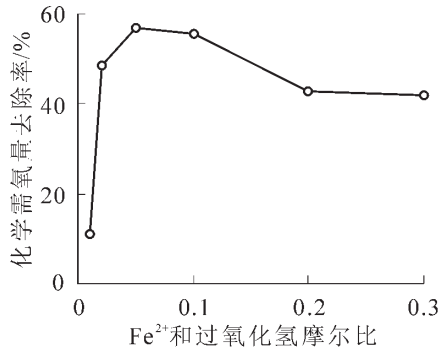


图 1 亚铁离子(Fe^{2+})和过氧化氢的摩尔比与化学需氧量去除率的关系

Figure 1 Relationship between COD removal rate and molar ratio of Fe^{2+} and H_2O_2

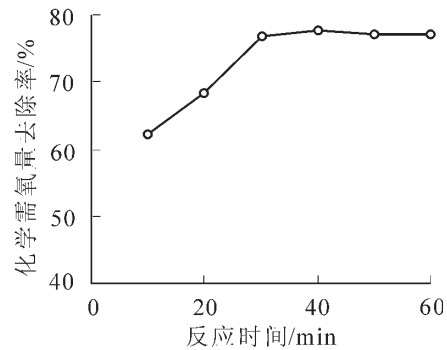


图 2 反应时间与化学需氧量去除率的关系

Figure 2 Relationship between COD removal rate and reaction time

考虑到减少过氧化氢投加量能降低处理成本, 在后续的实验中均控制亚铁离子(Fe^{2+})和过氧化氢的摩尔比为 0.10。

2.2 反应时间对处理效果的影响

取微电解出水, 根据其中亚铁离子 (Fe^{2+}) 质量浓度, 控制亚铁离子 (Fe^{2+}) 和过氧化氢的摩尔比为 0.10, 投加相应的 $300 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 过氧化氢, 快速搅拌 10, 20, 30, 40, 50 和 60 min 后, 用氢氧化钙将其酸碱度调到 pH 8 后, 沉淀 30 min, 测其上清液化学需氧量值。结果如图 2。由图 2 可以看出, 反应进行到 10 min 时, 化学需氧量去除率就达到了 62%, 说明 Fenton 反应在开始阶段的速度就很快。化学需氧量去除率在反应前 30 min 内持续增加, 而在反应时间达到 30 min 后趋于稳定, 化学需氧量去除率达到 77%, 并不再增加, 表明 Fenton 试剂对中纤板废水中有机物的氧化在 30 min 内就基本完成, 继续增加时间已没有意义。另外注意到, 本实验中化学需氧量去除率与图 1 相比有较大提高, 这是因为本实验所取微电解出水中含亚铁离子(Fe^{2+})质量浓度较高, 仍然保持亚铁离子(Fe^{2+})和过氧化氢的摩尔比不变, 会产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 导致化学需氧量去除率升高。

2.3 Fenton 氧化后 pH 值调节对处理效果的影响

Fenton 反应不仅包括 $\cdot\text{OH}$ 对有机物的氧化, 还包括后续的铁盐混凝。混凝阶段是 Fenton 反应重要的组成部分, 也是决定处理效果好坏的关键^[13]。本实验在 Fenton 氧化后, 用氢氧化钙分别调节废水酸碱度为 pH 7.5, 8.0, 8.5, 9.0 和 9.5, 静沉 30 min 后测上清液化学需氧量值和亚铁离子(Fe^{2+})。结果如图 3。从图 3 可以看出, Fenton 氧化后调 pH 7.5 ~ 9.5, 化学需氧量去除率稳定在 82% 左右, 无明显变化, 只有调高酸碱度至 pH 9.5 时, 化学需氧量去除率才稍稍上升至 83%。这说明对于中纤板废水的 Fenton 氧化处理, 仅从去除化学需氧量的角度, 氧化后 pH 值不用调得很高就能达到要求。但是 GB 50014-2006 《室外排水设计规范》规定, 生物处理构筑物进水中最高总铁离子容许质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此, 综合以上两点, 本实验在 Fenton 氧化后调酸碱度为 pH 8.5, 可达到较高的化学需氧量去除率, 同时基本可满足后续生物处理的进水要求。

2.4 GC-MS 检测结果分析

原水和经微电解-Fenton 氧化预处理后的废水分别经 GC-MS 联用仪检测, 其总离子流色谱图见图 4, 图 5 和表 1。从图 4, 图 5 和表 1 可以看出, 经过微电解-Fenton 预处理后, 废水中有机物的种类和数量都有所改变。在原水中占 50% 以上的单环萜烯化合物 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), 在预处理后基本消失, 但在预处理后的废水中却出现了其被部分降解后的新生成物 4-戊内酯 ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$), 三甲苯甲醇 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$), 3-甲基-2-环己

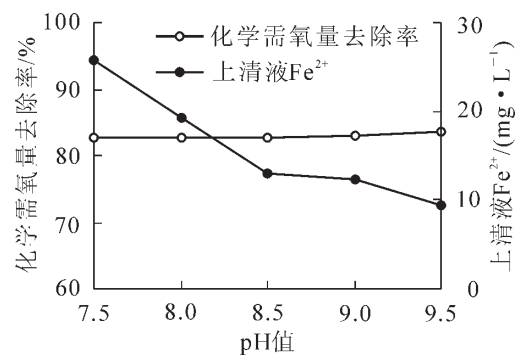


图 3 Fenton 氧化后 pH 值调节对处理效果影响

Figure 3 Effect of pH value controlling after Fenton oxidation on COD removal rate

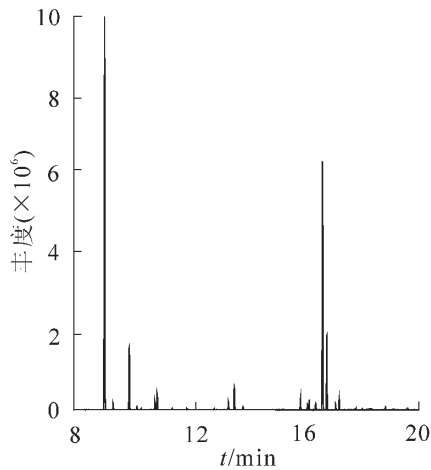


图4 原水离子流色谱图

Figure 4 Chromatogram of hot grinding wastewater

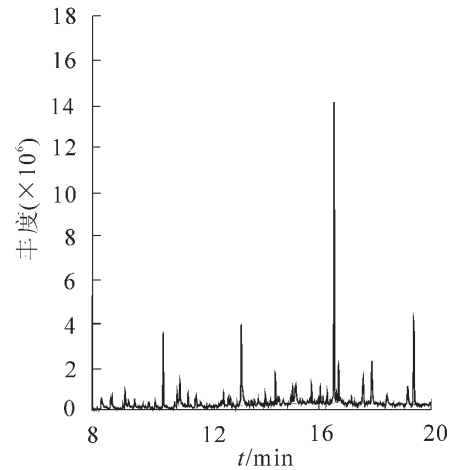


图5 预处理后离子流色谱图

Figure 5 Chromatogram of effluent by combined treatment

表1 处理前后中纤板热磨废水中主要有机污染物 GC-MS 分析结果

Table 1 Main organic substances in raw water and pretreated water by GC-MS

有机物名称	分子式	在热磨废水中相对含量/%	在预处理出水中相对含量/%	有机物名称	分子式	在热磨废水中相对含量/%	在预处理出水中相对含量/%
α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	41.058	0	环长叶蒎烯	C ₁₅ H ₂₄	3.652	4.291
β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	6.937	0	4-戊内酯	C ₅ H ₈ O ₂	0	2.933
桉烯	C ₁₀ H ₁₆	5.156	0	呋喃	C ₇ H ₁₂ O ₂	0	2.493
2-(4'-甲基-3'-环己烯基) 异丙醇	C ₁₀ H ₁₈ O	4.498	0	3-甲基-2-环己基-1-酮	C ₇ H ₁₀ O	0	3.711
α -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	1.634	0	三甲基苯甲醇	C ₁₀ H ₁₄ O	0	12.447
O-异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	1.29	6.333	2,5-二叔丁基苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O	0	6.731
[1S-(1 α ,3A β ,4 α ,8A β)]-十氢-4,8,8-三甲基-9-亚甲基-1,4-亚甲基奥长叶烯	C ₁₅ H ₂₄	25.525	27.230	2,6,6,8-四甲基三环[5,3,1,0]十一烷-8-醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0	4.051
[1R-(1R*,4E,9S*)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基二环[7.2.0]十一-4-烯	C ₁₅ H ₂₄	7.829	3.954	二氢噻吩	C ₄ H ₆ S	0	11.145
长叶蒎烯	C ₁₅ H ₂₄	1.658	2.413				

说明：相对含量为各组分的峰面积与总峰面积的比值。

基-1-酮(C₇H₁₀O)等低碳原子的酯类、醇类和酮类化合物。说明经过预处理，单环萜烯类化合物的键被打开生成低碳化合物的同时，又被氧化成酸类和醇类。在微电解和 Fenton 氧化的酸性条件下，部分化合物又继续发生水解反应，生成酯类和酮类。值得注意的是，原水中的长叶烯和环长叶烯类化合物(C₁₅H₂₄)等双环萜烯在预处理后依然存在，成为预处理后废水的主要成分，只是含量相对降低。这说明微电解-Fenton 氧化工艺的氧化能力还不足以将废水中所有双环萜烯的键打开，只能将部分双环萜烯氧化成苯酚类(2,5-二叔丁基苯酚 C₁₄H₂₂O)和醇类(2,6,6,8-四甲基三环[5,3,1,0]十一烷-8-醇 C₁₅H₂₆O)化合物。

3 结论

Fenton 试剂强化微电工艺预处理中纤板热磨废水，取得了良好的处理效果。取微电解出水，考虑到该工艺的实用性，在不外加亚铁离子(Fe²⁺)和不改变其 pH 值的情况下，仅投加过氧化氢进行 Fenton 氧

化反应。保持亚铁离子(Fe^{2+})和过氧化氢摩尔比为 0.05 ~ 0.10, 反应 30 min 后, 将废水 pH 值调到 8.5, 并静置 30 min, 在此反应条件下, 可进一步将微电解出水的化学需氧量值从 $14\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低到 $3\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 大幅提升了预处理的效果, 并为后续的生化处理提供良好的基础。

同时, 对热磨废水和最终出水进行了 GC-MS 分析。结果表明, 该工艺对热磨废水中的单环萜烯($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)有很好的去处效果, 将其氧化成低碳原子的酯类、醇类和酮类化合物。但该工艺对于废水中的双环萜烯($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$)只能部分去除, 使得双环萜烯称为预处理后出水的主要成分。说明微电解-Fenton 氧化工艺的氧化能力只能打开单环萜烯的键, 还不足以将废水中所有双环萜烯的键打开。

参考文献:

- [1] 张文妍, 李凡, 张齐生. 中纤板废水处理技术初探[J]. 中国人造板, 2008 (12): 15 - 18.
ZHANG Wenyan, LI Fan, ZHANG Qisheng. Preliminary research on wastewater treatment of dry-process medium density board production [J]. *China Wood-based Panels*, 2008 (12): 15 - 18.
- [2] 罗锋, 陈万志, 熊忠, 等. ABR-SBR 工艺处理高浓度纤维板有机有毒废水[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4 (7): 56 - 59.
LUO Feng, CHENG Wanzhi, XIONG Zhong, et al. Treating high-concentrated organic and poisoning wastewater in making fabric wooden plank by ABR-SBR processes [J]. *Tech Equip Environ Pollut Control*, 2003, 4 (7): 56 - 59.
- [3] 李杰. 中密度纤维板生产废水的处理[J]. 工业用水与废水, 2005, 36 (5): 54 - 55.
LI Jie. Treatment of MDF wastewater [J]. *Ind Water & Wastewater*, 2005, 36 (5): 54 - 55.
- [4] KARL P, JOSEF D, WALTER S, et al. Combined waste air and wastewater treatment plant for the wood panel industry [J]. *Eng Life Sci*, 2003, 3 (12): 465 - 468.
- [5] VIDAL G, DIEZ M C. Methanogenic toxicity and continuous anaerobic treatment of wood processing effluents [J]. *J Environ Manage*, 2005, 74 (4): 317 - 325.
- [6] 邹长武, 杨云程, 杨永智. 混凝-水解-好氧联合工艺处理中密度纤维板废水[J]. 工业水处理, 2008, 28 (3): 75 - 78.
ZOU Changwu, YANG Yuncheng, YANG Yongzhi. Treatment of medium-density fiberboard wastewater by combined coagulation-hydrolysis-oxidation process [J]. *Ind Water Treat*, 2008, 28 (3): 75 - 78.
- [7] 谢付兵, 买文宁, 梁允. 混凝气浮-IC-接触氧化工艺处理纤维板废水[J]. 给水排水, 2008, 34 (9): 70 - 72.
XIE Fubing, MAI Wenning, LIANG Yun. Application of coagulation air flotation-IC-contact oxidation technique in fiberboard wastewater treatment [J]. *Water Wastewater Eng*, 2008, 34 (9): 70 - 72.
- [8] 谢吉讯. 铁炭微电解-混凝沉淀预处理密度纤维板热磨废水[J]. 工业用水与废水, 2008, 39 (3): 51 - 53.
XIE Jixun. Pretreatment of hot grinding wastewater from density fibreboard production by ferric carbon microelectrolysis-coagulation sedimentation process [J]. *Ind Water & Wastewater*, 2008, 39 (3): 51 - 53.
- [9] 邓中瑜, 黄文论, 封荣朝. 微电解-絮凝沉降-ABR-SBR 组合工艺处理高密度人造纤维板废水[J]. 江苏环境科技, 2007, 20 (4): 37 - 38, 42.
DENG Zhongyu, HUANG Wenlun, FENG Rongchao. Treatment the highdensity synthetic fibreboard wastewater by combinationcraft of microelectrolysis-flocculation subsidence-ABR-SBR [J]. *Jiangsu Environ Sci Technol*, 2007, 20 (4): 37 - 38, 42.
- [10] 李春程. 微电解-Fenton 法处理含油废乳化液[J]. 环境工程, 2008, 26 (3): 51 - 53.
LI Chuncheng. Treatment of oily waste emulsion by microelectrolysis-Fenton process [J]. *Environ Eng*, 2008, 26 (3): 51 - 53.
- [11] 张乐观, 朱新锋. 铁炭微电解/Fenton 试剂预处理土霉素废水的研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2 (5): 608 - 610.
ZHANG Leguan, ZHU Xinfeng. Study on pretreatment of oxytetracycline wastewater by ferric-carbon micro electrolysis and Fenton reagent [J]. *Chin J Environ Eng*, 2008, 2 (5): 608 - 610.
- [12] 武跃, 刘大令, 齐迎, 等. 铁炭微电解-Fenton 试剂法处理含硝基苯废水的研究[J]. 辽宁师范大学学报: 自然科学版, 2008, 31 (2): 192 - 195.
WU Yue, LIU Daling, QI Ying, et al. Study on treating wastewater containing nitrobenzene by ferric carbon micro electrolysis-Fenton reagent process [J]. *J Liaoning Nor Univ Nat Sci Ed*, 2008, 31 (2): 192 - 195.
- [13] IPEK G, GULERMAN A S, FILIZ B D. Importance of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater [J]. *J Hazardous Mater*, 2006, 136 : 763 - 769.