

Fe⁰/H₂O₂高级氧化处理制药废水的实验研究

程灵波^{1*}, 从军军², 吴辉勇^{2,3}, 张胜军^{2,4}, 朱海杰², 缪斯², 成岳²

¹宜春市高安生态环境局, 江西 宜春

²景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇

³上饶师范学院化学与环境科学学院, 江西 上饶

⁴江西墨塔科技股份有限公司, 江西 景德镇

收稿日期: 2023年9月29日; 录用日期: 2023年10月30日; 发布日期: 2023年11月7日

摘要

本研究的目的是采用Fe⁰/H₂O₂技术处理某药业有限公司废水的可行性。该公司主要生产抗生素类药物, 废水中COD和氨氮含量较高, 并含有来源结构稳定、高浓度的、难生物降解的、有毒有害多种有机污染物。依靠零价铁在酸性条件下生成的Fe²⁺和H₂O₂构成Fenton体系, 通过Fe⁰的还原作用和Fenton体系产生的羟基自由基(·OH)的氧化作用来降解废水中的有机物。实验从Fe⁰的还原时间、Fenton试剂反应时间、Fe⁰的投加量、H₂O₂的投加量、pH、制药废水初始浓度这几个方面来对制药废水的COD和氨氮含量的去除率展开探讨。Fe⁰/H₂O₂氧化处理制药废水的结果表明, 最佳条件是在Fe⁰的投加量为0.2 g/L、H₂O₂的投加量为10 mmol/L, 在pH = 3的条件下, Fe⁰/H₂O₂氧化时间为60 min, 处理初始浓度COD为2230 mg/L、氨氮为120.4 mg/L的制药废水时COD去除率为85.52%, 氨氮去除率为84.56%。

关键词

零价铁, 过氧化氢, Fenton氧化, 制药废水

Experimental Study on Fe⁰/H₂O₂ Advanced Oxidation Treatment of Pharmaceutical Wastewater

Lingbo Cheng^{1*}, Junjun Cong², Huiyong Wu^{2,3}, Shengjun Zhang^{2,4}, Haijie Zhu², Si Miao², Yue Cheng^{2*}

¹Gao'an Ecological Environment Bureau, Yichun Jiangxi

²School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen Jiangxi

³School of Chemistry and Environmental Sciences, Shangrao Normal University, Shangrao Jiangxi

⁴Jiangxi Mota Technology Co., Ltd., Jingdezhen Jiangxi

*通讯作者。

文章引用: 程灵波, 从军军, 吴辉勇, 张胜军, 朱海杰, 缪斯, 成岳. Fe⁰/H₂O₂高级氧化处理制药废水的实验研究[J]. 世界生态学, 2023, 12(4): 375-384. DOI: 10.12677/ije.2023.124046

Abstract

The purpose of this study is to investigate the feasibility of using Fe⁰/H₂O₂ technology to treat wastewater from a pharmaceutical limited company. The company mainly produces antibiotic drugs, and the wastewater contains high levels of COD and ammonia nitrogen, as well as various organic pollutants with stable source structure, high concentration, difficult biodegradation, and toxicity. The Fenton system is composed of Fe²⁺ and H₂O₂ generated by zero valent iron under acidic conditions. The organic matter in wastewater is degraded through the reduction of Fe⁰ and the oxidation of hydroxyl radicals (\cdot OH) generated by the Fenton system. The experiment explores the removal rate of COD and ammonia nitrogen content in pharmaceutical wastewater from several aspects: Fe⁰ reduction time, Fenton reagent reaction time, Fe⁰ dosage, H₂O₂ dosage, pH, and initial concentration of pharmaceutical wastewater. The results of Fe⁰/H₂O₂ oxidation treatment of pharmaceutical wastewater show that the optimal conditions are: the dosage of Fe⁰ is 0.2g/L, the dosage of H₂O₂ is 10mmol/L, and at pH=3, Fe⁰/H₂O₂ oxidation time is 60 minutes. When treating pharmaceutical wastewater with an initial concentration of COD of 2230mg/L and ammonia nitrogen of 120.4mg/L, the COD removal rate is 85.52%, and the ammonia nitrogen removal rate is 84.56%.

Keywords

Zero Valent Iron, Hydrogen Peroxide, Fenton Oxidation, Pharmaceutical Wastewater

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

某药业有限公司是一家专业从事医药原料药和中间体的研发、生产、销售企业，是目前国内产量最大的β-内酰胺酶抑制剂原料生产厂家。制药生产过程中，会用到多种材料和溶剂，生产工艺复杂，副产物多，反应复杂，生产流程较长，所以废水中的物质比较多，废水中的污染物含量高、浓度波动大，废水的BOD₅/COD值差异较大，COD值和BOD值比较高，氨氮浓度高，色度深，固体悬浮物SS浓度高，有毒有害物质多[1] [2] [3]。抗生素医药中间体的废水、抗生素发酵废水等就是一种难降解的、有毒性废水，这类废水含有大量不易降解的物质和抑制微生物作用的物质，使得传统的处理方法很难有成果，且处理成本高。因此处理难降解制药废水是废水治理过程中的难点和重点[4] [5] [6]。

Fenton法在治理难降解废水和一般传统污水处理方法难以起效的特种废水时包含有其他技术无法比拟的优越性，既可以作废水的预处理，又可以作废水的深度处理，所以Fenton法在废水处理中具有广阔的应用前景[7] [8] [9]。Fenton法具有很高的氧化除污染能力，垃圾掩埋场渗出水、地下水修复、受污染土壤，苯胺以及生物毒性物质如、农药、多氯联苯、硝基苯、氯酚类化合物、染料废水等都可以用Fenton法进行处理[10] [11] [12]。

Fenton法已被应用于多种工业废水的处理。但此工艺的主要缺点是需要投加大量的亚铁盐(通常是硫

酸亚铁), 亚铁盐的过量使用可能产生大量铁泥, 而这些含铁污泥的处理十分困难。近年来, 研究人员正在进行其他类 Fenton 体系的研究, 如零价铁(Fe^0)在酸性条件下氧化原位产生 Fe^{2+} , 促进羟基自由基的生成研究。这种替代法主要的优点是可利用便宜的 Fe^0 代替 Fenton 反应中的铁盐, 而且反应过程产生的 Fe^{3+} 还可以在 Fe^0 颗粒表面被快速还原成 Fe^{2+} 来取代亚铁盐的添加[13] [14]。本实验为了探究 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 技术处理江西富祥药业公司制药废水的可行性, 考察 Fe^0 的还原时间、Fenton 试剂反应时间、 Fe^0 的投加量、 H_2O_2 的投加量、pH、制药废水初始浓度等对废水中有机污染物去除率的影响, 为医药化工废水氧化预处理提供借鉴。

2. 实验内容

2.1. 实验水样

实验中废水来自某制药企业的二沉池废水。本次实验是检测废水的 COD 和氨氮的去除情况。水样的水质指标为: COD = 22,300 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ = 1204 mg/L, pH = 6.1~7.5。

2.2. 实验药品

还原铁粉, 氢氧化钠(A.R, 国药集团化学试剂有限公司), 邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 过氧化氢(30%), 次氯酸钠(A.R, 西陇化工股份有限公司), 浓硫酸、硫酸亚铁铵、硫酸亚铁、氯化铵、硫酸银和氢氧化钾(A.R, 上海九亿化学试剂有限公司), 水杨酸($[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}]$)、酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、重铬酸钾、硫酸铝钾(A.R, 天津恒兴化学试剂制造有限公司), 钼酸铵(A.R, 天津市化学试剂四厂凯达化工厂), 硫酸汞、亚硝基铁氰化钠($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, A.R, 上海展云化工有限公司), 去离子水(实验室制备)。

2.3. 试验仪器和设备

紫外可见分光光度计(UV-5100B, 上海元析仪器有限公司), pH/电导计(DZS-708-A, 上海仪电科学仪器股份有限公司), 恒温水浴振荡器(SHA-B, 金坛市荣华仪器制造有限公司), 智能消解仪和 COD 快速测定仪(6B-12, 江苏盛奥华环保科技有限公司)。

2.4. 实验过程

试验均为水浴控温室温($25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$), 常压下进行。取 100 mL 废水置于三角锥形瓶, 使用 1 mol/L 硫酸和 1 mol/L 氢氧化钠调节废水至某一 pH 值, 投加一定量的 Fe^0 , 置于摇床 180 r/min 振荡反应一段时间, 反应结束后向体系中投加一定量 H_2O_2 , 置于摇床 180 r/min 振荡反应继续反应一段时间; 反应结束后, 将溶液从反应体系中脱离, 并向溶液中加入 1 mol/L NaOH 溶液将水样 pH 调至中性, 使水样中铁离子形成氢氧化铁, 从而进行混凝沉淀。经过一定时间静沉后, 水样用滤膜过滤后采用重铬酸钾测定 COD、采用水杨酸分光光度法(GB7481-87)测定氨氮。氨氮标准曲线 $A = 0.06015C + 0.02582$, $R^2 = 0.9952$ 。

3. 实验结果与分析

3.1. 对照试验

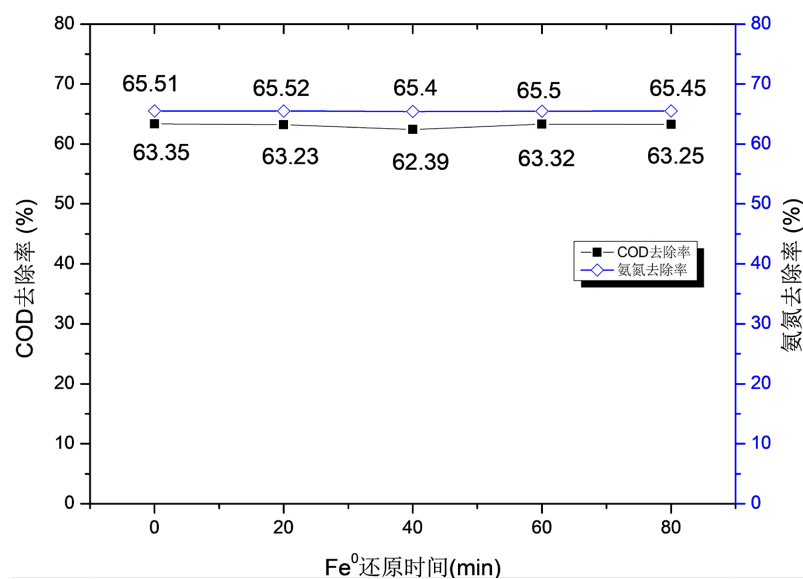
考察单独 Fe^0 还原作用, 实验中控制废水初始 pH = 4.0, Fe^0 投量为 0.3 g/L, 在摇床 160 rpm 转速下反应 12 h, 反应结束后调节废水 pH 使废水中产生的 Fe 沉淀进行混凝反应, 测定反应前后的 COD 及氨氮含量。实验发现, 单独零价铁还原对 COD 及氨氮去除率低于 25%。同时, 为考察单独 H_2O_2 氧化作用, 实验中投加 12 mmol/L H_2O_2 , 废水 pH = 4, 静置反应 12 h, 反应前后测定废水的 COD。实验发现, 单独

H_2O_2 氧化作用对 COD 去除率仅达到 27.6%。

以上实验说明, 废水中有机物成分复杂, 稳定性高, 单独采用 Fe^0 还原作用或是 H_2O_2 氧化作用对有机物去除效果较差。下一步考虑将 Fe^0 还原作用和 H_2O_2 氧化作用结合, 并对药剂投加量、时间、pH 值、废水浓度等参数进行优化。

3.2. Fe^0 还原时间对去除率的影响

实验中考察了 Fe^0 及 H_2O_2 投加时间间隔, 即 Fe^0 还原时间对有机物去除效果的影响。先投加 0.2 g/L Fe^0 反应一段时间后再投加 10 mmol/L H_2O_2 , 控制废水 pH = 4, Fe^0 反应时间分别为 0 min、20 min、40 min、60 min、80 min, 再加入 H_2O_2 后反应时间为 40 min, 检测 COD 和氨氮的含量, 计算去除率。结果如图 1 所示。



(pH = 4, $\text{Fe}^0 = 0.2\text{g/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 10\text{mmol/L}$, $t = 60\text{min}$)

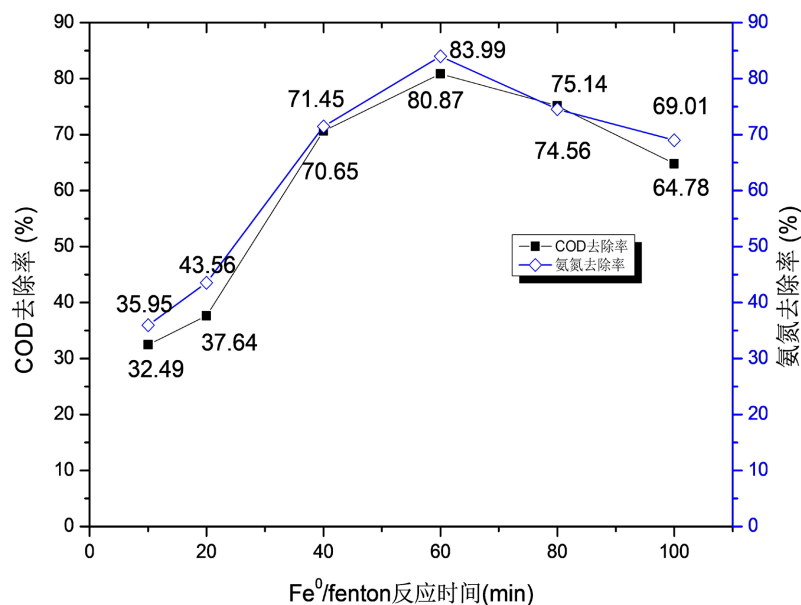
Figure 1. Effect of Fe^0 reduction time on removal rate
图 1. Fe^0 还原时间)对去除率影响

从图中可以发现, 对比单独 Fe^0 及 H_2O_2 作用, 在 Fe^0 之后投加 H_2O_2 后, COD 去除率提高至 60% 以上, 两者结合明显提高有机物去除效果; 同时, 在同一时间加入 Fe^0 、 H_2O_2 和分不同的时间投加 Fe^0 后再加入 H_2O_2 对有机物去除几乎没有影响, 探究其中的原因, 已经发现, 单独 Fe^0 作用对有机物去除速率慢, 效率低。前期实验发现, 单独混凝处理废水时, 有机物去除为 17% 左右; 这与单独 Fe^0 作用有机物去除率很接近, 因此猜测单独 Fe^0 作用主要通过酸性 pH 下 Fe^0 腐蚀, 溶出 Fe^{2+} 离子, 进而产生的铁盐混凝作用来去除有机物, 而 Fe^0 还原作用对此有机物的直接去除并不显著。

由于 Fe^0 与 H_2O_2 投加间隔时间对有机物去除影响较低, 因此, 在后续实验中采用 Fe^0 之后立即加入 H_2O_2 的投加方式。

3.3. $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 反应时间的影响

实验中考察了 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 反应时间的影响。在 $\text{Fe}^0 = 0.2\text{g/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 10\text{mmol/L}$ 的投加量下, 控制废水 pH = 4, 原废水稀释 10 倍, $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 一起反应时间分别为 10 min、20 min、40 min、60 min、80 min、100 min。结果如图 2 所示。



(H₂O₂ = 8 mmol/L, Fe⁰ = 0.2 g/L, pH = 4)

Figure 2. The effect of Fe⁰/H₂O₂ reaction time on removal rate

图 2. Fe⁰/H₂O₂ 反应时间对去除率的影响

前期实验发现采用传统 Fenton 试剂处理废水时, 2 min 的反应时间就能够达到较高的有机物去除效果, 而 Fe⁰/H₂O₂ 处理废水所需时间更长。这可能是因为 Fe⁰/H₂O₂ 体系中, Fe⁰ 反应溶出的 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 构成的 Fenton 试剂的氧化作用在有机物的去除中占用更重要的作用; 尽管 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 速率较快, 但 Fe⁰ 与 H⁺ 反应生成 Fe²⁺ 的过程相对缓慢一些, 所以在图中可以看到 0~20 min 时, 去除率上升较慢, 20 min 之后速率就加快了很多。

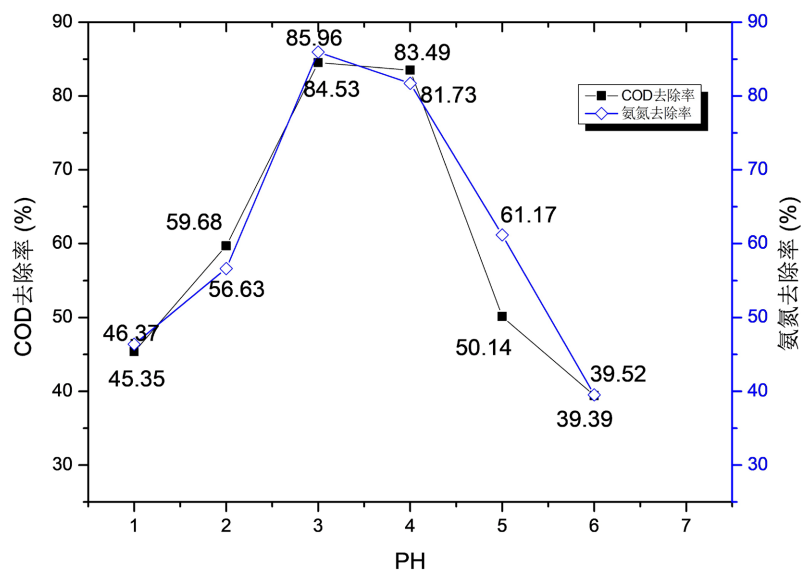
随着 Fenton 反应的开始, 水样中产生的·OH 逐渐增多, 图中可以看出, 随着反应时间的增长, COD 及氨氮去除率逐渐上升, 并在 60 min 处, 均达到最大值, 同时随着反应的进行, 反应中 pH 值逐渐升高, 60 min 后去除率开始逐渐下降, 水中最后只剩下不能被降解的有机物。反应时间再增加不能进一步提高有机物去除效果。因此, 最佳反应时间为 60 min, 并作为后续实验的反应时间。

3.4. pH 对废水 COD 和氨氮去除率的影响

实验中考察了 pH 对废水 COD 和氨氮去除率的影响。在 Fe⁰ = 0.2 g/L, H₂O₂ = 10 mmol/L 的投加量下, 控制反应时间为 60 min, pH 分别为 1、2、3、4、5, 原废水分别稀释 10 倍时, 分别检测 COD 和氨氮的去除率。结果如图 3 所示。

pH 是 Fenton 试剂等高级氧化技术的有机物去除效果的重要影响因素。由于在中性和碱性条件下, H₂O₂ 会很快钝化 Fe⁰ 表面, 阻止 Fe⁰ 进一步腐蚀, 大大的减少了 Fe 离子的溶出, 影响反应的进一步进行, 因此一般认为酸性 pH 适宜 Fe⁰/H₂O₂ 反应。实验中只考察了酸性 pH = 1.0~6.0 条件下有机物去除情况。

实验中控制 Fe⁰ = 0.2 g/L, H₂O₂ = 10 mmol/L, 反应时间为 60 min, 研究了 PH 对 Fe⁰/H₂O₂ 反应有机物去除率的影响, 结果如图所示。从图中可以看出, 废水 pH 对 COD 去除率影响较大, 在其他反应条件相同的情况下, 反应中的 pH 从 1.0 逐渐增加至 6.0, COD 及氨氮去除率为先上升再下降, 并在在 pH = 3.0 处达到最大值, COD 和氨氮的去除率分别为 85.96%, 84.53%。在 H₂O₂ 存在下, pH 对于铁的腐蚀和表面钝化起着非常重要的作用, H⁺ 主要消耗在铁的腐蚀反应中, 产生的 Fe²⁺ 进一步和 H₂O₂ 反应, 产生氧化性极强的羟基自由基, 进一步氧化有机物。在 pH 值为 3.0~4.0 时, 去除率相对比较稳定, 当 pH 增大时,



($\text{Fe}^0 = 0.2 \text{ g/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 10 \text{ mmol/L}$, 反应时间 = 60 min)

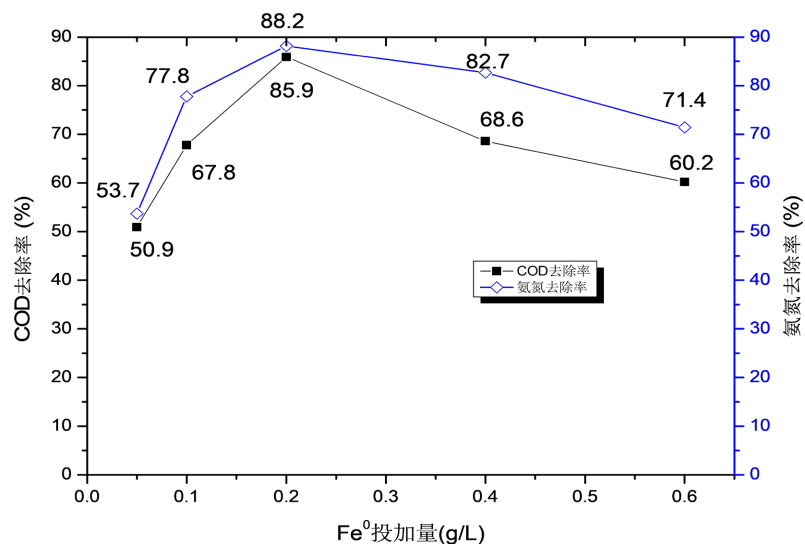
Figure 3. The effect of pH on removal rate

图 3. pH 对去除率的影响

与 Fe^0 反应的 H^+ 量较少, 进而产生的羟基自由基量较少, 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。因此 COD 去除效率降低; 而在 $\text{pH} = 1$ 时, 过量的 H^+ 与铁离子水合, 降低铁离子活性; 同时 H^+ 也是羟基自由基抑制剂, 因此降低了有机物的去除效率。将 $\text{pH} = 3$ 作为后续的反应条件。

3.5. Fe^0 投加量对废水 COD 和氨氮去除率的影响

实验中考察了 Fe^0 投加量对废水 COD 和氨氮去除率的影响。在 $\text{H}_2\text{O}_2 = 10 \text{ mmol/L}$, Fe^0 分别投加 0.05 g/L、0.1 g/L、0.2 g/L、0.4 g/L、0.6 g/L 的投加量下, 控制反应时间为 60 min, $\text{pH} = 3$, 原废水稀释 10 倍时, 分别检测 COD 和氨氮的去除率。结果如图 4 所示。

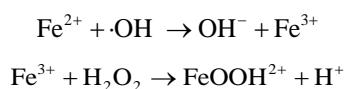


($\text{H}_2\text{O}_2 = 8 \text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 3$, 反应时间 = 60 min)

Figure 4. The effect of Fe^0 dosage on removal rate

图 4. Fe^0 投加量对去除率的影响

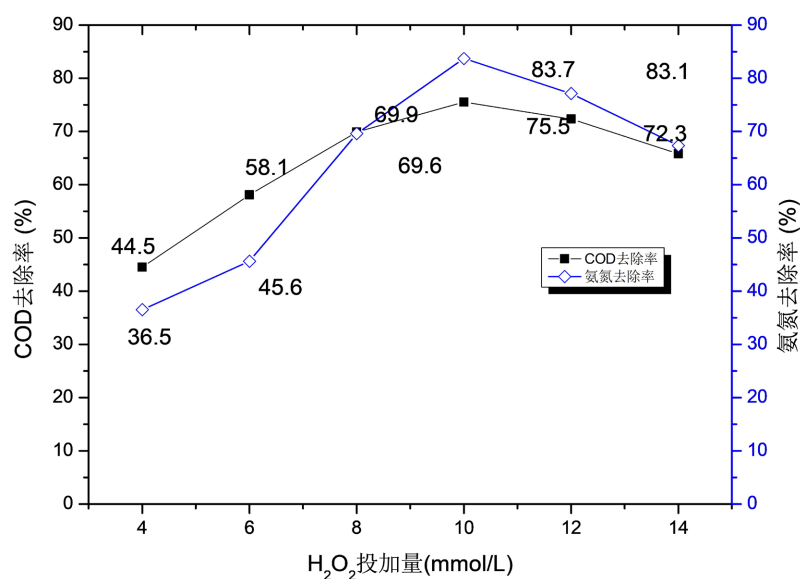
由图可知, COD 和氨氮的去除率随 Fe^0 投加量的增加而增加, 在投加量为 0.2 g/L 时达到最大, 随后去除率又开始下降。所以, 在一定范围内, 随着零价铁的加入, 有机物去除率会逐渐增加的。原因可能是, 随着 Fe^0 投量的增加, 一方面过量的 Fe^0 与 H^+ 反应生成的 Fe^{2+} , 会消耗羟基自由基, 而产生的 Fe^{3+} 很容易发生凝结或沉淀。另一方面, 过量的 Fe^{3+} 再生成 Fe^{2+} 的反应速率比较慢。反应式为:



故 Fe^0 投加量为 0.2 g/L 时为最佳, 也将用于后续实验的投加量。

3.6. H_2O_2 投加量对去除率影响

实验中考察了 H_2O_2 投加量对废水 COD 和氨氮去除率的影响。 $\text{Fe}^0 = 0.2 \text{ g/L}$, H_2O_2 分别投加 4 mmol/L、6 mmol/L、8 mmol/L、10 mmol/L、12 mmol/L 的投加量下, 控制反应时间为 60 min, $\text{pH} = 3$, 原废水分别稀释 10 倍时, 分别检测 COD 和氨氮的去除率。结果如图 5 所示。

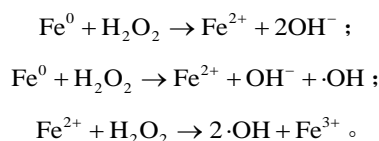


($\text{Fe}^0 = 0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3$, 反应时间 = 60 min)

Figure 5. Effect of H_2O_2 dosage on removal rate

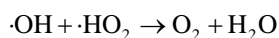
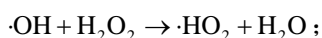
图 5. H_2O_2 投加量对去除率影响

在 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 反应体系中, H_2O_2 消耗量略高于传统 Fenton 体系, 这可能与体系特殊的氧化途径有关, 在 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 反应体系中, H_2O_2 的消耗, 一方面用于反应生产的 Fe^{2+} 进行反应, 同传统 Fenton 试剂反应途径产生羟基自由基氧化有机物; 另一方面, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 氧化还原电为 1.77, 远大于 $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ 的氧化还原电位, H_2O_2 消耗在同 Fe^0 直接反应上, 反应式为:



随着 H_2O_2 投加量的增加, COD 及氨氮的去除率均逐渐增加, 当 H_2O_2 投量超过 10 mmol/L 后, COD 及氨氮的去除率均增加不大。可能的原因是, 过量的 H_2O_2 成为了羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的抑制剂, 产生的 $\cdot\text{OH}$

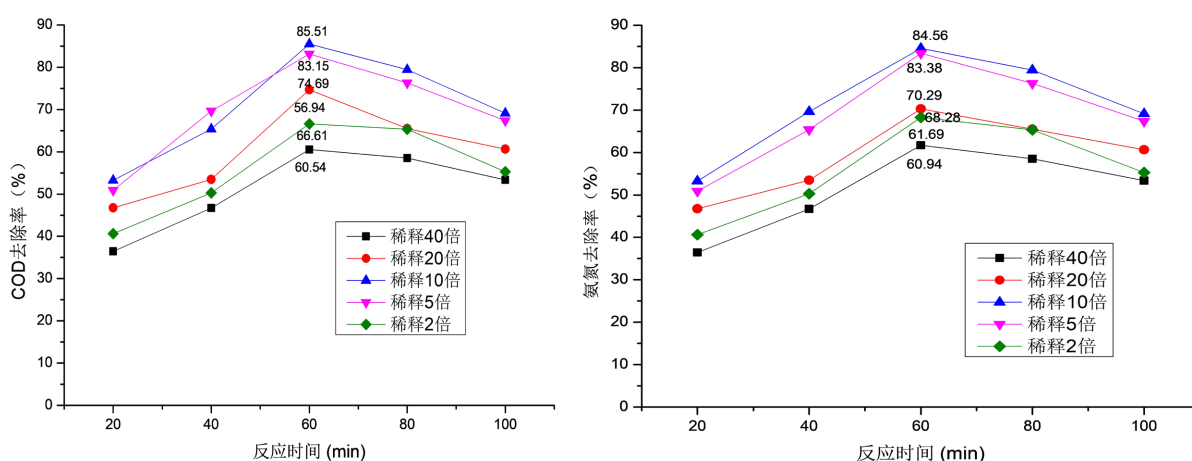
可与过量的 H_2O_2 进一步反应生成氧化能力低于 $\cdot\text{OH}$ 的 $\cdot\text{HO}_2$, $\cdot\text{OH}$ 还会与生成的 $\cdot\text{HO}_2$ 继续发生反应, 最终放出 O_2 , 导致部分 $\cdot\text{OH}$ 被自消耗。同时过量的 H_2O_2 也抑制了 Fe^0 向 Fe^{2+} 的转变。反应式为:



因此将 10 mmol/L 作为过氧化氢的最佳投量。

3.7. 初始废水浓度对去除率的影响

实验中考察了废水初始浓度对废水 COD 和氨氮去除率的影响。 $\text{Fe}^0 = 0.2 \text{ g/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 10 \text{ mmol/L}$ 的投加量下, 控制反应时间为 60 min, $\text{pH} = 3$, 原废水分别稀释 40 倍、20 倍、10 倍、5 倍、2 倍时, 分别检测 COD 和氨氮的去除率。结果如图 6 所示。

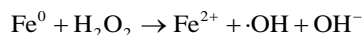


($\text{Fe}^0 = 0.2 \text{ g/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 10 \text{ mmol/L}$, 反应时间= 60 min)

Figure 6. The effect of initial concentration of wastewater on removal rate

图 6. 废水初始浓度对去除率的影响

由图 6 中可以看出, 废水初始浓度的改变, 对有机物的氧化效率有较大的影响, 在废水浓度在稀释 40 倍后, 即 COD 浓度为 557.5 mg/L, 氨氮浓度 30.1 mg/L 左右时, 去除率是最低的, 可能 Fe^0 和 H_2O_2 的过量存在会导致抑制反应的进行, 另一方面过量的会 Fe^0 与 H_2O_2 反应, 造成 OH^- 的增多, 然后与 Fe^{3+} 发生反应, 导致去除率降低。反应式如下:



废水浓度稀释 10 倍, 即 COD 浓度为 2230 mg/L 氨氮浓度为 120.4 mg/L 左右, 在其他条件相同时, COD 去除率达到最高为 85.52%, 氨氮去除率最高为 84.56%。在废水稀释 10 倍、20 倍时, 废水中有机物的去除率比较稳定, 说明废水浓度为 2000 mg/L~4000 mg/L 时, 废水 COD 和氨氮去除率是相对较高的。废水浓度稀释 2 倍时, 有机物的去除率开始下降, 由于废水浓度过大, Fe^0 和 H_2O_2 的投加量要适当调解。所以在废水浓度稀释 10 倍时, COD 和氨氮的去除率是最高的。

3.8. $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化与传统 Fenton 法比较

传统 Fenton 工艺具有高效、操作费用低等优点, 但后续会产生氢氧化铁污泥。Fenton 反应体系中存在的问题就是 Fe^{3+} 返回 Fe^{2+} 的反应速率很低, 反应过程中铁离子循环受阻, 因此, 需要不断地补充 Fe^{2+} 使反应得以继续。

而 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 类 Fenton 体系可以克服这些缺陷。

依靠零价铁在酸性条件下生成的 Fe^{2+} 和 H_2O_2 构成 Fenton 体系, 通过 Fe^0 的还原作用和 Fenton 体系产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的氧化作用来降解废水中的有机物。 $\cdot\text{OH}$ 的氧化电位较高是 2.8 V, 仅次于氟的 2.87 V, 它可使难降解有机污染物发生断键、取代、电子转移、开环、加成等反应, 使难降解的大分子有机物转变为易降解的小分子物质, 反应最终产物基本上为 CO_2 和 H_2O , 并且无剩余污泥和浓缩物生成。主要作用机理如式(1)~(7)。



从反应式可以看出, 在 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 非均相类 Fenton 系中 Fe^0 可以生成 Fe^{2+} , 同时 Fe^0 的存在能及时将产生的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 使 Fe^{2+} 得到及时补充, 这样可以提高 $\cdot\text{OH}$ 产率从而有效提高有机污染物降解能力。

4. 结论

本研究的目的是采用 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 技术处理景德镇市富祥药业有限公司废水的可行性。依靠零价铁在酸性条件下生成的 Fe^{2+} 和 H_2O_2 构成 Fenton 体系, 通过 Fe^0 的还原作用和 Fenton 体系产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的氧化作用来降解废水中的有机物。通过单因素的对比实验, 研究了 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 深度氧化处理制药废水的影响因素, 得到如下结论:

1) 废水中有机物成分复杂, 稳定性高, 单独采用 Fe^0 还原作用或是 H_2O_2 氧化作用对有机物去除效果较差。

2) $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化的组合对废水有机物的降解具有速度快, 去除率较高的优点。通过对影响因素分析, 确定了 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系 - 混凝工艺深度处理制药废水的最佳条件为: $\text{H}_2\text{O}_2 = 10 \text{ mmol/L}$, $\text{Fe}^0 = 0.2 \text{ g/L}$, 反应初始 pH 值为 3, 反应时间为 60 min, 混凝 pH 为 7.0。在该条件下, 原废水稀释 10 倍, 即 COD 浓度为 2230 mg/L 氨氮浓度是 120.4 mg/L 时, COD 去除率为 85.52%, 氨氮去除率为 84.56%。

3) $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化受初始 pH 影响大, 且需要较长反应时间, 控制 Fe^0 和 H_2O_2 在一定范围内; 但 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化对 Fe 利用率较高, $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对 Fe 的需求量比 Fenton 体系的低得多。

4) $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化的组合针对富祥药业的废水的处理是可行的。由于富祥药业制药废水 COD 含量过大, 因此要根据实际出水情况, 调节药剂投加量; 其次, 可进一步优化处理工艺, 使深度处理后出水达到回用水标准, 并进行回用。

参考文献

- [1] 杜虎, 汪滢滢. Fe/C 微电解耦合 Fenton 预处理医药中间体废水[J]. 广州化工, 2021, 49(9): 123-125.
- [2] 郭思, 刘燕, 杨楠楨, 等. Fenton 氧化法处理生物性污染废水[J]. 环境化学, 2009, 28(4): 487-491.
- [3] 李荣喜. Fenton 试剂处理三唑磷农药废水的研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2007.
- [4] 豆子波. Fenton 及类 Fenton 试剂深度处理制药废水的效能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学,

- 2009.
- [5] 李金莲. Fenton 技术处理含聚丙烯酰胺废水的研究[D]: [硕士学位论文]. 大庆: 大庆石油学院, 2005.
- [6] de Carvalho, J.F. and de Moraes, J.E.F. (2020) Treatment of Simulated Industrial Pharmaceutical Wastewater Containing Amoxicillin Antibiotic via Advanced Oxidation Processes. *Environmental Technology*, **42**, 4145-4157. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1745296>
- [7] 刘明华, 杨林, 詹怀宇. 复合型改性木质素絮凝剂处理抗生素类化学制药废水的研究[J]. 中国造纸学报, 2006(2): 47-50.
- [8] 朱汝平, 杨达, 李昊洋, 等. Fe⁰/氧化石墨烯强化 Fenton 体系处理农药中间体废水[J]. 化工科技, 2023, 31(2): 29-33.
- [9] 周宇昭, 蒋文化, 张晔, 戴庆武, 马三剑. UASB 反应器处理制药废水的实验研究[J]. 安徽化工, 2011(2): 65-67.
- [10] 杨达, 崔良, 翟剑锋, 等. Fe⁰类 Fenton 氧化处理农药中间体废水[J]. 化工科技, 2023, 31(1): 60-64.
- [11] Ganzenko, O., Trellu, C., Papirio, S., *et al.* (2017) Bioelectro-Fenton: Evaluation of a Combined Biological—Advanced Oxidation Treatment for Pharmaceutical Wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, **25**, 20283-20292. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8450-6>
- [12] 杨俊仕, 李旭东, 李毅军, 陈忠全. 水解酸化-AB 生物法处理抗生素废水的试验研究[J]. 重庆环境科学, 2000(6): 50-53.
- [13] Martinez, N.S.S., Fernandez, J.F., Segura, X.F., *et al.* (2003) Preoxidation of an Extremely Polluted Industrial Wastewater Bythe Fenton's Reagent. *Journal of Hazardous Materials*, **101**, 315-322. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00207-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00207-3)
- [14] Kang, Y.W. and Hwang, K.Y. (2000) Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. *Water Research*, **34**, 2786-2790. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00388-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00388-7)