

Fenton氧化法处理生物性污染废水*

郭 思 刘 燕** 杨楠桢 张 云 安 东 林文诗 汪明明

(复旦大学环境科学与工程系, 上海, 200433)

摘 要 采用 Fenton 氧化法对经化学混凝沉淀处理后的生物性污染废水进行深度处理. 通过正交试验和单因素实验, 研究 H₂O₂ 投加量、溶液 pH 值、反应时间和 H₂O₂/Fe²⁺ (摩尔比) 四个主要因素对有机污染物去除效果的影响. 实验结果表明 H₂O₂ 投加量的影响明显高于其它三个因素, 影响能力从大到小依次排序为: H₂O₂ 投加量 > 溶液 pH > 反应时间 > H₂O₂/Fe²⁺. 反应的最佳工艺条件为: H₂O₂ 投加量为 0.088mol·L⁻¹, 溶液 pH 值在 3.5 左右, 反应时间为 4h, H₂O₂/Fe²⁺ 为 20:1. 在此条件下, 经 Fenton 氧化法深度处理后的出水细菌总数和三磷酸腺苷均未检出, 保障出水的生物卫生安全性; 同时其相对抑光率为 10%, 属低水平毒性. 此外, 其化学需氧量小于 76mg·L⁻¹, 氨氮、总氮、总磷分别为 1.10mg·L⁻¹, 2.92mg·L⁻¹ 和 0.002mg·L⁻¹, 出水满足《城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB8918-2002)》一级 B 标准.

关键词 Fenton 试剂, 生物性污染, 废水, 细菌, 生物安全性.

近年来, 随着现代生物技术的高速发展, 含有大量有机污染物、表面活性剂、基因工程菌、癌细胞、病毒等危害性较强的生物性污染废水排放量剧增, 给人类健康和环境带来严重安全隐患. 采用化学混凝沉淀法对某生物性污染废水进行预处理, 去除其中的悬浮固体、胶体物质和部分大分子物质及细菌后, 出水水质仍达不到《城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB8918-2002)》(以下简称排放标准) 二级排放标准的要求, 且仍含有大量生物性污染物, 需进一步处理. Fenton 氧化法主要利用 H₂O₂ 在 Fe²⁺ 催化作用下产生的高活性·OH 氧化水中有机污染物, 同时利用其非常强的杀菌效果, 实现废水无害化, 达到污水排放标准并保障出水的环境健康安全性.

本文用 Fenton 氧化法对某生物性污染废水混凝沉淀后的出水进行深度处理研究, 确定其最佳运行参数和处理效果, 为生物性污染废水的达标排放提供技术支持.

1 实验方法

取自于某生物技术实验室的生物性污染废液, 经化学混凝沉淀预处理后作为本研究的废水, 其 COD、LAS 和 pH 值分别为 387mg·L⁻¹, 104mg·L⁻¹ 和 7, 细菌总数为 7.9×10⁶个·L⁻¹, ATP 为 6.99×10⁵RLU·mL⁻¹, 相对抑光率为 52%.

实验采用间歇式运行方式. 取 500mL 经化学混凝沉淀处理后的出水 (以下简称废水) 置于容积为 1000mL 的棕色密闭反应瓶中, 通过加入 H₂SO₄ 和 NaOH 试剂调节溶液初始 pH 值, 然后加入一定体积质量百分含量为 30% 的 H₂O₂ 作为反应氧化剂, 再加入一定体积 FeSO₄ 溶液作为催化剂, 形成 Fenton 试剂. 之后, 将反应瓶置于电磁搅拌器上, 使瓶内液体充分混合, 一定反应时间后, 取混合液分析.

COD、LAS、细菌总数、氨氮 (NH₄⁺-N)、总氮 (TN) 和总磷 (TP) 用标准分析方法测定^[1, 2]. 鉴于 Fenton 试剂含有的 H₂O₂ 可能残留于出水中, 干扰 COD 的测定^[3], 而且采用添加氧化剂、还原剂、掩蔽剂等方法均无法消除此干扰^[4], 所以本实验预先测定水样中 H₂O₂ 浓度, 然后将其对应的 COD 干扰值从 COD 实测值中加以扣除进行修正^[3]. 溶液 pH 值用 pH S-2C 数显 pH 计 (上海天达仪器有限公司) 测定, ATP 的量使用 ATP 荧光检测仪 (Neogen's AccuPoint ATP Sanitation Monitoring System-Neogen Corporation, USA) 分析. 急性生物毒性采用明亮发光杆菌 T₃ 法 (A)^[11].

2008 年 8 月 2 日收稿.

* 上海市环境保护科学技术发展基金 (06-01-35) 和环保部环保公益性行业科研专项基金 (200809024).

** 责任作者, E-mail liuyan@fudan.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

2 结果与讨论

2.1 正交试验

Fenton 氧化法处理生物性污染废水的主要影响因素有 H_2O_2 投加量、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (摩尔比)、溶液 pH 值和反应时间. 正交试验选取的 H_2O_2 投加量为 0.035 0.088 0.441, 0.882 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 为 2.5 15, 20 25, 溶液初始 pH 值为 2.5 3.5 5.5, 7, 反应时间为 2 3 3.5, 4h, 进行四因素、四水平 Fenton 处理废水的实验. 从结果中可以看出, 这 4 个因素中 H_2O_2 投加量影响最大, 明显高于其它三个影响因素, R_{COD} (极差) 是其它三个因素的 8.9 至 10.5 倍. 其它三个因素影响力大小顺序为溶液 pH 值 > 反应时间 > $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. 根据此结果进行单因素最优条件探求的实验.

2.2 H_2O_2 投加量的影响

固定溶液 pH 值为 3.5 左右, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 为 10:1, 投加不同量的 H_2O_2 (0.035—0.882 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 反应 5h, 分别在 4h 和 5h 取样, 测定水样的 COD 值, 结果如图 1 所示.

在水平 0.088 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 以前, COD 去除率随 H_2O_2 投加量迅速增加, 这是因为 Fenton 是靠 H_2O_2 在 Fe^{2+} 催化作用下所生成的高活性 $\cdot\text{OH}$ 氧化去除废水中的有机物, 因而 H_2O_2 的投加量直接决定着 Fenton 试剂的氧化效果^[5]. 但在 H_2O_2 投加量大于 0.088 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 后, COD 去除率无显著变化, 这表明 Fenton 试剂氧化过程中并不是 H_2O_2 浓度愈大氧化效果愈好, 因为 H_2O_2 浓度过高时, 过量的 H_2O_2 会抑制 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 从而使氧化效果降低^[6]. 因此, 在反应 4h 条件下, 当 H_2O_2 投加量从 0.035 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 增加到 0.088 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, COD 去除率从 35% 增加至 70%; 而当 H_2O_2 继续增加到 0.882 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, COD 去除率仅提高 7%. 因此, 从经济性和 H_2O_2 利用率考虑, 将 0.088 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 定为较理想的 H_2O_2 投加量, 此时的出水 COD 值为 120 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 接近二级排放标准的要求 (100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$).

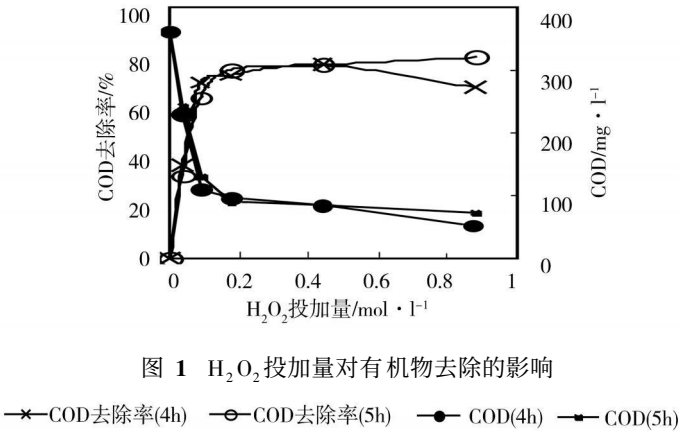


图 1 H_2O_2 投加量对有机物去除的影响

Fig 1 Effect of H_2O_2 dosage on the organic pollutants removal

2.3 溶液 pH 值的影响

固定 H_2O_2 投加量为 0.088 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 为 10:1 的条件下, 考察溶液初始 pH 值对 COD 去除率的影响, 结果如图 2 所示.

从图 2 可以看出, 在 pH 值处于 2.5—3.5 区间时, COD 去除率稳定地维持在相对较高的水平, 之后随溶液 pH 值的增大显著下降, 因此溶液 pH 值对 Fenton 试剂氧化效果的影响存在一个最优范围即 2.5—3.5. 因为 Fenton 试剂是在酸性条件下发生作用的^[6], 在碱性环境中, 溶液中的 Fe^{2+} 会以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力, 从而抑制羟基自由基的产生, 导致在碱性条件下 COD 去除率大幅度下降. 另一方面, 当 pH 值过低时, 溶液中的 H^+ 浓度过高, 抑制了 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的反应^[7], 也使催化受阻, 从而降低 Fenton 试剂的氧化能力. 从成本角度考虑, 采用 pH 值 3.5 为运行参数更有实际意义, 此时 COD 去除率为 70%.

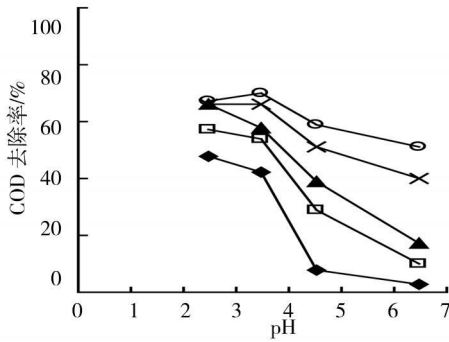


图 2 pH 值对有机物去除效率的影响

—◆— 2h —□— 2.5h —▲— 3h —×— 3.5h —○— 4h

Fig 2 Effect of pH on organic removal efficiency

2.4 反应时间的影响

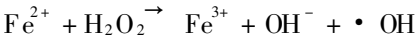
将图 2 的数据改成以时间为横坐标, COD 去除率为纵坐标的曲线, 结果如图 3. 在图中所示的 4 种条件下, 曲线走向基本一致, 在反应时间 2—4h 范围内, 呈现出 COD 去除率随时间逐渐增加的趋势, 反应 4h 即可以达到 COD 去除率的理想效果.

此结果与 Fenton 法处理弹药销毁废水^[8]相一致, 但与 Fenton 法处理焦化废水生物出水^[9]、黄姜皂废水^[10]相差较远, 后两者在反应时间大于 0.5h 后, 去除率基本保持不变. 这主要是由于所处理的废水的有机污染物组成不同、Fenton 氧化不同有机污染物的能力和速率不同所造成的差异. 另外, Fenton 试剂的其它反应条件, 如 H₂O₂ 投加量、溶液 pH 值等因素均会影响最佳反应时间的确定. 考虑到生物性污染废水本身水量不太大的因素, 选用较长的反应时间 (4h) 为最佳反应时间.

2.5 H₂O₂ /Fe²⁺ 对 COD 去除率的影响

固定溶液 pH 值为 3.5, H₂O₂ 投加量为 0.088mol·l⁻¹, 控制 H₂O₂ /Fe²⁺ (摩尔比) 在 10:1—25:1 范围内, 反应进行 4h 期间随时间取样, 结果如图 4 所示.

由图 4 可知, 反应时间在 2—4h 范围内, 溶液的 COD 去除率随 H₂O₂ /Fe²⁺ 的增加呈先增大后减小的趋势. 当 H₂O₂ /Fe²⁺ 为 20:1 时, COD 去除率达最大, 再继续减小 H₂O₂ /Fe²⁺, 即增加 Fe²⁺ 投加量时, COD 去除率开始下降. 这是由于过量的 Fe²⁺ 直接与 H₂O₂ 发生了反应, 造成对 H₂O₂ 的消耗, 其反应式如下^[6]:



因而, 处理生物性污染废水时 20:1 为最佳 H₂O₂ /Fe²⁺ 摩尔比.

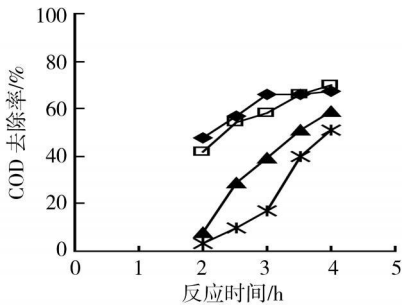


图 3 H₂O₂ 投加量对有机物去除的影响

—◆— pH=2.5 —□— pH=3.5 —▲— pH=4.5 —×— pH=6.5

Fig 3 The variety of COD removal efficiency with time under various pH values

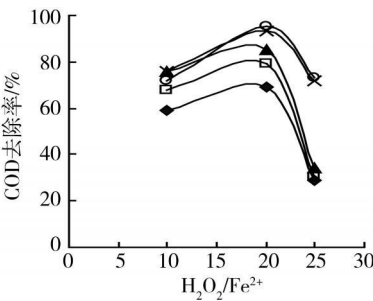


图 4 H₂O₂ /Fe²⁺ 对有机物去除率的影响

—◆— 2h —□— 2.5h —▲— 3h —×— 3.5h —○— 4h

Fig 4 Effect of H₂O₂ /Fe²⁺ ratio on COD removal efficiency

根据以上单因素实验结果, Fenton 试剂氧化生物性污染废水的最佳条件为: H_2O_2 投加量为 $0.088\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 溶液 pH 值为 3.5 反应时间为 4h, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 为 20: 1.

2.6 最佳运行条件下的处理效果

生物性污染废水经化学混凝沉淀后的出水中, 除含有有机污染物(以 COD 表示)外, 还含有生物性污染物(以细菌总数和 ATP 指标表示)以及表面活性剂(以 LAS 表示)等其它污染物, 且仍具有较强的生物毒性(以相对抑光率表示). 在最佳运行参数的条件下, Fenton 试剂氧化废水的效果如表 1 所示.

表 1 最佳反应条件下 Fenton 试剂氧化废水的结果

Table 1 Results of treatment by Fenton oxidation under the optimal reacting conditions

	COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	LAS/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	细菌总数/ $\text{个}\cdot\text{L}^{-1}$	ATP/RLU $\cdot\text{mL}^{-1}$	相对抑光率/%
氧化前	334—412 平均 387	104	7.9×10^6	6.99×10^5	52
氧化后	23—76 平均 43	3.33	未检出	未检出	10

细菌总数和 ATP 反映了废水的生物活性, 经 Fenton 氧化处理后, 细菌总数和 ATP 分别从 $7.9\times10^6\text{个}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6.99\times10^5\text{RLU}\cdot\text{mL}^{-1}$ 降至无法检出, 保障了出水的卫生安全性. 发光细菌的急性毒性试验结果表明, 其相对抑光率从 52% 下降至 10%, 说明生物性污染废水中的大部分急性毒性污染物被氧化为毒性较小的产物, 保障了出水的生态健康安全. 在最佳反应条件下, 废水中的有机污染物得以大量去除, COD 从平均 $387\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降至 $43\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 满足《城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB8918-2002)》一级 B 标准. Fenton 氧化可大幅度去除废水中的 LAS, 去除率高达 96%, 但原水中 LAS 浓度较高, 出水仍含有 $3.33\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LAS, 可以达到三级排放标准, 但不能满足二级排放标准的要求. 此外, Fenton 氧化法对废水中 NH_4^+-N , TN, TP 的去除效果不明显, 反应前后浓度基本无变化, 分别为 $1.10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $2.92\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.002\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 远低于一级 A 排放标准.

3 结论

Fenton 试剂氧化处理经化学混凝沉淀预处理后的生物性污染废液, 经四因素、四水平的正交试验, 表明 H_2O_2 投加量的影响明显高于其它三个因素, 影响能力大小为: H_2O_2 投加量 > 溶液 pH > 反应时间 > $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. 单因素实验表明最佳运行条件为 H_2O_2 投加量为 $0.088\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液 pH 值在 3.5 左右, 反应 4h, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 为 20: 1.

在最佳运行条件下, 出水细菌总数和 ATP 均无检出, 满足任何水质标准; 且相对抑光率仅为 10%, 保障了出水的生物安全性. 出水 COD 小于 $76\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 $43\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 满足一级 B 排放标准; NH_4^+-N , TN, TP 分别为 $1.10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $2.92\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.002\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 远低于一级 A 排放标准; LAS 去除率高达 96%, 但出水仍有 $3.33\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 只能满足三级排放标准要求.

参 考 文 献

[1] 国家环境保护总局, 水和废水环境监测分析方法. 第四版 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002

[2] 美国公共卫生协会, 美国自来水厂协会, 水污染控制联合会, 水和废水标准检验法. 第 15 版 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985

[3] 李金莲, 金永峰, 李会, Fenton 技术降解 HPAM 中 COD 测定干扰的消除 [J], 石油与天然气化工, 2006 35 (4) : 316—318

[4] 张乃东, 吕明, 孟祥斌, Fenton 体系中 COD 的测定 [J]. 哈尔滨商业大学学报, 2001, 17 (2) : 27—28

[5] 刘汝鹏, 于水利, $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}_2$ 深度处理造纸中段废水的研究 [J]. 中国给水排水, 2006 22 (11) : 73—79

[6] 陈传好, 谢波, 任源等, Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制 [J]. 环境科学, 2000, 21 (5) : 93—96

[7] 李宏, 史巍, 刘治林, Fenton 试剂法处理青霉素废水 [J]. 环境科学与管理, 2007, 32 (8) : 104—105

[8] 武福平, 张国珍, 宋小三等, 组合 Fenton 法处理弹药销毁废水 [J]. 工业用水与废水, 2006 37 (6) : 23—26

[9] 左晨燕, 何苗, 张彭义等, Fenton 氧化 混凝协同处理焦化废水生物出水的研究 [J]. 环境科学, 2006, 27 (11) : 2201—

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2205

[10] 路璐, 康健雄, 杨婧等, Fenton试剂法氧化处理黄姜皂素废水 [J] . 工业用水与废水, 2007, 38 (3) : 36—39

TREATMENT OF BIO-POLLUTED WASTEWATER BY
FENTON OXIDATION

GUO Si LIU Yan YANG Nan-zhen ZHANG Yun AN Dong
LIN Wen-shi WANG Ming-ming
(Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

ABSTRACT

Fenton reagent was used for the further treatment to the effluent of bio-polluted wastewater which had been pretreated by coagulation and sedimentation to solve the biological pollution problem resulted from the rapid development of modern biotechnology. According to the orthogonal experiment and single factor experiments, the effects of four factors with four levels: dosage of H_2O_2 , pH value, reaction time and the mole ratio of H_2O_2 over Fe^{2+} (H_2O_2/Fe^{2+}) on the organic pollutants removal of bio-polluted wastewater were investigated and optimum operation conditions were proposed. The results showed that the dosage of H_2O_2 had a greater effect on the organic pollutants removal compared to other three factors. The effect ability ranked the dosage of H_2O_2 > pH > reaction time > H_2O_2/Fe^{2+} . The optimum operation conditions were $0.088 mol \cdot l^{-1}$ of H_2O_2 , pH 3.5, 4h of reaction time, 20:1 of H_2O_2/Fe^{2+} . After the wastewater was treated by Fenton reagent under the optimum operation conditions, the total number of bacterium and adenosine-triphosphate (ATP) in effluent could not be detected and relative inhibition light ratio was only 10%. The biological safety including hygienics and environment of the effluent was ensured. In addition, COD in effluent was less than $76 mg \cdot l^{-1}$ as well as the average of ammonia nitrogen, total nitrogen, and total phosphorus were $1.10 mg \cdot l^{-1}$, $2.92 mg \cdot l^{-1}$, and $0.002 mg \cdot l^{-1}$ respectively. The effluent quality met the requirement of The First Grade B of "Discharge Standards for Municipal Wastewater Treatment Plant".

Keywords Fenton reagent, biological pollution, wastewater, bacteria, biological safety