

DOI:10.3963/j.issn.1671-4431.2012.05.018

## Fenton 好氧生物处理高盐度高毒性有机废水

黎 朝<sup>1,2</sup>, 龚文琪<sup>1</sup>, 白翠萍<sup>1</sup>, 王 磊<sup>1</sup>, 咸 漠<sup>2</sup>, 李普瑞<sup>3</sup>, 周彦水<sup>3</sup>, 王伯周<sup>3</sup>, 冯德鑫<sup>2</sup>

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070; 2. 中科院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101;  
3. 西安近代化学研究所, 西安 710065)

**摘 要:** 通过正交试验得出影响 Fenton 反应主要影响因素是初始 pH 值和初始  $\text{Fe}^{2+}$  浓度, 其次是  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度。探讨了 Fenton 反应中各影响因素的作用机理, 并确定了反应的最佳条件:  $\text{pH}=2$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]=0.205 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.05 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{KH}_2\text{PO}_4]=40.0 \text{ mmol/L}$ 。在最佳反应条件下, Fenton 氧化后的废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值为  $750 \text{ mg/L}$ 。将 Fenton 反应氧化后的污水经过好氧生物进行处理, 处理后的废水达到 GB1918—2002 二级排放标准。

**关键词:** 正交试验; Fenton; 机理; 影响因素; 好氧生物处理

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

文章编号: 1671-4431(2012)05-0087-04

## Treatment of High Salinity and High Toxicity Refractory Organic Wastewater by Aerobic Biological and Fenton Oxidation Progress

LI Zhao<sup>1,2</sup>, GONG Wen-qi<sup>1</sup>, BAI Cui-ping<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>, XIAN Mo<sup>2</sup>,

LI Pu-rui<sup>3</sup>, ZHOU Yan-shui<sup>3</sup>, WANG Bo-zhou<sup>3</sup>, FENG De-xin<sup>2</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Qingdao Bioenergy and Bioprocess Technology Institute of Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China; 3. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** It was proved that the main factors affecting the Fenton reaction was the initial pH and initial  $\text{Fe}^{2+}$  concentration, followed by the concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , which was determined by orthogonal tests. The mechanisms of the factors were discussed in the Fenton reaction and the optimum reaction conditions were obtained as following:  $\text{pH}=2$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]=0.205 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.05 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{KH}_2\text{PO}_4]=40.0 \text{ mmol/L}$ . Under the optimum reaction conditions,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  was dropped to  $750 \text{ mg/L}$  after Fenton process. The wastewater that had been pretreated by the Fenton process was purified in biological process in the further process, and the treated wastewater could be discharged safely according to the level 2 emission standard of GB 1918—2002.

**Key words:** orthogonal test; Fenton; mechanism; factors; aerobic biological treatment

相对于其他高级氧化技术, Fenton 氧化反应条件不苛刻, 可以在常温常压下进行, 产生的  $\text{HO}\cdot$  能够降解大部分有毒有害物质或将其部分矿化<sup>[1-3]</sup>。此外 Fenton 氧化技术操作简单, 投资成本低, 处理效果好且不污染环境, 这为废水处理提供了绿色环保可行性途径, 具有很好的应用前景<sup>[4-6]</sup>。处理的化工废水属于综合性高盐度高毒性高  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的难降解有机废水, 若直接排放会造成生态灾难, 严重影响受污染地区人们的正常生活。由于该废水盐度高毒性高, 所以直接进行生物降解是不可行的。介绍了一组合工艺来处理该废水: 先将废水进行 Fenton 高级氧化处理, 有毒物质矿化为小分子物质; 然后再通过好氧生物处理 Fenton 氧化后的废水。

收稿日期: 2012-03-19.

基金项目: 国家科技部国际合作专项基金(2011DFR00110); 国家自然科学基金(21106170)和山东省自然科学基金(Y2008B43).

作者简介: 黎 朝(1987-), 男, 硕士生. E-mail: lizhao@qibebt. ac. cn

通讯作者: 冯德鑫(1979-), 男, 副研究员. E-mail: fengdx@qibebt. ac. cn

## 1 实验

### 1.1 试剂及水样

30%过氧化氢溶液(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);七水合硫酸亚铁(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钙(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);去离子水;D试剂和E试剂(连华科技有限公司);水样(取自青岛某化工厂)。

### 1.2 器材

pH计(DELTA 320);磁力搅拌器(CJJ-931 六联磁力加热搅拌器,江苏金坛市金城过程实验仪器厂);COD快速测定仪(连华科技有限公司);100 mL锥形瓶;移液枪(Transferpette)。

### 1.3 方法

1)Fenton 氧化 根据实验需要,用氢氧化钙调节水样的 pH 值,取 20 mL 调好的水样,将所需的七水合硫酸亚铁和双氧水溶液加入反应溶液中,在室温下反应 4 h 后,测定其  $COD_{Cr}$ ,并计算出 Fenton 反应对  $COD_{Cr}$  的去除率。根据实验需要,首先对不同反应条件进行正交试验,探讨影响 Fenton 反应的主次因素;然后,根据正交试验的结果进一步探讨 Fenton 反应的最佳条件。

2)好氧生物处理 在 Fenton 反应前用氢氧化钙调节水样 pH 可以去除水样中的一部分  $SO_4^{2-}$ ,然后对水样进行 Fenton 反应;反应 4 h 后,再用氢氧化钙调 pH 至中性,此过程可以将  $Fe^{3+}$  和  $SO_4^{2-}$  同时去除,从而降低了废水的盐度;静置沉降后,将上清液取出进行好氧生物处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件的正交试验

传统 Fenton 反应是在酸性条件下用亚铁离子催化双氧水产生的羟基自由基降解污染物质,降解后生成的小分子物质可以利用生物法进行后续处理。对于不同的废水,影响 Fenton 反应的主次影响因子和最佳反应条件也不尽相同<sup>[7-9]</sup>。综合考虑各影响因素,根据水样的水质设计了双

表 1 正交试验因素水平(水样 20 mL)

| 水平 | $H_2O_2/(mol \cdot L^{-1})$ | $FeSO_4 \cdot 7H_2O/(mol \cdot L^{-1})$ | pH 值 |
|----|-----------------------------|---|------|
| 1  | 2.46                        | 0.41                                    | 2    |
| 2  | 1.23                        | 0.27                                    | 3    |
| 3  | 1.64                        | 0.21                                    | 4    |
| 4  | 2.05                        | 0.16                                    | 5    |

氧水用量、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  用量以及 pH 值 3 个变量 4 个水平数的正交试验,如表 1 所示;正交试验结果如表 2。

表 2 正交试验结果分析表

| 序号 | $H_2O_2/(mol \cdot L^{-1})$ | $FeSO_4 \cdot 7H_2O/(mol \cdot L^{-1})$ | pH 值 | $COD_{Cr}$ 去除率/% |
|----|-----------------------------|---|------|------------------|
| 1  | 2.46(1)                     | 0.21(3)                                 | 2(1) | 77.96            |
| 2  | 2.46(1)                     | 0.16(4)                                 | 3(2) | 67.51            |
| 3  | 2.46(1)                     | 0.41(1)                                 | 4(3) | 57.13            |
| 4  | 2.46(1)                     | 0.27(2)                                 | 5(4) | 62.12            |
| 5  | 1.23(2)                     | 0.21(3)                                 | 2(1) | 52.56            |
| 6  | 1.23(2)                     | 0.16(4)                                 | 3(2) | 52.82            |
| 7  | 1.23(2)                     | 0.41(1)                                 | 4(3) | 66.24            |
| 8  | 1.23(2)                     | 0.27(2)                                 | 5(4) | 70.25            |
| 9  | 1.64(3)                     | 0.21(3)                                 | 2(1) | 76.42            |
| 10 | 1.64(3)                     | 0.16(4)                                 | 3(2) | 60.62            |
| 11 | 1.64(3)                     | 0.41(1)                                 | 4(3) | 43.90            |
| 12 | 1.64(3)                     | 0.27(2)                                 | 5(4) | 49.13            |
| 13 | 2.05(4)                     | 0.21(3)                                 | 2(1) | 79.50            |
| 14 | 2.05(4)                     | 0.16(4)                                 | 3(2) | 68.04            |

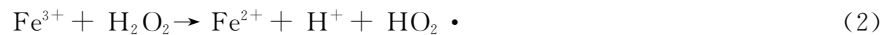
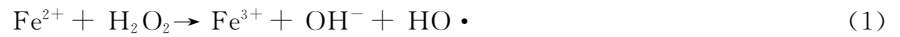
续表 2

|          |          |          |        |       |
|----------|----------|----------|--------|-------|
| 15       | 2.05 (4) | 0.41 (1) | 4 (3)  | 62.29 |
| 16       | 2.05 (4) | 0.27 (2) | 5(4)   | 69.03 |
| $K_{1j}$ | 264.72   | 234.56   | 286.44 |       |
| $K_{2j}$ | 242.37   | 250.53   | 248.99 |       |
| $K_{3j}$ | 230.07   | 286.84   | 229.56 |       |
| $K_{4j}$ | 278.86   | 248.99   | 250.04 |       |
| $R_j$    | 48.79    | 52.28    | 56.88  |       |

从正交试验分析结果可以得知,影响反应的主要因素是 pH 值,其次是  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  浓度,最后是  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度;Fenton 反应的最佳条件是:  $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.05 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]=0.21 \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH}=2.0$ 。

## 2.2 各因子对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率的影响

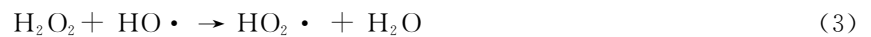
1) 初始 pH 值 pH 值的变化影响 Fenton 反应中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的有效浓度,反应过程见式(1)、式(2)。当溶液的 pH 值较大时,Fenton 反应中生成的  $\text{Fe}^{3+}$  容易形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀,不利于反应(2)进行;反应体系中  $\text{H}^+$  含量较高时, $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  会形成  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  和  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$  复合物,导致反应活性降低,同时  $\text{H}_2\text{O}_2$  形成  $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ ,不利于  $\text{HO}\cdot$  的形成<sup>[10]</sup>。pH 值对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响见图 1。



由图 1 中结果可以得出:pH 在 0~2 之间,随着 pH 值的增大而增大;继续增大 pH 值, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率呈下降趋势;在  $\text{pH}=2$  时, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率达到最大值。

2)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  的摩尔比 根据 Fenton 反应机理中反应(1)和反应(3)可知,若  $\text{Fe}^{2+}$  离子浓度相对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度过低,产生的  $\text{HO}\cdot$  速率不仅变慢而且  $\text{HO}\cdot$  会与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应产生氧化能力较弱的过氧自由基,使反应体系的氧化能力减弱;若相对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度, $\text{Fe}^{2+}$  离子浓度过高,由反应(4)知, $\text{Fe}^{2+}$  会与  $\text{HO}\cdot$

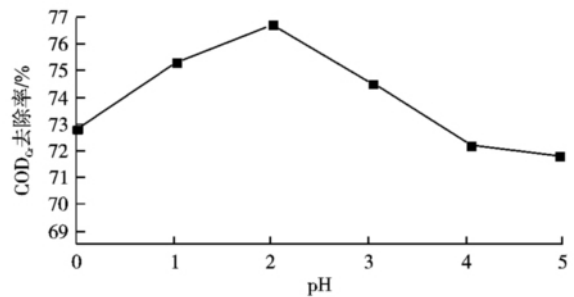
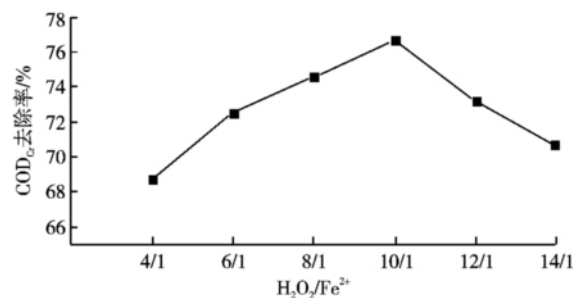
反应使溶液中  $\text{HO}\cdot$  浓度降低;以上两种情况都不利于 Fenton 反应的进行,因此,需要确定  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  最佳摩尔比。 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  的摩尔比值对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响见图 2。



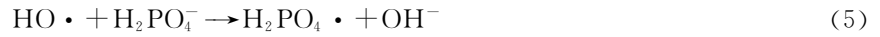
由图 2 中结果可以得出: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比在 4/1~10/1 之间时, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率随着  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比的增大而增大;继续增大  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率呈下降趋势;在  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比为 10/1 时, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率最高。

3)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}_{\text{Cr}}$  摩尔比 在 Fenton 反应中,适量增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度可以产生更多的  $\text{HO}\cdot$ ,保证反应的高效运行;但是,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度过高时,在反应的起始阶段, $\text{Fe}^{2+}$  容易被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ,使反应体系中的  $\text{Fe}^{2+}$  离子浓度降低,不利于  $\text{HO}\cdot$  的形成;同时,过多的  $\text{H}_2\text{O}_2$  会与  $\text{HO}\cdot$  反应,降低了  $\text{H}_2\text{O}_2$  的有效利用率。基于上述机理,确定  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}_{\text{Cr}}$  最佳摩尔比值,以保证  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率最大。 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}_{\text{Cr}}$  的摩尔比对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响见图 3。

由图 3 中结果可知: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}_{\text{Cr}}$  摩尔比在 1/1~2.5/1 之间时, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率随着  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}_{\text{Cr}}$  摩尔比增大而增大;继续增大  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}_{\text{Cr}}$  摩尔比, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率呈下降趋势; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}_{\text{Cr}}$  摩尔比等于 2.5 时, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率达到最大值。

图1 初始pH值对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率的影响图2  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  的摩尔比值对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率的影响

4)磷酸缓冲溶液浓度 Fenton 反应过程中会产生大量的酸性物质,从而使反应体系的 pH 值降低;为了使溶液的 pH 值维持在最佳范围,可以向反应体系加入适量的磷酸缓冲溶液使反应体系更加稳定<sup>[11]</sup>。由反应(5)~反应(7)可知,过量的磷酸盐缓冲物质不仅会与  $\text{Fe}^{2+}$  及  $\text{Fe}^{3+}$  结合成复合盐,降低催化剂的活性,而且影响  $\text{HO}\cdot$  的产率,更重要的是  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  具有捕获  $\text{HO}\cdot$  的作用,降低了 Fenton 反应降解效果,影响溶液的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率。磷酸缓冲溶液的浓度对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响见图 4。



如图 4 所示,当磷酸二氢钾浓度在 0~40 mmol/L 时, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率随着磷酸二氢钾浓度的增加而增大;继续增加缓冲液的浓度, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率呈下降趋势。磷酸二氢钾浓度在 40 mmol/L 时, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率达到最大值。

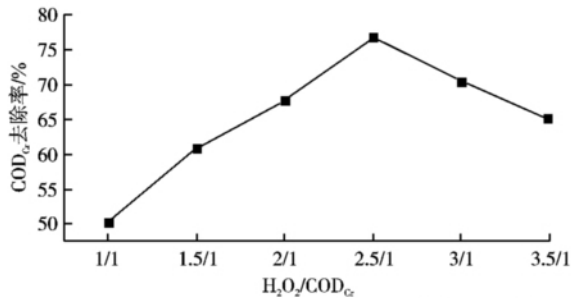


图3  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}_{\text{Cr}}$  摩尔比对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响

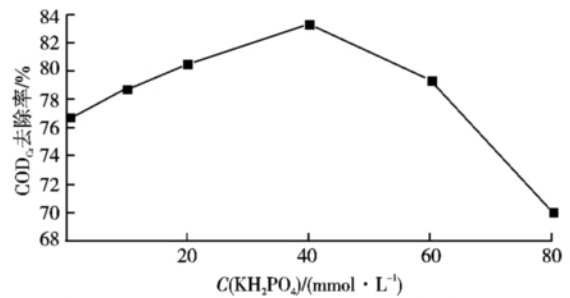


图4  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  缓冲溶液浓度对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响

### 2.3 好氧生物处理

单独使用 Fenton 工艺降解废水时,处理后废水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值降至 750 mg/L,但不能达到 GB1918—2002 二级排放标准。好氧生物处理对低浓度废水具有处理效果好、运营成本低且操作简单易行等优点;如果用 Fenton 工艺对废水进行预处理,然后进行好氧生物处理,处理后的废水可以达到国家排放标准,所以采用 Fenton-好氧生物处理联合工艺对该废水进行处理,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,在生物处理前 3 d, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值先上升后下降,在第 3 天时达 485 mg/L,这主要是因为好氧微生物不适应新的水质,还处于驯化期;从第四天开始, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  降解效果与处理时间成正相关,这说明好氧微生物已适应新的水质,并能将  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值降至 150 mg/L 以下,处理后的废水可达标排放。

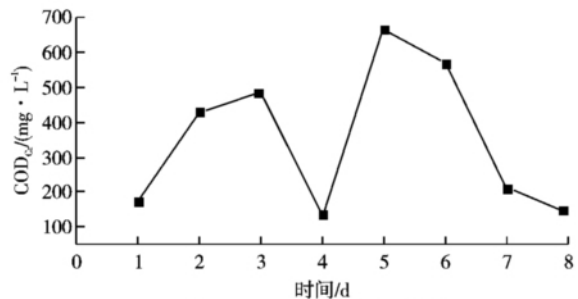


图5  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  降解随时间的变化

## 3 结 论

a. 通过正交试验得出了影响 Fenton 反应的主要因素是 pH 值,其次是  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  浓度,最后是  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度;然后进一步探讨及确定 Fenton 反应的最佳条件是: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}_{\text{Cr}}=2.5/1$ , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=10/1$ , $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.05 \text{ mol/L}$ , $[\text{Fe}^{2+}]=0.205 \text{ mol/L}$ , $\text{pH}=2$ , $[\text{KH}_2\text{PO}_4]=40 \text{ mmol/L}$ 。

b. 分析了 Fenton 反应的机理,更好地解释了催化剂和双氧水的量对 Fenton 反应的影响。这些探讨为更好地进行 Fenton 反应提供了依据。

c. 采用好氧生物处理 Fenton 反应预处理后的废水,可以使废水排放达到 GB1918—2002 排放标准,Fenton 反应-好氧生物处理联合工艺具有操作简单、成本低和处理效果好等优点。这为环境危害大且难降解的有机废水的处理提供了一条可行的方案。

### 参考文献

[1] 孙贤波. 高级氧化法的特性及其应用[J]. 中国给水排水, 2002, 18(5): 33-35.

(下转第 100 页)

- [14] Lenin Babu, Venkata Mohan S. Influence of Graphite Flake Addition to Sediment on Electrogenesis in a Sediment-type Fuel Cell[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110:206-213.
- [15] Zhou Minghua, Chi Meiling, Luo Jianmei, et al. An Overview of Electrode Materials in Microbial Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 196:4427-4435.
- [16] 宋天顺, 晏再生, 胡颖, 等. 沉积物微生物燃料电池修复水体沉积物研究进展[J]. *现代化工*, 2009, 29(11):15-19.
- [17] Goud R K, Babu P S, Venkata Mohan S. Canteen Based Composite Food Waste as Potential Anodic Fuel for Bioelectricity Generation in Single Chambered Microbial Fuel Cell (MFC): Bio-electrochemical Evaluation Under Increasing Substrate Loading Condition[J]. *Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36:6210-6218.
- [18] Velvizhi G, Venkata Mohan S. Electrogenic Activity and Electron Losses Under Increasing Organic Load of Recalcitrant Pharmaceutical Wastewater[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37:5969-5978.

(上接第 90 页)

- [2] Sara Goldstein, Dan Meyerstein, Gidon Czapski. The Fenton Reagents; Free Radical[J]. *Biology and Medicine*. 1993, 15(4):435-445.
- [3] Neyens E, Baeyens J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 98(6):33-50.
- [4] 莫红, 田森林, 蒋蕾, 等. Fenton 试剂液相催化氧化净化甲苯气体[J]. *武汉理工大学学报*, 2010, 32(5):116-119.
- [5] 刘勃, 庄会栋, 苏颖, 等. Fenton 氧化-电解-水解酸化-固定化微生物工艺处理塑料助剂废水的工程应用[J]. *水处理技术*, 2011, 37(4):133-136.
- [6] 闵怀, 傅亮, 陈泽军. Fenton 法及其在废水处理中的应用[J]. *环境污染与防治*, 2004, 26(1):28-30.
- [7] 严新, 张启焕, 吴俊, 等. 纳米氧化钛的凝胶网格制备及催化性能研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2011, 33(5):6-9.
- [8] 王晴. 混凝-Fenton 法在制药废水生化处理后出水深度处理中的研究[J]. *河北工业科技*, 2011, 28(1):33-36.
- [9] 武彦巍, 买文宁. Fenton 氧化-曝气生物滤池处理纤维板废水的试验研究[J]. *水处理技术*, 2011, 37(4):123-126.
- [10] Bouasla, Samar Meh, Ismail F. Degradation of Methylviolet 6B Dye by the Fenton Process[J]. *Desalination*, 2010, 254:35-41.
- [11] Cheng S A, Fung W K, Chan K Y, et al. Optimizing Electron Spin Resonance Detection of Hydroxyl Radical in Waters [J]. *Chemosphere*, 2003, 52:1797-1805.