

采用 Fenton 试剂处理半夏泡制废水的试验研究

陈佳文, 景有海, 王宝宗, 尚文健

(厦门大学环境科学研究中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用 Fenton 试剂对半夏泡制废水进行氧化处理试验, 结果表明: 不同的反应温度、 H_2O_2 和 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的投加量, 以及不同的反应时间条件下, Fenton 试剂对半夏泡制废水的氧化处理效果不同。当反应条件控制在水温 60、 H_2O_2 投加量 50 mL/L、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量 2.80 g/L、反应时间 8 h 时, COD_{Cr} 为 9 155 mg/L 的废水, 去除率达 71.3%, 处理效果较为理想。

关键词: 半夏泡制废水; Fenton 试剂; 催化氧化

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1005-8206(2008)03-0032-03

Study on Treatment of Pinellia ternata Soaking Wastewater Using Fenton Reagent

Chen Jiawen, Jing Youhai, Wang Baozong, Shang Wenjian

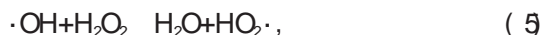
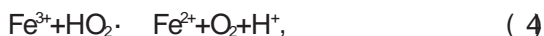
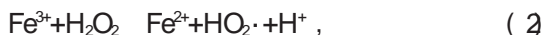
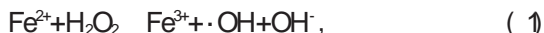
(Environmental Science Research Center, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005)

Abstract: An experiment of Pinellia ternata soaking wastewater treatment using Fenton reagent was carried out, the results showed that effects of Fenton reagent on oxidation treatment of Pinellia ternata soaking wastewater were different under different conditions, including different temperature, reaction time, dosage of H_2O_2 and $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. When water temperature and reaction time were controlled at 60 and 8 h, and dosage of H_2O_2 and $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ were controlled 50 mL/L and 2.80 g/L, the concentration of COD_{Cr} in the wastewater was 9 155 mg/L, and the removal rate of COD_{Cr} was 71.3%, the treatment effect was perfect.

Key words: Pinellia ternata soaking wastewater; Fenton reagent; catalytic oxidation

中药材泡制废水多来自中药材加工的预处理阶段, 包括洗涤和浸泡等工序。所产生废水的特点是悬浮物浓度和高 COD_{Cr} 浓度, 且随洗涤和浸泡次数的不同而发生很大变化, 部分中药材泡制废水中含有毒成分。厦门市某中药材加工厂每年不定期生产半夏药材 3~5 t, 废水产生量 6~10 t, 废水中含有生物碱、有机酸、多糖、甾醇、半夏蛋白、氨基酸、挥发油及无机元素等多种化学成分。由于废水中含有毒成分, 加之废水为不连续排放, 采用生化处理有一定困难, 故拟采用化学氧化法进行处理。

Fenton 试剂最先由 Fenton 在 1894 年发现, 由于能产生氧化能力很强的 $\cdot OH$ (其氧化还原电位为 2.80 V, 在已知的氧化剂中仅次于氟), 适用于生物难降解或一般化学氧化难以奏效的有机废水的氧化处理。经过多年的研究, 现在公认的反应机理如下^[1-2]:



我们利用 Fenton 试剂的强氧化性, 对经过混凝沉淀处理的半夏浸泡废水进行氧化处理试验, 研究其最佳反应条件, 为该种废水的达标处理提供参考。

1 试验

1.1 材料

试剂与仪器: H_2O_2 (30%), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; HH-6 型恒温水浴锅, Inlab pH720 实验室台式 pH 测试仪。

试样: 水样取自厦门市某医药公司半夏浸泡废水。原水 COD_{Cr} 11 551 mg/L, pH 5.72, 浊度 136 NTU。经过混凝沉淀处理后, 其上清液 COD_{Cr} 9 155 mg/L, pH 5.31, 浊度 30.6 NTU。氧化试验以该上清液为研究对象。

1.2 方法

取 100 mL 水样加入 250 mL 锥形瓶中, 分别加入 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 H_2O_2 , 混匀后将锥形瓶放入恒温水浴锅中, 在特定的温度下反应一定时间, 结束后取出冷却, 然后过滤, 测定滤出液的 COD_{Cr} 和 pH。

COD_{Cr} 采用重铬酸钾法测定, pH 由 pH720 实验室台式 pH 测试仪测定。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的正交试验

Fenton 试剂是利用 Fe²⁺在酸性条件下催化 H₂O₂ 分解产生的·OH 进攻有机物分子内键, 而·OH 的产生又受许多因素影响, 不同的废水需要的最佳操作条件不尽相同, 对于实际工业废水的处理必须先进行试验以确定其最佳操作条件。在对该种废水预试验的基础上, 设计了以 H₂O₂ 投加量、FeSO₄·7H₂O 投加量、反应温度和反应时间为变量的 4 因素 3 水平的正交试验, 反应条件见表 1, 试验结果见表 2^[3]。

表 1 正交试验因素水平

试验序号	H ₂ O ₂ 投加量/ (mL/L)	FeSO ₄ ·7H ₂ O 投加量/(g/L)	反应温度/ °C	反应时间/h
水平 1	15	1.68	30	5
水平 2	20	1.96	45	8
水平 3	30	2.24	60	10

表 2 正交试验结果

试验序号	H ₂ O ₂ 投加量/ (mL/L)	FeSO ₄ ·7H ₂ O 投加量/(g/L)	反应温度/ °C	反应时间/ h	COD _{Cr} 去除率/%
1	15	1.68	30	5	22.75
2	15	1.96	45	8	21.75
3	15	2.24	60	10	33.88
4	20	1.68	45	10	24.47
5	20	1.96	60	5	45.82
6	20	2.24	30	8	19.31
7	30	1.68	60	8	48.00
8	30	1.96	30	10	25.89
9	30	2.24	45	5	26.60
K1/%	26.13	32.74	22.65	31.72	
K2/%	30.87	31.15	25.27	29.69	
K3/%	33.50	26.60	42.57	29.08	
R/%	7.57	6.14	19.92	2.64	

从表 2 可以看出, 所选定的影响因素中, 各因素对废水 COD_{Cr} 去除率影响力是: 温度>H₂O₂ 投加量>FeSO₄·7H₂O 投加量>反应时间。

为了进一步研究各因素对氧化处理效果的影响, 我们又进行了单因子影响试验, 其试验条件组合暂定为: H₂O₂ 投加量 50 mL/L, FeSO₄·7H₂O 投加量 1.68 g/L, 温度 60 °C, 反应时间 10 h。

2.2 各因素对 COD_{Cr} 去除率的影响

2.2.1 H₂O₂ 投加量

固定 FeSO₄·7H₂O 的投加量为 1.68 g/L, 反应时间 10 h, 温度 60 °C, 而 H₂O₂ 投加量分别按 15、20、30、40、50、60 mL/L 进行投加, 进行单因子影响性试验, 结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出, 随着 H₂O₂ 投加量的增加, COD_{Cr} 去除率呈先上升后下降的趋势。在 50 mL/L

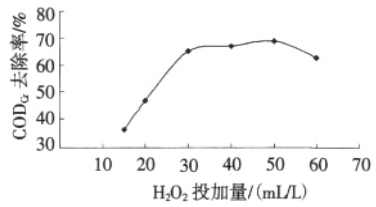


图 1 H₂O₂ 投加量对 COD_{Cr} 去除率的影响

时 COD_{Cr} 去除率达到最大, 为 68.56%。这是因为在较低的 H₂O₂ 投加量下, 系统中的 H₂O₂ 浓度不足, 从而使参与氧化的·OH 数量较少, 氧化效果不理想。随着 H₂O₂ 投加量的提高, COD_{Cr} 去除率呈线性增加。而当 H₂O₂ 投加量超过 50 mL/L 时, COD_{Cr} 去除率反而下降, 这可以从 2 方面解释: 从反应式 (5) 可知, 过量的 H₂O₂ 会与·OH 反应, 使其产生无效分解, 另一方面过量的 H₂O₂ 也会在反应开始时把 Fe²⁺氧化成 Fe³⁺, 使自己产生无效分解, 减少了体系中·OH 的生成, 影响了氧化效果。所以选取 H₂O₂ 的最佳投加量为 50 mL/L。

2.2.2 催化剂 (Fe²⁺) 投加量

固定 H₂O₂ 投加量为 50 mL/L, 反应时间 10 h, 温度 60 °C, 而 FeSO₄·7H₂O 投加量分别为 1.96、2.24、2.52、2.80、3.08 g/L, 其单因子影响性试验结果见图 2。

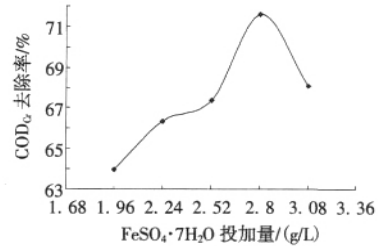


图 2 FeSO₄·7H₂O 投加量对 COD_{Cr} 去除率的影响

从图 2 看出, 当 FeSO₄·7H₂O 投加量为 2.80 g/L, COD_{Cr} 去除率最高, 投加量小于或大于 2.80 g/L 时, COD_{Cr} 去除率均下降。这是因为 Fe²⁺在整个反应过程中起催化剂作用, 是 H₂O₂ 产生·OH 自由基的必要条件。在没有 Fe²⁺的条件下, H₂O₂ 很难分解产生自由基; 当 Fe²⁺浓度较低时, 反应式 (1) 速度很慢, ·OH 的产生量很小, 使得整个氧化过程受到限制, COD_{Cr} 去除率低; 当 Fe²⁺浓度过高时, Fe²⁺将 H₂O₂ 还原且自身被氧化为 Fe³⁺, 消耗药剂的同时又增加了色度。所以在该氧化反应中, FeSO₄·7H₂O 的最佳投加量为 2.80 g/L。

2.2.3 氧化反应时间

Fenton 试剂作用时间的长短对于其在实际中的应用非常重要, 作用时间太短, 反应不充分, 浪费大量的试剂; 反应时间太长, 则会增加运行

成本，不利于实际应用。固定 H_2O_2 的投加量为 50 mL/L， $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的投加量 2.80 g/L，温度 60℃，反应时间分别为 2、4、6、8、10、12、14、16 h，其氧化处理试验结果见图 3。

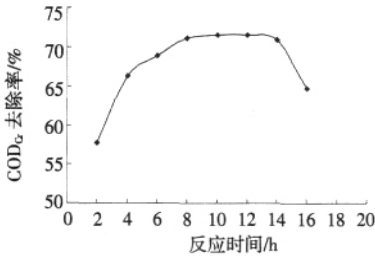


图 3 反应时间对 COD_{Cr} 去除率的影响

从图 3 看出：当反应时间较短（2、4、6 h）时，氧化不充分，COD_{Cr} 去除率不高。当达到 8 h 时，整个反应已经基本完成，继续延长反应时间，COD_{Cr} 的去除率维持在相同的水平，可以认为反应达到平衡。但是当反应时间太长（>14 h）时，COD_{Cr} 的去除率却明显下降，其原因还有待研究。

2.2.4 反应温度

固定 H_2O_2 的投加量 50 mL/L， $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的投加量 2.80 g/L，反应时间 8 h，反应温度分别为 40、50、60、70、80℃，其氧化试验结果见图 4。

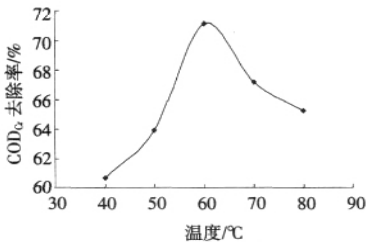


图 4 温度对 COD_{Cr} 去除率的影响

从图 4 看到，COD_{Cr} 去除率在反应温度为 60℃ 时最高，过低和过高的反应温度都不利于氧化反应的进行。过低的温度抑制了·OH 的活性，而过高的温度容易使 H_2O_2 发生无效分解，生成 H_2O

和 O_2 ，使体系中产生的·OH 的量减少，同时也容易产生其它副反应。所以 Fenton 试剂氧化混凝半夏浸泡废水的适宜温度是 60℃。

2.2.5 pH

从大量的试验中发现，采用 Fenton 试剂氧化法处理中药材泡制废水后，废水的 pH 会从初始的 5.31 降到 3 左右，这可能因其生成了大量的酸性物质所致。由于 Fenton 试剂需要在酸性条件下进行操作，故该特性可使废水在处理时无须调整 pH，减少药剂费用。

3 结论

1) 采用 Fenton 试剂处理像半夏浸泡废水这类对生物有抑制作用的废水，其方法是可行的，处理效果较好，COD_{Cr} 去除率达到了 70% 以上。

2) 采用 Fenton 试剂处理经混凝沉淀后的半夏浸泡废水上清液，在 60℃， H_2O_2 投加量 50 mL/L， $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量 2.80 g/L，反应时间为 8 h 时获得最佳处理效果，其 COD_{Cr} 去除率可达 71.3%，且无需调节原水的 pH。

3) Fenton 试剂应用于处理低浓度有机废水，对于本试验中的高浓度生物难降解有机废水采用该法处理时，虽然方法可行，但由于原水浓度高，氧化处理后废水中残余的 COD_{Cr} 仍然较高，需做进一步的后续处理方可达标。

参考文献

[1] 王罗春, 闻人勤, 丁恒如. Fenton 试剂处理难降解有机废水及应用 [J]. 环境保护科学, 2001, 27(3): 11-14.
 [2] 张国卿, 王罗春, 徐高田, 等. Fenton 试剂在处理难降解有机废水中的应用 [J]. 工业安全与环保, 2004, 30(3): 17-19.
 [3] 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(3): 93-96.

作者简介: 陈佳文 (1982-), 在读硕士, 环境工程专业, 研究方向为水污染控制与回用。

·信息·

内蒙古： 污染处理设施运行不达标将勒令限期整改

为提高污水、垃圾、废气处理力度，内蒙古自治区政府日前出台规定，要求污水处理厂、垃圾填埋场、火电脱硫设施必须达标运行。

按照新出台的规定，内蒙古凡是建成 1 a 内运行负荷低于设计能力 60%，并造成生活污水直排的，必须限期整改，在此期间将暂缓下达当地相关建设项目的环评文件、建设资金。对不正常运行的污水处理设施，如果造成污染事故和严重后果，还将追究运营、管理单位的行政或刑事责任。

任。凡是无环保审批手续的垃圾填埋场，以及垃圾渗沥液未经处理直排的，将依法处罚，并责令限期整改，严重的将勒令停止运营。

此外，火力发电机组设施未按要求建设脱硫设施的，以及未按照工艺要求运行或不达标排放、违法偷排二氧化硫的，以及运行台账弄虚作假、拒绝环保部门检查的，也将依法予以高限处罚。

来源: 中国固废网