

文章编号: 1674 - 6139(2012)02 - 0067 - 05

Fenton 氧化技术处理高浓度间苯三酚发酵液废水研究

白翠萍^{1,2}, 冯德鑫¹, 龚文琪², 咸漠¹, 葛忠学³, 周彦水³, 李普瑞³, 朱勇³

(1. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 山东 青岛 266000; 2. 武汉理工大学, 湖北 武汉 430000; 3. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: Fenton 试剂是一种氧化能力较强的氧化剂, 广泛应用于废水处理中。生物合成技术的迅猛发展导致发酵废水量不断增大; 发酵产生的水溶性中间体和产物以及后期产品分离过程中有机溶剂的使用为废水处理提出了新的挑战。本文利用 Fenton 试剂处理高浓度间苯三酚发酵液废水, 考察了 Fenton 反应对 COD 去除率的最佳条件。通过实验得出的最佳条件为: 双氧水与 COD 的浓度比为 1.5:1, Fe^{2+} 与 H_2O_2 的最佳摩尔比为 1:12, 最佳初始 pH 值为 3.0, 反应时间为 5h。在此最佳条件下, 废水 COD 的最大去除率为 90.62%。通过多次 Fenton 反应得出 Fenton 试剂对高浓度工业废水 COD 具有更好的去除率。

关键词: Fenton 反应; 间苯三酚; 发酵废水; 多次 Fenton

中图分类号: X703

文献标识码: A

Study on Treatment of High Concentration Phloroglucin Fermentation Wastewater by Fenton Oxidation

Bai Cuiping^{1,2}, Feng Dexin¹, Gong Wenqi², Xian Mo¹, Ge Zhongxue³, Zhou Yanshui³, Li Purui³, Zhu Yong³

(1. Qingdao Institute of Bio-energy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266000, China;

2. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430000, China;

3. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: As a strong oxidizer, Fenton reagent has been used widely in the treatment of waste water. The treatment of high phloroglucin concentration fermentation wastewater with Fenton reagent was studied in the paper. The optimized conditions obtained were that the concentration ration of H_2O_2 and COD was 1.5:1, the molar ratio of Fe^{2+} and H_2O_2 was 1:12, pH=3 and reaction time was 5h. Under these conditions, the removal rate of COD is 95.03%. Through the repeated reaction, it is concluded that Fenton reagent can obtain better removal rates in high concentration wastewater.

Key words: Fenton reaction; phloroglucin; fermentation wastewater; repeated Fenton

前言

近年来, 由于生物化工的飞速发展, 发酵液废水的产生量正不断增大。大多数生物发酵过程中产生大量的水溶性中间体和产物; 并且生物化工后期的分离、纯化技术大多沿用了传统化工技术, 具有高投入、高消耗、低效率、低产出等急待克服的缺点, 资源浪费十分严重。发酵过程及后期处理中污染物引入

量大导致含有高浓度有机废水的污染源日益增多^[1-2]。高浓度发酵废水的高效处理是经济快速发展和人们健康生活的不可缺少的保障。

絮凝等物理方法结合生物降解一直是处理低毒、低污染发酵液的主要手段^[3-5]。但对于含有难降解发酵产品(例如: 苯酚类产品)以及后处理过程, 发酵液中引入较多有机污染物, 污染度高、组分复杂、毒性大的高浓发酵分离废水, 仍需要进行化学降解处理, 去除高毒污染物, 提高其可生化比。另一方面, 生产相同质量产品, 生物化工需水量往往是传统化工的 10 倍 ~ 100 倍以上, 废水产出量大。因此, 寻找效率高、成本低的高浓度、高污染发酵废水处理技术以减少工业废水中环境毒害性物质对水生态环境的污染是当前环境科学技术研究的一个重

收稿日期: 2011 - 11 - 03

基金项目: 国家自然科学基金 No. 21106170

作者简介: 白翠萍(1983 -), 女, 博士研究生, 主要从事污水处理技术研究工作。

通讯联系人: 冯德鑫

点。

Fenton 氧化技术是近几年来新兴的水处理工艺。Fenton 试剂的实质是二价铁离子(Fe^{2+})和过氧化氢之间的链式反应催化生成 $\cdot OH$,具有较强的氧化能力,在处理难生物降解或一般化学氧化剂难以奏效的有机废水时,具有反应迅速、温度和压力等反应条件温和且无二次污染等优点^[6]。近年来,该法在工业废水处理中的应用越来越受到国内外的广泛关注。

本课题组长期专注于生物发酵工艺及水处理方法的研究。为了实现间苯三酚生物化工的废水零排放及循环利用,特开展了废水的 Fenton 化学处理方法研究。

1 材料与方法

1.1 废水水质

废水水质见表 1。

表 1 高浓度间苯三酚发酵废水进水指标

指标	色度(倍)	pH	COD(mg/l)	BOD ₅ (mg/l)
数值	50	4.84	98 300	7 495

从表 1 数据可以看出,间苯三酚发酵废水的可生化指数为: $BOD_5/COD = 0.076$,属于难生化降解废水,在排放前需要经过化学预处理后进行生物降解。

1.2 实验材料与设备

双氧水(质量分数 30%),七水合硫酸亚铁,氢氧化钠,氯化氢均为分析纯。用 COD 测定仪测定废水的 COD 值(5B-3H,兰州连华科技有限公司)。色度采用稀释倍数法。BOD₅采用接种稀释法。

2 结果与讨论

2.1 双氧水投加量对 COD 去除率的影响

试验方法:取 20 ml 间苯三酚发酵液废水加入 100 ml 锥形瓶中,调溶液的 pH 值为 3.0,按照 Fe^{2+} 与 H_2O_2 的摩尔比为 1:12, H_2O_2 与 COD 的浓度比值为: $H_2O_2:COD = 0.5:1$, $H_2O_2:COD = 1:1$, $H_2O_2:COD = 1.5:1$, $H_2O_2:COD = 2:1$, $H_2O_2:COD = 3:1$,在 25℃ 条件下,恒温搅拌 6 小时,反应完毕后,取上清液,测定水样 COD 并计算去除率,处理结果见图 1。

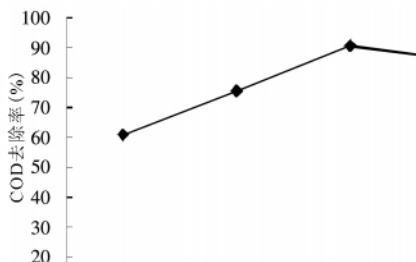


图 1 H_2O_2 投加量对 COD 去除率的影响

由图 1 分析可以看出,当双氧水与 COD 的浓度比达到 1.5 时,废水的 COD 去除率最高,可达到 90.62%,处理效果最佳。 H_2O_2 的浓度过低, Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应速率降低,不利于羟基自由基($\cdot OH$)的生成,从而减小废水 COD 的去除效果; H_2O_2 的浓度过高,过量的 H_2O_2 与 $HO\cdot$ 反应生成 $HOO\cdot$, $HOO\cdot$ 的存在抑制 $HO\cdot$ 的氧化作用^[7],从而降低 H_2O_2 的利用率,氧化效果不好,造成 COD 去除率降低。另一方面,在测定 COD 时,过量的双氧水可以和 Cr^{5+} 发生还原反应生成 Cr^{2+} ,从而使 COD 的测量值变大^[8]。故此反应 H_2O_2 用量宜采用 $H_2O_2:COD = 1.5:1$ 。

2.2 硫酸亚铁投加量对 COD 去除率的影响

取 20ml 间苯三酚发酵液废水加入 100ml 锥形瓶中,调溶液的 pH 值为 3.0,按照 H_2O_2 与 COD 的摩尔浓度比值为 1:1.5 加入双氧水,对比改变 Fe^{2+} 的量对水处理的影响, Fe^{2+} 的改变量采用 Fe^{2+} 与双氧水的摩尔比为: $Fe^{2+}:H_2O_2 = 1:4$, $Fe^{2+}:H_2O_2 = 1:6$, $Fe^{2+}:H_2O_2 = 1:8$, $Fe^{2+}:H_2O_2 = 1:10$, $Fe^{2+}:H_2O_2 = 1:12$,在 25℃ 条件下,恒温搅拌 6 小时,反应完毕后,取上清液,测定水样 COD 并计算去除率,处理结果见图 2。

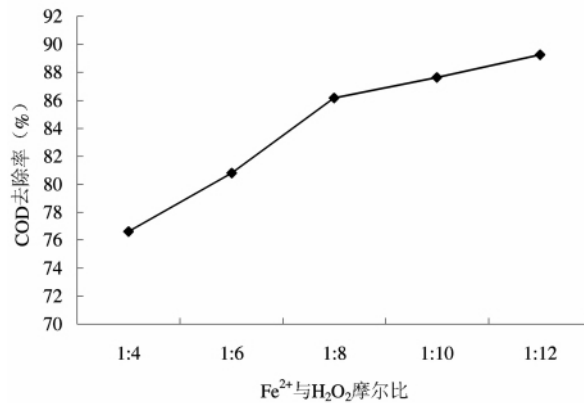


图 2 Fe²⁺投加量对 COD 去除率的影响

由图 2 分析可以看出,当 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 的最佳摩尔比达到 1:12 时,废水的 COD 去除率最高。当 Fe²⁺ 浓度过低时,Fe²⁺ 不能完全将双氧水氧化成 ·OH,降解过程受到抑制。当 Fe²⁺ 浓度过高时,Fe²⁺ 会与 ·OH 反应生成过多的 Fe³⁺,增加出水色度。而且,过多的 ·OH 之间发生作用,降低了 Fenton 试剂的氧化作用。故此反应中 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 的最佳摩尔比宜采用 1:12。

2.3 初始 pH 值对 COD 去除率的影响

取 20 ml 间苯三酚发酵液废水加入 100 ml 锥形瓶中,按照 H₂O₂ 与 COD 的摩尔浓度比值为 1.5:1 加入双氧水,Fe²⁺ 与双氧水的摩尔比为 1:12 加入 Fe²⁺,放在磁力搅拌器上,在 25℃ 条件下恒温搅拌。调溶液 pH 值为 2.0 3.0 4.0 5.0 6.0 后进行反应,取样,测定 COD,并计算去除率,结果见图 3。

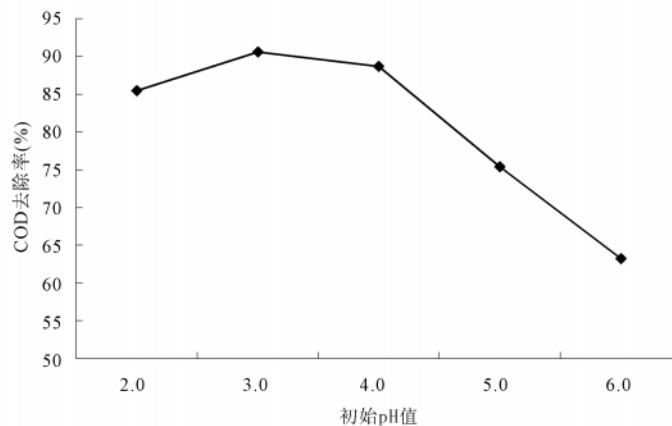


图 3 初始 pH 值对 COD 去除率的影响

由图 3 分析可以看出,当溶液的初始 pH 值为 3.0~4.0 时,Fenton 试剂的氧化效果较好,特别是 pH=3.0 时,溶液的 COD 去除率最大。当 pH 值较低时,H₂O₂ 易形成性质较稳定的 H₃O₂⁺,从而减少了和 Fe²⁺ 接触的机会,产生的 ·OH 较少而影响 Fenton 试剂的氧化能力。当 pH 值较高时,Fe²⁺ 易形成 Fe³⁺,Fe³⁺ 在 pH 较高的条件下易形成氢氧化铁沉淀,使 Fe³⁺ 不能转化成 Fe²⁺,从而抑制了 Fenton 试剂的氧化能力。因此,溶液的最佳初始 pH 值

为 3.0。

2.4 反应时间对 COD 去除率的影响

取 20 ml 间苯三酚发酵液废水加入 100 ml 锥形瓶中,调溶液的 pH 值为 3.0,按照 H₂O₂ 与 COD 的摩尔浓度比值为 1.5:1 加入双氧水,Fe²⁺ 与双氧水的摩尔比为 1:12 加入 Fe²⁺,放在磁力搅拌器上,在 25℃ 条件下恒温搅拌。反应时间分别为 1 h,2 h,3 h,4 h,5 h,6 h 时取样,测定 COD,并计算去除率,结果见表 4。

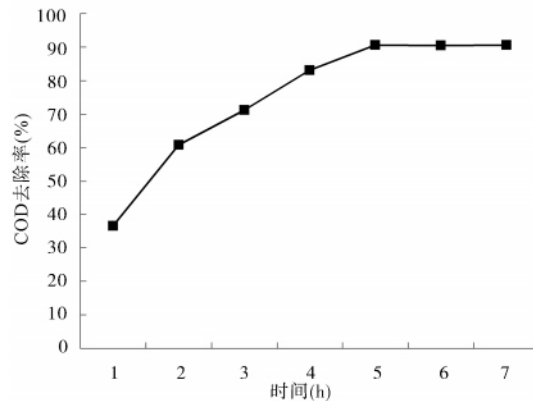


图 4 Fenton 反应时间对 COD 去除率的影响

由图 4 分析可以看出 ,Fenton 反应时间越长 , COD 的去除率越高 ,反应前 4 h ,反应速率较快 ,5 h 以后 COD 去除率基本趋于稳定 ,反应基本完成 ,故间苯三酚发酵液废水最佳反应时间为 5 h。

2.5 多次 Fenton 对 COD 去除率的影响

取间苯三酚发酵液废水按照上述最佳条件进行

Fenton 反应 ,反应后的废水继续进行二次 ,三次 ,四次 Fenton 处理 ,分别测定其 COD 并计算 COD 去除率 ,结果见图 5。

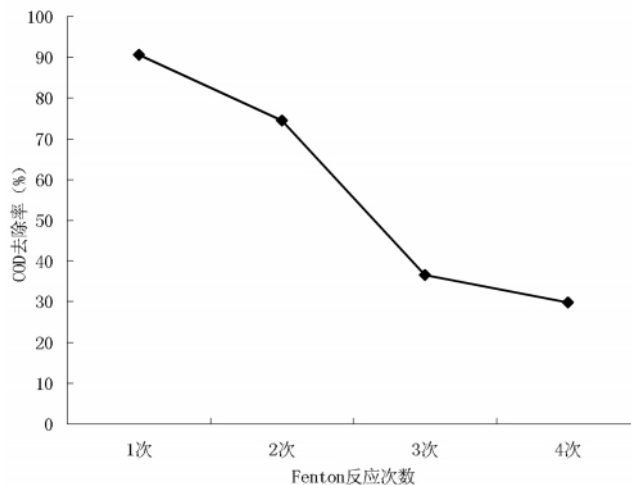


图 5 Fenton 反应次数对 COD 去除率的影响

由图 5 分析可以看出 ,对此高浓度发酵废水 ,反应次数越多 ,COD 去除率越低 ,1 次 Fenton 反应 ,COD 去除率达到 90.62% ,四次 Fenton 反应 ,COD 去除率仅为 29.82%。在第一次 Fenton 氧化处理中 ,具有 90.62% COD 贡献的有机污染物被氧化为二氧化碳、水等无 COD 贡献的无机物。剩余的有机污染物(原水样中较难降解的有机污染物以及第一次 Fenton 氧化产生的甲酸等小分子有机污染物)难于彻底降解为无污染的无机物 ,所以在 2~4 次 Fenton 氧化中 ,其 COD 去除率迅速下降 ,第四次仅为 29.82%。

2.6 四次 Fenton 氧化前后水质变化

表 2 反应前后间苯三酚发酵液废水水质变化

指标	色度	pH 值	COD(mg/l)	BOD ₅ (mg/l)
进水	50	4.84	98 300	7 496
出水	2	7.06	993	773

如表 2 数据所示 ,间苯三酚发酵液废水的色度去除率达到 96% ,废水的可生化指标从 0.076 提高到 0.78 ,废水的可生化性得到大幅度提高 ,处理后的间苯三酚发酵液废水较易进行生物处理 ,可进入后期的生物处理方法。

3 结论

(1) 在 Fenton 反应中 ,H₂O₂ 投加量 ,Fe²⁺ 投加量 ,初始 pH 值和反应时间等因素均对 Fenton 氧化

降解高浓度间苯三酚发酵液废水有影响。

(2) 对高浓度间苯三酚发酵液废水,最佳的实验条件是:双氧水与 COD 的浓度比为 1.5:1, Fe^{2+} 与 H_2O_2 的最佳摩尔比为 1:12,最佳初始 pH 值为 3.0,反应时间为 5 h。在此最佳条件下,废水 COD 的最大去除率为 90.62%。

(3) 对间苯三酚发酵液废水进行四次 Fenton 反应,一次 Fenton 反应 COD 最大去除率为 90.62%,四次 Fenton 反应 COD 最大去除率为 29.82%,对于难降解有机污染物及降解产生的小分子中间体,Fenton 氧化的去除率能力有限。

参考文献:

[1] 孙巍,许玫英,孙国萍. 高浓度发酵废水的生物处理及资源化利用研究进展[J]. 环境科学与技术,2011,34(8):189-194.

[2] 沈连峰,王谦,寇渊博. 动态水解酸化法在高浓度发酵废水处理中的应用[J]. 水处理技术,2008,34(7):72-81.

[3] 唐海,魏根宝,赵雪. 缺氧/好氧/MBR 处理生物发酵废水的中试研究[J]. 安徽工程大学学报,2011,26(2):18-20.

[4] 石慧,郑辉杰,赵东胜. 生化法处理乳链菌肽发酵废水研究[J]. 环境工程学报,2008,2(10):1369-1372.

[5] 程璐,杨青,缪铭. 絮凝法处理苯乳酸发酵液的研究[J]. 食品工业科技,2011(3):256-261.

[6] 郭晶晶,陈建中. Fenton 试剂在废水处理中的应用研究[J]. 西南给排水,2008,5(30):26-28.

[7] N. Panda, H. Sahoo, S. Mohapatra: Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe_2O_3 -SiO₂ composite[J]. J. Hazard. Mater, 2011(185):359-365.

[8] 刘君侠,刘琼玉. H_2O_2 对 COD 测定的干扰及消除[J]. 江汉大学学报(自然科学版),2010,38(2):46-48.

(上接第 66 页)

3 结论

(1) 柠檬酸能够促进土壤中 Cd、Pd 的释放,释放率均随着柠檬酸浓度的升高而增大。柠檬酸对 Cd 的释放率小于对 Pb 的释放率。

(2) EDTA 能够促进土壤中 Cd、Pd 的释放,释放率均随浓度的升高呈现先增大后减小的变化趋势。EDTA 对 Cd 的释放率小于对 Pb 的释放率。

(3) EDTA 与柠檬酸的联合作用明显提高了土壤中 Cd 的释放率。

参考文献:

[1] 周泽义. 中国蔬菜金属污染及控制[J]. 资源生态环境网络研究动态,1999,10(3):21-27.

[2] 孙波. 基于空间变异分析的土壤金属复合污染研究[J]. 农业环境科学学报,2003,22(2):248-251.

[3] 马旭红,吴云海,杨凤. 土壤金属污染的探讨[J]. 环境科学与管理,2006,31(5):52-54.

[4] 曾敏,廖柏寒,曾清如,等. 3 种萃取剂对土壤金属的去除及其对金属有效性的影响[J]. 农业环境科学学报,2006,25(4):979-982.

[5] Xia W B, Gao H, Wang X H, et al. Application of EDTA decontamination on soils affected by mining activities and impact of treatment on the geochemical partition of metal contaminants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,164:936-940.

[6] Wasay S A, Barrington S, Tokunaga S. Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: soil flushing in columns[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2001,127(1-4):301-314.

[7] 中国农业环境保护协会土壤消解方法对比试验研究小组. 王水-高氯酸与氢氟酸-高氯酸消解土壤的方法对比试验[J]. 农业环境科学学报,1988,7(2):34-36.

[8] Y. X. Chen, Q. Lin, Y. M. Luo, et al. The role of citric acid on the phytoremediation of heavy metal contaminated soil[J]. Chemosphere 2003,50:807-811.

[9] 孙道华,李清彪,黄翠红,等. 利用柠檬酸去除污泥中重金属的新工艺[J]. 离子交换与吸附,2006,22(6):497-502.

[10] L. H. Wu, Y. M. Luo, P. Christie, M. H. Wong. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil[J]. Chemosphere 2003,50:819-822.

[11] 许超,夏北城,林颖. EDTA 和柠檬酸对污染土壤中重金属的解吸动力学及其形态的影响[J]. 水土保持学报,2009,23(4):146-151.

[12] 可欣,李培军,张昀,等. 利用乙二胺四乙酸淋洗修复重金属污染的土壤及其动力学[J]. 应用生态学报,2007,18(3):601-606.

[13] 周东美,郑春荣,陈怀满. 镉与柠檬酸、EDTA 在几种典型土壤中交互作用的研究[J]. 土壤学报,2002,39(1):29-36.

[14] 林琦,郑春荣,陈怀满. 根际环境中 Cd 的形态转化[J]. 土壤学报,1998,35(4):461-467.

[15] 黄宝荣,刘云国,张慧智,等. 化学萃取技术在重金属污染土壤修复中应用的研究[J]. 环境工程,2003,24(3):48-50.