

高铁酸钾氧化法处理电子工业清洗废水的试验研究

冯浩, 尚文健, 金佳, 景有海*

(厦门大学环境科学研究中心, 福建 厦门 361005)

摘要 电子工业清洗废水是较难生物降解的工业污水之一, 因此, 须采用其他方法对其进行处理。文章通过室内烧杯试验研究了采用高铁酸钾氧化法处理该种废水的影响因素和方法, 当该种废水的 COD 浓度在 500~800mg/L 范围内时, 调整废水 pH=2 左右, 投加量高铁酸钾 3g/L 左右, 并分次投加, 则当反应时间超过 30min 后, 其 COD 的去除率可达 40% 左右, 且效果稳定。活性炭吸附可以进一步去除高铁酸钾反应出水的 COD, 当活性炭投加量高于 10g/L, 吸附反应 5h 时, 出水 COD 低于 100mg/L, 符合排放标准。

关键词 电子工业; 清洗废水; 高铁酸钾氧化; 活性炭吸附

中图分类号: X76 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1003-6504.2010.6E.092 文章编号: 1003-6504(2010)6E-0353-04

Study on Treatment of the Electronics Industry Cleaning Wastewater by Potassium ferrate oxidation

FENG Hao, SHANG Wen-jian, JIN Jia, JING You-hai*

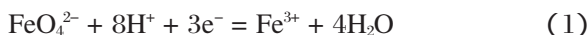
(Environmental Science Research Center of Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract : Electronic industry cleaning wastewater is more difficult one of biodegradable industrial wastewater. Therefore, it is necessary to adopt other methods to deal with it. This study investigated the influence factors and methods of treating the kind of water by potassium ferrate oxidation through the indoor experiment by the beaker. When the COD concentration of the kind of wastewater is between 500~800mg/L, adjusting the wastewater pH=2 or so, adding the amount of potassium ferrate with 3g/L or so, fractionated dosing, and then sustaining the reaction time of more than 30min, its COD removal rate is up to about 40% with the effect of stability. The potassium ferrate reaction effluent COD can be further removed by activated carbon adsorption. When the dosage of activated carbon was higher than 10g/L and the reaction time was 5h, the effluent COD was below 100mg/L which met emission standard

Key words : electronic industry; cleaning wastewater; potassium ferrate oxidation; activated carbon adsorption

电子工业产品在清洗过程中会产生大量的清洗废水,而这种废水中含有大量的合成洗涤剂和表面活性剂,这些物质很难被生物氧化,因此,属于难生物降解的工业废水^[1],在我国环境标准中被列为第二类污染物质。

高铁酸钾(K₂FeO₄)是一种强氧化剂,其中的铁表现为+6价态,在整个 pH 值范围内都具有极强的氧化性。在酸性和碱性溶液中,电对 Fe()/Fe()的标准电极电位分别为 2.20V 和 0.72V^[2]。相应的电极反应如下:



同时,高铁酸盐分解产生的氢氧化铁可作为一种

高效吸附絮凝剂,可以在很宽的 pH 值范围内吸附絮凝大部分阴阳离子、有机物和悬浮物,能起到很好的净水作用^[3]。在去除水中无机污染物和有机污染物方面都有较为成功的应用案例^[4-5]。

将高铁酸钾氧化法应用到含合成洗涤剂的清洗废水处理方面的报道较少。笔者通过实验研究了高铁酸钾氧化法与活性炭吸附等常规处理单元联用,以 COD 为主要目标污染物,探讨了高铁酸钾氧化法对清洗废水的氧化处理效果和主要影响因素,并探寻了最佳工艺条件,为以后工程应用提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

收稿日期: 2010-03-17; 修回: 2010-05-27

作者简介: 冯浩 (1983-), 男, 硕士, 研究方向为工业废水治理等 (手机)15860722010 (电子信箱)fenghao@xmu.edu.cn * 通讯作者 (电子信箱)

jingyouhai@xmu.edu.cn China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.1.1 主要试验仪器

(1)MY3000-6 混凝试验搅拌机 (2)SKY-2102C 恒温培养振荡箱 (3)Inolab pH720 实验室台式 pH 测定仪。

1.1.2 主要试验试剂

(1)高铁酸钾,主要含量 $\geq 86\%$,重铬酸钾 (2)颗粒活性炭 carbsorb30,硫酸银 (3)七水合硫酸亚铁,硫酸亚铁铵。

1.1.3 废水配制

试验水样采用厦门市某电子工企业所用的工业清洗剂与自来水配制而成,经过调配使配制废水的 COD 浓度为 700mg/L 左右,其组分包括:表面活性剂,10%~30%,脂肪醇,2%~12%,助剂,1%~13%。

1.2 试验方法

1.2.1 正交试验

采用高铁酸钾氧化法处理清洗废水,其主要影响因素有废水的 pH 值、高铁酸钾的投加量、反应时间及反应温度、及废水的初始浓度等,本试验仅考查高铁酸钾投加量、反应时间及初始浓度这三个因素,各影响因素水平取值见表 1。废水的 pH 值均定为 2 左右,反应温度为室温(25°C)。

表 1 正交试验各影响因素水平取值

水平/因素	高铁酸钾(g/L)	初始浓度(mg/L)	反应时间(min)
1	1	1307	60
2	3	717	30
3	6	358	120

1.2.2 试验结果的重现性

在正交试验最佳反应条件下,进行三组高铁酸钾氧化重复性试验,考察试验的重现性。

1.2.3 活性炭吸附处理高铁酸钾反应出水

向一系列 250mL 聚乙烯瓶中加入最佳反应条件下的高铁酸钾氧化出水各 100mL,依次加入 2、4、6、8、10、20g/L 活性炭,于 25°C 下振荡反应 24h,将测定结果对吸附等温线进行拟合。另取同样序列水样和活性炭投加量于 25°C 下振荡反应 5h,考察吸附处理效果。

2 结果与讨论

2.1 pH 对氧化效果的影响

图 1 数据显示:只有当 $\text{pH}=2$ 左右时,高铁酸钾对废水的 COD 才有去除效果,而在 $\text{pH}\geq 3$ 时甚至出现 COD 负去除的情况。为了进一步研究 pH 值对 COD 去除的影响情况,在 2 附近再选几个 pH 值进行试验研究。如图 2。

图 2 数据表明 pH 值在 1.85~2.24 之间,COD 去

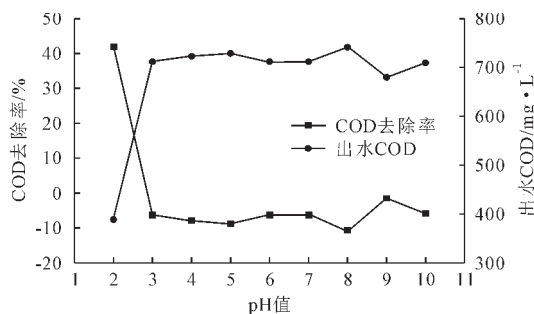


图 1 pH 值对 COD 去除效果的影响

除率较高,pH 值小于 1.85 时,COD 去除率反而降低。这是因为高铁酸根在不同酸碱条件下可氧化分解的物质不同^[6-7],当 pH 值低于 5 时,水中的 FeO_4^{2-} 迅速分解^[8],且酸性越强,分解速度越快。本试验中,当 $\text{pH}< 1.8$ 时,溶液较高的酸度导致高铁酸钾迅速分解,不能有效发挥其氧化能力。总的来说,用高铁酸钾氧化处理电子工业清洗废水对 pH 值的要求较为苛刻。

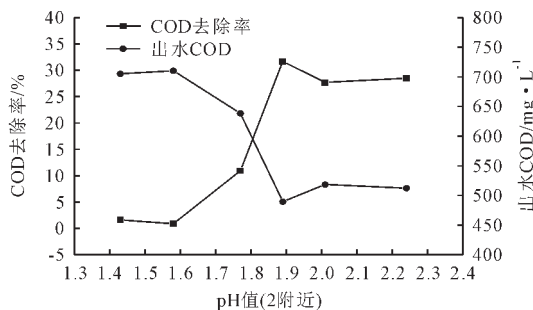


图 2 pH 值(2附近)对 COD 去除效果的影响

2.2 高铁酸钾投加量对氧化效果的影响

图 3 显示,当投加量为 3~5g/L 时,COD 去除率较高且相差不大,大约为 37%左右。起初,随着高铁酸钾投加量的增加,对 COD 的去除也随之迅速提高。随着投加量进一步增加,COD 有一个下降过程,这可能是因为废水中可降解的大分子或某些难降解的大分子有机物被打碎成小分子有机物,增加了处理废水中的 COD 浓度,从而导致 COD 的去除率变现出来下降。当继续增大高铁酸钾的投加量,中间产物被降解,COD 去除率又呈现上升趋势。弓晓峰等^[9]对高铁酸钾滤液处理垃圾渗滤液的研究显示对 COD 的去除呈现出相似的趋势。

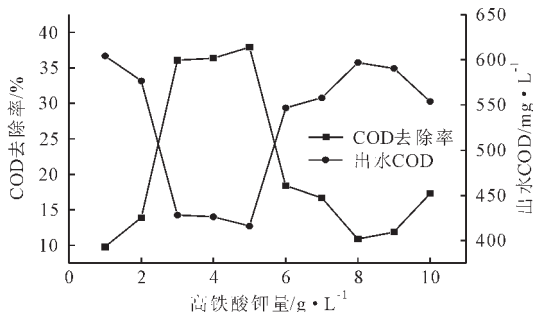


图 3 高铁酸钾的投加量对 COD 去除效果的影响

2.3 反应时间对氧化效果的影响

图 4 显示, 反应 30min 后, COD 去除率达到 35.3%, 继续延长反应时间, 去除率提高缓慢, 反应至 2 h 时, COD 去除率达到 41.9%, 之后, COD 去除率反而下降。

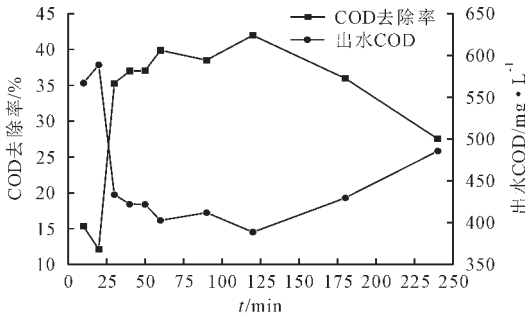


图4 反应时间对COD去除效果的影响

总体来看, 分次投加比单次投加时, COD 去除率高出约 10%左右。主要原因是由于高铁酸钾在酸度较高的情况下迅速分解, 虽然分解后其氧化性仍然存在, 但是已不能被充分利用, 总体来说, 分次投加更能够有效利用高铁酸钾的氧化性。见图 5。

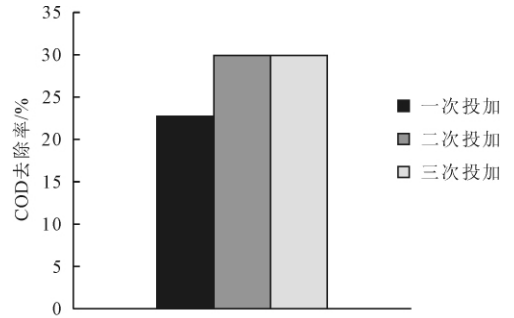


图5 不同投加方式对COD去除效果的影响

表 2 表明反应之后出水 pH 值集中在 2.5~3.3 之间。

表 2 不同时间下反应终点 pH 值

t(min)	10	20	30	40	50	60	90	120	180	240
终点 pH	2.52	2.78	2.63	2.56	2.88	2.76	3.23	2.69	2.75	2.69

2.4 投加方式对氧化效果的影响

2.5 正交试验结果分析

由表 3 中数据以及极差分析可以看出, 在所选定的影响因素和水平下, 高铁酸钾的投加量是最重要的影响因素, 其次是待处理废水的浓度, 再次是反应时间的影响。

表 3 正交试验结果

序号	高铁酸钾(g/L)	初始浓度(mg/L)	反应时间(min)	反应后 COD(mg/L)	COD 去除率(%)
1	1	1307	60	1102	15.7
2	1	717	30	691	3.6
3	1	358	120	346	3.3
4	3	717	120	499	30.3
5	3	358	60	332	7.4
6	3	1307	30	906	30.7
7	6	358	30	365	-0.3
8	6	1307	120	1294	1
9	6	717	60	655	8.6
K ₁	22.6	47.4	31.7		
K ₂	68.4	42.5	34		
K ₃	9.3	10.4	34.6		
极差 R	59.1	37	2.9		

结合单因素试验和正交试验结果分析, 对于这种性质的废水, 当 COD 浓度为 700mg/L 左右时, 调整 pH=2, 高铁酸钾投加量选取 3g/L, 且分 2 次投加, 总反应时间控制在 30min 左右, 其 COD 的去除率可达到 40%左右。

2.6 试验结果的重现性

在上述最佳试验条件下, 重复三组高铁酸钾氧化试验, 试验结果见表 4。

表 4 试验结果表明, 高铁酸钾氧化对电子清洗废水中 COD 物质的去除有较好的重现性。

2.7 高铁酸钾氧化出水经活性炭吸附

表 4 试验结果的重现性

项目	数值		
初始 COD(mg/L)	717		
氧化出水 COD(mg/L)	437	421	440
COD 去除率(%)	39.0	41.3	38.6
去除率相对标准偏差(%)	3.7		

2.7.1 吸附等温线(25℃)

图 6 为高铁酸钾氧化出水经活性炭吸附的吸附等温线。

由表 5 参数可知, 活性炭对高铁酸钾氧化出水的吸附较符合 Langmuir 等温式, 在吸附过程中, 是单分

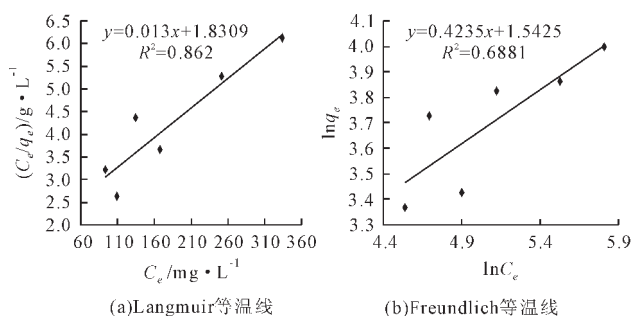


图6 高铁酸钾氧化出水经活性炭吸附的吸附等温线

子层的化学吸附起主要作用。这可能由于高铁酸钾对废水的氧化程度有限,废水中大部分污染物质的结构没有被破坏,仍以原来的存在方式被吸附。

表5 高铁酸钾氧化出水与清洗废水经活性炭吸附的吸附方程参数

类型	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K	$1/n$	R^2
出水吸附	76.3	7.155×10^{-3}	0.862	3.3231	0.4235	0.6881

2.7.2 出水 COD

表6所示为在最佳反应条件下,高铁酸钾氧化出水经活性炭吸附前后的COD值。经过5h的吸附,当投加的活性炭量大于10g/L时,出水COD降至100mg/L以下,符合国家污水综合排放一级标准(GB8978-1996)。

表6 高铁酸钾出水经活性炭吸附前后的COD变化

活性炭量(g/L)	2	4	6	8	10	20
吸附前COD(mg/L)	442					
吸附后COD(mg/L)	383	272	185	110	94	93

3 结论

(1)高铁酸钾氧化法对电子工业清洗废水有一定的氧化处理作用,在pH值为2,分次投加高铁酸钾共3g/L,氧化反应30min的条件下,对COD初始浓度为700mg/L左右的清洗废水,其去除率达到40%左右。

(2)活性炭吸附可以进一步去除高铁酸钾反应出水的COD,当活性炭投加量高于10g/L,吸附反应5h时,出水COD低于100mg/L,符合排放标准。

[参考文献]

[1] 刘程,米裕民.表面活性剂性质理论与应用[M].北京:北京

工业大学出版社,2003:348-368.

Liu Cheng, Mi Yu-min. The Theory and Application of the Nature of the Surface-active Agent[M]. Beijing: Beijing Technology University Press, 2003:348-368. (in Chinese)

[2] 孙德智.环境工程中的高级氧化技术[M].北京:化学工业出版社,2002:46-55.

Kong De-zhi. Advanced Oxidation Technology in the Environmental Engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002:46-55. (in Chinese)

[3] 孔凡贵.高级氧化技术处理油田水中污染物的研究[D].大庆:大庆石油学院,2003,12-14.

Kong Fan-gui. Studies of Treatment of Pollutants in Oilfield Wastewater by Advanced Oxidation Techniques[D]. Daqing: Daqing Petroleum Institute, 2003:12-14. (in Chinese)

[4] 李瑞珍,张坤玲,张玮.绿色多功能材料高铁酸钾的应用研究进展[J].石家庄职业技术学院学报,2008,20(4):47-49.

Li Rui-zhen, Zhang Kun-ling, Zhang Wei. Applications of the green and multifunctional materials K_2FeO_4 [J]. Journal of Shijiazhuang Vocational Technology Institute, 2008, 20(4): 47-49. (in Chinese)

[5] 王利平,徐金妹,董旭.高铁酸钾药剂处理废水的研究现状[J].工业水处理,2007,27(10):9-13.

Wang Li-ping, Xu Jin-mei, Dong Xu. Present research status of wastewater treatment with potassium ferrate[J]. Industrial Water Treatment, 2007, 27(10): 9-13. (in Chinese)

[6] Graham N, Jiang C C, Li X Z, et al. The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate[J]. Chemosphere, 2004, 56: 949-956.

[7] 陆晶,黄丽,邵春雷,等.高铁酸钾氧化降解罗丹明(RhB)水溶液的研究[J].环境化学,2007,26(3):366-370.

Lu Jing, Huang Li, Shao Chun-lei, et al. Degradation of rhodamine B solution with potassium ferrate[J]. Environmental Chemistry, 2007, 26(3): 366-370. (in Chinese)

[8] 曲久辉,林谔,王立立.高铁酸盐的溶液稳定性及其在水质净化中的应用[J].环境科学学报,2001,21(s1):106-109.

Qu Jiu-hui, Lin Su, Wang Li-li. Aquatic stability of ferrate and its application in water treatment[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, 21(s1): 106-109. (in Chinese)

[9] 弓晓峰,雷婷,武和胜.高铁酸钾滤液处理垃圾渗滤液[J].水处理技术,2008,34(6):37-39.

Gong Xiao-feng, Lei Ting, Wu He-sheng. Study on the treatment of landfill leachate with the potassium ferrate filtrate[J]. Technology of Water Treatment, 2008, 34(6): 37-39. (in Chinese)