

文章编号:1673-1689(2005)05-0033-05

# Fenton 预处理提高聚乙烯醇可生化性

曹 扬<sup>1,2</sup>, 华兆哲<sup>1,2\*</sup>, 陈 坚<sup>1,2</sup>

(1. 江南大学 工业生物技术教育部重点实验室,江苏 无锡 214036;2. 江南大学 生物工程学院,江苏 无锡 214036)

**摘 要:** 在退浆废水中,聚乙烯醇(PVA)是一种污染严重又难以生物降解的物质. 采用 Fenton 法对其进行预处理,可明显地改善其生化性. 研究表明,当溶液初始 pH 值为 4.0,  $H_2O_2/Fe^{2+}$  (摩尔浓度比)=10,  $H_2O_2/COD$  (质量浓度比)=1.5,反应温度为 40 ℃,反应 30 min 时 Fenton 预处理的效果最佳,COD 去除率达到 80% 以上,BOD/COD 值也由 0.1 左右增加到 0.7. 经过活性污泥法的处理,COD 去除率由未经预处理时的 2% 提高到 88% 左右.

**关键词:** 聚乙烯醇(PVA);Fenton 试剂;预处理;可生化性

中图分类号: TQ 920

文献标识码: A

## Improvement of Biodegradability of Polyvinyl Alcohol by Pre-treatment with Fenton Oxidation

CAO Yang<sup>1,2</sup>, HUA Zhao-zhe<sup>1,2\*</sup>, CHEN Jian<sup>1,2</sup>

(1. Key Lab of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. School of Biotechnology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

**Abstract:** In the desizing wastewater of textile industry, polyvinyl alcohol (PVA) is a kind of non-biodegradable pollutant. Fenton pre-treatment can improve its biodegradability significantly. In this study, the optimum condition of PVA pre-treatment was obtained as follows: the initial pH of solution was 4.0, the molar ratio of  $H_2O_2$  and  $Fe^{2+}$  was 10 to 1, the concentration ratio of  $H_2O_2$  and COD was 1.5 to 1, the reaction temperature was 40 ℃ and the reaction time was 30 min, respectively. Under the above conditions, the removal efficiency of COD was more than 80% and the ratio of BOD and COD increased from about 0.1 to 0.7. In the activated sludge process, the removal efficiency of COD with the Fenton pre-treatment reached about 88%, while that without pre-treatment was only 2%.

**Key words:** polyvinyl alcohol (PVA); Fenton's reagent; pre-treatment; biodegradability

在纺织印染行业,织物在退浆过程中会产生高浓度的含聚乙烯醇(PVA)的废水. 由于 PVA 是高聚物,可生化性差,BOD<sub>5</sub>/COD 值仅为 0.064,因此

是一种难以生物降解的水溶性有机大分子化合物<sup>[1]</sup>. PVA 排入江河后,会使被污染的水体表面泡沫增多,粘度加大,影响好氧微生物的活动,对水体

收稿日期:2004-12-23; 修回日期:2005-01-17.

基金项目:科技部国际科技合作重点项目(2002DF000006)和教育部出国回国人员科研启动基金资助课题.

作者简介:曹扬(1979-),女,江苏江阴人,环境生物技术硕士研究生. \* 通讯作者.

的感观性能及复氧极为不利<sup>[2]</sup>. 因此如何处理含高浓度 PVA 的退浆废水一直是环保工作者面临的一个难题.

近年来,高级氧化技术(AOPs)在处理难降解有毒有害废水领域已经引起人们极大的关注,成为国际上水处理领域的热点课题<sup>[3]</sup>. 其中 Fenton 法是研究较多的一种高级氧化工艺,具有设备简单、操作方便、试剂价格低廉、无二次污染等优点,倍受人们的青睐<sup>[4]</sup>. 在实际应用中,将 Fenton 法作为难降解有机废水的预处理方法,与其他生物方法联用是目前的发展趋势<sup>[5]</sup>.

作者研究了将 Fenton 法作为生化处理(活性污泥法)预处理的最适条件,目的不在于单独用 Fenton 法去除所有的 PVA 所代表的 COD,而在于将难降解的 PVA 高分子化合物转化为具有较好生物降解性的中间产物,从而在处理效率与经济成本之间达到最佳.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

PVA:型号为 1799,皂化度 99%,相对分子质量在 75 000 左右. 这种型号的 PVA 是印染行业中最常用的化学浆料.

### 1.2 PVA 溶液的配制

准确称取 1.5 g PVA,加热溶解,定容至 1 000 mL,其性质见表 1.

表 1 PVA 溶液的性质

Tab. 1 Characteristics of PVA solution

| pH 值 | COD/(mg/L) | BOD/(mg/L) | BOD/COD |
|------|------------|------------|---------|
| 6.08 | 2 755      | 226        | 0.082   |

### 1.3 Fenton 预处理

取 PVA 溶液 250 mL,调节溶液的初始 pH 值为 4,加入 1.18 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯),边搅拌边缓慢滴加 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ (分析纯)4.8 mL,反应一定时间后取样,用 10% NaOH 溶液调节 pH 值 7~9,静置分层后离心,取上清液分析.

### 1.4 活性污泥法

取质量浓度为 1 g/L 的活性污泥 300 mL 两份,分别加入 50 mL 未经预处理的 PVA 溶液和 50 mL 经 Fenton 反应预处理的 PVA 溶液,曝气,控制溶氧在 5 mg/L 左右,按一定时间间隔分别取样,过滤,测上清液的 COD 值直至稳定.

### 1.5 分析方法

pH 值,玻璃电极法<sup>[6]</sup>(pHS-3C 型酸度计,杭州

亚美电子仪器厂制造).

COD:重铬酸钾法<sup>[6]</sup>(5B-1 型 COD 快速测定仪,兰州连华环保科技有限公司制造).

BOD:微生物传感器快速测定法<sup>[6]</sup>(220A 型 BOD 快速测定仪,天津赛普环保科技发展有限公司制造).

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fenton 预处理中各因素的影响

2.1.1 Fenton 反应中 PVA 随反应时间的变化过程 控制溶液的初始 pH 值为 3,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ (质量浓度比) = 2,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (摩尔浓度比) = 10,用 Fenton 试剂预处理 PVA,测定不同时间点的 COD 和 BOD 值. 做两次平行实验,COD 去除率及 BOD/COD 值随反应时间的变化见图 1.

Fenton 试剂以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂,以  $\text{Fe}^{2+}$  为催化剂,氧化能力极强(仅次于  $\text{F}_2$ )<sup>[7,8]</sup>. 在酸性条件下,两者迅速反应生成的  $\cdot\text{OH}$  可以加成到 PVA 的  $\text{C}=\text{C}$  双键上,使双键断裂,然后将其氧化,生成  $\text{CO}_2$ <sup>[9]</sup>. 如图 1 所示,30 min 内 COD 去除率就接近 80%,BOD/COD 值在 20 min 左右就增加到 0.6,表明了 PVA 由难降解向易生物降解的转化. 此外,由图 1 还可以发现,整个反应基本在 30 min 内完成,此后延长反应时间对 PVA 的降解作用甚微.

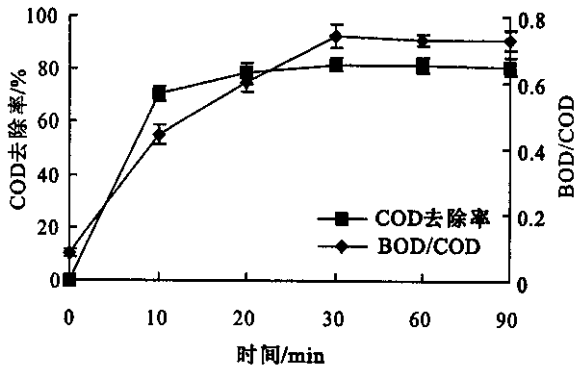


图 1 PVA 的 Fenton 反应中 COD 去除率和 BOD/COD 值随反应时间的变化

Fig. 1 Time course of COD removal and BOD/COD ratio in Fenton reaction of PVA

2.1.2 初始 pH 值的影响 控制  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ (质量浓度比) = 2,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (摩尔浓度比) = 10,反应时间为 30 min,将 PVA 溶液的初始 pH 值分别调为 2,3,4,5,6,用 Fenton 试剂进行预处理,测定反应终了的 COD 和 BOD 值,考察初始 pH 值对 COD 去除率及 BOD/COD 值的影响. 各做两次平行实验,结果见图 2.

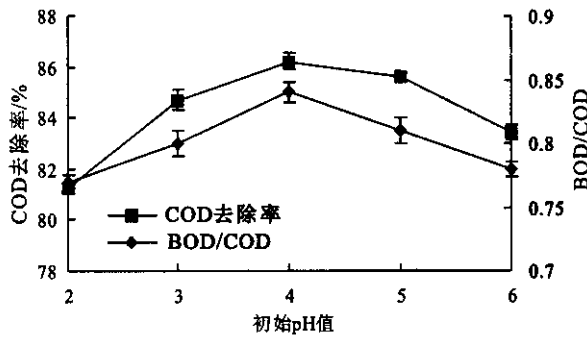


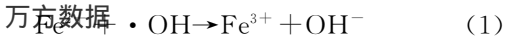
图 2 PVA 的 Fenton 反应中初始 pH 值对 COD 去除率和 BOD/COD 值的影响

Fig. 2 Effect of initial pH on COD removal and BOD/COD ratio in Fenton reaction of PVA

从图 2 可以看出,当溶液的初始 pH 值在 3~5 时,Fenton 法的处理效果比较好,当 pH 值为 4 时,COD 去除率和 BOD/COD 值都达到最大.当 pH 值过低和过高时,两者均呈现下降的趋势.原因可能是 pH 值的变化直接影响到  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的络合平衡体系,从而影响 Fenton 试剂氧化分解 PVA 的能力<sup>[10]</sup>.随着 pH 值的升高,不仅会使  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解过快造成无效分解,而且使溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力.当 pH 值过低时, $\text{H}_2\text{O}_2$  稳定性增强,分解缓慢,不利于 Fenton 反应,同时溶液中  $\text{H}^+$  浓度过高, $\text{Fe}^{3+}$  不能顺利地还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ,使催化反应受阻<sup>[11]</sup>.由此可见,pH 值过高或过低均不利于  $\cdot\text{OH}$  的生成,从而使系统的氧化能力显著下降,生成的可生物降解的中间产物量减少,导致 PVA 的可生化性也难以提高.

**2.1.3  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  (摩尔浓度比)的影响** 控制溶液初始 pH 值为 4, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  (质量浓度比)=2,反应时间为 30 min,分别向体系中加入不同量的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,改变  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  的摩尔浓度比,对 PVA 溶液进行预处理,测定反应终了的 COD 和 BOD 值,考察  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  对 COD 去除率及 BOD/COD 值的影响.各做两次平行实验,结果见图 3.

由图 3 可知,当  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=10$  时,COD 去除率和 BOD/COD 值达到最大,说明溶液的可生化性此时最好.当  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  大于或小于 10 时,COD 去除率和 BOD/COD 值均下降.这是因为大于 10 时, $\text{Fe}^{2+}$  相对缺乏, $\text{H}_2\text{O}_2$  分解产生  $\cdot\text{OH}$  的催化能力不足,致使氧化 PVA 的反应速度较慢.而当  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  小于 10 时,则  $\text{Fe}^{2+}$  浓度相对过剩,Fenton 反应剩余的  $\text{Fe}^{2+}$  会竞争性消耗  $\cdot\text{OH}$ ,发生以下反应:



该副反应会消耗  $\cdot\text{OH}$ ,导致 Fenton 试剂的处理效果下降,从而影响 PVA 的降解.另外,过高浓度的  $\text{Fe}^{2+}$ ,还会增加出水的色度,从而增加后续处理的成本<sup>[12]</sup>.

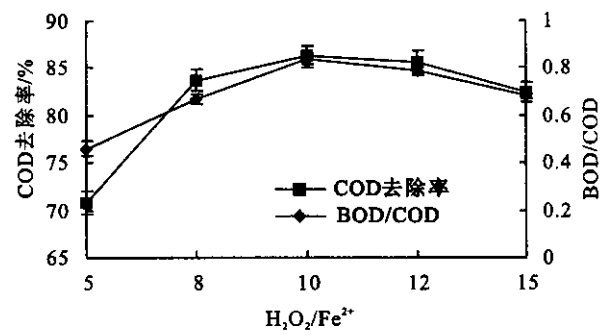


图 3 PVA 的 Fenton 反应中  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  对 COD 去除率和 BOD/COD 值的影响

Fig. 3 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ratio on COD removal and BOD/COD ratio in Fenton reaction of PVA

**2.1.4  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  (质量浓度比)的影响** 控制溶液的初始 pH 值为 4,反应时间为 30 min, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  (摩尔浓度比)=10,分别向体系中加入不同量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,改变  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  的比值,进行 Fenton 预处理,测定反应终了的 COD 和 BOD 值,考察  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  对 COD 去除率及 BOD/COD 的影响.各做两次平行实验,结果见图 4.

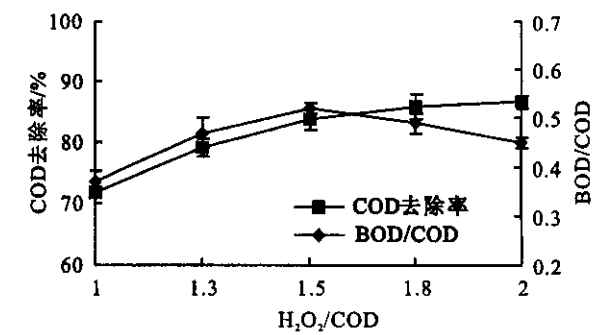


图 4 PVA 的 Fenton 反应中  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  对 COD 去除率和 BOD/COD 值的影响

Fig. 4 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  ratio on COD removal and BOD/COD ratio in Fenton reaction of PVA

采用 Fenton 试剂处理废水的有效性和经济性主要取决于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量<sup>[13]</sup>.从图 4 可以看出,随着  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  比值的增加,COD 去除率先增大,而后增幅缓慢,趋于平稳;而 BOD/COD 值是先增大,后出现下降.

在  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度很低时,只能产生较少的  $\cdot\text{OH}$  和有机物反应.随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加,产生的  $\cdot\text{OH}$  增加,有更多的  $\cdot\text{OH}$  参与氧化有机物的反应,使得溶液的 COD 去除率和 BOD/COD 值同时

增大. 当  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}=1.5$  时,  $\text{BOD}/\text{COD}$  为最大值. 随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量的继续增加,  $\text{COD}$  去除率仍在升高, 而  $\text{BOD}/\text{COD}$  出现下降. 在此过程中, 增加的  $\cdot\text{OH}$  进一步氧化有机物, 使得  $\text{BOD}$  开始下降, 且下降的速度大于  $\text{COD}$  的下降速度, 导致  $\text{BOD}/\text{COD}$  下降.

**2.1.5 反应温度的影响** 控制溶液的初始  $\text{pH}$  值为 4, 反应时间为 30 min,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ (质量浓度比) = 1.5,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (摩尔浓度比) = 10, 改变体系的反应温度, 用 Fenton 试剂进行预处理, 测定反应终了的  $\text{COD}$  和  $\text{BOD}$  值, 考察反应温度对  $\text{COD}$  去除率及  $\text{BOD}/\text{COD}$  值的影响. 各做两次平行实验, 结果见图 5.

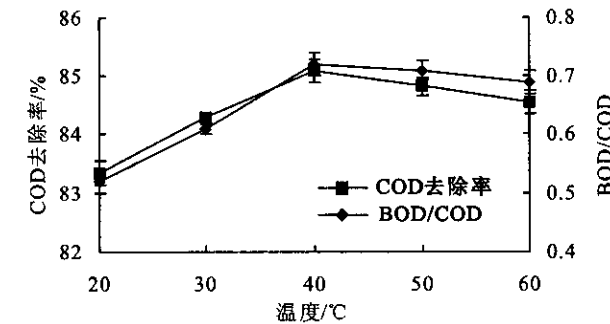


图 5 PVA 的 Fenton 反应中温度对  $\text{COD}$  去除率和  $\text{BOD}/\text{COD}$  值的影响

Fig. 5 Effect of temperature on  $\text{COD}$  removal and  $\text{BOD}/\text{COD}$  ratio in Fenton reaction of PVA

图 5 显示, 随着反应温度的升高, 无论  $\text{COD}$  去除率还是  $\text{BOD}/\text{COD}$  值都是先增加后降低. 当反应温度为  $40^\circ\text{C}$  时,  $\text{BOD}/\text{COD}$  值最高,  $\text{COD}$  去除率最大. 对于 Fenton 反应这样一个复杂的体系, 温度升高, 不仅加速正反应的进行, 也加速了副反应. 一般来说, 温度升高, 可以激活  $\cdot\text{OH}$  使其活性增大, 有利于  $\cdot\text{OH}$  与废水中的有机物发生反应, 从而提高废水的  $\text{COD}$  去除率. 但温度过高会促使  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解为  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 不利于  $\cdot\text{OH}$  的生成, 反而会降低处理效果<sup>[8]</sup>, 使得  $\text{COD}$  和  $\text{BOD}/\text{COD}$  值都呈现下降趋势. 所以选择反应温度为  $40^\circ\text{C}$ .

2.2 活性污泥法的验证结果

上述研究发现, PVA 在经过 Fenton 试剂的氧化处理后,  $\text{COD}$  浓度大大降低, 可生化性得到较大程度的改善, 为活性污泥法的处理创造了条件. 因此作者用活性污泥法分别对 Fenton 预处理前、后的 PVA 溶液进行了生物处理, 结果见图 6, 7.

从图 6, 7 的比较中可知, 未经预处理的 PVA 溶液难以单独用活性污泥法降解,  $\text{COD}$  始终维持在  $2\,000\text{ mg/L}$  以上. 而 Fenton 法预处理后的溶液

在活性污泥法处理中,  $\text{COD}$  迅速降至  $50\text{ mg/L}$  以下,  $\text{COD}$  去除率达  $88\%$ . 说明 Fenton 法预处理确实能够氧化难生物降解的 PVA, 使其可生化性得到显著的提高, 为后续的生物处理创造了有利的条件.

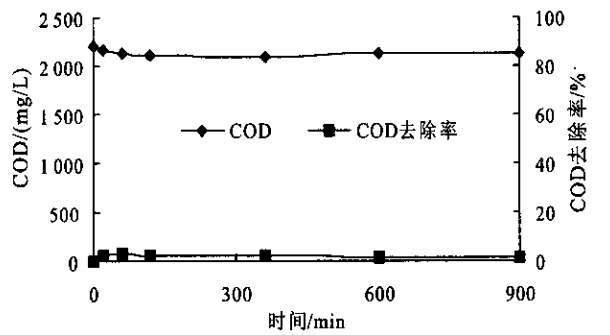


图 6 未经预处理的 PVA 溶液在活性污泥法处理过程中  $\text{COD}$  及  $\text{COD}$  去除率随时间的变化

Fig. 6 Time course of  $\text{COD}$  and  $\text{COD}$  removal during activated sludge process without pre-treatment

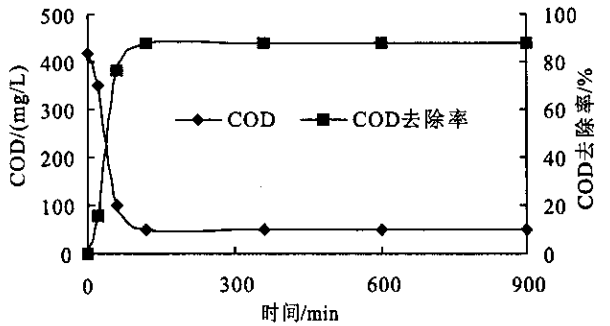


图 7 经 Fenton 预处理的 PVA 溶液在活性污泥法处理过程中  $\text{COD}$  及  $\text{COD}$  去除率随时间的变化

Fig. 7 Time course of  $\text{COD}$  and  $\text{COD}$  removal of PVA during activated sludge process with Fenton pre-treatment

3 结 论

- 1) 通过 Fenton 试剂预处理, PVA 溶液的  $\text{COD}$  浓度大大降低, 可生化性得到了明显的改善. 确定的 Fenton 法预处理 PVA 的最佳条件为: 反应时间 30 min, 初始  $\text{pH}$  值 4,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ (质量浓度比) = 1.5,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (摩尔浓度比) = 10, 反应温度为  $40^\circ\text{C}$ . 在此条件下,  $\text{COD}$  去除率达到  $80\%$  以上,  $\text{BOD}/\text{COD}$  值从 0.082 上升到 0.7 左右, 从而为后续的生物处理创造了条件.
- 2) Fenton 反应的出水经活性污泥法处理后,  $\text{COD}$  去除率达到  $88\%$ ,  $\text{COD}$  质量浓度降至  $50\text{ mg/L}$  以下, 出水达一级排放标准. Fenton 预处理—活性污泥法的组合工艺对于处理难生物降解的 PVA

具有良好的处理效果,为该工艺的工业化提供了 依据.

参考文献:

[ 1 ] 谢冰,徐亚同. 含 PVA 退浆废水的处理实践[J]. 环境工程, 2002, 20(5): 7—9.

[ 2 ] 郑广宏,顾国维,沈阳. 缺氧反硝化-好氧串联系统对难降解 PVA 退浆废水的试验研究[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(6): 326—328.

[ 3 ] Sheng H Lin, Cho C Lo. Fenton process for treatment of desizing wastewater[J]. **Wat Res**, 1997, 31(8): 2050—2056.

[ 4 ] Leyrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical processes for water treatment[J]. **Chem Rev**, 1993, 93: 671—698.

[ 5 ] 陆雪梅,邹家庆. D-HPG 废水的预处理[J]. 南京工业大学学报, 2002, 24(4): 94—97.

[ 6 ] 国家环保局编. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002. 211—212.

[ 7 ] 王罗春,沈丽蓉,丁桓如,等. Fenton 试剂处理电厂离子交换树脂再生废水[J]. 环境污染与防治, 2001, 23(5): 238—240.

[ 8 ] 陈传好,谢波,任源,等. Fenton 试剂处理废水中各影响因素的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 93—96.

[ 9 ] 王罗春,闻人勤,丁桓如,等. Fenton 试剂处理难降解有机废水及其应用[J]. 环境保护科学, 2001, 105(27): 11—14.

[10] Chen R, Pignatello J J. Role of quinone intermediates as electron shuttle in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of anomatic compounds[J]. **Environ Sci Technol**, 1997, 31(8): 2399—2406.

[11] 肖羽堂,陈拥军,张晶晶,等. Fenton 试剂预处理 H 酸废水的影响因素及其可生化性[J]. 环境化学, 2001, 20(3): 281—285.

[12] 颜智勇,杨仁斌,方至,等. 果绿废水预处理试验研究[J]. 工业用水与废水, 2002, 37(6): 38—41.

[13] 张国卿,王罗春,徐高田,等. Fenton 试剂在处理难降解有机废水中的应用[J]. 工业安全与环保, 2004, 30(3): 17—20.

(责任编辑:李春丽)

(上接第 32 页)

3 结 论

离子交换树脂在酶的分离提纯中可以用于微生物发酵粗酶液的脱色. 选择吸附大多数色素而不吸附目标酶的交换树脂作为脱色介质;选择目标酶

稳定且不带电荷的 pH 值作为脱色时的起始 pH 值,或选择目标酶带有与离子交换树脂功能基团相同电荷的 pH 值作为脱色时的起始 pH 值;选择盐型离子交换功能基反离子进行脱色操作.

参考文献:

[1] 张承圭,王传怀,袁玉荪,等. 生物化学仪器分析及技术[M]. 北京:高等教育出版社,1990. 172—173.

[2] 天津轻工业学院. 发酵工业分析[M]. 北京:轻工业出版社,1980. 234—236.

[3] 李建武,萧能赓,余瑞元,等. 生物化学实验原理和方法[M]. 北京:北京大学出版社,1994. 38—43.

[4] Astrup T, Mullertz S. The fibrin plate method for estimating fibrinolytic activity[J]. **Arch Biochem Biophys**, 1952. 40: 346—351.

[5] 刘晓兰,杜连祥,路福平,等. Rhizopus chinensis 12 # 发酵产生纤溶酶的分离提纯[J]. 无锡轻工大学学报,2003, 23(3): 26—31.

[6] Lowry OH, Rosebrough NJ, Farr AL, *et al.*. Protein measurement with the Folin phenol reagent[J]. **Journal of Biological Chemistry**, 1951, 193: 264—275.

[7] 钱庭宝. 离子交换剂应用技术[M]. 天津:天津科学技术出版社,1984. 128—166.

[8] 王博彦,金其荣. 发酵有机酸生产与应用手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,2000. 163—166.

(责任编辑:杨 萌)