

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2012.02.016

Fenton 试剂和氧化镁联合处理化学实验室排水

陈春明 薛锦波 李晓仪

(韩山师范学院化学系 广东 潮州 521041)

摘要 利用 Fenton 试剂和氧化镁联合处理化学实验室排水 , 探讨联合处理的最佳工艺条件。结果表明 : 在 pH 值为 5 时 , 加入 15 g/L 过氧化氢和 2 g/L 硫酸亚铁搅拌反应 30 min , 废水的 COD 去除率达 82.1% , 经二级处理后排水中的 COD 去除率达 96.4% , 加入 15 g/L 氧化镁后废水中的重金属离子去除率达到 99.8%。

关键词 化学实验室排水 ; Fenton 试剂 ; 氧化镁 ; COD ; 重金属离子

中图分类号 : X703.5 **文献标识码** : A **文章编号** : 1004-6933(2012)02-0065-03

Chemical laboratory drainage with Fenton reagent and magnesium oxide

CHEN Chun-ming , XUE Jin-bo , LI Xiao-yi

(Department of Chemistry , Hanshan Normal University , Chaozhou 521041 , China)

Abstract : The Fenton reagent and MgO were used to treat the wastewater from a chemical laboratory , and the optimal technological conditions for wastewater treatment are discussed. The results show that the removal rate of COD was 82.1% when the pH value was 5 , the dosage of H_2O_2 was 15 g/L , the dosage of FeSO_4 was 2 g/L , and the reaction time was 30 minutes at ambient temperature ; that the removal rate of COD was 96.4 % after secondary treatment ; and that the removal rate of heavy metal ions was 99.8 % when 15 g/L of MgO was added to the wastewater.

Key words : chemical laboratory drainage ; Fenton reagent ; MgO ; COD ; heavy metal ions

实验室排水中含有各种酸、碱、重金属和有毒有害有机物 , 这些废水一般不经处理或简单处理后直接排入地下污水管网 , 送到大型生活污水处理厂集中处理。由于实验室污水成分复杂 , 处理难度较大 , 特别是含有的铅、汞、镉、铬等重金属 , 生活污水处理厂的设施对其无能为力 , 最后只能排入江河造成环境污染。重金属进入水源或土壤后 , 也会通过多种途径进入人类的食物链^[1-2]。随着人们环保意识的不断增强和相应环保法规的不断完善 , 化学实验室废水处理已成为化学实验室建设的环评考核项目之一。因此 , 探索一条经济可行的化学实验室排水处理方法 , 有着十分重要的意义^[3-4]。

本实验目的在于探索一种经济、高效、环保的方法来处理化学实验室排水 , 把排水中的 COD、重金属离子浓度尽可能地降低 , 达到污水排放的要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

仪器 : pH-3C 型精密酸度计、磁力搅拌器、COD 测定装置、原子吸收分光光度计。

药品 : 硫酸 (分析纯)、过氧化氢 (30% 分析纯) ; 重铬酸钾 (优级纯)、硫酸亚铁铵 (分析纯)、硫酸亚铁 (分析纯)、硫酸银 (分析纯)、硫酸汞 (分析纯)、氧化镁 (分析纯)。废水水样来自韩山师范学院化学系化学实验室废水池 , 对其监测的代表性的参数如下 : pH 值为 5.86 , COD、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cr(VI) 、 Cd^{2+} 的质量浓度分别为 : 284.4 mg/L、33.5 mg/L、89.2 mg/L、12.3 mg/L、67.2 mg/L、1.5 mg/L。

1.2 实验部分

1.2.1 Fenton 试剂处理实验室排水中的 COD

取 100 mL 水样放入烧杯中 , 用 pH 计测其 pH

值,用 H_2SO_4 或 NaOH 调节 pH 值,加入过氧化氢和硫酸亚铁,经搅拌一定时间后,静置,取上清液用重铬酸钾法测定其 COD 值。研究过氧化氢、硫酸亚铁的用量, pH、反应时间等对废水中 COD 处理的影响,探索处理的最佳工艺条件。

1.2.2 氧化镁处理实验室排水中的重金属

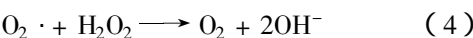
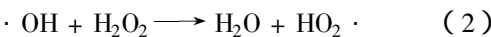
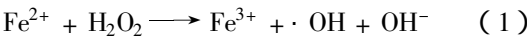
取经过 Fenton 试剂处理 COD 后的排放废水水样 100 mL 放入烧杯中,投入氧化镁,经搅拌后沉降 20 min,取上层清液,采用原子吸收分光光度计测定其重金属浓度。

2 结果与讨论

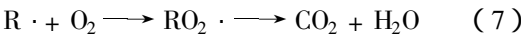
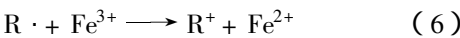
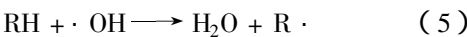
2.1 Fenton 试剂处理 COD 实验

2.1.1 过氧化氢用量对 COD 去除率的影响

取 100 mL 水样放入 250 mL 的烧杯中,调节 pH 值为 5,加入硫酸亚铁 0.2 g,加入不同量的过氧化氢,在室温下反应 30 min,研究过氧化氢的量对 COD 去除率的影响,实验结果见图 1(a)。由图 1(a)可见,随着过氧化氢的加入,COD 去除率先上升后下降,在用量为 1.5 g 时 COD 的去除率最高达 82.1%。这是由于在过氧化氢的浓度较低时,产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基随过氧化氢的浓度增加而增加,因而 COD 的去除率增大,见反应方程式(1);当过氧化氢的浓度过高时,不利于 COD 的去除,见反应方程式(2)~(4),其反应历程如下^[5,6]:



降解历程如下:



2.1.2 硫酸亚铁用量对 COD 去除率的影响

取 100 mL 水样放入 250 mL 的烧杯中,调节 pH 值为 5,加入 1.5 g 的过氧化氢,加入不同量的硫酸

亚铁,在室温下反应 30 min,研究硫酸亚铁的量对 COD 去除率的影响,实验结果见图 1(b)。由图 1(b)可见,随着硫酸亚铁的加入,COD 去除率先上升后下降,在 0.2 g 时 COD 的去除率最高达 79.8%。这是由于在 Fe^{2+} 的浓度较低时,随着 Fe^{2+} 用量的增加,催化作用逐渐增强,产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基增加,因而 COD 的去除率增大;过高则迅速产生大量的 $\cdot\text{OH}$,使没有来得及参与反应的 $\cdot\text{OH}$ 产生积聚,彼此反应生成 H_2O ,致使最初产生的 $\cdot\text{OH}$ 被消耗掉,所以 COD 的去除率降低。

2.1.3 pH 值对 COD 去除率的影响

取 100 mL 水样放入 250 mL 的烧杯中,调节不同的 pH 值,加入 1.5 g 的过氧化氢,加入 0.2 g 的硫酸亚铁,在室温下反应 30 min,研究 pH 值对 COD 去除率的影响,实验结果见图 1(c)。由图 1(c)可见,随着 pH 值的增加,COD 去除率先上升后下降,在 pH 值为 5 时 COD 的去除率最高达 82.1%。因为 Fe^{2+} 在溶液中的存在形式受制于溶液的 pH 值,碱性环境不仅抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生,而且使溶液中的 Fe^{2+} 以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力。当 pH 值过低时,溶液中的 H^+ 浓度过高, Fe^{2+} 不能顺利地被氧化为 Fe^{3+} ,催化反应受阻,使 $\cdot\text{OH}$ 的数量减少,影响 Fenton 试剂的氧化能力,处理效果也会变差^[7]。

2.1.4 反应时间对 COD 去除率的影响

取 100 mL 水样放入 250 mL 的烧杯中,调节 pH 值为 5,加入 1.5 g 的过氧化氢,加入 0.2 g 的硫酸亚铁,在室温下研究反应时间对 COD 去除率的影响,实验结果见图 1(d)。由图 1(d)可见,COD 去除率随着反应时间的增加而增加,在反应时间为 30 min 时 COD 的去除率最高达 82.1%。当反应时间大于 30 min 后,COD 的去除率基本维持不变。在 Fenton 体系中,时间过短则过氧化氢没有充分反应完全,使之产生的 $\cdot\text{OH}$ 量减少,有机物去除率不高;时间过长反应速率降低或产生了难降解的产物,导致 30 min 后 COD 的去除率基本维持不变^[7]。

2.2 氧化镁处理排放废水中重金属离子的实验

氧化镁由于具有缓冲性能好,腐蚀性小,操作简

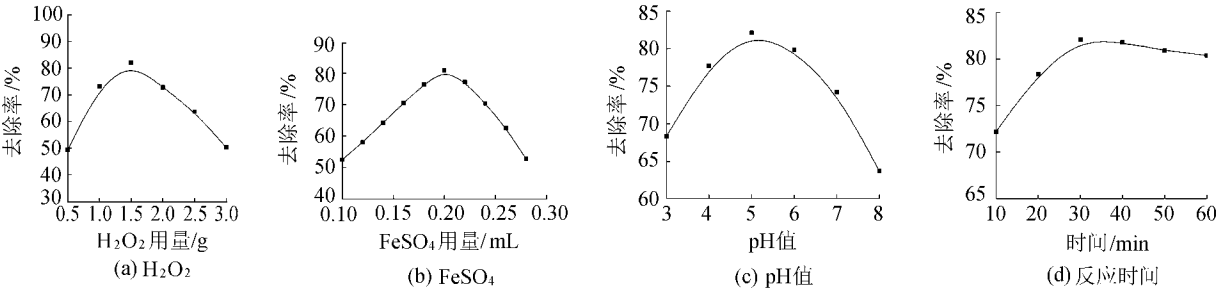


图 1 H₂O₂、FeSO₄、pH 值、反应时间对 COD 去除率的影响

表 2 废水处理结果

参数	$\rho(\text{COD})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH 值	色度	$\rho(\text{Cu}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Pb}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Hg}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Cr(VI)})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Cd}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
原排放水	284.4	5.86	150	89.2	33.5	12.3	67.2	1.5
处理后排水	10.24	7~9	70	0.18	0.067	0.02	0.13	0.003
一类污染物排放标准					1.0	0.05	1.5	0.1
二类污染物排放二级标准	150	6~9	80	1.0				

单、安全、无毒、无害,处理酸性废水后 pH 值最高不超过 9,出水容易达到国家排放标准等优点,被称为“环境友好型”的废水处理剂。氧化镁是金属氧化物,溶于水后生成氢氧化镁,可与重金属离子形成氢氧化物的沉淀,在搅拌反应后沉降,从而除去重金属。同时氧化镁比表面积大,吸附力强,过量的氧化镁也能从废水中吸附并脱除重金属离子以及重金属离子的氢氧化物沉淀^[8-9]。

在去除了 COD 的废水中加入不同量的氧化镁,搅拌沉降后,取与清液用原子吸收分光光度法测定处理前后重金属的浓度,计算去除率,结果如图 2。由图 2 可见,在水样中投入氧化镁后产生的 OH⁻ 先与 H⁺ 反应之后再与重金属反应生成沉淀物,重金属浓度可迅速降低;当重金属降低到一定浓度时,金属离子去除率随着氧化镁的增加而缓慢增加,在氧化镁为 1.5 g 时重金属离子去除率可达 99.8% 以上。并且投加过量氧化镁后沉淀物絮凝沉降速度很快。为了除去 Cr(VI),在加入氧化镁之前加入一定量的亚硫酸氢钠,使 Cr(VI) 转化为 Cr(III)^[10]。

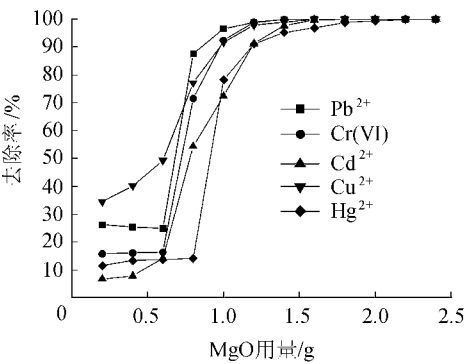


图 2 氧化镁用量对重金属离子去除率的影响

3 排水的模拟处理实验

根据实验研究的优化条件,在一套模拟装置上进行扩大实验,工艺流程见图 3。取 50 L 实验室排放废水(水样来自韩山师范学院化学系化学实验室废水收集池,其水质参数同 1.1 中内容),加入到模拟装置中,调节 pH 值为 5,过氧化氢加入量为 15 g/L,硫酸亚铁加入量为 2 g/L,搅拌反应 30 min,测定 COD 的去除率为 82.1%。接着对该废水进行同样条件的二次处理,COD 的去除率可达 96.4%。除去 COD

后,加入 10 g/L 的亚硫酸氢钠,再按 15 g/L 的量加入氧化镁,搅拌后静置 30 min,取上清液用原子吸收分光光度计测定处理前后的重金属离子含量,结果表明重金属离子的去除率达到 99.8% 以上,实验结果见表 2。从表 2 可见,处理后的排水一类污染物排放达标,二类污染物达到排放二级标准,证明实验得出的条件正确,实验装置可行。

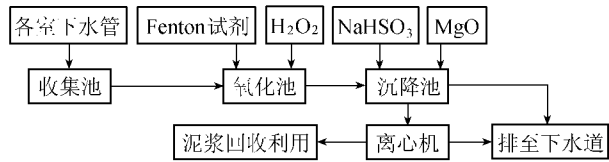


图 3 工艺流程

4 结 论

a. Fenton 试剂与氧化镁联合处理实验室排放废水,在过氧化氢为 15 g/L,硫酸亚铁为 2 g/L, pH 值为 5,反应时间在 30 min 时,COD 的去除率可达 82.11%。对废水进行二次处理,COD 的去除率可达 96.4%。氧化镁处理实验室排放废水效果很好,重金属离子去除率达到 99.8%,且吸附作用可加快沉淀物的沉降速度。

b. 模拟装置实验与小试结果相符,证明小试得出的条件正确,模拟实验装置可行。

c. 该方法处理实验室排放废水操作简便,成本低,效果好,无二次污染。该联合方法是处理化学实验室排放废水的有效方法,经处理后的水中有有机物及重金属达到排放标准。

参考文献:

[1] 蔡成翔. 高校化学实验废水的处理[J]. 广西民族学院学报, 2001, 11(7): 269-273.
[2] 杨建设, 刘琳. 实验室废液的处理方法[J]. 农业技术师范学院学报, 1998, 12(1): 47-49.
[3] 暴雅娴, 华兆哲, 李秀芬, 等. Fenton 氧化处理甲基橙染料模拟废水的动力学研究[J]. 水资源保护, 2007, 23(2): 84-87.
[4] 朱凌峰, 罗琳, 蒋宏国, 等. Fenton 试剂在微波条件下处理稻壳热解发电含酚废水的试验[J]. 水资源保护, 2010, 24(3): 53-56.

(下转第 90 页)