

文章编号: 1005-8893(2003)01-0014-03

微电解- ClO_2 催化氧化法处理毒死蜱农药废水^{*}

严文瑶

(江苏工业学院 设计研究所, 江苏 常州 213016)

摘要: 采用微电解- ClO_2 催化氧化法对毒死蜱农药废水的处理进行了研究, 介绍了微电解-催化氧化技术的基本原理, 考察了 pH 值、停留时间、氧化剂投加量对 COD_{Cr} 、色度去除率的影响。实验结果表明, 在微电解过程中, 当 pH 为 1、停留时间为 45 min 时, COD_{Cr} 去除率为 49.6%, 色度去除率为 90.6%; 在催化氧化过程中, 当 pH 为 6~7、 ClO_2 投加量为 0.5 g/L、停留时间为 60 min 时, 去除率为 97.8%, 色度去除率为 99.7%。

关键词: 微电解; 催化氧化; 农药废水; 二氧化氯

中图分类号: X 786

文献标识码: A

毒死蜱是一种高效、广谱、低残留的有机磷杀虫杀螨剂, 能有效防治水稻、麦类、棉花、果树等植物的螟虫、粘虫、蚜虫、叶蝉等百余种害虫。30 多年来, 一直是世界上大吨位的有机磷农药^[1]。

据资料^[2]介绍, 对农药废水的处理, 目前国内外主要采用萃取法、湿式氧化法、生化处理法等, 毒死蜱农药生产过程中产生的废水有机物浓度高、成份复杂、生物降解困难, 是较难处理的工业废水之一。本工作针对毒死蜱农药废水的水质特征, 以 COD_{Cr} 、色度为主要指标, 采用 Fe/C 微电解- ClO_2 催化氧化工艺路线对废水的处理进行了研究。

1 原理

1.1 Fe/C 微电解作用机理^[3]

铁屑和焦炭颗粒在废水中发生下列反应:

阳极: $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

$$E^{\theta}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$$

阴极: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2[\text{H}] \rightarrow \text{H}_2$ (酸性条件)

$$E^{\theta}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00 \text{ V}$$

$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (酸性充氧条件)

$$E^{\theta}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.22 \text{ V}$$

$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ (中性或碱性条件)

$$E^{\theta}(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.41 \text{ V}$$

Fe、C 在溶液中形成许多微原电池, 破坏溶液中分散的胶体粒子的稳定体系。 Fe^{2+} 的不断生成, 进入溶液中, 能有效克服阳极的极化作用形成具有较高絮凝吸附活性的絮凝剂, 能有效地去除废水中的胶体微粒和杂质。在偏酸性溶液中, 电极反应产生的新生态 $[\text{H}]$ 能与溶液中的许多组份发生氧化还原反应, 破坏废水发色基团, 达到脱色目的。

1.2 ClO_2 催化氧化作用机理^[4]

ClO_2 在水中发生下列反应:

$2\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ (酸性条件)

$$E^{\theta}(\text{ClO}_2/\text{Cl}^-) = 1.51 \text{ V}$$

$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$ (中性条件)

$$E^{\theta}(\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-) = 0.95 \text{ V}$$

$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OH}^-$ (碱性条件)

$$E^{\theta}(\text{ClO}_2^-/\text{Cl}^-) = 0.77 \text{ V}$$

二氧化氯遇水迅速分解, 产生多种能激发有机物分子的活泼氢的活性基团。有机物通过脱氢反应生成自由基, 发生开环裂解, 直到完全分解为无机

* 收稿日期: 2002-01-28

作者简介: 严文瑶 (1965-), 女, 江苏张家港人, 硕士, 工程师, 从事水处理研究和设计工作。

物。另外 ClO₂ 的分解产物对色素中的某些基团有取代作用，对色素分子结构中的双键有加成作用。通过以上作用，达到使废水中的有机物氧化分解、脱色的目的。

2 实验

实验用毒死蜱废水取自浙江新安化工集团股份有限公司建德化工二厂，水质分析结果见表 1。

表 1 毒死蜱农药废水水质指标

名称	COD _{cr} / (mg/ L)	BOD ₅ / COD _{cr}	pH	色度/ 倍
指标	35 000	0. 2	5~6	20 000

2. 1 Fe/C 微电解实验方法

微电解反应器直径为 60 mm，高为 600 mm 的 PVC 圆柱体，铸铁屑和小颗粒焦碳按 1:1 的体积比混合，然后装入柱中，用稀酸活化待用。将废水调 pH 值后，进入微电解柱，控制停留时间，出水用石灰乳中和至 pH8 左右，加入絮凝剂，沉降 30 min 后，测定上清液色度和 COD_{Cr} 值。

2. 2 ClO₂ 催化氧化实验方法

催化氧化反应器直径为 60 mm，高为 600 mm 的 PVC 圆柱体，内装担载有活性组份的催化剂，催化剂用清水润湿后待用。取经 Fe/C 微电解、混凝沉降后的清液，加入 ClO₂，进行催化氧化反应，控制停留时间，出水测定色度和 COD_{Cr} 值。

3 结果与讨论

3. 1 Fe/C 微电解实验

3. 1. 1 Fe/C 微电解最佳 pH 值的确定

取原废水，用浓硫酸分别调节不同 pH 值，通过微电解柱，确定过柱停留时间为 60 min，结果见图 1。

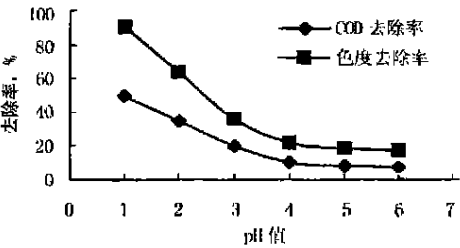


图 1 pH 值对 Fe/C 微电解 COD 和色度去除率的影响

由图 1 可知，酸度越大，氧的标准电极电位越高，降低废水的 pH 值可以提高氧的电极电位，促进电极反应和电化学附集的进行，而且 pH 值低，

水中溶解的新生态 [H] 和 Fe²⁺ 含量高，促进氧化还原反应及后续絮凝作用的进行，可提高 COD_{Cr} 及色度的去除率，最佳 pH 值为 1~2。

3. 1. 2 停留时间对 COD_{Cr}、色度去除率的影响
取原废水，调 pH 值为 1~2，控制不同的停留时间，让废水通过微电解柱，结果见图 2。

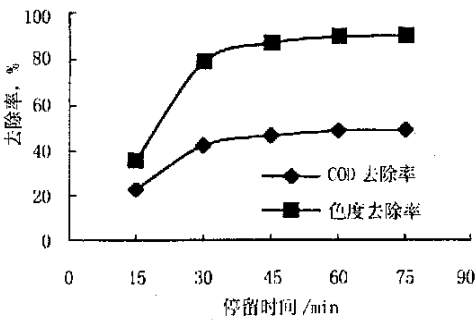


图 2 Fe/C 微电解停留时间对 COD 和色度去除率的影响

由图 2 可知，停留时间越长，色度和 COD_{Cr} 的去除率越高，当反应时间超过 45 min 时，延长反应时间，对增加去除率作用较小。表明微电解反应过程中，反应破坏显色基团占主要地位，有机物的分解占次要地位。最佳停留时间为 45 min。

3. 2 ClO₂ 催化氧化实验

3. 2. 1 ClO₂ 催化氧化最佳 pH 值的确定

取经微电解后的废水清液，用硫酸调节不同的 pH 值，加入 ClO₂，通过催化氧化柱，ClO₂ 的加入量为 0. 6 g/L，停留时间 120 min，结果见图 3。

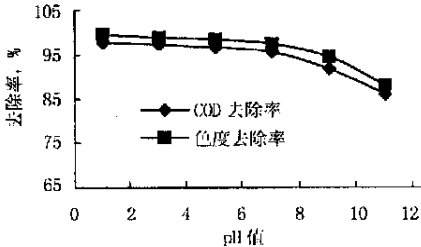


图 3 pH 值对 ClO₂ 催化氧化 COD 和色度去除率的影响

由图 3 可知，ClO₂ 的氧化能力与溶液的酸性有关，酸性越强，ClO₂ 的电极电位越高，氧化能力越强，COD_{Cr} 和色度去除率在 pH<7 时明显高于 pH>9 时，考虑到设备材质及排放要求，确定最佳 pH 值 6~7。

3. 2. 2 ClO₂ 投加量对 COD_{Cr} 及色度去除率的影响
取经微电解后的废水清液，用硫酸调节 pH 值为 6，加入不同剂量的 ClO₂，控制停留时间 120 min，废水通过催化氧化柱，结果见图 4。

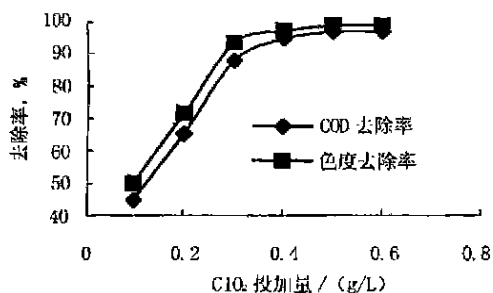


图4 ClO_2 投加量对催化氧化COD和色度去除率的影响

由图4可知, COD_{Cr} 和色度去除率随 ClO_2 投加量的增加而增加, 当 ClO_2 的投加量在 0.5 g/L 时, 水中易氧化的物质基本被氧化完全, 如继续增加 ClO_2 , 对 COD_{Cr} 和色度去除率的影响不大, 因此, ClO_2 最佳投加量为 0.5 g/L。

3.2.3 ClO_2 催化氧化停留时间的确定

取经微电解后的废水清液, 用硫酸调 pH 值为 6, ClO_2 加入量为 0.5 g/L, 控制不同的停留时间, 使废水通过催化氧化柱, 结果见图5。

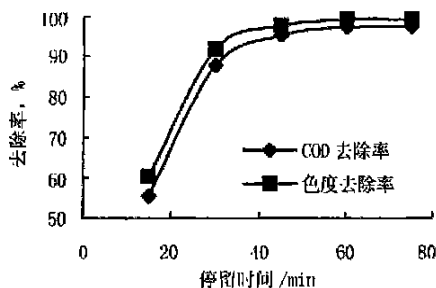


图5 停留时间对 ClO_2 催化氧化COD和色度去除率的影响

由图5可知, 在反应前 30 min, 由于水中有机

物质浓度较高, 所以随停留时间的增加, COD_{Cr} 和色度去除率迅速增加, 30 min 后反应趋于平缓, 60 min 后, COD_{Cr} 和色度去除率几乎不再随时间的增加而增加, 这说明已接近反应完全, 由此确定最佳停留时间为 60 min。

4 结 论

①毒死蜱农药废水处理分为二步, 第一步: Fe/C 微电解, 最佳工艺条件为: pH 值为 1, 停留时间为 45 min, COD_{Cr} 去除率为 49.6%, 色度去除率为 90.6%; 第二步: ClO_2 催化氧化, 最佳工艺条件为: pH 值为 6~7, ClO_2 投加量为 0.5 g/L, 停留时间为 60 min, COD_{Cr} 去除为 97.8%, 色度去除率为 99.7%。②微电解法对毒死蜱农药废水有很高的色度去除率, 对 COD_{Cr} 也有一定的去除效果。③ ClO_2 与水中有机物的反应速度很快, 在 60 min 内可达到良好的去除效果。

参考文献:

- [1] 徐振元, 许丹倩, 戴金贵, 等. 毒死蜱合成研究 [J]. 农药, 1998, 37 (1): 15-17.
- [2] 胥维昌. 我国农药废水处理现状及展望 [J]. 化工进展, 2000, 5: 18-23.
- [3] 顾毓刚, 黄雪娟, 刘东航. 内电解法处理废水技术的实验 [J]. 上海环境科学, 1998, 17 (3): 26-27.
- [4] 黄君礼. 新型水处理剂—二氧化氯技术及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

Study on Treatment for Wastewater from Production of Chlorpyrifos by Micro-electrolysis/ ClO_2 Catalytic Oxidation Process

YAN Wen-yao

(Design and Research Institute, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The micro-electrolysis/catalytic oxidation process was used to treat wastewater from production of chlorpyrifos. The principles of micro-electrolysis/catalytic oxidation were described. The influence of pH, reaction time, the dosage of oxidant on the removal rates of COD_{Cr} and chromaticity was investigated. The results of the experiments showed that, in micro-electrolysis process, when pH was 1 and reaction time was 45 min, the removal rates of COD_{Cr} and chromaticity were 49.6% and 90.6% respectively. In catalytic oxidation process, when pH was 1, ClO_2 dosage 0.5 g/L and reaction time 60 min, the removal rates of COD_{Cr} and chromaticity were 97.8% and 99.7% respectively.

Key words: micro-electrolysis; catalytic oxidation; pesticide wastewater; dioxide chlorine