

文章编号: 1673 - 1212 (2008) 03 - 0089 - 04

# Fenton 试剂预处理实际印染废水的实验研究

鲁璐, 刘汉湖

(中国矿业大学 环境与测绘学院, 江苏 徐州 221008)

**摘要:** 通过单因素影响实验和正交实验, 以 COD 去除率和可生化性能两个指标作为筛选依据, 全面研究了 Fenton 试剂作为预处理工艺, 在常温下对实际印染废水的处理规律和最佳操作条件。首先研究了 COD 去除率随  $H_2O_2$  投加量和投加方式、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  投加量、初始 pH 值、反应时间等的变化规律, 最后正交实验结果确定了最佳操作条件为: 30%  $H_2O_2$  投加量 5 mL/L,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  投加量 800 mg/L, pH 值为 3.45, 此时  $H_2O_2$ :  $Fe^{2+}$  摩尔比为 15.5, COD 去除率为 33.4%, BOD/COD 值从 0.139 增加到 0.321, 可生化性能的提高为后续生物处理阶段提供了良好条件。

**关键词:** Fenton 试剂; 预处理; 实际印染废水; 影响因素; 正交实验

**中图分类号:** X703.5

**文献标识码:** A

## Experimental Study of Fenton Oxidation on Pre - Treatment of Dying Wastewater

Lu Lu, Liu Hanhu

(School of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

**Abstract:** Fenton reagent was used to treat actual dying wastewater under room temperature. First the effect of the dosage of  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  and 30%  $H_2O_2$ , pH and reaction time on removal efficiency of COD were investigated. And then the optimum condition was determined via orthogonal experiment: the optimum pH was 3.45, and the optimum dosage of  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  and 30%  $H_2O_2$  were 800 mg/L and 5 mL/L, respectively. Meanwhile, the molar ratio was 15.5, and COD removal rate was 33.4%, and BOD/COD rate was 0.321, it means the wastewater was biodegradable.

**Key words:** Fenton reagent; pre - treatment; actual dying wastewater; influential factors; orthogonal experiment

目前 Fenton 工艺在水处理研究中受到越来越多的关注, 原因是它具有强氧化性, 适于处理一般氧化剂难氧化或生物难降解的废水。这些关于 Fenton 试剂在水处理方面的应用研究主要突出其强氧化性, 但 Fenton 试剂相对于生物法有一个明显的缺点, 那就是成本偏高, 这一点制约了 Fenton 试剂在实际生产中的推广应用<sup>[1-2]</sup>。但是如果将其作为预处理工艺, 再与后续生物方法相结合, 将会取得既经济又高效的双赢局面。作为预处理, Fenton 试剂不需要取得太高的处理效率, 它的主要任务是改善实际印染废水可生化性能差的现状。

### 1 Fenton 试剂催化机理

1894 年法国科学家 H. J. Fenton 在一项科学研究中发现酸性水溶液中当亚铁离子和过氧化氢共存

时可以有效地将苹果酸氧化<sup>[3-4]</sup>。这项研究发现为人们分析还原性有机物和选择性氧化有机物提供了一种新的方法。后人为了纪念这位伟大的科学家, 将  $Fe^{2+}/H_2O_2$  命名为 Fenton 试剂, 使用这种试剂的反应称为 Fenton 反应。20 世纪 40 年代, Haber 和 Weiss 证明 Fenton 体系中起氧化作用的是  $H_2O_2$  在  $Fe^{2+}$  催化作用下生成的羟自由基 (Hydroxyl Free Radical,  $\cdot OH$ ), 其氧化电位达 2.73V, 过氧自由基  $HO_2 \cdot$  的氧化电位达 1.3V。另外  $\cdot OH$  具有较高的亲电性, 其电子亲和能力达 569.3 kJ, 容易进攻高电子云密度点。同时,  $Fe^{2+}$  被氧化成  $Fe^{3+}$  产生混凝沉淀, 可去除大量有机物<sup>[5-6]</sup>。可见, Fenton 试剂有氧化和混凝两种作用。

总的来说, 影响反应进程的因素有七个: 反应初始 pH 值、反应温度、反应时间、催化剂种类、催化剂投加量、 $H_2O_2$  投加量和投加方式。其中, 反应温度和催化剂种类没有进行深入探讨, 原因是市场常见的催化剂是  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 无论从经济成本考虑, 还

收稿日期: 2007 - 10 - 30

作者简介: 鲁璐 (1984 - ), 女, 汉族, 中国矿业大学环境科学专业在读硕士研究生, 研究方向: 水处理技术。

是实验室条件限制,本次实验都直接确定  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为研究对象;本实验主要研究常温下 Fenton 试剂对开达印染厂的实际废水的处理效果,所以温度选取比较接近实际废水出水时的 25 ,以利于应用于生产实际。

## 2 单因素影响实验

由于本实验工作量非常大,消耗的废水量也非常大,所以先在小型仪器中进行实验,后在 50 L 水样桶中验证实验结论。做系列反应时间时用 1000 mL (有效容积 900 mL) 烧杯,其它皆用 300 mL (有效容积 250 mL) 烧杯。本实验用水取自徐州开达精细化工有限公司污水处理厂调节池, COD 在 718.5 ~ 852.4 mg/L 之间,色度 400 倍左右, pH 值 3.45 左右,温度 25 左右,呈现黑褐色。

### 2.1 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量

$\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  作为反应物,其投加量直接关系到  $\cdot\text{OH}$  的生成和预处理的成本,因而是研究的重点,且反应物的量一变,所需要的反应时间等因素都相应变化,所以首先确定二者投加量。另外  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量互相牵制<sup>[7]</sup>,即存在一个最佳投加比,所以将二者绑定。首先根据经验值固定  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量,设置一系列  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量,根据 COD 去除率筛选最佳  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量;然后反过来固定  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量再设置一系列  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量,直至确定二者的最佳组合。

见图 1 是固定  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量 5 mL/L 时, COD 去除率随  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量变化图。可以看出,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量的设置范围很宽,囊括了  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$  摩尔比 123.9 ~ 13.8, COD 去除率大体上的变化趋势是随着  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量的增加而增加,在 400 mg/L 时出现了 32.5% 的去除效果,其后再增加  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , COD 去除率都没有大幅度提高,原因是  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  在 Fenton 体系中起催化剂的作用,不改变  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量,仅单纯增加催化剂的量,超过了二者之间的比例关系,也就得不到更高的处理效果,所以当  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量增大到 900 mg/L 时, COD 去除率也只有 5.8% 的增长幅度。而市售  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  价格为 260 元/吨左右,所以在  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 5 mL/L 的情况下,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的投加量宜选择比较经济合理的 400 ~ 800 mg/L 之间,此时  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$  摩尔比在 31.0 ~ 15.5 之间,质量比在 18.8 ~ 9.4 之间, COD 去除率保持在 30% 以上。现在固定  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量为 800 mg/L,做关于  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量的单因素影响实验。

见图 2 是固定  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量 800 mg/L 时, COD 去除率随  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量变化图。可以看出,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 5 mL/L 处理效果最好,此时 COD 去除率达到 34.3%。与研究系列  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量时不同,系列  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量引起的 COD 去除率曲线不是一直上扬的。具体来说,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量低于 5 mL/L 时, COD 去除率与  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量的关系是正相关,而当  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量超过 5 mL/L 时, COD 去除率却随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量的增加而下降,甚至出现比原水 COD 高得多的情况。Fenton 反应是  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  两者复杂的化学反应,两者投加比应该保持在一定范围内,上面实验中后两个点,  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$  摩尔比达到了 24.8 以上,催化剂严重不足,铁离子的循环不能及时完成,所以影响了整个 Fenton 系统的反应进程,这种紊乱也许将改变整个反应机理。而且当  $\text{H}_2\text{O}_2$  相对于  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  严重过量时,产生的  $\cdot\text{OH}$  在短时间内不能和水中有机物反应,却能和  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应:  $\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$ ,就是说  $\text{H}_2\text{O}_2$  是  $\cdot\text{OH}$  的捕捉剂<sup>[8]</sup>,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投量过高会使最初产生的  $\cdot\text{OH}$  混灭,从而降低了 Fenton 试剂的利用效率。

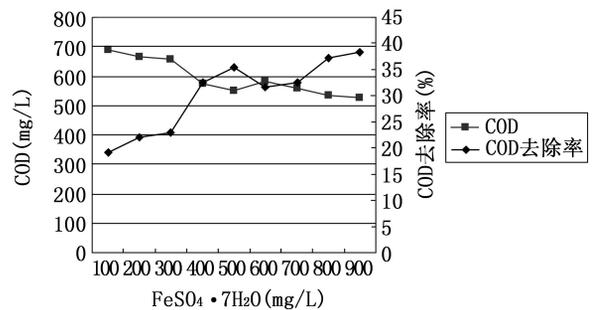


图 1  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量对 COD 去除效果的影响图

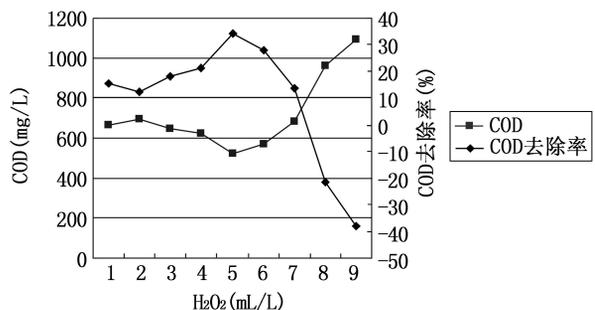


图 2  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量对 COD 去除效果的影响图

### 2.2 初始 pH 值

如图 3 所示固定  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量后, COD 去除率随系列 pH 值的变化图。可以明显看出 pH 值在 2 ~ 7 时,处理效果都比较接近,在 pH 为 3 时处理效果最好, COD 去除率达到 34.7%。

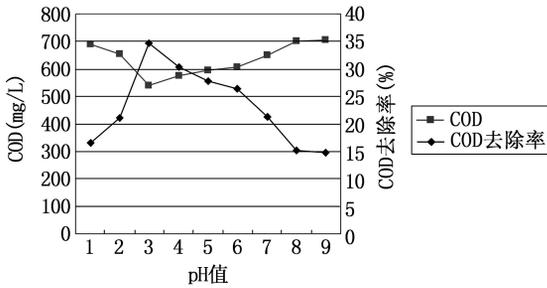


图 3 pH 值对 COD 去除效果的影响图

### 2.3 反应时间

许多研究指出 Fenton 反应的一大特点就是反应速度快,好多实验都将时间定在 60 min 以内,但本实验结果发现 COD 值在 2 h 内一直没有低于原水,见图 4,反而出现了大幅度升高,最大值出现在反应后 20 min, COD 达 1397.6 mg/L,比原水高出 89.1%。

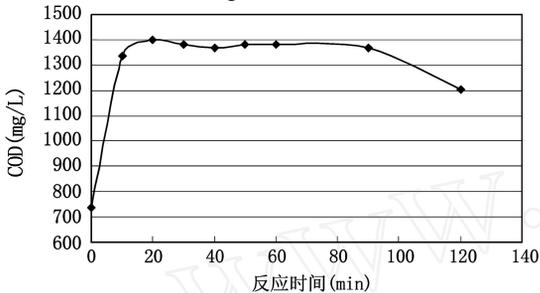


图 4 短时间内 COD 变化趋势图

见图 5, Fenton 试剂处理开达印染废水至少需要 3 h 的时间,在本实验所测定的时间范围内,处理效果一直在不断增加,最大出现在反应后 9 h, COD 去除率达到 47.1%。从曲线斜率可以看出,在 2 h 到 4 h 之间下降得最为迅速,其后 COD 也有进一步的降低,但是趋势渐缓,作为预处理,在实际工程应用中如果占用时间太长,就相当于增加处理成本,所以将本实验的最佳反应时间定在反应后 4 h。

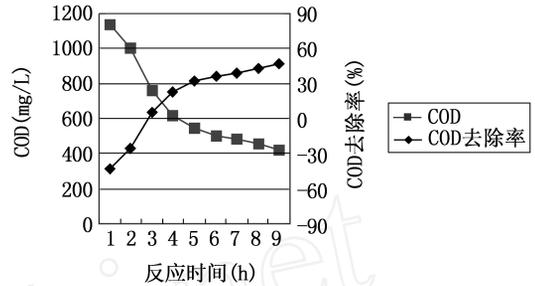


图 5 9 h 内 COD 随时间变化图

### 2.4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加方式 (见表 1)

从表 1 可以看出,反应后 2 h 和 5 h 的处理效果对比情况不尽相同。在反应后 2 h 两个实验装置中 COD 都是升高的,其中分两次投加的比一次投加的还要高;在反应后 5 h,两个装置中 COD 都得到降解,分两次投加的一组处理效果更好。

表 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加方式对 COD 去除效果的影响表

实验号	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 投加方式	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 投加时间	反应后 2 h (12:10)		反应后 5 h (15:10)	
			COD	COD 去除率	COD	COD 去除率
1	一次性投加	10:10	872.6	-16.2	560.3	25.4
2	两次均匀投加	10:10, 11:10	987.2	-31.5	523.2	30.3

## 3 正交实验部分

单因素影响实验确定了需要在正交实验中考察的因素为 pH、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量及 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 投加量三个,每个因素选取三个水平,不考虑因素间的相互影响,将三因素三水平设置为表 2 所示,此时 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Fe<sup>2+</sup> 摩尔比在 12.4 ~ 37.2 之间,正交表选用可容纳四因素三水平的 L<sub>9</sub> (3<sup>4</sup>)。其他实验条件:反应时间为 4h,反应温度 25℃, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加方式为分两次投加,持续搅拌,进水 COD 为 781.6 mg/L, BOD<sub>5</sub> 为 108.6 mg/L, BOD<sub>5</sub>/COD 值为 0.139。实验数据极差分析见表 3。

表 2 正交实验三因素三水平设置表

因素名称	A	B	C
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 投加量	初始 pH	FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O 投加量
水平 1	4 mL/L	2	400 mg/L
水平 2	5 mL/L	原水 3.45	600 mg/L
水平 3	6 mL/L	4	800 mg/L

表 3 正交实验数据极差分析表

实验号	A	B	C	COD (mg/L)	COD 去除率 (%)
1	A1	B1	C1	687.2	12.1
2	A1	B2	C2	531.2	32.0
3	A1	B3	C3	553.6	29.2
4	A2	B1	C2	627.2	19.8
5	A2	B2	C3	520.8	33.4
6	A2	B3	C1	664.0	15.0
7	A3	B1	C3	566.4	27.5
8	A3	B2	C1	604.8	22.6
9	A3	B3	C2	576.8	26.2
		73.3	59.4	49.7	
		68.2	88.0	78.0	
		76.3	70.4	90.1	
/3	24.4	19.8	16.6		
/3	22.7	29.3	26.0		
/3	25.4	23.5	30.0		
D	2.7	9.5	13.4		
影响	第三	第二	第一		

从表 3 可以看出, 5 号实验处理效果最好, COD 去除率达 33.4%。本次实验中  $D_C > D_B > D_A$ , 也就是说在本次实验考察的范围内,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  投加量对处理效果的影响最大, pH 值次之,  $H_2O_2$  投加量排最后。测定  $BOD_5$  后发现可生化性能提高最多的是 5 号实验,  $BOD_5 / COD$  值从 0.139 增长到 0.321。综合成本和处理效果等因素, 确定了本实验最佳组合为:  $H_2O_2$  投加量为 5 mL/L,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  投加量为 800 mg/L, pH 值为 3.45, 此时  $H_2O_2 : Fe^{2+}$  摩尔比为 15.5, COD 去除率为 33.4%,  $BOD / COD$  值从 0.139 增加到 0.321。

#### 4 结论

4.1 通过单因素影响实验和正交实验, 以 COD 去除率和可生化性能两个指标为筛选依据, 综合成本和处理效果等因素, 确定出最佳参数组合为:  $H_2O_2$  投加量为 5 mL/L,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  投加量为 800 mg/L, pH 值为 3.45, 此时  $H_2O_2 : Fe^{2+}$  摩尔比为 15.5, COD 去除率为 33.4%,  $BOD / COD$  值从 0.139 增加到 0.321。

4.2 Fenton 反应系统是一系列复杂的化学反应,  $H_2O_2$  和  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  之间存在一个投加比, 二者维持这个比例能使反应顺利进行, 并达到较好的处理效果, 只单单增加其中一项的投加量, 非但不能提高处理效率, 还有可能引起反应进程的混乱, 导致整个 Fenton 系统的瘫痪, 本实验最佳  $H_2O_2 : Fe^{2+}$  摩尔比为 15.5:1。

4.3 当  $H_2O_2$  过量时, COD 去除率随着  $H_2O_2$  投加量的增加而下降。原因一是  $\cdot OH$  和  $H_2O_2$  反应,  $H_2O_2$  投量过高会使最初产生的  $\cdot OH$  泯灭, 从而降低了 Fenton 试剂的利用效率。更重要的是 Fenton 反应是  $H_2O_2$  和  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  两者复杂的化学反应, 两者投加比应该保持在一定范围内, 当催化剂严重不足时, 铁离子的循环不能及时完成, 影响了整个 Fenton 反应

进程, 这种紊乱也许将改变整个反应机理。

4.4 另外需要指出的是本实验中 pH 值为 7 时的处理效果和 pH 值为 2 时一样。许多利用 Fenton 试剂处理印染废水的研究都将 pH 调节到 2~5, 其实对于实际印染废水也许不需要那么苛刻的条件, 完全没有必要浪费资金在调节酸性环境上面, 所以基于自配的单一染料废水的实验研究, 其研究成果不一定适用于实际生产废水, 目前我们缺少的正是将现阶段的诸多研究成果和研究方法推广到实际废水中进行验证, 将科研成果转移到实际生产中。

#### 参考文献:

[1] 赵启文, 刘岩. 芬顿试剂的历史与应用 [J]. 化学世界, 2005 (5): 319 - 320.  
[2] 万俊峰, 李光明. Fenton 试剂在污水处理上的发展与展望 [J]. 江苏环境科技, 2005, 18 (3): 36 - 39.  
[3] Ivonete Rossi Bautitz, Raquel F. Pupo Nogueira. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process—Solar irradiation and matrix effects [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 187: 33 - 39.  
[4] A. Georgi, A. Schierz, U. Trommler et al. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range [J]. Applied catalysis B: Environmental, 2007, 72: 26 - 36.  
[5] Marco S. Lucas, Albino A. Dias, Ana Sampaio et al. Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's reagent-yeast [J]. Water Research, 2007, 41: 1103 - 1109.  
[6] 史红香, 胡晓敏. Fenton 试剂氧化处理印染废水的实验研究 [J]. 辽宁化工, 2006, 35 (4): 202 - 204; 210.  
[7] İpek Gulkaya, Guleman A. Surucu, Filiz B. Dilek. Importance of  $H_2O_2 / Fe^{2+}$  ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 136: 763 - 769.  
[8] 李绍锋, 张秀忠, 张德明, 等. Fenton 试剂氧化降解活性染料的试验研究 [J]. 给水排水, 2002, 28 (3): 46 - 49.

(上接第 82 页)

[6] Yan K, Li R N, Cui M, et al. Removal of  $NO_x$  and  $SO_2$  by bipolar corona [J]. Proceedings of 4th International Conference on ESP, Beijing, 1990: 37 - 39.  
[7] 宁成, 李劲, 周文俊, 等. 脉冲电晕对燃煤烟气中  $NO$  和  $SO_2$  的脱除研究 [J]. 华中理工大学学报, 1994, 22 (1): 17 - 22.  
[8] 朱益民. 脉冲电晕法脱硫脱硝研究概述 [J]. 环境科

学进展, 1997, 5 (5): 75 - 80.

[9] Yan Keping. Matching between Voltage Pulse Generator and Reactor for Producing Low Temperature Plasma by Positive Pulse Corona [J]. Applied Electrostatics, Beijing, 1993 (7): 83 - 95.  
[10] 张大超, 董冰岩. 旋风脉冲静电除尘器放电电极优化实验研究 [J]. 南方冶金学院学报, 2002, 23 (2): 5 - 8.