

Fenton 试剂处理港口化学品洗舱废水

陈思莉¹, 汪晓军¹, 李 立², 顾晓扬¹

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006; 2. 广东海事局, 广东 广州 510230)

摘要 根据珠海某港口化学品洗舱废水的组成, 配置甲醛、甲苯、苯酚的单独污染物模拟废水, 采用 Fenton 试剂对港口废水和模拟废水进行氧化处理。通过实验探讨了不同的 H_2O_2 和 Fe^{2+} 浓度、pH 值、反应时间下各种废水 COD 的去除情况, 确定了各种废水最佳的操作条件。港口废水在最佳的操作条件下 COD 去除率约为 88%, 废水的 COD 质量浓度从 2 000 ~ 2 200 mg/L 降低到低于 280 mg/L, 废水由原来的无法生化变为易生物降解。苯酚、甲醛、甲苯模拟废水在各自最佳的操作条件下, COD 去除率也都达到 85% 以上。

关键词 港口洗舱废水 ; 甲醛 ; 甲苯 ; 苯酚 ; Fenton 试剂 ; 污水处理

中图分类号 : 703 **文献标识码** : A **文章编号** : 1004-6933(2008)03-0062-04

Treatment of port cabin washing wastewater containing chemicals by Fenton reagent

CHEN Si-li¹, WANG Xiao-jun¹, LI Li², GU Xiao-yang¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Maritime Affairs Bureau, Guangzhou 510230, China)

Abstract Cabin washing wastewater containing chemicals in a port in Zhuhai, along with three artificial wastewater solutions containing only formaldehyde, toluene and phenol, were treated with Fenton reagent. The effects of concentrations of H_2O_2 and Fe^{2+} , different pH values and oxidation time on the COD removal rate were studied. The optimal treatment conditions for different wastewaters were presented. The results show that the removal rate of COD in the port wastewater was 88 % in the optimal condition, under which COD decreased from 2 000 – 2 200 mg/L to less than 280 mg/L, and the port wastewater became easy biodegradable. The removal rate of COD from the artificial wastewater solution of formaldehyde, toluene and phenol was more than 85 % in the optimal condition.

Key words port cabin washing wastewater ; formaldehyde ; toluene ; phenol ; Fenton reagent ; wastewater treatment

液体化学品的运输方式以船运散装为主, 港口洗舱废水来源于货船装卸作业过程中产生的压载水和洗舱水。该废水不仅因其含有难以生物处理的化学品物质, 如甲苯、苯酚、甲醛、苯乙烯、丙烯腈和清洗船舱所用的清洗剂, 而且由于散化专用港口间歇操作、污染物品种类繁多等使废水的水质和水量具有多变性和随机性, 处理难度较大^[1]。

珠海某港口是广东较大的液体化学品运输口岸, 其中主要的化学药品为甲醛、甲苯、苯酚等有毒有机物, 该类有机物产生的废水无法直接生物降解

处理。目前该港口的废水采取集中外运的处理方式, 处理费用较高。本文取该港口废水, 并根据其主要组成, 配置甲醛、甲苯和苯酚的模拟废水, 进行 Fenton 试剂处理。由于 Fenton 试剂具有极强的氧化能力, 特别适用于生物难降解或一般化学氧化难以降解的有毒有机物的氧化处理。本文通过实验探讨 Fenton 试剂氧化该类港口化学品洗舱废水的最佳操作条件及可生化性的改善情况, 并通过配置常见污染物甲醛、甲苯、苯酚的模拟废水进行 Fenton 氧化对比试验, 分析 Fenton 氧化的机理, 为开发一种港口化

学品洗舱废水就地处理的实用技术提供理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂和废水

试剂 双氧水(30%)、绿矾(七水硫酸亚铁)、氢氧化钠、浓硫酸均为分析纯。

废水水样:取珠海某港口的化学品废水,其 COD 质量浓度为 2 000 ~ 2 200 mg/L。实验室根据该类废水所含的污染物及浓度,配制单独污染物的模拟废水 甲醛废水 $\rho(\text{COD}) = 800 \sim 900 \text{ mg/L}$, 甲苯废水 $\rho(\text{COD}) = 500 \sim 600 \text{ mg/L}$, 苯酚废水 $\rho(\text{COD}) = 800 \sim 900 \text{ mg/L}$

1.2 试验方法

Fenton 氧化处理:取废水水样 250 mL 置于 500 mL 烧杯中,在 Ecoscan-pH6 型酸度计上用 H_2SO_4 或 NaOH 调节 pH 值,再向溶液中依次加入一定量的硫酸亚铁和双氧水,迅速混合,反应一定时间后取出,调节其 pH 值至 7 以上,静置一段时间后,取上清液测 COD 质量浓度。

1.3 分析方法

废水 pH 值、COD 的检测均参照标准检测方法^[2]。本实验还通过绘制废水的 COD 生物降解曲线来评价废水的好氧生物降解性能^[3]。具体分析方法如下。

将新鲜的活性污泥(加入量使混合后 MLSS 质量浓度约在 3 000 mg/L)、营养盐和受试的废水混合于一个容器中,曝气 7 d,同时作一个空白试验(不加受试的废水)。在试验期间定期(每天)取样,测量过滤后废水的 COD 质量浓度。降解率

$$D_{\text{COD}} = \{1 - [(\rho_T - \rho_B) / \rho_A]\} \times 100\%$$

式中: ρ_A 为受试废水的初始 COD 浓度; ρ_T 为取样测定时的 COD 浓度; ρ_B 为取样测定时空白试验的 COD 浓度。

由 COD 降解率与时间的关系,绘制废水中 COD 生物降解曲线,由降解曲线作受试废水好氧生物降解性能的定性评价。

2 实验结果与讨论

根据 Fenton 试剂的经典反应机理,Fenton 试剂实验主要的影响因素是: H_2O_2 的投加量、 Fe^{2+} 的投加量、反应时间、反应的 pH 值^[4]。本试验取 H_2O_2 :COD 作为 H_2O_2 投加量的参数,再取 H_2O_2 : Fe^{2+} 作为 Fe^{2+} 投加量的参数,研究废水的 Fenton 试验最佳操作条件。

2.1 H_2O_2 投加量的影响

取水样 250 mL,调节废水的 pH = 3,反应时间为

2 h, H_2O_2 :COD 分别为 0.8、1.2、1.6、2.0、2.4 和 2.8。在不同的 H_2O_2 投加量条件下,取 H_2O_2 : Fe^{2+} 都为 4。实验结果如图 1 所示。

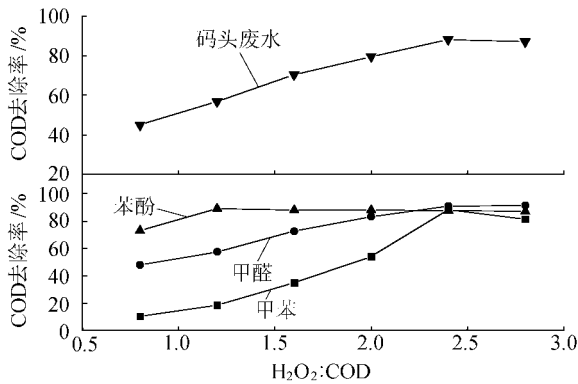


图 1 不同 H_2O_2 投加量对 COD 去除率的影响

Fenton 试剂作用机理一般认为 H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下发生均裂,产生氧化能力仅次于氟的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 进攻有机物 RH,引起有机物自由基 $\text{R}\cdot$ 的链引发、链传递以及链中止,从而使有机物结构发生碳链断裂,最终被氧化为 CO_2 和 H_2O 等无机质^[5]。根据上述 Fenton 试剂催化氧化反应机理, H_2O_2 投加量对 COD 去除率的影响极大。

由图 1 可知:①废水的 COD 去除率都是随着 H_2O_2 加入量的增大先急剧上升后趋于平缓。这是由于在双氧水浓度较低时,随着用量的增加,产生的 $\cdot\text{OH}$ 量也增加,这样就有更多的有效成分氧化有机物。当双氧水的浓度过大时, Fe^{2+} 一开始就被氧化为 Fe^{3+} ,既消耗了双氧水,同时又抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生,催化剂量就减少了,氧化效果降低。②不同的污染物,在较低的 H_2O_2 投加量下,COD 去除率差别明显, H_2O_2 :COD = 0.8 时,苯酚废水去除率最高,达到 72%,而此时甲苯废水的去除率只有 10%,港口废水是各种废水的综合,去除率为 45%。随着 H_2O_2 投加量的增加,各种废水的 COD 去除率趋于相等,当 H_2O_2 投加量增至 H_2O_2 :COD = 2.4 时,COD 去除率均达到 90% 左右。由于不同的污染物结构不同,Fenton 试剂氧化的过程也完全不同,对于苯酚废水,苯酚的氧化过程为苯酚 - 苯二酚 - 苯醌 - 小分子酸、醛酸 - 二氧化碳和水;甲醛废水的氧化为甲醛 - 甲酸 - 二氧化碳和水;而甲苯的氧化过程可能为甲苯 - 苯甲酸 - 不饱和脂肪酸 - 饱和脂肪酸 - 二氧化碳和水^[6]。由于酸性的 -COOH 是较强的 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂^[7],当 H_2O_2 投加量较低时,苯酚开环为小分子的酸、醛酸,COD 去除率高,而甲苯先氧化为苯甲酸,由于 -COOH 的强烈抑制作用,因此无法开环,COD 去除率很低。随着 H_2O_2 加入量的增大,产生过量的 $\cdot\text{OH}$,将大部分污染物都最终氧化为二氧化碳和水,

因此在 H_2O_2 投加量增至 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD} = 2.4$ 时,港口废水及模拟废水都取得较好的去除效果。

2.2 Fe^{2+} 加入量的影响

取水样 250 mL, H_2O_2 加入量为 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD} = 2.4$, 调节废水的 $\text{pH} = 3$, 反应时间为 2 h, Fe^{2+} 加入量为 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = (2、3、4、6、8、10)$ 。通过图 2 实验结果分析, Fe^{2+} 加入量对 COD 的去除率也有较大影响, 亚铁离子浓度过低不利于双氧水分解产生氢氧自由基, 降低 Fenton 试剂的氧化能力, 但亚铁离子浓度过高对双氧水的消耗过多, 会减少氢氧自由基的产生, 也不利于充分发挥 Fenton 试剂的氧化能力^[8]。不同的废水, 最佳的 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ 值不同。港口废水、苯酚废水、甲醛废水、甲苯废水的最佳 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ 分别为 6、3、4、8。

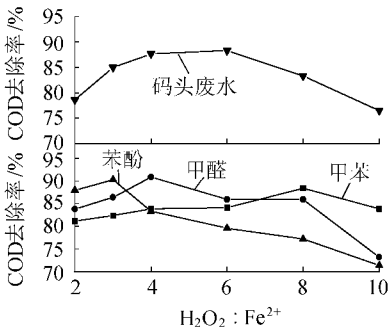


图 2 Fe^{2+} 投加量对 COD 去除率的影响

2.3 反应时间的影响

各取废水 250 mL, 调节废水的 $\text{pH} = 3$, H_2O_2 投加量为 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD} = 2.4$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为各种废水各自最佳的 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$, 考察反应时间从 0.5 ~ 3 h 废水 COD 去除率的变化情况。由图 3 可知: ①在前 2 h 的反应时间内, 各种废水的去除率随着时间的增加而快速增加, 当反应时间从 2 h 增加到 3 h 时, 去除率增加得非常缓慢, 这种现象可归结为反应动力学上反应速度的降低, 文献^[9]指出, 前期的反应主要是由 Fe^{2+} 催化完成的 Fenton 反应, 速度很快, 随着反应的进行, Fe^{2+} 因为反应的消耗而迅速减少, 起主导地位的成为由 Fe^{3+} 催化的类 Fenton 反应, 速度

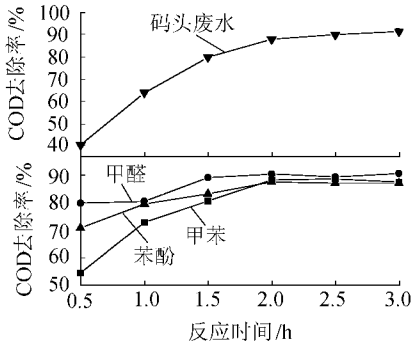


图 3 反应时间的影响

很慢。②不同废水的 COD 去除率在反应时间较短时差别较大, 随着反应时间的增加, 最后区别不大。由于各种污染被氧化的难易程度不同, 因此在反应开始为 0.5 h, 最易氧化的苯酚去除率已经达到 80%, 而较难氧化的甲苯只有 52%, 随着反应时间的加长, Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生足够多的 $\cdot\text{OH}$, 将大部分的污染物去除。在反应时间为 2 h 时, 港口废水的 COD 去除率达到 88% 以上。

2.4 废水初始 pH 值的影响

各取废水 250 mL, H_2O_2 投加量为 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD} = 2.4$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为各种废水各自最佳的 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$, 反应时间 2 h, 调节废水的 pH 值, 其结果如图 4 所示。

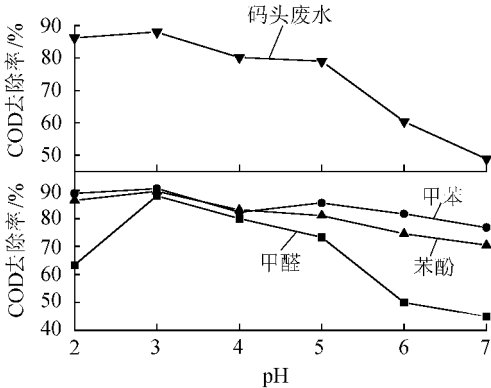


图 4 废水初始 pH 值的影响

由试验结果可知: ①在 $\text{pH} = 3$ 时各种废水的 COD 去除率达到最高。根据 Fenton 试剂的反应机理^[5], Fenton 试剂反应适宜的 pH 值为 2 ~ 4, 因为 pH 值升高抑制了氢氧自由基的产生, 而且会使溶液中的铁离子成为氢氧化物沉淀而失去催化能力。pH 值过低时, 溶液中氢离子浓度过高, 直接影响到亚铁离子、三价铁离子间的络合平衡体系, 三价铁离子不能顺利地还原为亚铁离子, 从而影响了 Fenton 试剂的氧化能力。②不同的废水, pH 值对去除效果的影响差别很大, 港口废水和甲苯废水在 $\text{pH} = 3$ h 去除率均高于 88%, 而在 $\text{pH} = 7$ h, 去除率低于 50%; 而甲醛和苯酚废水, 在 $\text{pH} = 7$ h, 最低的 COD 去除率也达到 70% 以上。由此推断, 较易氧化的污染物, 对 pH 值的依赖性较小, 而难氧化的污染物, 则需要调节其 pH 值使其处于最佳的反应条件。

2.5 Fenton 氧化对废水可生化性的影响

一般情况下, 化学氧化能改变难生物降解化合物的结构, 使其断裂成更小的分子, 这些中间产物一般比原化合物更易被微生物降解^[10]。试验对经 Fenton 氧化以后港口废水的可生化性进行了研究, Fenton 氧化以后的 COD 生物降解曲线如图 5 所示。Fenton 氧化前的废水由于所含的均为有毒化学药

品,无法直接进行生化处理;Fenton 氧化以后,废水的有毒化学品大部分降解为低分子的酸,可以进行生化处理。由试验结果,模拟废水经 Fenton 氧化处理后可生化性得到了明显的改善,不仅适应期大大缩短,而且最终 COD 去除率达到 78%,根据去除率与 BOD 的换算关系,氧化后模拟废水的 BOD:COD 值为 0.44,由此可见,Fenton 氧化以后的港口废水由无法生物处理变为易被生物降解,可将 Fenton 氧化处理后的废水和港口生活污水混合进行就地处理。

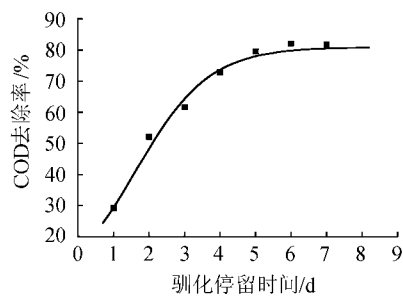


图5 Fenton 氧化以后废水的 COD 生物降解曲线

3 结 论

- a. 通过实验确定了 Fenton 试剂处理港口危险化学品废水的最佳操作条件:即反应时间 2 h,pH = 3,H₂O₂ 投加量为 H₂O₂:COD = 2.4,Fe²⁺ 加入量为 H₂O₂:Fe²⁺ = 6,该条件下 COD 质量浓度去除率约为 88%,废水的 COD 质量浓度从 2 000 ~ 2 200 mg/L 降低到低于 280 mg/L。
- b. 根据该港口废水的组成,配置甲醛、甲苯、苯酚的模拟废水进行 Fenton 氧化处理,为港口化学品废水处理提供理论依据,在各自最佳的操作条件下,COD 去除率均达到 85% 以上。
- c. 经过 Fenton 氧化预处理以后,港口危险化学品废水的可生化性得到很大改善,BOD:COD 为 0.44,废水由原来无法直接进行生化处理变为易生物降解,可将其与生活污水混合处理。

参考文献:

[1] 朱浚黄,关卫省,罗德春,等.港口化学品污水处理[M].北京:人民交通出版社,1994:11-15.

[2] 国家环保总局,《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.

[3] 刘振庄.水与大气质量分析方法国际标准[M].北京:中国环境科学出版社,1990:123-125.

[4] 祝万鹏,杨志华,王利,等.亚铁-过氧化氢法处理 DSD 酸生产氧化母液的研究[J].环境科学,1995,16(1):19-23.

[5] CHAMARRO E,MARCO A. Using of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability [J]. Water Research,2001,

35:1047-1051.

[6] 许新华,赵伟荣.水与废水的臭氧处理[M].北京:化学工业出版社,2003:101-111.

[7] HOIGNE J,BADER H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic and inorganic compounds in water-I. non dissociating organic compounds [J]. Water Research,1985 a, 17:173-183.

[8] 顾晓扬,汪晓军,林德贤,等. Fenton 试剂曝气生物滤池处理酸性玫瑰红印染废水[J]. 工业水处理,2006,26(11):29-30.

[9] MALIK P K,SAHA S K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous as catalyst [J]. Separation and Purification Technology,2003,31(3):241-250.

[10] ZING U, ANDREW H, WAVREK D. Chemical biological treatment of pyrene[J]. Water Research,2000,34(4):1157-1172.

(收稿日期 2007-01-24 编辑 舒建)

(上接第 61 页)

[43] 尚岩,尚琳,彭亚男,等.超声降解有机废水影响因素的探讨[J].哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2003,19(3):277-281.

[44] 王双维,莫喜平,冯若,等.混响场中超声化学效应的研究[J].声学学报,1993,18(2):122-129.

[45] 马俊华,赵建夫,伊学农.超声技术在水处理上的研究进展[J].上海环境科学,2002,21(5):298-301.

[46] 冯若.声化学基础研究中的声学问题[J].物理学进展,1996,16(3):402-412.

[47] 王保强,王敬东,尹蓉莉.超声生物处理与声学参数的调控[J].生物医学工程学杂志,2004,21(4):662-665.

[48] GOGATE P R, ANIRUDDHA B P. Sonochemical reactors: scale up aspects[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2004,11(3):105-107.

[49] THOMA G, GLEASON M. Sonochemical treatment of benzene/toluene contaminates wastewater[J]. Environmental Progress, 1998, 17(3):154-160.

[50] 黄利波,吴胜举,周凤梅.影响声化学产额的几个因素[J].声学技术,2005,24(4):210-213.

(收稿日期 2007-09-28 编辑 徐娟)

