

Fenton 氧化法用于低可生化性石化废水预处理的研究

何士龙^{1,2} 高迎新² 杨 敏² 王丽萍¹ 张 洁¹

(1. 中国矿业大学 环境与测绘学院, 江苏 徐州 221116;

2. 中国科学院生态环境研究中心 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘 要: 以 Fenton 试剂作为含高浓度硝基苯的石化废水的前处理方法, 在 $\text{pH} = 3.0$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 500 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)/\rho(\text{Fe}^{2+}) = 6$, 反应时间 150 min 条件下, 废水中的硝基苯得到有效去除, 其生化性得到较大的改善, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 的值从最初的 0.03 提高到 0.47。氧化还原电位(ORP)对 Fenton 氧化过程有很好的指示作用。当 ORP 达到最大值时, 表明体系中 H_2O_2 完全消失; 当 ORP 随后出现最低点时, 表明 Fenton 氧化作用完全结束。研究还发现, H_2O_2 在体系中消失后, 废水的可生化性还在提高, 这表明该体系中还有其他氧化物种的存在。

关键词: Fenton 试剂; 硝基苯; 石化废水; 氧化还原电位; 可生化性

中图分类号: X703.1

引 言

对于生产硝基苯的石化废水处理一直是个难题。微生物经过驯化后可处理含一定浓度的硝基苯废水^[1-4], 但如果废水中的硝基苯浓度过高或是该类废水采用间断排放方式, 就会影响生物处理系统的稳定性。因此, 对于该类废水的处理, 在生物处理系统前增设合适的预处理系统是十分必要的。Mu^[5]等利用零价铁作为含硝基苯废水的前处理系统, 有效地改善了废水的可生化性。一些高级氧化方法如臭氧氧化^[6]、湿式氧化^[7]、催化氧化^[8-9]等也被用于含硝基苯废水的预处理研究, 但这些方法由于技术或成本的原因, 很难在实际工程中得到应用。而 Fenton 试剂不但有强的氧化能力, 且具有投资低、操作简单等特点, 作为一种预处理方法广泛用于含难降解有机物废水的处理体系中^[10-12]。

本文采用 Fenton 试剂作为含硝基苯的石化废水的预处理工艺, 分别考察了 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的投加比例、试剂的投加量、反应时间等因素对处理效果的影响。同时, 对 Fenton 氧化过程的合理控制进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 石化废水水质

废水取自某生产硝基苯的化工企业, 主要水质参数见表 1。

表 1 实验用水水质情况表

Table 1 Average composition of the wastewater

$\text{COD}_{\text{Cr}}/$ mg L^{-1}	$\text{BOD}_5/$ mg L^{-1}	$\text{TOC}/$ mg L^{-1}	$\text{NB}/$ mg L^{-1}	$\text{TSS}/$ mg L^{-1}	pH
1300	54	420	114.8	410	1.8~2.1

1.2 实验材料

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 (30%), NaOH , 分析纯, 北京化学试剂公司。

1.3 实验方法

实验在烧杯中批量进行。室温条件下, 取一定体积的废水加入烧杯中后, 在搅拌条件下, 调解 pH 到 3.0, 然后加入一定量的 Fenton 试剂进行反应。反应 2 h 后, 加入 NaOH 溶液, 调节 pH 到 7.5~8.0 左右, 搅拌 30 min 后, 静置沉淀。

实验过程中的参数测定 (BOD_5 , COD_{Cr} , TOC) 均采用标准方法。 H_2O_2 质量浓度的测定使用碘量法。实验中 COD_{Cr} 的值是扣除剩余 H_2O_2 带来的 COD_{Cr} 所得的差值。硝基苯浓度的测定采用气相色谱质谱联用技术 (GC/MS)^[5]。氧化还原电位 (ORP) 值采用在线测定。

收稿日期: 2008-10-24

基金项目: 国家杰出青年基金 (50525824); 江苏省资源环境信息工程重点实验室开放基金 (20080201)

第一作者: 男, 1977 年生, 讲师, 博士

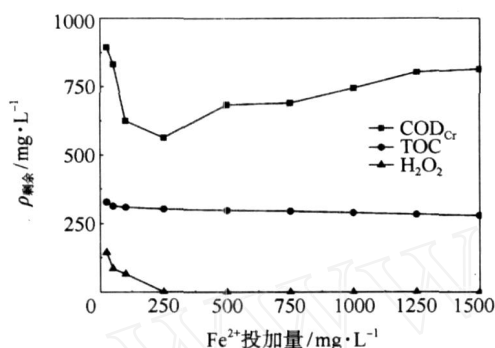
E-mail: hslongrcees@163.com

2 结果与讨论

2.1 影响 Fenton 氧化效果的因素分析

2.1.1 H_2O_2 与 Fe^{2+} 投加质量比

不同的 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的投加比例对 Fenton 试剂的氧化性能有很大的影响。过量的 H_2O_2 与 Fe^{2+} 都会消耗羟基自由基^[12], 从而影响羟基自由基对有机物的氧化。为了确定最佳的 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的质量比, 首先将反应中 H_2O_2 的初始质量浓度恒定为 1500 mg/L (任意值), 通过调整 Fe^{2+} 的投加量来确定 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的最佳比例。图 1 为 $\text{pH} = 3$ ^[13] 时不同 Fe^{2+} 的投加量对 COD_{Cr} 和 TOC 去除的影响。



$\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间 2 h

图 1 Fe^{2+} 的投加量对废水中剩余的 H_2O_2 、 COD_{Cr} 与 TOC 的影响

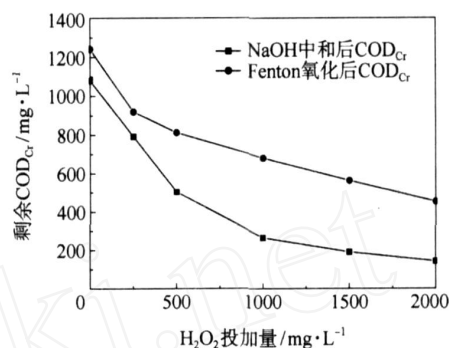
Fig. 1 The effect of Fe^{2+} dose on residual H_2O_2 , COD_{Cr} and TOC

由图 1 可知, 随着 Fe^{2+} 的投加量的增加, 废水中残余的 H_2O_2 的质量浓度逐渐降低, 当 Fe^{2+} 的投加量大于 250 mg/L 之后, 溶液中残存的 H_2O_2 质量浓度已低于检测限。对于废水 COD_{Cr} 的去除, 当 Fe^{2+} 的投加量小于 250 mg/L 时, COD_{Cr} 去除量随着 Fe^{2+} 投加量的增加而增大。但当 Fe^{2+} 的投加量大于 250 mg/L 时, COD_{Cr} 的去除量反而逐渐降低, 一方面可能是由于过量 Fe^{2+} 的投加增大了对羟基自由基的捕获, 从而影响了自由基对有机物的氧化; 另一方面可能是由于体系中存在过剩的 Fe^{2+} , 在测定中其贡献了部分 COD_{Cr} 。对于 TOC 而言, 当 Fe^{2+} 的投加量达到 100 mg/L 时, 20 % 的 TOC 得到有效地去除; 当 Fe^{2+} 的投加量为 100 ~ 250 mg/L 时, TOC 的去除率明显低于 COD_{Cr} 的去除率, 表明在此范围内, 有机物以部分氧化为主, 其矿化程度明显较低; 进一步增加 Fe^{2+} 的投加量, TOC 降低幅度不再明

显, 这表明随着 Fe^{2+} 投加量的增加, 对于促进 Fenton 试剂矿化有机物没有太大的贡献。因此, 确定 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的投加质量比为 1500 : 250, 即 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) / \rho(\text{Fe}^{2+}) = 6 : 1$ 。

2.1.2 Fenton 试剂绝对投加量

在最佳 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的投加质量比确定后, 羟基自由基的产生量与 Fenton 试剂的绝对投加量相关。图 2 为固定 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) / \rho(\text{Fe}^{2+}) = 6 : 1$, 逐渐改变 Fenton 试剂投加量对 COD_{Cr} 去除的影响。



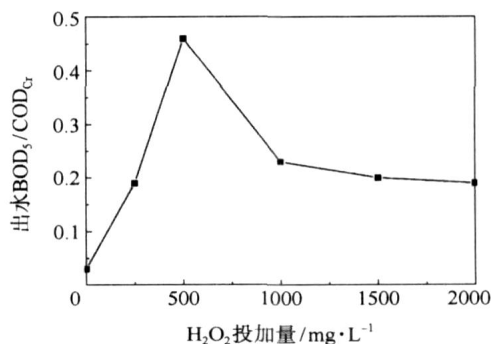
$\rho(\text{H}_2\text{O}_2) / \rho(\text{Fe}^{2+}) = 6 : 1$, $\text{pH} = 3$, 反应时间 2 h

图 2 Fenton 试剂的投加量对中和前后 COD_{Cr} 值的影响

Fig. 2 The effect of dose of Fenton reagent on the reduction in COD_{Cr} before and after adding NaOH

由图 2 可知, 随着投加量的增加, COD_{Cr} 的去除量逐渐增加。而且随着 Fe^{2+} 投加量的增加, 絮凝作用对废水中 COD_{Cr} 的去除能力逐渐加强, 这是 Fenton 氧化技术同其他高级氧化技术相比具有的独特优点。

图 3 为不同 Fenton 试剂投加量对废水可生化



$\rho(\text{H}_2\text{O}_2) / \rho(\text{Fe}^{2+}) = 6 : 1$, $\text{pH} = 3$, 反应时间 2 h

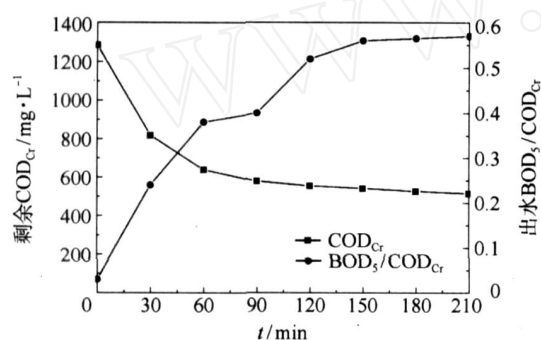
图 3 Fenton 试剂的投加量对 $\text{BOD}_5 / \text{COD}_{\text{Cr}}$ 的影响

Fig. 3 The effect of dose of Fenton reagent on the ratio of BOD_5 to COD_{Cr}

性的影响。随着投加量的逐渐增加,废水的可生化性得到了明显的改善, BOD_5/COD_{Cr} 从最初的 0.03 升至 0.47, 这为后续的生物处理创造了很好的条件。当 H_2O_2 的投加量进一步增大(大于 500 mg/L) 时, BOD_5/COD_{Cr} 的值却降低。这表明过量的羟基自由基进一步对可生化的有机物进行氧化, 矿化为 CO_2 , 从而降低了废水的可生化性。本文引入 Fenton 试剂主要用来改善该废水的可生化性, 因此, 确定 Fenton 试剂的最佳投加量为 $\rho(H_2O_2) = 500 \text{ mg/L}$, $\rho(H_2O_2)/\rho(Fe^{2+}) = 6:1$ 。

2.1.3 最佳反应时间

在 $\rho(H_2O_2) = 500 \text{ mg/L}$, $\rho(H_2O_2)/\rho(Fe^{2+}) = 6:1$ 的条件下, 研究了反应时间对 Fenton 反应的影响, 以确定最佳反应时间; 同时对反应过程中体系 ORP 的变化规律进行了研究。实验结果如图 4~5 所示。从图 4 可见, 在 90 min 以后, COD_{Cr} 的值变化很小, 而 BOD_5/COD_{Cr} 的比值持续增加到 150 min。因此, 适当延长反应时间有利于改进废水的可生化性。



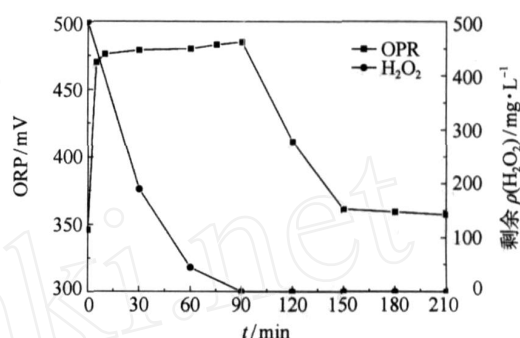
$\rho(H_2O_2) = 500 \text{ mg/L}$, $\rho(H_2O_2)/\rho(Fe^{2+}) = 6:1$, $pH = 3$

图 4 反应时间对废水中 COD_{Cr} 以及 BOD_5/COD_{Cr} 的影响

Fig. 4 The effect of reaction time on residual COD_{Cr} and the ratio of BOD_5 to COD_{Cr}

从图 5 可见, 随着反应的进行, ORP 曲线上出现了两个明显的转折点。在 90 min 时, ORP 值达到最大, 然后随着反应的进行而下降, 并且最大值与 H_2O_2 的消耗完毕点相对应, 这表明 H_2O_2 质量浓度是控制体系中 ORP 变化的关键因素。Lopez 等^[14]也发现了相同的现象, 并把这点作为 Fenton 氧化反应的结束点。然而, 本文发现在 H_2O_2 消失后, 体系的 BOD_5/COD_{Cr} 值一直持续增加, 直到 ORP 曲线上出现了第 2 个转折点(150 min), 这表明在 ORP 曲线上第 1 个与第 2 个转折点之间, 混合体系中还存在氧化作用发生。一般认为, 羟基自由基是 Fenton

反应体系中的主要氧化物种, 在体系中 H_2O_2 消失后, 系统中羟基自由基随之消失。那么体系中在 H_2O_2 消失后还存在的氧化作用, 可能是由其他氧化物种引起的, 这有待于进一步研究。再者, 本文用 ORP 作为 Fenton 反应的过程控制参数, 出现了两个明显的特征点: 第 1 个转折点出现表明 Fenton 混合体系中 H_2O_2 完全消失; 第 2 个转折点出现表明系统中氧化作用完全停止。但是利用 ORP 作为 Fenton 反应的过程控制参数是否具有普遍性意义, 还有待于进一步研究。



$\rho(H_2O_2) = 500 \text{ mg/L}$, $\rho(H_2O_2)/\rho(Fe^{2+}) = 6:1$, $pH = 3$

图 5 反应时间对废水中剩余 H_2O_2 以及 ORP

Fig. 5 The effect of reaction time on residual H_2O_2 and variation of ORP

2.2 Fenton 氧化过程中硝基苯质量浓度的变化分析

为了确定 Fenton 氧化对硝基苯的去除效果, 利用 GC/MS 对不同反应时间下以及铁水解沉淀物中的硝基苯质量浓度进行了分析。结果见图 6 和表 2。由图 6 和表 2 可见, Fenton 对硝基苯的去除主要通过氧化作用, 氧化后出水硝基苯质量浓度低于 4 mg/L。通过对比 ORP 曲线上第 1 个转折点(90 min)与第 2 个转折点(150 min)时硝基苯的质量浓度, 可以发现, 在 H_2O_2 消失后, 硝基苯还有一定程

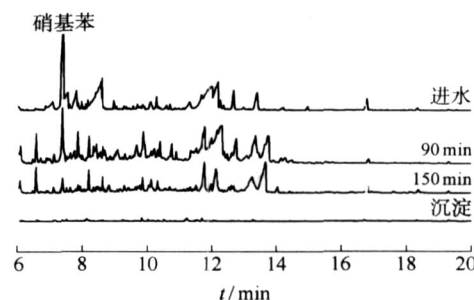


图 6 Fenton 氧化过程中废水的 GC/MS 色谱图

Fig. 6 GC/MS chromatograms during the process of Fenton oxidation

度的去除(硝基苯质量浓度从 35.6 mg/L 降到了 3.3 mg/L)。这再一次证明,在 H_2O_2 消失后,混合体系中还存在着其他氧化剂,能够对硝基苯进行氧化分解。

表 2 硝基苯定量分析结果

Table 2 Change of nitrobenzene concentrations in the process of Fenton's oxidation

采样点	$\rho_{\text{硝基苯}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
进水	114.8
反应 90 min	35.6
反应 150 min	3.3
沉淀	0.4

3 结论

(1) 在最佳反应条件: $\text{pH} = 3$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 500 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)/\rho(\text{Fe}^{2+}) = 6:1$, 反应时间 150 min, 硝基苯可被有效地去除,出水质量浓度低于 4 mg/L;同时废水的可生化性得到有效改善, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值从最初的 0.03 提高到 0.47。

(2) OPR 有效地指示了 Fenton 反应的进程,出现了 2 个明显的特征点:当 ORP 曲线上第 1 个转折点出现,表明 Fenton 混合体系中 H_2O_2 完全消失;第 2 个转折点出现,表明系统中氧化作用完全停止。但用 ORP 作为 Fenton 反应的过程控制参数是否具有普遍性意义,还有待于进一步研究。

(3) 在 Fenton 反应体系中,当 H_2O_2 完全耗竭后,还存在着氧化作用发生,这种氧化作用的普遍性以及该类氧化物种的确定还有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] 韦朝海,侯轶,任源,等. 硝基苯好氧降解的共基质及生物协同作用[J]. 中国环境科学, 2000, 20(3): 241 - 244.
Wei C H, Hou Y, Ren Y, et al. Bio-cooperation effect and mixing substrates in the aerobic degradation of nitrobenzene[J]. China Environmental Science, 2000, 20(3): 241 - 244. (in Chinese)
- [2] Peres C M, Naveau H, Agathos S N. Biodegradation of nitrobenzene by its simultaneous reduction into aniline and mineralization of the aniline formed[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1998, 49(3): 343 - 349.
- [3] Nielsen P H, Christensen T H. Variability of biological degradation of phenolic hydrocarbons in an aerobic aquifer determined by laboratory batch experiments[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2004, 17: 55 - 67.
- [4] 郑春莉,周集体,王竞,等. 硝基苯高效降解菌群对硝基苯好氧降解[J]. 大连理工大学学报, 2008, 48(2): 173 - 177.
Zheng C L, Zhou J T, Wang J, et al. Degradation of nitrobenzene by a mixture of nitrobenzene degrading strains under aerobic condition[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2008, 48(2): 173 - 177. (in Chinese)
- [5] Mu Y, Yu H Q, Zheng J C, et al. Reductive degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2004, 54: 789 - 794.
- [6] Latifoglu A, Gurol D. The effect of humic acids on nitrobenzene oxidation by ozonation and O_3/UV processes[J]. Water Research, 2003, 37: 1879 - 1889.
- [7] Arslan-Alaton I, Ferry J L. $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ -catalyzed oxidation of nitrobenzene in supercritical water: Kinetic and mechanistic aspects[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 38: 283 - 293.
- [8] Bhatkhande D S, Kamble S P, Sawant S B, et al. Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 102: 283 - 290.
- [9] 赵雷,马军,孙志忠,等. 催化臭氧化水中硝基苯速率常数的影响因素[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(8): 1227 - 1232.
Zhao L, Ma J, Sun Z Z, et al. Effect of applied quantitative factor on rate constant of catalytic ozonation for the decomposition of nitrobenzene in aqueous solution[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2008, 40(8): 1227 - 1232. (in Chinese)
- [10] 金云霄,温韵. Fenton 法在垃圾渗滤液预处理中的研究[J]. 洛阳理工学院学报: 自然科学版, 2008, 18(1): 31 - 39.
Jin Y X, Wen Y. Study on fenton process for the pre-treatment of landfill leachate[J]. Journal of Luoyang Institute of Science and Technology: Natural Science Edition, 2008, 18(1): 31 - 39. (in Chinese)
- [11] Chamarro E, Marco A, Esplugas S. Use of fenton reagent to improve of organic chemical biodegradability[J]. Water Research, 2001, 35(4): 1047 - 1051.
- [12] Kuo K W. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent[J]. Water Research, 1992, 26: 881 - 886.
- [13] 韦朝海,陈传好,王刚,等. Fenton 试剂催化氧化降解含硝基苯废水的特性[J]. 环境科学, 2001, 22(5): 60 - 64.
Wei C H, Chen C H, Wang G, et al. Characteristics of

nitrobenzene containing wastewater catalytic oxidation degradation by fenton reagent[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2001, 22(5): 60 - 64. (in Chinese)

[14] Lopez A, Pagano M, Volpe A, et al. Fenton's pre-treatment of mature of landfill leachate [J]. Chemosphere, 2004, 54: 1005 - 1010.

Pre-treatment of low biodegradable of petrochemical wastewater with Fenton oxidation

HE ShiLong^{1,2} GAO YingXin² YANG Min² WANG LiPing¹ ZHANG Jie¹

(1. School of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining & Technology, Xuzhou Jiangsu 221116;

2. SKL EAC, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Pre-treatment using Fenton oxidation of nitrobenzene (NB)-bearing wastewater from dye manufacturing has been studied with the objective of removing NB and related aromatic compounds, and thereby improving the biodegradability of the wastewater. Under the conditions of initial pH value of 3, concentration of H_2O_2 of 500 mg/L, weight ratio of H_2O_2 to Fe^{2+} of 6, and reaction time of 150 min, NB was almost completely transformed, and the ratio of BOD to COD was increased from 0.03 to 0.47. The redox potential (ORP) was found to be an effective indicator to monitor the Fenton oxidation process. H_2O_2 was almost depleted at the point where the ORP reached the maximal value, and minimum ORP value corresponded to the completion of Fenton oxidation. The increase in biodegradability continued for about 60 min after the depletion of H_2O_2 , suggesting the presence of an unknown oxidizing species.

Key words: Fenton oxidation; nitrobenzene; petrochemical wastewater; redox potential; biodegradability