

文章编号:1671-6833(2009)02-0035-05

微波催化载铁 GAC 处理乳化油废水研究

关卫省, 丁 湛, 刘 建, 高小花

(长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710064)

摘 要:以不同铁离子负载量的颗粒活性炭(GAC)在微波条件下对乳化油废水进行处理,通过正交试验,讨论了微波催化氧化处理乳化油废水的影响因素,并针对油去除率探讨了乳化油废水催化氧化动力行为。结果表明,微波作用时间是乳化油废水处理效果的主要影响因素,最佳工艺条件为:GAC 上 Fe 离子负载量为 33.32 mg/g、微波处理功率为 720 W、微波处理时间为 45 min,出水 COD 值及油含量达到排放标准。在乳化油废水的微波催化氧化处理过程中,油去除率与处理时间的关系满足一级动力学方程。

关键词:环境工程;乳化油废水;微波;去除率;动力学

中图分类号:X 703.1

文献标识码:A

0 引言

随着工业的迅速发展,乳化液的用量越来越大,因此此类废液的排放量也与日俱增^[1]。由于废液中的油滴在乳化剂的作用下高度分散在水中,油滴粒径在 10 μm 以下,所以这部分废水的处理难度较大,常规的处理方法均为采用凝聚法投加无机低分子或高分子聚合物进行破乳絮凝,但该方法存在产生的絮渣多、含水率高、不易后续处理等缺点,且无法除去溶液中可溶性的有机物质;在有机药剂方面,处理机械行业含乳化油废水用的有机破乳剂的研究相对滞后,不能达到彻底处理的目的^[2]。

微波辐射技术用于环境污染物的处理早已受到人们的关注,如土壤中多氯联苯等污染物的去除^[3],水中难降解有机污染物及含油废水的处理等^[4-6]。根据物质对微波吸收的差别,笔者选择既对污染物有吸附作用又对微波有较强吸收作用可充当氧化界面的颗粒活性炭(GAC)作 Fe 离子载体^[7-8],以 Fenton 法的基本原理为基础,在微波条件下以载铁 GAC 对乳化油废水进行处理,进而研究微波催化氧化在含油废水处理中的应用。

1 实验样品及方法

1.1 实验水样及药剂

水样为机械加工厂的乳化废液,实验中将其

与蒸馏水以 1:200 兑制成一定浓度的乳化油废水,其水质指标见表 1。

表 1 乳化油废水水质

Tab. 1 Characteristics of the emulsified oil wastewater

指标	COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	油浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH
测量值	3 644.4	550.6	9.06

我国 GB3551-83 国家标准规定,工业污水排放标准应符合以下要求:pH 值 6~9, COD 小于 100 mg/L , 含油量小于 10 mg/L 。实验所用药剂均为分析纯化学品。

1.2 水质指标测定方法

①COD 采用重铬酸钾法;②油浓度用体积比为 1:1 的脱芳烃的石油醚对乳化废水进行萃取,然后采用 TDL-60B-W 型离心机进行离心破乳(4 500 r/min , 离心 30 min),静置 20 min,取透明部分至锥形瓶中。剩残部分重复加入同样体积的石油醚并进行同样的破乳取液。三次萃取的提取液合并以无水硫酸钠干燥后采用 752 型紫外可见分光光度计分析;③ pH 采用 PHS-3S 型精密 pH 计测定。

1.3 实验方法

实验反应器皿选用具有耐压功能的微波反应罐,所用微波设备为 MAS-III 型微波处理器。称取负载不同浓度 Fe 离子的颗粒活性炭(GAC),均匀水样 50 mL 于 4~6 组微波反应罐中,先置于振荡器上振荡 10 min。后用稀硫酸调 pH 为 2~4,加

收稿日期:2008-11-16;修订日期:2009-01-17

基金项目:陕西省自然科学基金项目(Z06-09090)

作者简介:关卫省(1960-),男,陕西户县人,长安大学教授,博士,主要从事水污染治理方面的研究, E-mail:guanweisheng@263.net.

30% H_2O_2 . 根据前期试验结果,各试剂添加比例为 Fe 离子浓度的投加量为水样质量的 0.02%;活性炭/ $\text{H}_2\text{O}_2 \approx 0.6$. 试剂添加完后加盖密封放入微波处理器中采取间歇加热方式分别进行不同时间的反应,每次处理时间为 5 min.

1.4 Fe 离子载附

将颗粒活性炭过 0.08 mm 的筛,取筛余活性炭先用蒸馏水清洗至出水澄清,以去除表面的无机杂质,然后用 0.1 mol/L 的硝酸清洗以去除活性炭表面的有机杂质,接着水洗至中性,然后在 373 K 下烘 12 h. 分别称取 20 g 经烘干后的活性炭浸渍于 100 mL 0.1 mol/L、0.3 mol/L、0.4 mol/L 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,于振荡器上室温密闭振荡 24 h,将过滤后的活性炭置于室温通风条件下直至干燥,即制得负载不同浓度铁离子的活性炭,分别标记为样 1、样 2、样 3. 其 Fe 离子的附载量计算如表 2 所示.

表 2 GAC 上 Fe 离子附载量			
Tab.2 The weight concentration of Fe-ion carried on GAC			
样品	Fe 离子浓度/(mol · L ⁻¹)		GAC 上 Fe 离子附载量/(mg · g ⁻¹)
	原液	载附后溶液	
样 1	0.1	0.047	14.84
样 2	0.3	0.281	33.00
样 3	0.4	0.348	—

2 实验结果与分析

2.1 微波影响分析

实验中影响乳化油废水处理效果的因素主要有铁离子浓度 A、微波功率 B 以及处理时间 C,采用正交实验进行分析. 分别取载铁 GAC 各 1 g,即铁离子附载量 A 分别为 14.84 mg/g、33.32 mg/g、42.56 mg/g,微波功率分别为 540 W、720 W、900 W,对乳化油废水进行 15 min、30 min、45 min 的处理. 按照三因素三水平进行正交试验设计,处理后各指标去除率如表 3 和图 1 所示.

由图 1 中各因素对实验效果的影响可知:

(1)随着铁离子载附量的增加 COD 的去除率呈上升趋势但在水平 2 处增加幅度减小;油的去除率开始增加幅度较大但随后逐渐趋于平衡.

(2)微波功率对 COD 及油去除率的影响相差不大,其变化趋势均为前期随着功率的增加呈增大趋势,但当功率继续增大时变化幅度不大,尤其是 COD 的去除率几乎不再变化. 分析原因为微波功

率对 ·OH 的产生具有一定的激发作用,当达到激发条件所需功率后即使再继续增大微波功率值对实验结果也不会有较大影响.

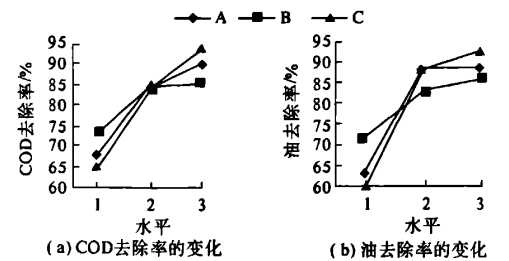


图 1 铁离子载附量、微波功率、微波处理时间对去除率影响

Fig.1 Effect of the weight concentration of Fe-ion and power of microwave and microwave treating time on removal rate

表 3 正交试验结果						
Tab.3 Result of orthogonal test						
编号	A	B	C	去除率/%		
				COD	油	
1	1	1	1	41.55	29.20	
2	1	2	2	75.53	77.29	
3	1	3	3	88.25	83.82	
4	2	1	2	82.10	89.34	
5	2	2	3	97.72	98.66	
6	2	3	1	73.74	78.10	
7	3	1	3	95.85	95.41	
8	3	2	1	80.49	73.09	
9	3	3	2	93.34	97.02	
K ₁	68.44	63.44	73.17	71.32	65.26	60.13
K ₂	84.52	88.70	84.58	83.02	83.66	87.88
K ₃	89.89	88.51	85.11	86.31	93.94	92.63
R	21.45	25.26	11.94	14.99	28.68	32.50
				Σ =	Σ =	
				728.57	721.94	

(3)由图中 C 曲线可以看出:处理时间对 COD 及油去除率的影响最大,并随处理时间的延长去除率一直保持着较大的增幅.

由表 3 可知,对 COD 和油去除率的影响最为显著的均为 C 因素即微波处理时间,反应的最佳条件为第 5 组实验 $A_2B_2C_3$,即 GAC 上 Fe 离子附载量为 33.32 mg/g、微波处理功率为 720 W、微波处理时间为 45 min 的条件下,COD 及油去除率最高,其最终指标 COD 值为 83 mg/L,油浓度为 7.3 mg/L 达到了排放标准. 处理后各溶液的 pH 均为 7 左右即各因素对 pH 的影响差别不大.

由于微波的处理时间是该实验的主要影响因素,因此固定 A、B 因素(A_2B_2)进行了扩大微波处理时间范围对 COD 与油去除率的影响试验,试验结果如图 2 所示.

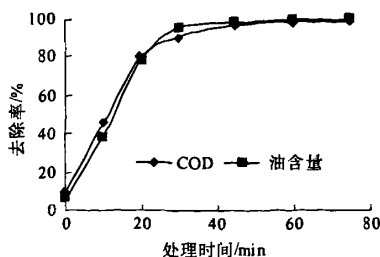
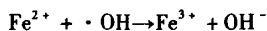
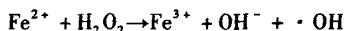


图2 微波处理时间对 COD 和油含量去除率的影响

Fig.2 Effect of the microwave treating time on COD and oil removal rate

由图2可知,微波处理时间对 COD 及油含量去除率影响趋势相近,随着处理时间的延长,去除率先急剧增大,然后逐渐趋缓,处理 30 min 后去除率增幅趋缓。

在此实验过程中附载于 GAC 上的 Fe 离子与 H_2O_2 组合形成了 Fenton 试剂. 这样 H_2O_2 在 Fe^{2+} 及微波的催化作用下将生成具有高反应活性的羟基自由基($\cdot OH$), $\cdot OH$ 可与大多数有机物作用使其降解或将有机物氧化成小分子的碳氢化合物甚至完全矿化成 CO_2 和 H_2O . 其主要的反应为^[9]:



由于乳化废水中的油滴在乳化剂的作用下高度分散在水中,油滴粒径在 $10\ \mu m$ 以下,致使简单的絮凝处理方法很难奏效,该反应过程中由于微波的作用促使液体分子产生高频振动,油珠的稳定性遭到破坏,从而使其破乳,这样破乳后的油状物会被吸附于 GAC 上. 又由于 GAC 是微波的强吸收物质,在微波的作用下它会吸收大量的能量,同时在 $\cdot OH$ 的作用下 GAC 吸附的以及可溶性的有机污染物将会被分解氧化,这样乳化废水的各类油状物将会得到有效的处理从而使得废液的 COD 及油含量降低。

整个过程中,载附于 GAC 上的 Fe 离子逐步释放,这样就不会造成前期铁离子过量或是 Fe 离子的无效作用等问题. 释放了 Fe 离子的 GAC 同时进一步吸附溶液中的油状物,被吸附在 GAC 上的油状物继续与 $\cdot OH$ 反应,这样便使得吸附与氧化过程不断的循环进行,直至氧化剂消耗完全. 也正因为微波对 $\cdot OH$ 的产生具有催化作用及 GAC 对微波具有较强的吸收能力,所以使得微波作用初期 COD 及油的去除率就有较明显的增加。

同时,由于反应的不进行使得 H^+ 被消耗,溶液的 pH 升高, Fe^{2+} 在有氧及碱性条件下,会生

成 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 等胶体,这些胶体是较长的线性分子,伸展了的线性分子在水中能够借助范德华力吸附油滴,产生凝聚作用,使乳化液进一步破乳。

2.2 pH 值条件的确定

实验以 Fenton 法的基本原理为基础,即由 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生 $\cdot OH$,进而由 $\cdot OH$ 进攻有机物分子达到氧化降解的目的. 由于当 $pH \geq 8$ 时, Fe^{2+} 便开始形成絮体沉淀,将会直接影响 $\cdot OH$ 的产生. 所以实验初始 pH 值条件的选择范围定为 1~8. 其他实验条件为正交试验的第 5 组 $A_2B_2C_3$, 即铁离子载附量为 $33.32\ mg/g$ 、微波功率为 720 W、微波处理时间为 45 min. 则 pH 值对 COD 和油去除率的影响如图 3 所示。

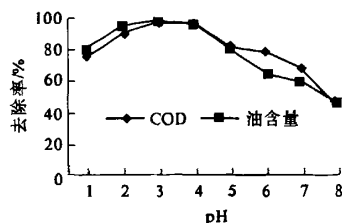


图3 初始 pH 值对 COD 和油含量去除率的影响

Fig.3 Effect of pH on COD and oil removal rate

由图3可知:当 pH 范围在 2~4 时去除率最高,验证了正交试验 pH 值选择的正确性. 也说明 pH 值越低反应生成的羟基自由基越多,有机物氧化反应效率也就越高^[10]。

2.3 微波作用与普通加热处理对比分析

为了进一步探讨微波对该反应的作用机理,进行了微波与常规加热法处理效果的对比实验. 微波操作条件为 720 W 功率下间歇处理 30 min,加热实验温度为微波处理上限温度 $88\ ^\circ C$,加热与微波作用时间相等. 处理后溶液主要指标值如图 4 所示。

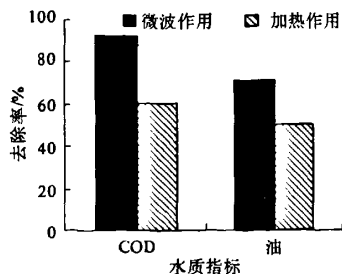


图4 微波处理与普通加热处理效果比较

Fig.4 Comparison of treating effect between microwave and heating

由图4可知,相同作用时间及相近作用温度时

微波与加热对实验结果的影响较大,尤其是对 COD 去除率的影响差别高达 30%,对油去除率的影响也相差 20% 左右。这说明微波对该反应的影响不仅仅是加热作用,同时还有与 Fe 离子对 H_2O_2 的协同催化作用,从而促使氧化反应更加有效地进行。而且微波对乳化溶液结构的破坏及 GAC 对微波的吸收使得能量聚集对整个反应都起着至关重要的作用。

2.4 微波对 GAC 的再生作用分析

在实验过程中,GAC 吸附了废液中的污染物,在微波场中 GAC 上吸附的物质分子受到诱导而产生偶极转向极化,将电磁场能转化为热能,同时羟基自由基的强氧化作用可将这些污染物降解甚至碳化,吸附在孔道中的水和有机物质受热挥发和炭化使得含碳量急骤升高,可以促进微波的吸收,该反应的不断进行最终使活性炭的孔道重新打开,使 GAC 得到再生。

为检测 GAC 的再生效果,将实验后的 GAC 浸泡于蒸馏水中,加硝酸调 pH 为 2~3,再置于振荡器上分别浸泡震荡 24 h、48 h,然后检测溶液中 Fe 离子的含量,但均未检出。将经检测后的 GAC 重新进行 Fe 离子载附,结果显示再生后的 GAC 的 Fe 离子附载量略大于新采用的 GAC,这是由于微波作用使活性炭本身的比表面积和孔容增大造成的。从处理效果来看,重复再生 7 次的 GAC 与新采用的 GAC 对乳化液的处理效果差别不大,均在实验误差允许范围内。

2.5 微波处理乳化废水的动力学

由图 1 可知,随微波处理时间的延长,油去除率逐渐升高,45 min 后去除率可达 98.66%,而后几乎不再升高,说明微波处理时间达到 45 min 时,水中大部分油类物质已经得到降解或絮凝。则油去除率可用式(2)表示:

$$dC/dt = kC^n \quad (2)$$

式中: k 为表观反应速率常数, $(\text{mg/L})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$; C 为乳化液中油的浓度, mg/L ; n 为反应级数,当 $n = 1$ 时反应为一级反应。将去除率 E 代入式(2)并整理,可得

$$\ln[1/(1-E)] = kt \quad (3)$$

将图 1 数据整理计算得到结果如表 4 所示。由表 4 可知,在乳化油废水微波催化氧化处理过程中, $\ln[1/(1-E)]$ 与处理时间呈较好的线性关系,相关系数 R^2 达 0.95 以上。可见,油去除率与处理时间的关系满足一级动力学方程,微波条件下乳化废水的处理反应是一级反应。

表 4 微波处理反应动力学数据

Tab. 4 the dynamics data of microwave reaction

项目	处理时间 t/min						
	0	10	20	30	45	60	75
$E/\%$	5.13	38.11	78.89	95.67	98.66	99.11	99.59
$\ln[1/(1-E)]$	0.053	0.479	1.555	3.139	4.313	4.723	5.497

3 结论

(1)不同载 Fe 量的 GAC、不同微波功率以及不同的处理时间对处理效果存在较大差异,当 GAC 上 Fe 离子载附量为 33.32 mg/g 、微波处理功率为 720 W、微波处理时间为 45 min 的条件下, COD 及油去除率最高。COD 去除率达到 97.72%;油去除率达到 98.66%。其出水指标 COD 值为 83 mg/L ,油浓度为 7.3 mg/L ,达到了 GB3551-83 国家标准规定的排放标准。

(2)由正交实验分析可知,对 COD 及油去除影响最大的因素为微波的处理时间,根据微波的作用机理分析了 COD 及油去除率随处理时间变化的特征及原因。

(3)发生在 GAC 上的反应为氧化与吸附的循环,同时由于微波的作用不仅催化了氧化反应,而且也使得 GAC 获得了再生。

(4)微波条件下以载 Fe 的 GAC 对乳化油进行处理反应遵循一级反应动力学。

参考文献:

- [1] 田禹,范丽娜.高浓度乳化液废水处理工艺及机制[J].哈尔滨工业大学学报,2004,36(6):756-758.
- [2] 于尔捷,陈浩.用复合絮凝剂处理含乳化油废水的试验研究[J].安全与环境工程学报,2002,2(4):3-6.
- [3] ABRAMOVITH R, RUDOLPHOL A, ZHOU H B, et al. Decomposition of PCB's and other polychlorinated aromatics in soil using microwave energy[J]. Che Mosphere, 1998, 37(8):1427-1436.
- [4] JOU C G, TAI H S. Application of granulated activated carbon packed-bed reactor in microwave radiation field to treat BTX[J]. Che Mosphere, 1999, 37(4):685-698.
- [5] 王金成,薛大明,全燮,等.微波辐射处理活性艳蓝 KN-R 染料溶液的研究[J].环境科学学报,2001,21(5):628-630.
- [6] 张金生,关晓彤,李丽华.微波诱导过氧化氢氧化处理含油废水[J].辽宁石油化工大学学报,2007,27(2):7-9.

- [7] 杨 蕾,张瑞芹,燕启社. 高锰酸钾与颗粒活性炭联用去除水中微量有机物[J]. 郑州大学学报:理学版, 2007,39(4):164-170.
- [8] HULING S G, ARNOLD R G, SIERKA R A, et al. Contaminant adsorption and oxidation via Fenton reaction[J]. Journal of Environmental Engineering, 2000, 126(7):595-600.
- [9] ERGAS S J, THERRIAULT B M, RECKHOW D A. Evaluation of water reuse technologies for the textile industry [J]. Journal of Environmental Engineering, 2006,132(3):315-323.
- [10] 钱 易,汤鸿霄,文湘华,等. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理(下卷)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2000:93-95.

Experimental Research on Emulsified Oil Wastewater Treating by Microwave Catalysis Oxidation on GAC Carrying Fe ~ ion

GUAN Wei - sheng, DING Zhan, LIU Jian, GAO Xiao - hua

(School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: Emulsified oil wastewater was treated by granule activated carbon (GAC) carrying different weight concentration Fe ~ ion under the condition of microwave. Orthogonal experiment was designed to analyze the influence of microwave on treatment effect. And then, dynamic behavior of microwave catalysis oxidation for emulsified oil wastewater was discussed based on removal rates of oil. The result shows that the main influential factor is microwave treating time. And the optimal conditions of experiment are as follows: the weight concentration of Fe ~ ion carried on granule activated carbon (GAC) is 33.32 mg/g, the power of microwave is 720 W and the time of microwave treating is 45 min. After that, the value of COD and oil in effluent can reach emission standards. In addition, the dynamics of this reaction is a single order reaction when microwave catalysis oxidation was used to treat emulsified oil wastewater.

Key words: environment engineering; emulsified oil wastewater; microwave; removal rate; kinetics