

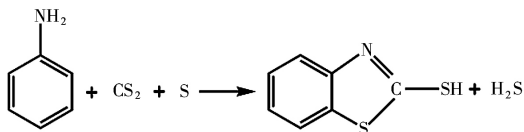
Fenton氧化-萃取法处理促进剂M生产废水的研究

卢亚平, 宋 彬, 李俊娟, 李爱玲
(东北助剂化工有限公司, 河北 武强 053300)

摘要: 分别采用萃取法、Fenton氧化法、萃取-Fenton氧化法、Fenton氧化-萃取法对苯胺法促进剂M生产废水进行处理。结果表明: 先进行Fenton氧化, 再用萃取法处理, 促进剂M废水的化学需氧量(COD)为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD去除率达97%以上, 色度去除率达100%; 其后采用粒状活性炭对其进行深度净化处理, 处理后出水的COD为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 最终COD去除率为98.97%, 达到国家污水二级排放标准要求。Fenton氧化-萃取法是促进剂M废水的有效预处理手段, 可大大降低出水后续处理的难度。

关键词: 促进剂M; 废水处理; 萃取法; Fenton氧化法; 吸附法; 化学需氧量

促进剂M具有易分散、不污染的特点, 广泛用于橡胶。目前, 国内促进剂M生产工艺均采用苯胺法, 反应式如下。



反应得到的粗品促进剂M需要通过酸碱法洗涤提纯, 每吨促进剂M的生产废水(以下简称促进剂M废水)为15 t左右, 废水产量大, 化学需氧量(COD)高, 且含有含氮或硫的苯、萘、杂环化合物, 生化处理难度较大^[1]。国内外对促进剂M废水处理进行了大量的研究^[2], 尚未取得很好的效果。本工作采用Fenton氧化-萃取法预处理促进剂M废水, 为出水后续净化处理创造有利条件。

1 促进剂M废水水质

促进剂M废水水质: pH值为6.5, COD为 $8300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 悬浮固体(SS)为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 色度为40。

2 废水处理试验及效果分析

2.1 萃取法

溶剂萃取法特别适用于处理污染物浓度较高和难生物降解、用化学氧化或还原等处理时药剂消耗量大等特点的工业废水。但不同废水水质不同, 对萃取剂的选择性不同。本试验考察不同萃取剂对促进剂M废水处理效果的影响。

将30 mL促进剂M废水置于分液漏斗中, 分别加入10% (体积比) 二硫化碳、十二碳酮、甲苯、甲基异丁基酮和复合萃取剂(东北助剂化工有限公司自行开发), 对废水进行萃取, 反应时间10 min, 分离时间30 min。试验结果如表1所示。

从表1可以看出, 在几种萃取剂中, 用复合萃取剂处理的促进剂M废水的COD去除率最高, 但出

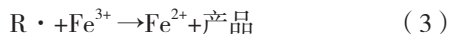
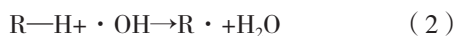
表1 萃取剂对促进剂M废水COD去除率的影响

萃取剂	出水COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD去除率/%
二硫化碳	3704	55.37
十二碳酮	5137	38.11
甲苯	4222	49.13
甲基异丁基酮	3960	52.29
复合萃取剂	1441	82.64

水的COD为 $1441 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，仍远达不到国家污水排放指标要求。因此溶剂萃取法并不适合直接用于处理促进剂M废水。

2.2 Fenton氧化法

Fenton试剂的主要成分是 Fe^{2+} 和过氧化氢(H_2O_2)，反应机理如下。



反应产生的羟基自由基氧化能力强，控制适

当的反应条件，羟基自由基可使难生物降解的有机物有效地分解，降解速率与臭氧等氧化剂相当或更快，并且处理费用相对较低。本试验采用Fenton试剂作为氧化剂对废水进行直接处理。

用Fenton氧化法处理难降解有机废水时， H_2O_2 （质量分数30%）体积浓度、 Fe^{2+} 质量浓度、pH值、反应时间等都会对废水处理效果产生影响^[3]。为考察这4个因素对促进剂M废水处理效果的影响，进行 $L_{16}(4^4)$ 正交试验，试验因子和水平如表2所示。根据试验结果确定了Fenton试剂氧化法直

表2 正交试验因子和水平

水平	因子			
	H_2O_2 体积浓度/ $(\text{mL} \cdot \text{L}^{-1})$	Fe^{2+} 质量浓度/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	pH值	反应时间/min
1	8	0.1	1	30
2	12	0.3	3	60
3	16	0.5	5	90
4	20	0.7	7	120

接处理促进剂M废水的最佳操作条件（见表3）。

从表3可以看出，Fenton氧化法直接处理促进剂M废水的最优条件组合为： H_2O_2 体积浓度 $8 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ ， Fe^{2+} 质量浓度 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，pH值3，反应时间60 min，但处理后的出水COD仍高达 $1200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，对出水的后续处理不利。

2.3 萃取-Fenton氧化法

如前所述只用萃取剂直接处理促进剂M废水效果并不明显，本试验采用复合萃取剂对废水进行预处理，再以Fenton氧化法的最优试验条件对预处理废水进行深度氧化，并做了3组平行实验（系列1、系列2、系列3）以确定该方法的稳定性。结果如图1所示。

从图1可以看出：先用复合萃取剂对促进剂M废水进行萃取，出水COD去除率约为82%，稳定性较好，COD基本维持在 $1400 \sim 1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，远未达到国家污水排放标准要求；再用Fenton试剂^[4]对萃取后的废水进行深度氧化后，出水COD确实有所降低，但COD去除率仅再提高2%~3%，变化不大，最终出水COD值稳定在 $1300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右，仍远达不到国家污水排放标准要求。因此，萃取-Fenton

氧化法处理促进剂M废水的可行性仍有待考察。

2.4 Fenton氧化-萃取法

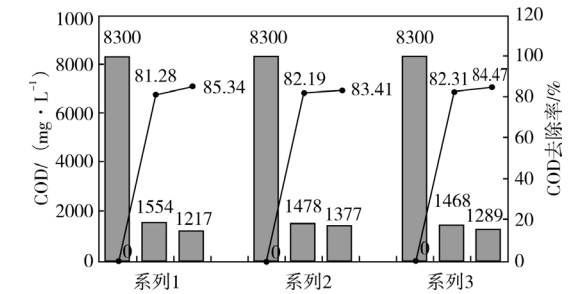
采用Fenton试剂进行深度氧化处理并不适用于所有废水^[5]。Fenton试剂的主要有效成分是 H_2O_2 ， H_2O_2 不仅具有氧化特性，而且具有杀菌消毒作用，对微生物的生长繁殖非常有害。在Fenton试剂氧化过程中， Fe^{2+} 是催化产生羟基自由基的必要条件，在确定 H_2O_2 用量后，加入的 Fe^{2+} 一方面使反应快速产生羟基自由基，来不及与其他分子反应就已经湮灭，使降解效率下降；过多的 Fe^{2+} 会被 H_2O_2 氧化为 Fe^{3+} ，消耗药剂的同时也使出水色度增大。因此，应尽量避免在生物处理工序之前使用Fenton试剂氧化，或采取有效的措施以彻底清除生化进水中的氧化剂。

本试验用Fenton试剂对促进剂M废水进行氧化预处理，再用复合萃取剂进行深度处理，做了3组平行实验（系列1、系列2、系列3）。试验结果如图2所示。

从图2可以看出：用Fenton试剂对促进剂M废水进行氧化预处理后，出水COD去除率可达85%左右，出水COD达到 $1100 \sim 1300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；再经复合萃

表3 正交试验数据分析

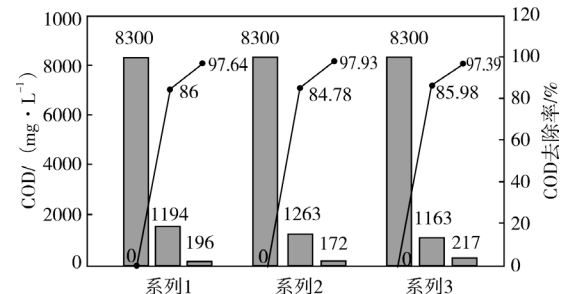
试验号	H ₂ O ₂ 体积浓度/(mL·L ⁻¹)	Fe ²⁺ 质量浓度/(g·L ⁻¹)	pH值	反应时间/min	出水COD/(mg·L ⁻¹)
1	8	0.1	1	30	1541
2	8	0.3	3	60	1161
3	8	0.5	5	90	1570
4	8	0.7	7	120	1242
5	12	0.1	3	90	1557
6	12	0.3	1	120	2093
7	12	0.5	7	30	2631
8	12	0.7	5	60	1967
9	16	0.1	5	120	1567
10	16	0.3	7	90	1938
11	16	0.5	1	60	1895
12	16	0.7	3	30	1725
13	20	0.1	7	60	2293
14	20	0.3	5	30	1840
15	20	0.5	3	120	2329
16	20	0.7	1	90	2562
均值1	1378.500	1739.500	2022.750	1934.250	
均值2	2062.000	1758.000	1693.000	1829.000	
均值3	1781.250	2106.250	1984.000	1906.750	
均值4	2256.000	1874.000	2026.000	1807.750	
极差	877.500	366.750	333.000	129.500	
影响	①	②	③	④	
最优水平	8	0.3	3	60	



黑框—COD；折线—COD去除率。每个系列的黑框和折线点从左至右依次对应未处理、萃取处理、氧化处理试样。

图1 萃取-Fenton氧化法处理促进剂M废水效果

萃取剂深度处理后出水的COD大幅降至200 mg·L⁻¹左右，COD去除率可达到97%以上；同时，因Fenton氧化引起的废水增大色度，经过复合萃取剂萃取可以



黑框—COD；折线—COD去除率。每个系列的黑框和折线点从左至右依次对应未处理、氧化预处理、萃取处理试样。

图2 Fenton氧化-萃取法处理促进剂M废水效果

完全消除。3组平行试验证明该方法具有良好的稳定性。因此，Fenton氧化-萃取法是促进剂M废水的有效预处理手段，可大大降低出水后续处理的难度。

2.5 吸附法深度净化处理

吸附法是利用具有很强吸附能力的固体吸附剂,使废水中一种或数种组分富集于固体表面从而实现分离的方法。吸附法对废水的预处理要求高,主要用于去除废水中的微量污染物,达到深度净化的目的。目前工业上大量采用的吸附剂是粒状活性炭,它含有大量微孔,比表面积巨大。

如前所述,Fenton氧化-萃取法对促进剂M废水有良好的降解效果,出水的COD降至 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,但仍未达到国家污水排放标准。本试验采用活性炭吸附法对Fenton氧化-萃取处理后的促进剂M废水(进水COD为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)进行深度净化处理。在200 mL废水内加入5 g活性炭,反应时间1 h,pH值5,振荡频率 $100 \text{次} \cdot \text{min}^{-1}$,出水COD为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,COD去除率最终达到98.97%,水质达到国家二级污水排放标准。

需要指出的是,活性炭处理成本稍高,且再生和洗涤困难,如可培养出有效的活性污泥^[6]对其进行生化处理,则可大大降低处理成本并且省去后续处理步骤,这可作为下一步的研究课题。另外,Fenton氧化过程中产生的铁性污泥粒度小,很难通过粗过滤(板框压滤)的方式进行去除,找到一种有效可行的方法将铁性污泥与氧化后的废水分开也是研究重点。

2.6 萃取剂的再生

用Fenton氧化-萃取法处理促进剂M废水后,萃取相可通过减压蒸馏方法回收复合萃取剂。因废水/萃取剂量比较大(大于10),萃取剂用量小,且萃取剂比热容低,再生能耗在可接受范围。经萃取浓缩的有机釜残则投入焚烧炉进行焚烧,回收的萃取剂可直接进行套用,从而达到降低成本的目的。

3 结论

(1) 经过大量实验证明,Fenton氧化-萃取法对促进剂M废水具有良好的处理效果。最佳处理条件为: H_2O_2 (质量分数30%)体积浓度 $8 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, Fe^{2+} 质量浓度 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,pH值为3,反应时间60 min,萃取剂为自制的复合萃取剂,最后出水COD达到 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,COD去除率可达到97%以上,大大降低出水后续处理的难度。

(2) 采用粒状活性炭对Fenton氧化-萃取法处理后的废水进行深度净化处理,出水COD为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,COD去除率高达98.97%,水质达到国家污水二级排放标准。

(3) 复合萃取剂可经蒸馏再生并直接套用,经萃取浓缩的有机釜残可投入焚烧炉焚烧,这种工艺处理成本相对降低,是一种绿色工艺。

参考文献:

- [1] 鲁春,顾爱兵,李霞,等.二氧化氯催化氧化处理高浓度促进剂废水的研究[J].环境科学,2009,22(5):35-36.
- [2] 农少梅,刘纯新,张树增,等.促进剂M盐废水生物处理技术研究[J].安全与环境学报,2008,8(1):34-37.
- [3] 张蓉蓉.Fenton试剂氧化预处理促进剂NS生产废水的研究[J].污染防治技术,2009,22(5):9-11.
- [4] 袁莉萍,邱立伟.微电解-Fenton氧化处理橡胶助剂CBS废水的实验研究[J].环境科学与管理,2012,37(10):126-131.
- [5] 冯晓西,乌锡康.精细化工废水治理技术[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [6] 周朝晖,史红芳,孟志国.促进剂废水的生物处理[J].能源环境保护,2011,25(4):51-53.

Treatment of Wastewater of Accelerator M Production by Fenton Oxidation and Extraction Process

Lu Yaping, Song Bin, Li Junjuan, Li Ailing

(Northeast Auxiliary Chemical Industry Co., Ltd., Wuqiang 053300, China)

Abstract: The wastewater generated from accelerator M production based on aniline method was treated by

different processes: extraction process, Fenton oxidation process, extraction-Fenton oxidation process, and Fenton oxidation-extraction process. The results showed that the Fenton oxidation-extraction process was more effective and could greatly reduce the difficulty of subsequent purification process. After the treatment of Fenton oxidation-extraction process, the chemical oxygen demand (COD) of the wastewater was reduced to $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the COD removal rate was more than 97%, and the color removal rate reached 100%. After the subsequent deep purification process by using granular activated carbon, the COD was further reduced to $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the final COD removal efficiency was 98.97%, and the treated water met the requirements of second grade of national wastewater discharge standard.

Keywords: accelerator M; wastewater treatment; extraction; Fenton oxidation; adsorption; chemical oxygen demand



信息·资讯

印度菲利普公司计划在埃及建炭黑厂

印度菲利普炭黑公司计划投资1.7亿美元，在埃及亚历山大市博格厄尔阿拉伯（Borg El Arab）地区建设一家炭黑厂。项目占地20万 m^2 ，一期工程将建设年产14万t轮胎用炭黑生产装置，预计2016年初投产。该厂生产的炭黑中20%用于满足埃及本土需求，80%用于出口。公司已向埃及有关主管部门提交了项目开工所需

的审批文件。

菲利普公司是印度最大的炭黑企业，在印度设有4家工厂，炭黑总年产能47万t。公司还在越南头顿省巴迪地区新建了一家炭黑厂，一期工程炭黑年产能6万t，已于2013年建成；二期工程计划炭黑年产能5.5万t，预计在2014年底建成。

郭 笛

大陆公司展示蒲公英橡胶制造的轮胎

在德国汉诺威举办的国际汽车展（IAA）上，德国大陆公司展示了由蒲公英橡胶制成的第1批试验轮胎。这批冬季乘用车轮胎的胎面是用蒲公英橡胶生产的。大陆公司将这种蒲公英橡胶命名为Taraxagum，它是从蒲公英的植物名称taraxacum衍生而来。大陆公司计划在5~10年内实现蒲公英橡胶工业化批量生产。

大陆公司表示，开发蒲公英橡胶轮胎的目的是减少对传统原材料的依赖，使轮胎生产更

具可持续性。由于这种冬季轮胎的天然橡胶含量很高，为了充分利用蒲公英这种作物，所以优先生产了这批试验轮胎。这批轮胎将在汉诺威附近的康迪卓姆（Contidrom）轮胎试验场和瑞典的阿维德湖（Arvidsjaur）轮胎试验场进行全面的测试。德国大陆公司与弗劳恩霍夫（Fraunhofer）研究所共同开发蒲公英天然橡胶，为此荣获欧洲2014年绿色科技奖。

鲁 迪