



Fenton 氧化—絮凝预处理糖精钠生产废水

吴慧芳¹ 梅凯¹ 孔火良² 王世和³

(1. 南京工业大学城建与安全环境学院 南京 210009; 2. 南京农业大学资源与环境学院 南京 210094; 3. 东南大学环境工程系 南京 210096)

摘要 应用 Fenton 氧化与絮凝结合预处理难生物降解的糖精钠生产废水,进行 H₂O₂ 投加量、FeSO₄ 投加量、氧化 pH 值、氧化时间、絮凝 pH 值等 5 个因数正交试验,结果表明,原水的 BOD₅/COD_{cr} 由 0.15 提高到 0.49,同时去除 COD_{cr} 40% 左右,从而为后续的生物处理奠定了基础。

关键词 Fenton 试剂 絮凝 难降解 可生化性

Fenton Agent Oxidation and Coagulation Pre-treatment of Saccharin Sodium Waste Water in the Production

Wu Huifang¹ Mei Kai¹ Kong Huoliang² Wang Shihe³

(1. College of Urban Construction and Safety Environment, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract In Fenton agent oxidation and coagulation pre-treatment of saccharin sodium produced waste water, the crossed experiments are made including five factors, such as dosage of H₂O₂ and FeSO₄, the value of oxidation pH and coagulation pH, oxidation time and so on. The results show that the value of BOD₅/COD_{cr} is raised from 0.15 to 0.49 and simultaneously the removal rate of COD_{cr} is 40%.

Keywords Fenton agent coagulation un-biodegradation biodegradable

目前,部分成分较简单,生物降解性较好,浓度较低的废水均可通过传统的组合工艺得到处理,而浓度高,难以生物降解的废水处理在技术和经济上均具有很大的困难。近年来,这方面的研究十分活跃,新技术、新工艺、新药剂不断开发,催化氧化法即属于其中之一。催化氧化法是对化学氧化法改进和强化,按其改进措施的不同,开发出湿式催化氧化、光催化氧化、均相催化氧化和多相催化氧化。其中均相催化氧化是催化氧化法中研究较多的一项技术,通过向反应溶液中加入可溶性的催化剂,以分子或离子水平对反应过程起催化作用。研究最为广泛深入的 Fenton 试剂法即属于均相催化氧化法。

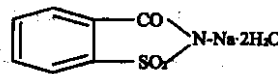
1894 年 H. J. H Fenton^[1] 发现过氧化氢溶液中加入亚铁离子后具有很强的氧化能力,并称之为 Fenton 试剂。20 世纪 70 年代初, R. O. C Norman 与 C. Walling 等人的研究表明, Fenton 试剂氧化有机物的反应是以亚铁离子作用过氧化氢生成·OH 而进行的游离基反应。自 20 世纪 60 年代 Eisenhauer 研究使用 Fenton 试剂处理苯酚废水和烷基苯废水之后, Fenton 试剂在工业废水处理中的应用受到国内外的普遍重视^[2-5]。肖羽堂等人^[6]经芬顿试剂处理氯化苯废水后, COD 去除率达 70% 左右,色度去除率 91% 以上,生化值 BOD₅/COD_{cr} 从 0.068 上升到 0.86 以上,处理后的出水可生化性好,对生化过程无明显的抑制作用。该方法特别适用于难生物降解或一般化学氧化难以奏效的有机废水的处理,糖精钠生产废水即属于这样一种难以生物降解的有机废水。然而,该废水有机物浓度高,可生化性差,若完全依靠 Fenton

试剂,以此为预处理的方法,采取投加适量的药剂使有机物部分降解,也使部分难生物降解的有机物转化为小分子的可生物降解的中间体,从而改变它们的可生化性、溶解性和混凝沉淀性,为后续的生物处理奠定基础,可达到净化的目的。

1 试验条件与方法

1.1 废水中有机污染物的来源和性质

糖精钠学名邻苯二甲磺酰亚铵钠盐,分子式为



又称可溶性糖精或水溶性糖精,味极甜,其甜度相当于蔗糖的 300~500 倍,是人工合成的食品添加剂中甜味剂的典型代表。糖精钠的制取过程是将邻苯二甲酸酐进行酰胺化、酯化制成邻氨基苯甲酸甲酯,经重氮、置换、氯化后,再胺化、环化,制成糖精,最后加入 NaHCO₃ 即得糖精钠。某电厂糖精钠生产车间的取水、用水、排水状况如图 1。由图可知,污染物主要来自酰胺化、酯化、重氮、酸析、中和、甲苯蒸馏、甲醇蒸馏等生产过程的甲酯母液、甲苯母液、铁置换后液、氯化酸析废水等 4 股有机废水,日排放废水量 510 t 左右。废水中的主要成分为邻氨基苯甲酸、邻苯二甲酸、邻氯甲苯、间二甲苯、对二甲苯等难生物降解的单苯环的衍生物及其化合物,并含有较高浓度的重金属如铜、铁等,该厂已有铁板置换处理铜的设施,但效果并不好。

1.2 试验工艺流程

Fenton 氧化与絮凝试验流程如图 2。流程中的前处理包括废水的调节、去除重金属^[7],后处理是生物处理及物化深

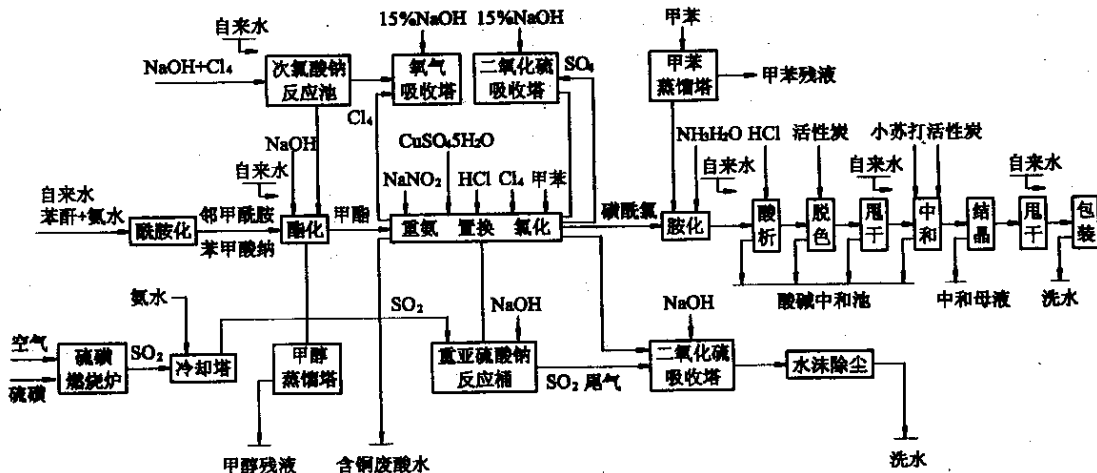


图1 糖精钠车间取水、用水、排水流程

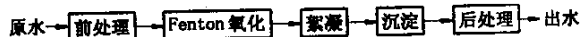


图2 Fenton 氧化与絮凝试验流程

1.3 试验仪器及药品

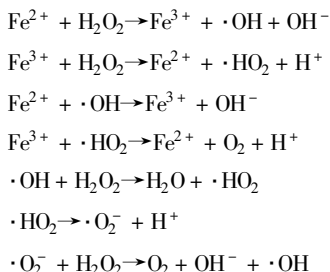
试验考虑了影响氧化效果的 5 个主要因素为： H_2O_2 的投加量、 $FeSO_4$ 投加量、氧化 pH 值、氧化时间、絮凝 pH 值等，每个因素安排 4 个水平，共进行 $L_{16}(4^5)$ 正交试验。

试验仪器及药品：电磁搅拌器、生化培养箱 LRH-150B、 H_2O_2 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、NaOH 等。

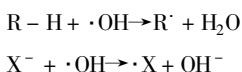
试验步骤：试验在电磁搅拌器上进行，将原水调节到氧化 pH 值，依次加入 $FeSO_4$ 和 H_2O_2 搅拌反应至所需时间，停止搅拌，将 pH 值调整至絮凝 pH 值，搅拌，沉淀。试验中，以重铬酸钾法测 COD_{cr} ，标准稀释法测 BOD_5 。

2 Fenton 氧化—絮凝作用机理

Fenton 试剂氧化有机物的反应，是以 Fe^{2+} 对 H_2O_2 催化分解，生成羟基自由基，并引发更多的自由基，其分解过程如下：



经过上述反应生成了一系列的自由基，如 $\cdot OH$ 、 $\cdot HO_2$ 、 $\cdot O_2^-$ 等，其中羟基自由基是最活泼的氧化剂之一，其氧化还原电位为： $\cdot OH + H^+ + e \rightarrow H_2O$ ， $\phi^0 = 2.80 V$ ，在已知的氧化剂中仅次于 F_2 。且具有较高的电负性或电子亲和能 (569.3 kJ) 容易选择性地进攻高电子云密度点， $\cdot OH$ 还具有加成作用，当有碳碳双键存在时，将发生加成反应。这些自由基进一步与有机物发生作用：



生成的 $R\cdot$ 和 $X\cdot$ 进一步与自由基反应，使有机物无机化

提高可生化性。

废水中的有机污染物在氧化剂的诱导作用下发生偶合或聚合^[9]形成分子量不太大的偶合或聚合产物，从而改变有机物在废水中的溶解性能和混凝沉降性能，然后通过混凝沉淀去除。在整个反应过程中，铁离子既是催化剂，又是混凝剂，具有双重功能。

3 试验结果与分析

试验用的原水 $COD_{cr} = 34\ 734\ mg/L$ ， $BOD_5 = 5\ 358\ mg/L$ ， $BOD_5/COD_{cr} = 0.15$ ， $pH = 0.32$ 。试验结果见表 1。由 BOD_5/COD_{cr} 比值极差分析可知，各因素的影响程度大小为：絮凝 pH > 反应时间 > H_2O_2 投加量 > 氧化 pH 值 > $FeSO_4$ 投加量。各因素的最佳水平为： H_2O_2 投加量为 1 200 mg/L， $FeSO_4$ 无需投加(原水中含有 Fe^{2+})^[7]，氧化 pH 为 4，氧化时间 60 min，絮凝 pH 为 7。Fenton 试剂氧化可使 BOD_5/COD_{cr} 由原水的 0.15 提高到 0.49，同时去除 COD_{cr} 40% 左右。由表 1 极差分析结果，将各影响与 BOD_5/COD_{cr} 比值的关系统绘成图 3。由图 3(a) 表明，随 H_2O_2 投加量的增加， BOD_5/COD_{cr} 起初上升，而后略有下降，但均在 0.3 以上。这主要是由于 H_2O_2 与 Fe^{2+} 作用所生成的 $\cdot OH$ 的氧化作用，使部分易氧化物质得到降解。难降解的有机物变为易降解的中间体的结果，但随着 H_2O_2 投加增多，其无效的分解作用也加强，对可生化性的提高并不明显。图 3(b) 表明，本试验中的 $FeSO_4$ 投加量对 BOD_5/COD_{cr} 比值影响不大，在 0.35 附近波动，主要是由于该原水中已有足够的 Fe^{2+} 满足反应要求(该废水中有一部分废水是经铁置换的出水，水中含有 Fe^{2+})。图 3(c) 中，氧化 pH 在 1~3 之间时对反应的影响不大，在 pH = 4 时，比值上升。原因是在低 pH 时，氧化速度受到抑制，随 pH 上升， $\cdot OH$ 的生成速度加快，氧化速度加快。图 3(d) 中，氧化 60 min 时， BOD_5/COD_{cr} 比值已经提高到 0.38 左右，随着时间的增长， $\cdot OH$ 先与易氧化有机物产生氧化反应，使 BOD_5/COD_{cr} 比值暂时出现下降，至 120 min 时 BOD_5/COD_{cr} 比值出现低点(但仍然在 0.3 以上)，而后 $\cdot OH$ 与难氧化的有机物的氧化作用增强， BOD_5/COD_{cr} 比值又重新回升，至 150 min 上升到 0.4 左右。图 3(e) 显示，絮凝 pH 为 7.0 时最佳，由反应过程分析，此 pH 值下，废水中的重金属离子成为金属氢氧化物沉淀，而

表 1 Fenton 试剂氧化试验

编号	项目							
	H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)	FeSO ₄ (g·L ⁻¹)	氧化 pH	反应时间/min	絮凝 pH	BOD ₅ (mg·L ⁻¹)	COD _{cr} (mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /COD _{cr}
1	600	0	1	60	6	9 300	27 403	0.339
2	600	1	2	90	7	9 942	29 629	0.336
3	600	2	3	120	8	8 963	31 987	0.280
4	600	3	4	150	9	9 550	23 183	0.412
5	1 200	0	2	120	9	10 325	30 102	0.343
6	1 200	1	1	150	8	9 250	23 587	0.392
7	1 200	2	4	60	7	11 963	24 332	0.492
8	1 200	3	3	90	6	6 800	24 507	0.277
9	2 400	0	3	150	7	7 782	18 094	0.430
10	2 400	1	4	120	6	6 959	24 113	0.289
11	2 400	2	1	90	9	8 079	21 276	0.380
12	2 400	3	2	60	8	8 134	22 363	0.364
13	3 600	0	4	90	8	7 925	23 938	0.331
14	3 600	1	3	60	9	7 517	23 072	0.326
15	3 600	2	2	150	7	7 663	22 133	0.346
16	3 600	3	1	120	6	5 459	20 646	0.264
K ₁	1.367	1.443	1.375	1.521	1.169			
K ₂	1.504	1.343	1.389	1.324	1.604			
K ₃	1.463	1.498	1.313	1.176	1.367			
K ₄	1.267	1.317	1.524	1.580	1.461			
k ₁	0.342	0.361	0.344	0.380	0.292			
k ₂	0.376	0.336	0.347	0.331	0.491			
k ₃	0.366	0.375	0.328	0.294	0.342			
k ₄	0.317	0.329	0.381	0.395	0.365			
极差 R	0.059	0.046	0.053	0.101	0.109			

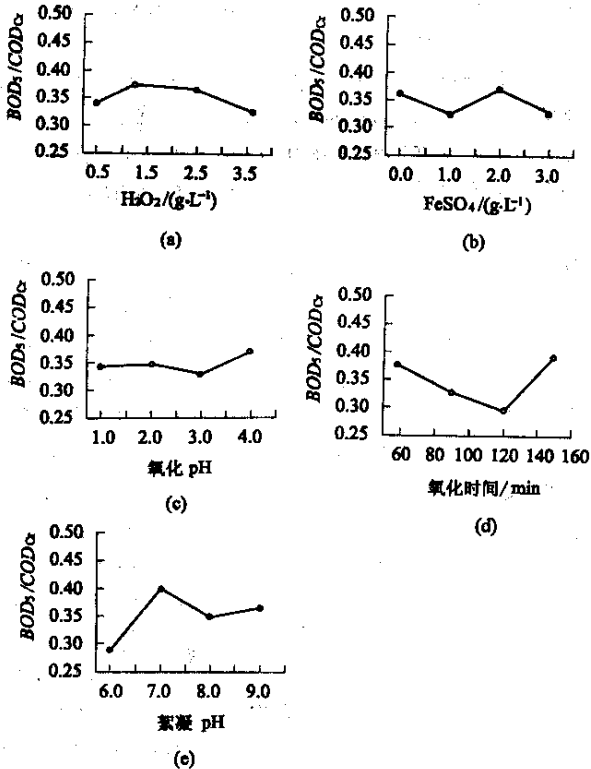


图 3 各影响因素与 BOD₅/COD_{cr} 的关系

被沉降下来,从而有效地改善了废水的微生物生长环境,同时,

4 小结

(1) Fenton 氧化—絮凝处理难生物降解的糖精钠生产废水,原水的 BOD₅/COD_{cr} 由 0.15 提高到 0.49,同时去除 COD_{cr} 约 40% 左右。Fenton 试剂氧化适合于处理难生物降解或一般化学氧化难以奏效的有机废水,絮凝则充分利用了 Fenton 试剂氧化中的铁离子,把有机物浓度进一步降解下来,两则结合,效果显著,应用前景广阔。

(2) 原废水经过铁置换及铁氧体除铜后,在废水中仍含有丰富的铁离子,若铁离子浓度不够,则可加入铁屑,铁屑在酸性溶液中可反应生成二价铁离子,铁屑是工业废料,原料易得,价格低廉。若 H₂O₂ 也采用工业废料,则处理成本更低。因此是一种值得推广的难降解有机物废水处理方法。但是如果没 H₂O₂ 工业废液,过氧化氢价格昂贵,如果单独使用 Fenton 试剂处理废水,则处理成本太高。因此在实践中,通常是与其他处理方法联合使用。

(3) Fenton 试剂氧化法可应用于废水的预处理^[10,11],发挥 Fenton 试剂的强氧化性,破坏难降解物质的结构,氧化部分有机物成为简单的小分子物质或完全矿化。即去除部分有机物的同时,也提高废水的可生化性,为后续的生物处理做准备。

(4) Fenton 试剂氧化法也可应用于废水的最终深度处理^[12],一些工业废水,经物化、生化处理后,水中仍残留少量的生物难降解有机物,当水质不能满足排放要求时,可以采

2.4 回收方法的选择

上述3种回收方法各有自己的特点,有不同的适用范围。冷凝法适用于回收高浓度、高沸点、高价值的烃类,但其能耗高,回收率较低,需要对尾气进一步处理。吸附法适用于低浓度、大气量的有机废气处理,其回收率较高,可用于有机废气的最终处理。膜分离法利用不同的膜可适用不同的范围,但膜的价格较高,且通透量有限。欲选择一合适的回收方案,必须综合考虑多方面的因素,如污染物的性质和浓度、尾气排放要求、设备费用、运行费用等,多方比较,最终选择一种经济上合理、符合生产实际、达到排放标准的最佳方案。如美国 Mike Worrall 研究发现^[6],用冷凝法回收甲苯时,如果废气中甲苯的体积百分比为1%,当温度降到 -27°C (压力为 133.3 Pa)时回收率可达到87%,但尾气中甲苯浓度仍高达 1.3×10^{-3} ,要降到 1.0×10^{-4} ,需要 -80°C 的低温,能耗非常大,且废气中不能有水汽。若采用活性炭吸附法,在 30°C 时甲苯回收率可高达99.9%,尾气中甲苯浓度不到 1.0×10^{-5} ,当相对湿度小于50%时,水汽对吸附过程无影响。因此选用活性炭吸附法处理含甲苯废气既经济又合理,优于冷凝法。

当使用1种回收方法回收难度大、回收率低时,可以利用各种回收方法的特点选择2种方法进行组合来达到回收烃类和废气达标排放的目的。如可用冷凝法在不太低的温度下先将有价值的、沸点较高的物质回收下来,再用吸附法或膜分离法净化尾气,或者先用膜分离法回收高浓度废气中的烃类,再用吸附法对尾气进一步处理,可在合理能耗范围内得到高的回收率,且能做到尾气达标排放。R. W. Baker 等采用压缩、冷凝与气体膜分离集成系统回收废气中的 HCFC-123,可使废气中的 HCFC-123 体积分数由6.3%降到0.01%,其流程图见图4^[7]。

3 结语

烃类本身是一种资源,排到大气中不仅污染环境,还浪

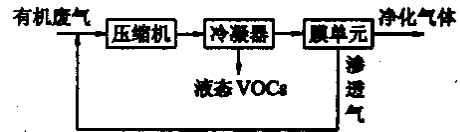


图4 压缩、冷凝与气体膜分离集成系统

费资源,因而首先要通过改进生产工艺在生产中减少烃类的外排量,对于确实需要排放的含烃类废气必须进行治理,而回收烃类是经济型的治理方法,应该根据废气的特点选择合适的回收方法,达到既回收利用烃类资源,又能使尾气达标排放,这是清洁生产的充分体现,也是清洁生产的要求。烃类回收方法多种多样,冷凝法、吸附法、膜分离法都有自己的优点,也有其不足之处,但技术是在不断发展的,以适应不断变化的需求和更加严格的环境要求。

参考文献

- 1 刘天齐. 石油化工环境保护手册. 北京: 烃加工出版社, 1990
- 2 Atsushi Kobayashi. VOC control & treatment technology. JICA Material, 2002
- 3 董志权. 工业废气净化与利用. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 4 K. Ohlrogge, J. Wind, R. D. Behling. Off-gas Purification by Means of Membrane Vapor Penetration. Sep. Sci. and Tech., 1995, 30: 1625 ~ 1638
- 5 B. Xia, S. Majumdar, K. K. Sirdar. Regenerative Oil Scrubbing of Volatile Organic Compounds from a Gas Stream in Hollow Fiber Membrane Devices. Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38: 3462 ~ 3472
- 6 Mike Worrall. Capturing Organic Vapors from Non-Condensable Gases Using Activated Carbon Adsorption Technology. Chemical Processing, 1998 (1)
- 7 R. W. Baker, V. L. Simmons, J. Kaschemekat, et al. Membrane Systems for VOC Recovery from Air Streams. Filtration & Separation, 1994 (5): 231 ~ 235

作者简介: 高根煜, 男, 1992年毕业于成都科技大学环境工程系, 现为镇海炼化股份有限公司安全环保处工程师, 主要从事炼油环保管理工作。

(收稿日期: 2003-03-14)

(上接第16页)

用 Fenton 试剂对其进行深度氧化处理。生化法处理后的农药废水、印染废水、制药废水, 仍含有一些难生物降解有机物还未去除, 出水有机综合指标不能达到国家排放标准。使用 Fenton 试剂氧化, 可使出水达到国家排放标准。

参考文献

- 1 R. J. Bigda, K. P. Elizardo. Fenton Chemistry Revival. ACS Environmental Chemistry Symposium, Washington, D. C., 1992, 8: 259 ~ 262
- 2 Pignatello J. J. Complete oxidation of 2,4-D by Fenton's reagent. Environ. Sci. Technol., 1990, 24: 378
- 3 Zepp R. G., Faust B. C., Hoigne J. Hydroxyl radical formation in aqueous reaction (pH ~ 8) of iron with hydrogen peroxide: The photo-Fenton reaction. Environ. Sci. Technol., 1992, 26(2): 313
- 4 Shen Y. S., Ku Y., Lee K. C. The effect of light absorption on the decomposition of chlorophenols by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. Wat. Res., 1995, 29(3): 907
- 5 Kuo W. G. Decolorizing dye wastewater with Fenton reagent. Wat. Res.,

1992, 26(7): 881

- 6 肖羽堂, 许建华. 利用芬顿试剂预处理难降解的二硝基氯化苯废水. 重庆环境科学, 1997, 19(6): 33 ~ 36
 - 7 吴慧芳, 王世和. 糖精钠生产废水的铁氧体法除铜研究. 城市环境与城市生态, 1998, 11(1): 14 ~ 16
 - 8 王世和, 吴慧芳. 糖精钠生产废水的综合处理技术. 水处理技术, 2002, 28(4): 235 ~ 238
 - 9 刘勇弟, 王华星, 朱亚新. Fenton 试剂氧化偶合混凝法处理含酚废水的机理研究. 中国环境科学, 1994, 14(5): 341 ~ 345
 - 10 巩志坚, 新瑛. 利用芬顿试剂处理焦化废水. 工业水处理, 1997, 17(6): 4 ~ 6
 - 11 王罗春, 闻人勤, 丁桓如. Fenton 试剂处理难降解有机废水及其应用. 环境保护科学, 2001, 27(105): 11 ~ 14
 - 12 王连生. 环境化学进展. 北京: 化学工业出版社, 1995: 474 ~ 475
- 作者简介: 吴慧芳, 女, 在职博士, 研究方向为水污染控制。

(收稿日期: 2003-05-06)