

文章编号: 1674 - 6139(2012)10 - 0117 - 05

# Fenton 反应 - 中和 - 厌氧生物法处理某高盐度工业废水

刘桂伊<sup>1,2</sup>, 宋秋华<sup>1</sup>, 冯德鑫<sup>1</sup>, 白翠萍<sup>2</sup>, 咸漠<sup>2</sup>, 朱勇<sup>3</sup>, 周彦水<sup>3</sup>, 王伯周<sup>3</sup>

(1. 江西理工大学 江西 赣州 341000; 2. 中科院青岛生物能源与过程研究所 山东 青岛 266101;  
3. 西安近代化学研究所 陕西 西安 710065)

**摘 要:** 实验采用 Fenton 反应 - 中和 - 厌氧菌法处理某高盐度工业废水, 考察了各因素对 COD 去除率的影响。实验结果表明, Fenton 反应处理该工业废水的最佳条件是:  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{COD}) = 2 : 1$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+}) = 4 : 1$ ,  $\text{pH} = 3$ , 反应时间采用 120 min。Fenton 处理后废水 COD 由 24 230 mg/L 下降到 13 020 mg/L, 去除率达到 46.26%; 所得反应液用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中和沉淀后 COD 值降低到 11 060 mg/L, 去除率为 15.05%; 最后废水经稀释后进行厌氧菌降解处理, COD 为 1 625 mg/L 的废水经厌氧菌 6 天处理后降为 466 mg/L, 去除率为 71.32%, 达到 GB8978 - 1996 中规定的 COD 三级排放标准。

**关键词:** Fenton 反应; 中和沉淀; 厌氧菌; 高盐度废水

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

## Treatment of High - salinity Wastewater with Fenton Reaction , Neutralization and Anaerobe Degradation Method

Liu Guiyi<sup>1,2</sup>, Song Qiuhua<sup>1</sup>, Feng Dexin<sup>1</sup>, Bai Cuiping<sup>2</sup>, Xian Mo<sup>2</sup>, Zhu Yong<sup>3</sup>, Zhou Yanshui<sup>3</sup>, Wang Bozhou<sup>3</sup>

(1. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;  
2. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China;  
3. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The treatment method of high - salinity wastewater by combining Fenton reaction, neutralization, anaerobe degradation was studied in this paper. Under the optimum conditions, the COD removal rates were 46.26%, 15.05% and 71.32%, respectively after three steps. After the combination degradation process, the output water could meet the National standard 3 for industrial wastewater discharges (GB8978 - 1996,  $\text{COD} \leq 500 \text{ mg/L}$ ).

**Key words:** Fenton reaction, neutralization and settlement; anaerobe; high - salinity wastewater

### 前言

高盐度有机废水根据生产过程的不同,所含的有机物种类及化学性质差异较大,所含的无机离子多为  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等。虽然这些离子均是微生物生长所必需的营养元素,但过高的离子浓度会对微生物产生抑制和毒害作用。另一方面,高盐度废水中有机物的含量很高,如果未经处理就直接

排放,将会给生态环境带来极大的污染和危害,严重危害到人们的生活质量和身体健康。此类废水的高盐度会对生物系统产生抑制作用,目前通常采用吸附、沉降和化学氧化等物化法对此类废水进行处理,但是这些方法能源消耗大,启动和运行成本高且常常带来二次污染。因而需要寻找新的方法进行该类废水的降解。

Fenton 法是一种被广泛应用于处理难降解有机工业废水的高级氧化技术。与其他高级氧化技术相比, Fenton 氧化法具有快速高效、可絮凝沉降、设备简单、技术要求不高等优点,是一种对难降解工业废水进行预处理的有效的化学方法,在工业废水处理研究中应用较为广泛<sup>[1-3]</sup>。Fenton 试剂是  $\text{Fe}^{2+}$  和

收稿日期: 2012 - 07 - 27

基金项目: 国家自然科学基金 No. 21106170; 山东省自然科学基金 Y2008B43

作者简介: 刘桂伊(1987 -),女,硕士研究生,从事水处理技术研究。

通讯联系人: 宋秋华,冯德鑫

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的组合,二者反应生成具有高反应活性和强氧化能力的羟基自由基·OH,·OH再与有机物作用使其降解以至矿化。

厌氧生物处理过程是在多种厌氧微生物共同作用下完成的,将大部分有机物最终转化成甲烷、二氧化碳、水、硫化氢和氨等无机物质。厌氧处理相对好氧处理有以下优点:

①厌氧生物处理废水的进水浓度远高于好氧生物,适应性强;

②厌氧处理与好氧处理相比耗能少,其耗能一般为好氧污泥的 1/10;

③厌氧处理产生的剩余污泥量少,仅是好氧污泥的 1/10 到 1/6,而且处理后的废水被高度矿化,

易于分离<sup>[4]</sup>。所以厌氧处理技术是一种既行之有效又经济环保的水处理技术。

本实验首先通过 Fenton 氧化技术降解水中的高毒有机物质,利用中和反应去除水中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,完成水样的预处理;最后,再通过驯化所得耐盐厌氧菌降解废水,实现达标排放。

## 1 材料与方法

### 1.1 废水水质

该废水是三步合成生产的所有原液和洗涤水的综合水样。有机污染重、含盐量高、色度高、呈强酸性,属难降解高浓高盐有机废水。该废水指标见表 1、表 2。

表 1 高浓度工业废水指标

| pH<br>(H <sup>+</sup> 浓度 mol/L) | 色度  | COD(mg/L) | TOC(mg/L) | BOD <sub>5</sub> (mg/L) |
|---------------------------------|-----|-----------|-----------|-------------------------|
| 1.122                           | 200 | 24 000    | 14 000    | 4 400                   |

表 2 高浓度工业废水离子浓度

| 离子<br>浓度 | 阳离子             |                  |                              | 阴离子             |                               |                              |
|----------|-----------------|------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|------------------------------|
|          | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |
| 浓度(g/L)  | 13.11           | 3.19             | 0.107                        | 6.28            | 150.42                        | 0.103                        |

从表 1 中数据可以看出,该废水的 COD 值较大、酸度大,而且 BOD<sub>5</sub>/COD=0.18,较难生物降解;表 2 中所列离子浓度说明该工业废水中无机盐的含量很高,其中硫酸根离子为 150.42 g/L,远远高于生物的耐受性。因此在采用生物处理之前需要对该废水进行预处理。

### 1.2 主要仪器与试剂

多头磁力加热搅拌器、COD 多元测速仪、COD 快速测定仪、离子色谱仪、pH 计、集热式恒温加热磁力搅拌器、电子天平、循环水真空泵、玻璃换膜过滤器。

FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 固体(分析纯)、双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量分数为 30%、分析纯)、Ca(OH)<sub>2</sub> 固体(分析纯)。

### 1.3 实验方法

取一定体积的水样,用 Ca(OH)<sub>2</sub> 固体调废水的 pH 到所需值,再向废水中一次性加入硫酸亚铁并滴加双氧水,滴加完毕后继续搅拌一定时间,选取特定反应时间点,取水样,测其 COD 值并计算 COD 去除率,最后确定 Fenton 反应的最佳条件。

取一定体积的综合废水,按照上述 Fenton 反应的最佳条件进行 Fenton 反应,反应完毕,用 Ca(OH)<sub>2</sub> 固体中和反应液使溶液的 pH 在 7~8 之间。

沉降 1 h 后取上清液进行 COD 测定,并计算 COD 去除率。

将经 Fenton 法处理和中和沉降后的废水稀释一定倍数,按 V(污泥):V(废水)=1:1 的比例混合进行厌氧菌驯化处理,每隔 24 h 取上清液进行 COD 测定并计算 COD 去除率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fenton 反应中 COD 去除率的影响因素

#### 2.1.1 最佳 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量

双氧水作为 Fenton 反应的氧化剂,其投加量对 COD 的去除率有很大的影响。分别取废水 20 mL,按照 n(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):n(Fe<sup>2+</sup>)=4:1 的比例投加 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O。依据 Fenton 氧化机理,每 2 mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生 1 mol 的 O<sub>2</sub> 的量计算 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入量,分别按照 n(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):n(COD) 的比例为 1:4、1:3、1:2、1:1、2:1、3:1、4:1 加入双氧水(相当于分别加入质量分数 30% 的双氧水 0.43 g、0.57 g、0.86 g、1.72 g、3.43 g、5.15 g、6.87 g)。室温下经过相同的反应时间,取上层液体过滤测定其 COD 值,并计算 COD 去除率,结果见图 1。

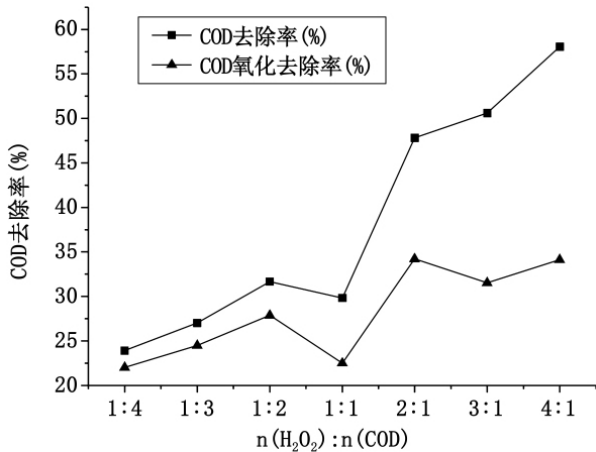


图 1 双氧水的投加量对 COD 去除率的影响

由图 1 可见,双氧水作为 Fenton 反应的氧化剂起氧化作用,COD 的去除率随双氧水用量的增大而升高,20 mL 的废水中加入 6.87 g 质量分数 30% 的双氧水( $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{COD}) = 4 : 1$ )时 COD 去除率最大,为 58.07%。但去除双氧水试剂中水对废水的稀释作用,COD 氧化去除率只有 34.12%,小于  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{COD}) = 2 : 1$  时 COD 氧化去除率(34.22%)。 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{COD}) = 2 : 1$  的双氧水加入量较前者更节约废水处理的成本,确定为双氧水的最佳投加比。

### 2.1.2 最佳 $\text{Fe}^{2+}$ 投加量

分别取 20 mL 废水,按照  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$  分别为 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1 的比例加入不同量的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,在室温下加入 3.43 g 的质量分数为 30% 的双氧水( $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{COD}) = 2 : 1$ )。反应相同的时间后,取上层液体过滤后,测定 COD 值,计算 COD 去除率。其结果见图 2。

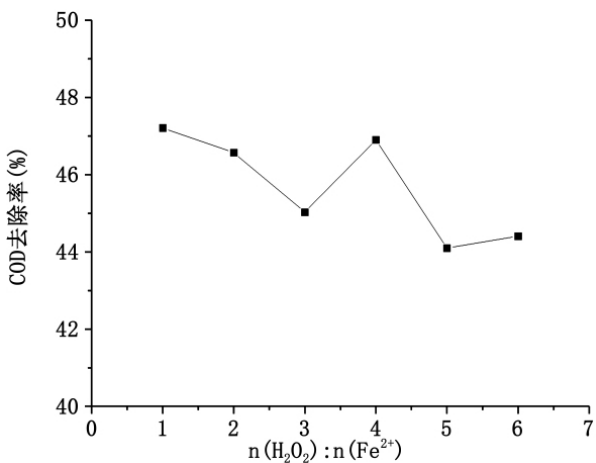


图 2 双氧水与  $\text{Fe}^{2+}$  的投加比对 COD 去除率的影响

由图 2 可见  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+}) = 1 : 1$  时,废水 COD 的去除率最高,达到 47.21%,其次是  $n$

( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) :  $n(\text{Fe}^{2+}) = 4 : 1$  时,COD 去除率达到 46.57%。 $\text{Fe}^{2+}$  作为 Fenton 反应的催化剂,其含量的增加会促进  $\cdot\text{OH}$  的产生,如果  $\text{Fe}^{2+}$  的含量过低, $\cdot\text{OH}$  的产量和速度都很小,处理效果受到抑制<sup>[5]</sup>;如果  $\text{Fe}^{2+}$  的含量过高, $\cdot\text{OH}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  反应致使系统中  $\cdot\text{OH}$  数量减少,废水中的有机污染物的降解速率降低,COD 去除率减少,此外  $\text{Fe}^{2+}$  的投加量过多会使废水的色度增大,容易造成二次污染,给后续的处理增加难度。所以选择最佳投加比为  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+}) = 4 : 1$ 。

### 2.1.3 初始 pH

分别取废水 20 mL,用 NaOH 溶液调节废水的 pH 值分别至 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0,按照  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+}) = 4 : 1$  加入  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,投加 3.43 g 质量分数 30% 的双氧水。室温下反应相同的时间,取上层液体过滤后,测定 COD 值并计算 COD 去除率,结果见图 3。

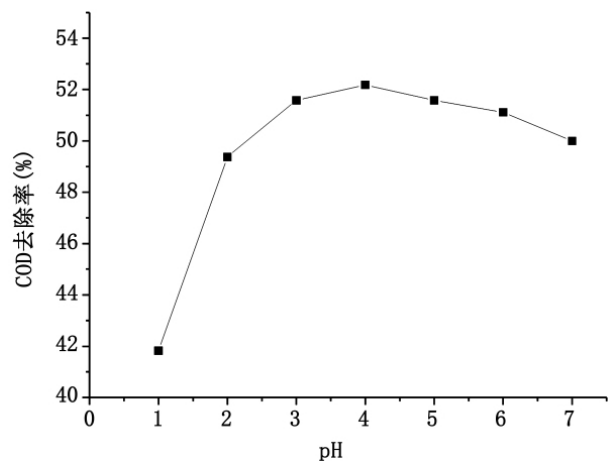


图 3 初始 pH 对 COD 去除率的影响

由图 3 可以看出,初始 pH = 4.0 时对 COD 去除率的影响最大,COD 去除率最高,达到 52.19%,pH 在 3.0 ~ 5.0 时废水 COD 去除率相差不大,均在 51% 以上。鉴于废水的初始 pH 小于 1 的情况下,选取 pH = 3.0 作为 Fenton 反应的最佳初始 pH,避免造成碱的大量浪费。

在 pH 非常低时, $\cdot\text{OH}$  被  $\text{H}^+$  消除,同时  $\text{Fe}^{3+}$  与双氧水的反应受到抑制,所以 COD 去除率较低<sup>[6]</sup>。相反,废水中 pH > 4.0 时, $\text{Fe}^{2+}$  不稳定容易被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ,继而易产生  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,同时抑制了双氧水的氧化能力。而且在高 pH 时,双氧水的分解速率降低产生的  $\cdot\text{OH}$  很少,这样  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  很难建立有效的 Fenton 体系。但是在高 pH 时, $\text{Fe}(\text{OH})_3$  产生的絮凝沉淀夹杂和吸附有机污染物,从而使 COD

的去除率提高<sup>[7]</sup>。

### 2.1.4 反应时间

取废水 20 mL 按照  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{COD}) = 2 : 1$  投加质量分数 30% 的双氧水、 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+}) = 4 : 1$  投加  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。室温下分别反应 30 min、60 min、90 min、120 min、150 min、180 min、210 min、240 min, 每次反应取上层液体过滤, 测定 COD 值, 计算 COD 去除率, 结果见图 4。

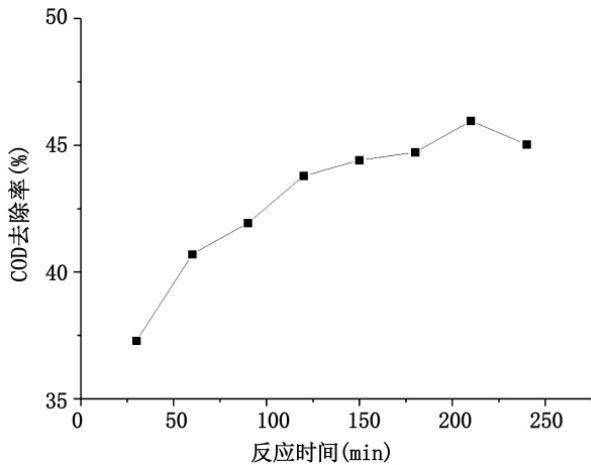


图 4 反应时间对 COD 去除率的影响

Fenton 试剂催化氧化用于处理难降解废水, 一个重要的特点就是其反应速度快。通常情况下, 在反应的开始阶段, 废水的 COD 去除率随时间的延长而增加, 一定时间后 COD 去除率趋于稳定。由图 4 可见, 反应时间为 210 min 时, 废水的 COD 去除效果最好, COD 去除率达到 45.96%, 240 min 后废水的 COD 去除率没有明显变化, 因此选择 210 min 作为最佳反应时间。

### 2.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和 Fenton 反应后废水去除 $\text{SO}_4^{2-}$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  价格低廉, 利用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中和 Fenton 反应后废水, 不仅能够中和水中的氢离子、去除废水中部分 COD, 减低废水色度; 同时能够去除废水中  $\text{SO}_4^{2-}$ , 使废水适于微生物的生长, 有利于废水的生物处理。用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  对 Fenton 后废水进行中和沉淀, 调节 pH 至 7~8, 待反应产生的固体沉淀物经过一段时间沉降后, 取上层液体进行过滤, 其 COD 值由 13 020 mg/L 降至 11 060 mg/L, COD 去除率为 15.05%。

### 2.3 利用厌氧菌对废水进行后续处理

无机盐类在微生物生长过程中起着促进酶反应, 维持膜平衡和调节渗透压的重要作用, 但盐度过高会对微生物的生长产生抑制作用, 主要抑制原因有<sup>[8]</sup>:

①盐度过高导致渗透压过高, 使微生物细胞脱水引起

细胞原生质分离; ②高含盐情况下由于盐析作用而使脱氢酶活性降低; ③高氯离子浓度对细菌有毒害作用; ④因水的密度增加, 活性污泥容易上浮流失。因此, 高盐度废水的生物处理需要进行稀释。

厌氧条件下, 甲烷菌的活性会受到盐度的抑制, 尤其是当向厌氧反应器投加 NaOH 和  $\text{NaCO}_3$  调节 pH 时,  $\text{Na}^+$  的影响不容忽视<sup>[9]</sup>。Gumersindo Ferjoo 利用 UASB 研究 VFA 的甲烷化反应, 发现当  $\text{Na}^+$  质量浓度从 3 g/L 增加到 16 g/L 时, 硝化作用减少 50%, 厌氧污泥显示了对较高盐度的耐受性。当阴阳离子同时存在时, 产生拮抗作用, 从而影响了  $\text{Na}^+$  的毒性<sup>[10]</sup>。

实验所用的厌氧污泥是取自某污水处理厂, 虽然进行处理的废水是 Fenton 后经中和沉淀的水样, 但是废水中仍含有较高浓度的有机物和无机盐等难生物降解物质, 因此进行生物处理前需驯化培养厌氧菌。将 Fenton 后经  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中和沉淀后的废水稀释到一定倍数后, 与厌氧污泥按体积比为 1:1 进行混合, 置于 30℃ 恒温装置中进行生物处理, 每天取上层液体过滤后, 测定 COD 值, 当  $\text{COD} \leq 500 \text{ mg/L}$  时则表示一个驯化期结束, 各期厌氧驯化处理所需时间见表 3。

表 3 厌氧驯化处理 Fenton 后废水所需的时间

| 进水 COD (mg/L)                                 | 558 | 772 | 1 011 | 1 275 | 1 625 |
|---|-----|-----|-------|-------|-------|
| $\text{COD} \leq 500 \text{ mg/L}$ 所需的驯化时间(天) | 13  | 8   | 8     | 9     | 6     |

由表 3 可知, 厌氧驯化一期时虽然进水 COD 值只有 558 mg/L, 但是驯化周期却有 13 天之久。随着进水 COD 值不断增大, 驯化周期有所缩短, 当进水为 1 625 mg/L 时, 驯化周期为 6 天。由此可见厌氧菌经过一段时间的驯化之后可以在一周内将 Fenton 后中和沉淀的废水进行有效地降解, 可以达到工业废水三级排放标准。

虽然每期驯化过程中 COD 去除率的变化趋势不尽相同, 在此也不能把每期驯化过程中 COD 去除率的变化趋势都一一介绍, 就以第五期厌氧驯化过程中 COD 去除率的变化趋势为例进行表述, 驯化结果见图 5。

由图 5 可知, 随着时间的推移, 废水的 COD 值逐渐降低, 在第 6 天时降到 466.55 mg/L, COD 去除率达到 71.29%, 第 7 天时开始下降, 说明第五期厌氧驯化结束。

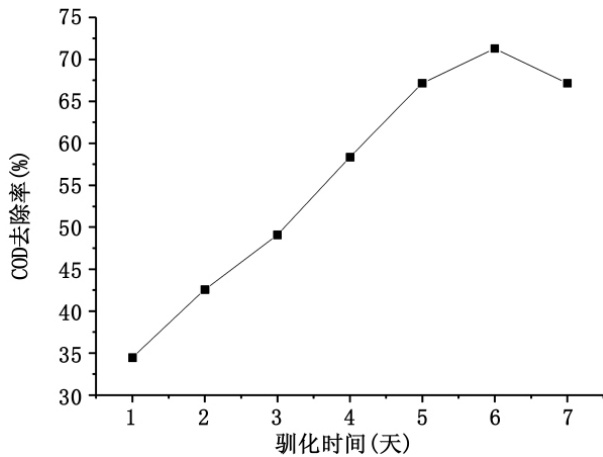


图 5 厌氧驯化五期中 COD 去除率趋势

实验测定结果显示 经过 Fenton 反应处理后的废水可生化性大大提高。以 COD = 1 625 mg/L 废水为例 经过厌氧生物处理后废水 COD 去除率为 71.29% 达到 GB8978 - 1996 中规定的其他排污单位三级排放标准( COD ≤ 500 mg/L )。

### 3 结论

(1) 通过实验得到该高盐度废水 Fenton 反应的最佳反应条件:  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{COD}) = 2 : 1$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+}) = 4 : 1$ , pH = 3, 反应时间采用 120 min, 最佳条件下 COD 去除率为 46.26%。

(2) 采用 Fenton 反应 - 中和 - 厌氧生物法联合处理高盐度废水, 废水经过 Fenton 反应及中和沉淀后 利用厌氧生物进行后续处理, 废水的 COD 去除率明显增大, 废水可生化性提高。

(3) 驯化所得厌氧污泥能够使用预处理后高盐废水, 并将废水降解到三级排放标准以内。

#### 参考文献:

[1]王之德. 重要精细化学品 - 没食子酸[J]. 天然气化工, 1995, 20(1): 38 - 43.  
[2]Daneshfar A, Ghaziaskar H S, Homayoun N. Solubility of gallic acid in methanol, water, and ethyl acetate[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2008, 53(3): 776 - 778.  
[3]毕良武, 吴在嵩. 五倍子系列有机化学品综述[J]. 化工时刊, 1997, 11(10): 11 - 16.  
[4]徐阳, 王增长. 厌氧生物处理法处理生活与工业废水的研究与进展[J]. 科技情报开发与经济, 2007, 17(31): 119 - 120.  
[5]Mijangos F, Varona F, Villota N. Changes in solution color during phenol oxidation by Fenton reagent[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(17): 5538 - 5543.  
[6]Gogate P R, Pandit A B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions[J]. Adv Environ Res, 2004, 8(3-4): 501 - 551.  
[7]Wang S A. Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater[J]. Dyes Pigm, 2008, 76(3): 714 - 720.  
[8]刘正. 高含盐废水生物处理技术探讨[J]. 给水排水, 2001, 27(11): 54 - 57.  
[9]刘克山. 高盐度废水生物处理进展[J]. 污染防治技术, 2008, 3(21): 58 - 60.  
[10]Gumersindo F, Manust S. Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: antagonism and adaption phenomena[J]. Enzyme and Microb Technol, 1995, 17(1): 180 - 188.

(上接第 105 页)

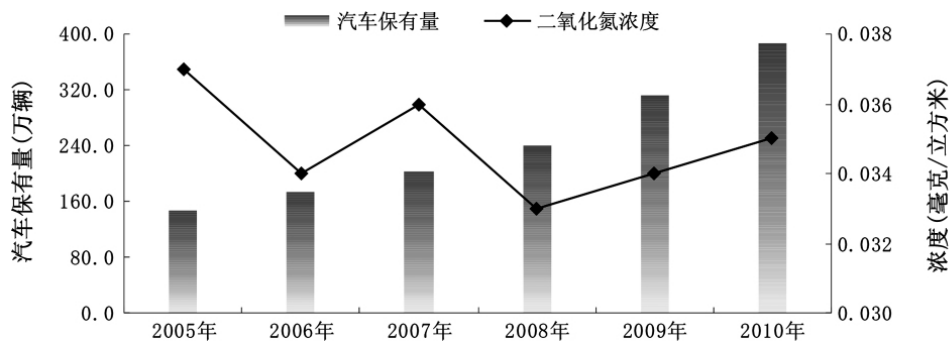


图 9 河南省汽车保有量及二氧化氮排放年际变化趋势

#### 参考文献:

[1]环境空气质量标准(GB3095 - 1996) [S]. 国家环境保护总局, 1996.

[2]胡晏玲, 等. 乌鲁木齐市采暖季空气质量变化趋势分析[J]. 干旱环境监测, 2006, 20(1): 34 - 35.