

吴桐, 黄雪, 刘伟, 等.  $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物体系氧化活性及其处理生活污水效果比较[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(1): 193-200.  
WU Tong, HUANG Xue, LIU Wei, et al. Comparisons of oxidation activity in the  $\text{Fe}^{2+}$ /peroxide system applied to domestic sewage treatment processes[J].  
Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(1): 193-200.

## $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物体系氧化活性及其处理生活污水效果比较

吴桐<sup>1</sup>, 黄雪<sup>1</sup>, 刘伟<sup>2</sup>, 刘大会<sup>3</sup>, 蔡建波<sup>1,4</sup>, 朱端卫<sup>1,4\*</sup>

(1. 华中农业大学资源与环境学院生态与环境工程研究室, 武汉 430070; 2. 齐鲁工业大学(山东省科学院), 山东省分析测试中心, 山东省中药质量控制技术重点实验室, 济南 250014; 3. 湖北中医药大学药学院, 武汉 430065; 4. 湖北省生猪健康养殖协同创新中心, 武汉 430070)

**摘要:** 为了加快对分散性生活污水的有效治理, 利用过氧化钙、过氧化镁及过氧化锌与  $\text{Fe}^{2+}$  形成不同类芬顿体系, 通过亚甲基蓝溶液在被氧化过程中的色度变化, 考察了体系的氧化能力, 在此基础上比较了体系对于生活污水中 COD 的去除效果。结果表明, 在  $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物为 1:2 的最佳摩尔比下, pH 越低,  $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物的氧化能力越强; 同时, 过氧化物氧化亚甲基蓝过程可用一级反应动力学模型来拟合, 比较过氧化钙、过氧化镁和过氧化锌,  $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$  体系的氧化反应速率最大, 其速率常数  $k$  可达  $2.55 \text{ min}^{-1}$ 。用修正的 Gompertz 模型拟合表明, 3 种过氧化物在生活污水中释氧速率也是  $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$  体系最快。摩尔比为 1:2 的  $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物体系在污水初始 pH 为 3 时,  $\text{CaO}_2$  对污水 COD 的去除效果最好, COD 的去除率达到 74.9%; 随着溶液 pH 的提高,  $\text{MgO}_2$ 、 $\text{ZnO}_2$  对 COD 的作用受 pH 影响比  $\text{CaO}_2$  更明显;  $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物体系在自然酸度条件下对 COD 的去除表现为  $\text{Fe}^{2+}$  的絮凝作用为主, 当初始酸度调节至 pH = 5 时, 这一体系对 COD 的氧化作用明显加强。通过对  $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物类芬顿体系作用与性能之比较, 明确了  $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$  更适合用于生活污水中 COD 的去除。

**关键词:**  $\text{Fe}^{2+}$ ; 过氧化物; COD; 氧化能力; 絮凝作用

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)01-0193-08 doi:10.11654/jaes.2018-0456

### Comparisons of oxidation activity in the $\text{Fe}^{2+}$ /peroxide system applied to domestic sewage treatment processes

WU Tong<sup>1</sup>, HUANG Xue<sup>1</sup>, LIU Wei<sup>2</sup>, LIU Da-hui<sup>3</sup>, CAI Jian-bo<sup>1,4</sup>, ZHU Duan-wei<sup>1,4\*</sup>

(1. Laboratory of Eco-environmental Engineering Research, College of Resources and Environment of Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2. Shandong Key Laboratory of TCM Quality Control Technology, Shandong Analysis and Test Center, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China; 3. Pharmacy Faculty, Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan 430065, China; 4. Cooperative Innovation Center for Sustainable Pig Production, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Peroxides, such as calcium peroxide, magnesium peroxide, and zinc peroxide, have been used as chemical reagents of the Fenton-like system. In this study, the oxidation ability of these compounds with  $\text{Fe}^{2+}$  was investigated by monitoring the color change of methylene blue in solutions, with a focus on the removal efficiency of the chemical oxygen demand (COD) in domestic sewage. Under the optimum molar ratio of  $\text{Fe}^{2+}$  to peroxides, 1:2, the highest oxidation ability was reached and simulated with the first order kinetic equation. Comparing  $\text{Fe}^{2+}/\text{MgO}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{ZnO}_2$ , and  $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ , the reaction rate of the  $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ -methylene blue system was the highest, with a constant rate of  $2.55 \text{ min}^{-1}$ . Moreover, the fitting of the modified Gompertz model showed that the rate of oxygen release of  $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$  among the three kinds of peroxides was also the highest. As a consequence, COD removal in domestic sewage by using  $\text{Fe}^{2+}$ /peroxides with a molar ratio of 1:2 showed a maximum removal efficiency for COD, especially for wastewater at pH 3, where the removal rate of COD approached 74.9%.

收稿日期: 2018-04-08 录用日期: 2018-06-12

作者简介: 吴桐(1994—), 男, 湖北孝感人, 硕士研究生, 从事废水污染物控制研究。E-mail: 1183609954@qq.com

\*通信作者: 朱端卫 E-mail: zhudw@mail.hzau.edu.cn

基金项目: 国家滇池水体污染控制与治理科技重大专项课题(2012ZX07102-003-03); 山东省自然科学基金项目(ZR2016YL006)

Project supported: The National Dianchi Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment (2012ZX07102-003-03); The Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2016YL006)

With increasing pH (>3.0), the removal of COD by  $MgO_2$  or  $ZnO_2$  was mainly affected by the pH of the domestic sewage. For the natural acidity, the removal of COD by  $Fe^{2+}$ /peroxide systems was mainly caused by the flocculation of  $Fe^{2+}$ , and the oxidation ability of the system would be much stronger when the initial pH was adjusted to 5.0.

**Keywords:**  $Fe^{2+}$ ; peroxides; COD; oxidation ability; flocculation

在我国,超过90%的农村生活污水没有经过任何处理便直接排入附近河流和湖泊<sup>[1]</sup>,严重污染受纳水体。生活污水中含有的大肠杆菌、致病菌以及难降解的有机物等,对人体健康造成严重威胁<sup>[2-3]</sup>。在世界范围内,加速生活污水的处理以免除其含量较高的化学耗氧物质、氮和磷等营养因子进入水体造成河流、湖泊水体污染是当今环境保护的热点之一<sup>[4]</sup>。为此,对分散性生活污水即行处理,使之达标排放尤为迫切。

过氧化钙、过氧化镁及过氧化锌等是一类新型固体氧化剂,其兼具氧化性和释氧性,在环保方面有诸多应用,其中过氧化钙多用于有机废水和黑臭河道的治理中<sup>[5-7]</sup>。 $CaO_2$ 在 $Fe^{2+}$ 的催化下能与水反应生成羟基自由基( $HO\cdot$ )<sup>[8]</sup>,可以无选择性地氧化大部分有机物甚至用常规方法难降解的有机物<sup>[9-12]</sup>,有效降低水中COD<sup>[13]</sup>。同时, $Fe^{2+}$ 本身具有的絮凝沉淀作用,对生活污水中COD的去除明显<sup>[14]</sup>。

过氧化物与 $Fe^{2+}$ 共存是一种类芬顿体系<sup>[15]</sup>,两者的协同作用对有机物有良好的降解效果<sup>[16-18]</sup>。与甲基橙类似,亚甲基蓝本身是一种有机颜料,在其被氧化过程中,溶液的色度变化可以比较明显地确定类芬顿体系在 $Fe^{2+}$ 催化下的氧化能力<sup>[19]</sup>。在工程中,使用的过氧化物种类单一,大部分均为 $CaO_2$ <sup>[8-11,13]</sup>,且未涉及 $Fe^{2+}/CaO_2$ 体系的氧化作用和絮凝沉淀作用的区分。本文选取3种过氧化物 $CaO_2$ 、 $MgO_2$ 和 $ZnO_2$ ,用亚甲基蓝的变化对其氧化能力进行对比。在此基础上,通过过氧化物与 $Fe^{2+}$ 的协同作用,研究其对生活污水中COD的去除效果及其工艺条件,为 $Fe^{2+}$ /过氧化物处理生活污水提供一定的理论与技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

本实验所用生活污水多批次取自滇池流域内经沟渠收集而未经处理直接排放的生活污水,具体地理位置为102.71°E,25.12°N,该污水的各项基本水质指

标范围如表1所示。

本实验所用过氧化物为 $CaO_2$ ( $CaO_2$ 含量75%)、 $MgO_2$ (成都艾科达化学试剂有限公司产,含量30%)、 $ZnO_2$ (成都艾科达化学试剂有限公司产,含量55%),按纯度计算,其有效含氧量分别为5.2、2.7  $mol\cdot kg^{-1}$ 和2.8  $mol\cdot kg^{-1}$ 。实验用亚甲基蓝、7水硫酸亚铁,均为国产分析纯,实验中亚甲基蓝溶液配制成5、10  $mg\cdot L^{-1}$ 浓度。

### 1.2 实验方法

过氧化物氧化能力的比较实验如下:

取10  $mg\cdot L^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液100 mL于小白瓶中,亚甲基蓝溶液pH值约为6,通过加入稀硫酸控制小白瓶中亚甲基蓝溶液初始pH为3、4、5和7.5(原样酸度),按预备实验结果,在摩尔比为1:2(最佳摩尔比)条件下加入 $Fe^{2+}$ /过氧化物,每个处理均重复3次。25 °C恒温振荡,于第0、15、30、45、60、120、180、240 min取样,测定剩余亚甲基蓝,从而求得亚甲基蓝吸光度的变化( $\Delta A$ )。

$Fe^{2+}$ /过氧化物处理生活污水实验如下:

(1)取400 mL生活污水于500 mL烧杯中,分别加入0.025 g  $CaO_2$ 、0.970 g  $MgO_2$ 和0.920 g  $ZnO_2$ ,再各自加入0.072 g的 $FeSO_4\cdot 7H_2O$ ,25 °C条件下用磁力搅拌器匀速(1000  $r\cdot min^{-1}$ )搅拌污水,于第0、15、30、45、60、120 min取样,用JPB-607便携式溶氧仪测定生活污水 $Fe^{2+}$ /过氧化物摩尔比(1:2)下溶液溶解氧(DO);另取400 mL生活污水于500 mL烧杯中,通过加入稀硫酸控制污水pH为3,其他步骤同上。

(2)按 $Fe^{2+}$ /过氧化物摩尔比(1:2),取不同质量的过氧化物和硫酸亚铁来处理供试生活污水水样,当 $CaO_2$ 的质量分别为0.025、0.050、0.100 g时, $FeSO_4\cdot 7H_2O$ 的质量则分别为0.036、0.072、0.145 g,将不同 $Fe^{2+}/CaO_2$ 的质量从小到大记为C1、C2、C3。为保持 $CaO_2$ 、 $MgO_2$ 和 $ZnO_2$ 处理组间相同的有效含氧量,相同有效含氧量下 $MgO_2$ 的质量依次是0.490、0.970、1.94

表1 供试生活污水的各项指标范围

Table 1 The bound of pilot domestic sewage indicators

项目	pH	COD/ $mg\cdot L^{-1}$	TP/ $mg\cdot L^{-1}$	DO/ $mg\cdot L^{-1}$	TN/ $mg\cdot L^{-1}$	$NH_3-N$ / $mg\cdot L^{-1}$	电导率/ $mS\cdot cm^{-1}$
数值	7~8	200~400	7~11	1.5~2.0	90~110	80~100	1.0~1.4

g, 记为 M1、M2、M3; 同理, ZnO<sub>2</sub> 的质量依次是 0.460、0.920、1.84 g, 记为 Z1、Z2、Z3; 仅加入相应质量的 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 而不加过氧化物的处理记为 CK1、CK2、CK3。取 400 mL 污水于 500 mL 烧杯中, 按上述处理将 Fe<sup>2+</sup> 与过氧化物加入污水中后, 保持同一速度匀速 (1000 r·min<sup>-1</sup>) 搅拌 1 h 后, 停止搅拌, 静置 1 h 左右, 取上清液, 测定溶液 COD 值, 并计算其 COD 去除率 (实验温度范围为 20~28 ℃)。

(3) 在用稀盐酸调节污水初始 pH 为 3 和 pH 为 5 时, 以 CK2、C2、M2 和 Z2 处理为代表处理污水, 分别测定不同酸性条件下, Fe<sup>2+</sup>/过氧化物体系对生活污水 COD 的去除及去除率 (实验温度范围为 20~28 ℃)。

### 1.3 分析方法

本试验各项指标分析均采取国家标准分析方法<sup>[20]</sup>。

### 1.4 氧化及释氧过程的动力学方程拟合

氧化过程的动力学方程:

Fe<sup>2+</sup>/过氧化物体系对亚甲基蓝溶液的氧化, 导致亚甲基蓝溶液的吸光度随时间而下降, 这一变化过程可用一级反应动力学方程来拟合<sup>[21]</sup>:

$$A = A_0 \exp(-kt) \quad (1)$$

式中:  $A$  为  $t$  时刻亚甲基蓝吸光度;  $A_0$  为初始时刻亚甲基蓝吸光度;  $k$  为亚甲基蓝消失的一级速率常数, min<sup>-1</sup>。

在本实验中, 亚甲基蓝初始吸光度与即时吸光度的差值  $\Delta A$  能够反映过氧化物体系对亚甲基蓝溶液的氧化速率, 亚甲基蓝溶液吸光度与  $\Delta A$  的关系见式(2):

$$(\Delta A / \Delta A_0) = A / A_0 \quad (2)$$

式中:  $\Delta A_0$  为亚甲基蓝溶液初始吸光度与过氧化物体系对亚甲基蓝溶液氧化达到平衡时溶液吸光度的差值。

结合式(1)、式(2)可以得到反应时间和亚甲基蓝初始吸光度与即时吸光度差值的关系式见式(3)。

$$\Delta A = \Delta A_0 [1 - \exp(-kt)] \quad (3)$$

释氧过程的动力学方程:

Fe<sup>2+</sup>/过氧化物在分散体系中自身还会部分分解成溶解氧, 这一释氧过程由于过氧化物溶解度不同而存在一定的滞后期, 可用 Gompertz 方程来模拟<sup>[21]</sup>:

$$DO = DO_f \exp\{-\exp[-k(t-t_c)]\} \quad (4)$$

式中:  $DO$  为  $t$  时刻分散体系中溶解氧浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $DO_f$  为最终溶解氧浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $k$  为溶解氧最大释放速率, 1·min<sup>-1</sup>;  $t_c$  为过氧化物释放溶解氧的滞后期, min。

式(4)是理想分散系释放溶解氧过程的表达式。由于过氧化物溶解度、样品的颗粒度或比表面积等因素各异, 各自过氧化物分散系释氧行为受之影响不同。为更适合描述实际过氧化物溶解释氧过程, 对 Gompertz 方程进行修正:

$$\text{令 } k = R_m \times e / DO_f;$$

$$\text{令 } t_c = k^{-1} + \lambda;$$

修正后的 Gompertz 方程如下:

$$DO = DO_f \exp\{-\exp[1 - R_m e(\lambda + t) / DO_f]\} \quad (5)$$

式中:  $DO$  和  $DO_f$  的物理意义同式(4);  $R_m$  为修正后的溶解氧最大释放速率, mg·min<sup>-1</sup>·L<sup>-1</sup>;  $\lambda$  为溶解氧表观释放滞后期, min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 对 Fe<sup>2+</sup>/过氧化物体系氧化能力的影响

预备实验表明, 不同过氧化物在 Fe<sup>2+</sup>/过氧化物摩尔比为 1:2 时, 亚甲基蓝吸光度的变化  $\Delta A$  最大, 故选定 1:2 的 Fe<sup>2+</sup>/过氧化物摩尔比进行深入研究。图 1 所示, Fe<sup>2+</sup>/CaO<sub>2</sub> 体系对亚甲基蓝吸光度的变化在 pH 范围为 3~6 时比较有效、平稳, 在 Fe<sup>2+</sup>/CaO<sub>2</sub> 作用下, 亚甲基蓝溶液的吸光度迅速下降,  $\Delta A$  为 0.8, 随着 pH 提高至中性酸度, Fe<sup>2+</sup>/CaO<sub>2</sub> 仍然保持了对亚甲基蓝强劲的氧化能力。Fe<sup>2+</sup>/MgO<sub>2</sub> 和 Fe<sup>2+</sup>/ZnO<sub>2</sub> 体系在 pH 为 3 条件下对亚甲基蓝的氧化能力也很强, 反应进行到 240 min 时,  $\Delta A$  的变化可达 0.75, 与 CaO<sub>2</sub> 氧化能力相差无几; 然而, 在反应体系酸度由 pH 4 变化到 pH 7.5 的过程中, 这两个体系的氧化能力迅速下降<sup>[22]</sup>,  $\Delta A$  下降到 pH 3 时的 10%~20%, 这很可能是在较高 pH 下, MgO<sub>2</sub>、ZnO<sub>2</sub> 在水中的溶解度低, 导致其氧化能力迅速降低。这一点与反应体系的状况有显著关系, 当湿润状况下的土壤与 CaO<sub>2</sub> 及 MgO<sub>2</sub> 长时间接触, 在土壤 pH 上升时, 两种氧化剂对有机污染物的去除能力基本上没有差别<sup>[21]</sup>。

用一级反应动力学方程拟合图 1 中 3 种过氧化物对亚甲基蓝的氧化过程, 相应的动力学模型的拟合结果如表 2 所示。

由表 2 中  $R^2$  可知, 一级反应动力学模型比较适合拟合 Fe<sup>2+</sup>/过氧化物体系对亚甲基蓝的氧化反应过程,  $\Delta A_0$  可以代表最终氧化效率。在 pH 3 时, 3 种不同 Fe<sup>2+</sup>/过氧化物体系对亚甲基蓝的最终氧化效率相差无几, 但 Fe<sup>2+</sup>/CaO<sub>2</sub> 氧化反应速率常数  $k$  达到了 2.55 min<sup>-1</sup>, 是 3 种体系中最高的。与 Fe<sup>2+</sup>/CaO<sub>2</sub> 不同, Fe<sup>2+</sup>/MgO<sub>2</sub> 与 Fe<sup>2+</sup>/ZnO<sub>2</sub> 在中酸性范围, 由于氧化能力受到

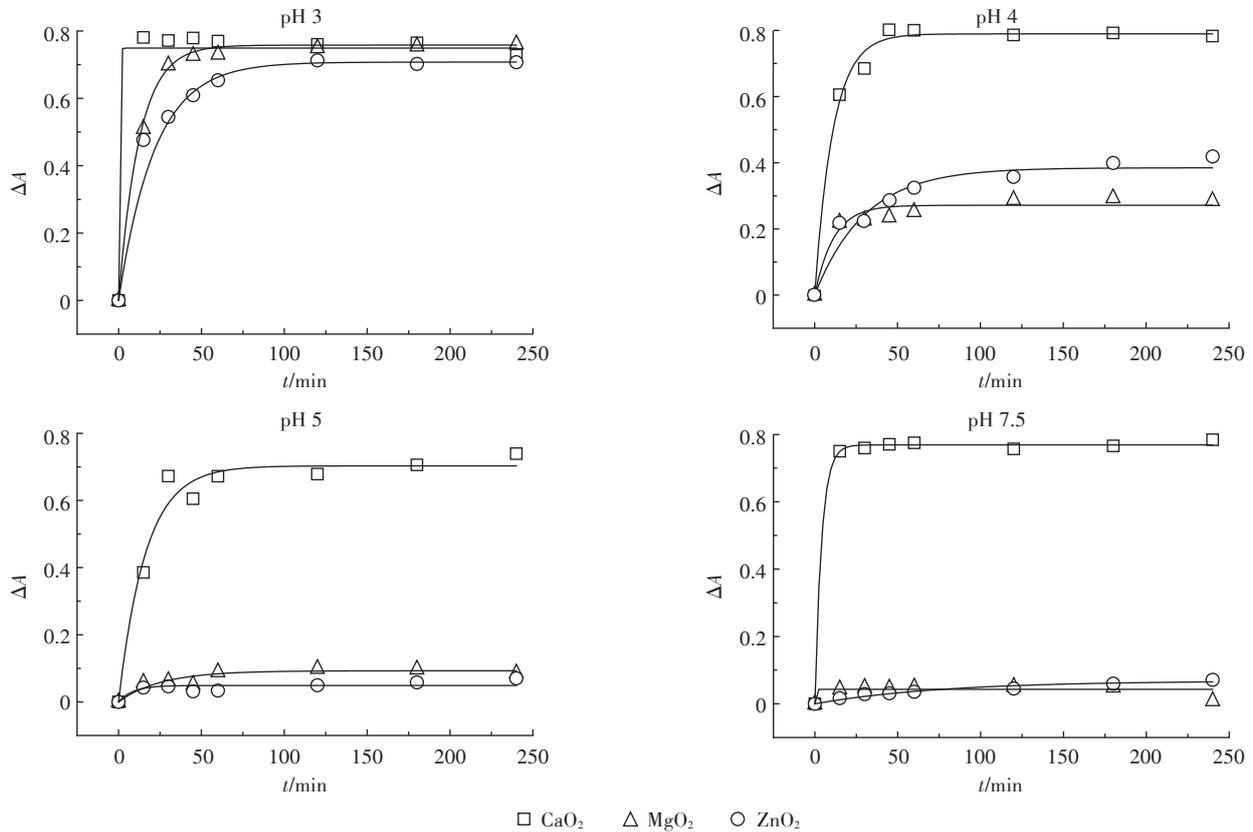


图1  $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物摩尔比为1:2时不同pH条件下的亚甲基蓝溶液吸光度随反应时间的变化

Figure 1 The absorbance change of methylene blue solution over time at different pH while the molar ratio of  $\text{Fe}^{2+}$ /peroxide is 1:2

表2  $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物氧化亚甲基蓝反应一级动力学模型拟合参数  
Table 2 Fitting parameters of the first order kinetic model in the oxidation of methylene blue by the solid peroxides

$\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物体系	一级动力学拟合参数			
	pH	$\Delta A_0$	$k/\text{min}^{-1}$	$R^2$
$\text{CaO}_2$	3	0.749	2.550	0.990 8
	4	0.789	0.090	0.991 1
	5	0.703	0.061	0.965 7
	7.5	0.769	0.246	0.998 9
$\text{MgO}_2$	3	0.758	0.080	0.995 9
	4	0.271	0.088	0.939 8
	5	0.093	0.039	0.838 1
	7.5	0.043	0.107	0.467 6
$\text{ZnO}_2$	3	0.708	0.046	0.999 2
	4	0.385	0.033	0.938 9
	5	0.049	0.116	0.593 3
	7.5	0.068	0.013	0.942 0

了限制,一级动力学方程对其描述的效果欠佳。

## 2.2 $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物体系处理生活污水时的释氧比较

在不同pH值下,对照处理及 $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物处理在不同时间点测得的溶解氧(DO)如图2所示。当供

试生活污水在自然pH值下,在120 min时间内, $\text{CaO}_2$ 氧气释放已达到平衡,DO增加量由大到小依次是 $\text{CaO}_2$ 、 $\text{MgO}_2$ 、 $\text{ZnO}_2$ (图2A)。当控制初始pH为3时,3个处理组DO在120 min内均未达到释放平衡,处理120 min后,pH值分别为3.47、6.32、3.81,其中, $\text{MgO}_2$ 处理组释放的 $\text{O}_2$ 最多(图2B)。结果表明, $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物释氧能力也受体系pH影响较大,在控制初始pH为3时能加速过氧化物的分解反应<sup>[23]</sup>。

在处理生活污水时,不同过氧化物因溶解度不同而存在的释氧滞后期可采用Gompertz模型来描述,拟合参数见表3。

由表3中的 $R^2$ 值可知,修正Gompertz模型在一定程度上可以拟合 $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物体系的释氧过程。拟合结果表明:在pH 3时,3种过氧化物各参数相对平稳;供试生活污水原始pH值差别较大,尽管 $\text{CaO}_2$ 的最大释氧速率 $R_m$ 大约是 $\text{MgO}_2$ 的6倍,但其最大释氧量 $\text{DO}_f$ 比后者小34%,这可能和过氧化物中含过氧基团量的真实量有关。在原始pH下, $\text{ZnO}_2$ 的 $\text{DO}_f$ 大幅超出水中溶解氧范围,且标准偏差太大,模拟结果没有意义;此条件下 $\text{ZnO}_2$ 释氧的滞后期也有类似结果,

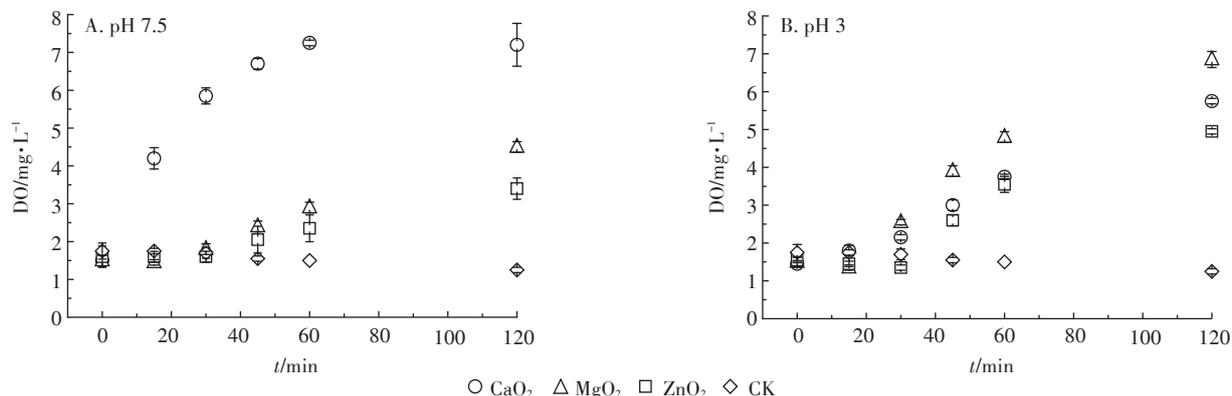
图2 不同pH条件下相同Fe<sup>2+</sup>/过氧化物摩尔量处理生活污水时DO的变化情况(A:pH 7.5;B:pH 3)

Figure 2 The change of DO during the process of treating sewage wastewater with the same molar ratio of peroxide at different pH (A:pH 7.5;B:pH 3)

表3 Fe<sup>2+</sup>/过氧化物释氧过程的修正Gompertz模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of Gompertz model in the release of dissolve oxygen by the solid peroxides

Fe <sup>2+</sup> /过氧化物体系	修正Gompertz模型参数							
	pH	DO <sub>0</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	SE/mg·L <sup>-1</sup>	R <sub>m</sub> /mg·min <sup>-1</sup> ·L <sup>-1</sup>	SE/mg·min <sup>-1</sup> ·L <sup>-1</sup>	λ/min	SE/min	R <sup>2</sup>
CaO <sub>2</sub>	7.5	7.28	0.10	0.180	9.4×10 <sup>-3</sup>	8	1	0.996 9
	3	8.77	1.80	0.041	3.1×10 <sup>-3</sup>	28	5	0.986 9
MgO <sub>2</sub>	7.5	10.96	9.20	0.030	0.006	33	28	0.970 4
	3	7.94	1.10	0.066	0.011	12	8	0.958 5
ZnO <sub>2</sub>	7.5	863.02	1.4×10 <sup>4</sup>	0.380	5.5	-718	3798	0.947 3
	3	7.71	5.50	0.036	0.009	27	17	0.857 4

故在原始pH下ZnO<sub>2</sub>的释氧特点无法用修正的Gompertz模型拟合。在供试生活污水原始pH下CaO<sub>2</sub>的释氧的滞后期最短,这可能与此条件下CaO<sub>2</sub>溶解度比其他2种过氧化物溶解度高有关。总之,CaO<sub>2</sub>加入水体后能更快释氧,而MgO<sub>2</sub>和ZnO<sub>2</sub>释氧较慢,这可能导致MgO<sub>2</sub>和ZnO<sub>2</sub>在应用上受到限制。

过氧化物在水中的反应分为两部分,首先与水反应生成对应的碱与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,第二步生成的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解产生O<sub>2</sub>,所以既能分解产生H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,也能直接产生O<sub>2</sub>,产生H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的量多,还是产生的O<sub>2</sub>量多,与水体的pH值有关。pH越低,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产量越高,O<sub>2</sub>产量越低;pH越高,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产量越低,O<sub>2</sub>产量越高<sup>[24]</sup>。在常温下和一个大气压强下,自然水体中的DO浓度一般在7~8 mg·L<sup>-1</sup><sup>[25]</sup>。本实验中,供试生活污水的起始DO在1.5~2 mg·L<sup>-1</sup>,仅为自然水体DO浓度的1/4上下。随着时间的推移,过氧化物释氧量逐渐增大,达到释氧平衡时,水中DO<sub>t</sub>增加到近8 mg·L<sup>-1</sup>。

### 2.3 不同条件下Fe<sup>2+</sup>/过氧化物去除生活污水COD的比较

Fe<sup>2+</sup>/过氧化物对生活污水COD的去除,不仅要考

虑到过氧化物的氧化作用,还要考虑Fe<sup>2+</sup>的絮凝作用<sup>[26]</sup>。在保持CaO<sub>2</sub>、MgO<sub>2</sub>和ZnO<sub>2</sub>处理对应的有效含氧量相同时,Fe<sup>2+</sup>/过氧化物处理生活污水的结果如图3所示。在生活污水pH条件下,CaO<sub>2</sub>、MgO<sub>2</sub>、ZnO<sub>2</sub>处理组对COD的去除率平均在50%~60%。CaO<sub>2</sub>、ZnO<sub>2</sub>处理组对COD的去除规律一致,都是随着Fe<sup>2+</sup>/过氧化物质量的增加而去除率增加,其中ZnO<sub>2</sub>处理组随着用量的增加,COD去除率增加幅度更明显。对照组和MgO<sub>2</sub>处理组对COD的去除规律一致,都随着Fe<sup>2+</sup>/过氧化物质量的增加而去除率降低。究其原因,Fe<sup>2+</sup>本身具有还原性,产生的羟基自由基会有一部分参与到氧化Fe<sup>2+</sup>的过程中,这部分Fe<sup>2+</sup>相当于一部分COD,对照组中随着Fe<sup>2+</sup>的量越大,造成Fe<sup>2+</sup>过量,使测得的COD表观值增加。因为MgO<sub>2</sub>在水中可能分解为过氧化氢和氢氧化镁,氢氧化镁对水体的碱化作用使其对溶液pH值产生影响,继而影响Fe<sup>2+</sup>的絮凝沉淀,间接影响了COD值的变化<sup>[12]</sup>。截止目前,有关CaO<sub>2</sub>、MgO<sub>2</sub>、ZnO<sub>2</sub>等溶解度及其对溶液性质的影响尚缺乏深入研究<sup>[27]</sup>。

对于COD浓度为235 mg·L<sup>-1</sup>的生活污水,在初始

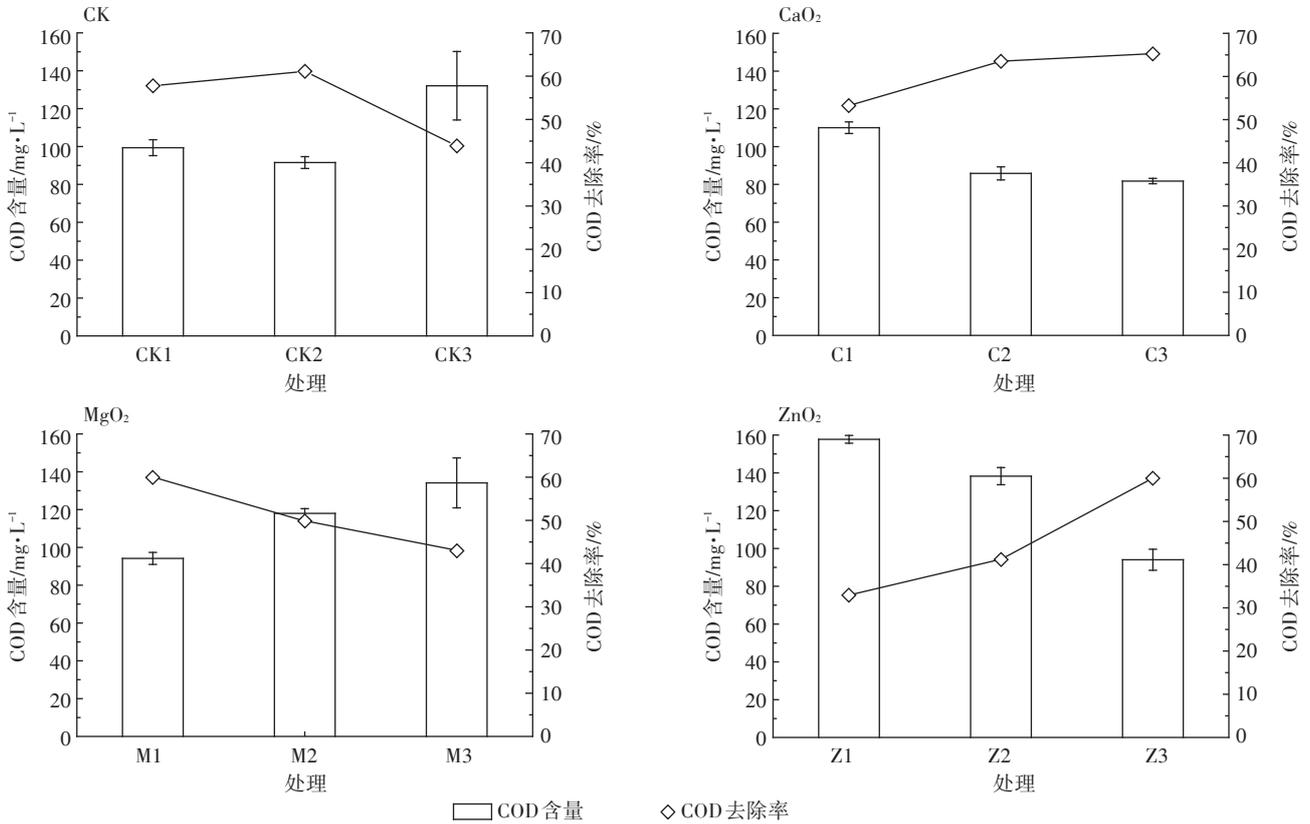


图3 不同 $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物质量处理污水时COD及其去除率的变化

Figure 3 The change of COD and its removal rate during the process of treating sewage wastewater with different quality of  $\text{Fe}^{2+}$ /peroxide

pH为3和5的条件下,当 $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物摩尔比为1:2时,不同过氧化物对生活污水的处理效果如图4所示。对照处理对污水COD的去除率明显较低,说明与生活污水本身相比,在pH 3到pH 5条件下,仅有 $\text{Fe}^{2+}$ ,体系的絮凝作用不强。研究表明, $\text{Fe}^{2+}$ 发生絮凝的适宜pH为6左右<sup>[28]</sup>,而在初始pH为5条件下, $\text{CaO}_2$ 、 $\text{MgO}_2$ 、 $\text{ZnO}_2$ 处理对COD的去除率比对照显著增加,尤其是在pH 3条件下 $\text{MgO}_2$ 处理的去除率增加到70%左右。研究结果表明, $\text{MgO}_2$ 处理组需要在pH 3的强酸性条件下才能发挥较明显的作用。即使如此,在pH 3的起始条件下, $\text{MgO}_2$ 对COD的去除效果仍低于 $\text{CaO}_2$ <sup>[29]</sup>。

图4结果还表明, $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物在较强酸度下处理生活污水,与其氧化亚甲基蓝的结果一致,如当污水初始pH为3,4 L污水中加入0.25 g  $\text{CaO}_2$ 时COD的去除率能达到74.9%,说明pH对 $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物去除COD有显著影响,pH越低时效果越好。

在实际生活污水中,过氧化物在 $\text{Fe}^{2+}$ 存在时的氧化作用对污水中COD去除增加量只占COD去除总量的小部分,以 $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 为例,当 $\text{CaO}_2$ 的质量分别为

0.025、0.050、0.100 g时, $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 处理对COD的氧化量仅比对照处理分别高-7.5%、3.1%和33%(图3),而原有的 $\text{Fe}^{2+}$ 和反应产生的 $\text{Fe}^{3+}$ 导致的絮凝沉淀却占主导作用<sup>[30]</sup>;比较图3和图4,C2处理在pH 7.5下,对COD的去除率仅比对照高3%,在pH 5下,对COD的去除率比对照高60%,即pH 5条件下比pH 7.5时, $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ 对COD的氧化作用增加近30倍。 $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物体系氧化处理废水COD时还会去除一些用常规混凝沉淀法所不能去除的其他物质<sup>[12,31]</sup>。实际上,在可生化性较好的污水中, $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物体系可对其中氨氮、硫化物等强还原性物质发生氧化作用<sup>[32]</sup>,这种作用可能消耗部分活性氧,降低过氧化物对COD的氧化作用,导致其氧化难降解有机物的优势并未得到充分发挥<sup>[9]</sup>。

### 3 结论

在 $\text{Fe}^{2+}$ 与过氧化物的摩尔比为1:2的最佳条件下,对 $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物体系氧化能力及其对生活污水COD的去除效率进行比较:

(1)在pH 3~7.5范围内,pH越低, $\text{Fe}^{2+}$ /过氧化物

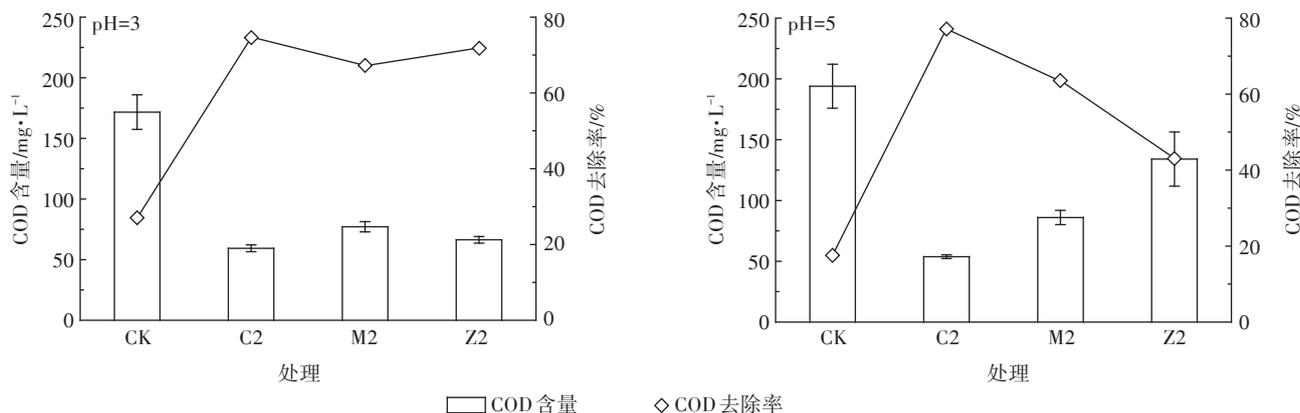


图4 不同酸性下Fe<sup>2+</sup>/过氧化物处理生活污水时COD及其去除率的变化

Figure 4 The change of COD and its removal rate during the process of treating sewage wastewater by using Fe<sup>2+</sup>/peroxides with same molar ratio

产生HO·越多,且CaO<sub>2</sub>的氧化速率始终高于MgO<sub>2</sub>、ZnO<sub>2</sub>。

(2)Fe<sup>2+</sup>/CaO<sub>2</sub>的释氧速率比Fe<sup>2+</sup>/MgO<sub>2</sub>、Fe<sup>2+</sup>/ZnO<sub>2</sub>更快,在3种供试的Fe<sup>2+</sup>/过氧化物对生活污水COD去除效果中,Fe<sup>2+</sup>/CaO<sub>2</sub>的效果最好。

(3)在自然pH条件下,Fe<sup>2+</sup>/过氧化物体系对生活污水COD的去除以Fe<sup>2+</sup>的絮凝沉淀作用为主,当调节生活污水pH为5时,体系对COD的氧化作用明显加强。

#### 参考文献

- [1] Huang P, Guo Y G, Lou X Y, et al. Survey of rural domestic sewage treatment systems of Songjiang district in Shanghai, China[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 573-574:511-515.
- [2] Tang J, Shi T Z, Wu X W, et al. The occurrence and distribution of antibiotics in Lake Chaohu, China: Seasonal variation, potential source and risk assessment[J]. *Chemosphere*, 2015, 122: 154-161.
- [3] Hayley A, Deborah K, Melinda J. Quantification of human-associated fecal indicators reveal sewage from urban watersheds as a source of pollution to Lake Michigan[J]. *Water Research*, 2016, 100:556-567.
- [4] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. *Nature*, 2008, 452: 301-310.
- [5] 王 妙, 张华俊, 陈海峰, 等. 沸石联合过氧化钙对黑臭河道底泥营养盐释放的作用研究[J]. *广东化工*, 2017, 44(342):36-37.  
WANG Miao, ZHANG Hua-jun, CHEN Hai-feng, et al. The control of zeolite combined with calcium peroxide on nutrients release from sediment in malodorous rivers[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, 44(342):36-37.
- [6] 王 熙, 孙飞云, 董文艺. 用过氧化钙控制城市河道底泥臭味物质及氮磷释放试验研究[J]. *水利水电技术*, 2012, 43(8):66-69.  
WANG Xi, SUN Fei-yun, DONG Wen-yi. The experimental study on the control of the odor substances, nitrogen and phosphorus release in sediment of urban river channel with calcium peroxide[J]. *Water Resources and Hydropower Engineering*, 2012, 43(8):66-69.
- [7] Nykänen A, Kontio H, Klutas O, et al. Increasing lake water and sediment oxygen levels using slow release peroxide[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 429:317-324.
- [8] Wang H F, Zhao Y S, Li T Y, et al. Properties of calcium peroxide for release of hydrogen peroxide and oxygen: A kinetics study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303:450-457.
- [9] Zhang X, Gu X G, Lu S G, et al. Application of calcium peroxide activated with Fe(II)-EDDS complex in trichloroethylene degradation[J]. *Chemosphere*, 2016, 160:1-6.
- [10] Xue Y F, Gu X G, Lu S G, et al. The destruction of benzene by calcium peroxide activated with Fe(II) in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302:187-193.
- [11] Qian Y J, Zhang J, Zhang Y L, et al. Degradation of 2, 4-dichlorophenol by nanoscale calcium peroxide: Implication for groundwater remediation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 166: 222-229.
- [12] Goi A, Viisimaa M, Trapido M, et al. Polychlorinated biphenyls-containing electrical insulating oil contaminated soil treatment with calcium and magnesium peroxides[J]. *Chemosphere*, 2011, 82:1196-1201.
- [13] 翟永清, 于士文, 姚子华, 等. CaO<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>/FeSO<sub>4</sub>体系处理染料废水的研究[J]. *工业水处理*, 2003(10):24-26.  
ZHAI Yong-qing, YU Shi-wen, YAO Zi-hua, et al. Study on the treatment of dye wastewater by CaO<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>/FeSO<sub>4</sub> system[J]. *Industrial Water Treatment*, 2003(10):24-26.
- [14] 徐苏云, 何晶晶, 唐琼瑶, 等. Fenton法处理类长填龄渗滤液的氧化和絮凝作用[J]. *环境科学研究*, 2008, 21(4):20-24.  
XU Su-yun, HE Pin-jing, TANG Qiong-yao, et al. Roles of oxidation and coagulation during Fenton treatment of mature leachate[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2008, 21(4):20-24.
- [15] Zang C, Zhang X, Hu S, et al. The role of exposed facets in the Fenton-like reactivity of CeO<sub>2</sub> nanocrystal to the Orange II [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 216:106-113.
- [16] Arienzo M. Degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene in water and soil

- slurry utilizing a calcium peroxide compound[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(4):331-337.
- [17] Zhang X, Gu X G, Lu S G, et al. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by calcium peroxide activated with ferrous ion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 284:253-260.
- [18] Northup A, Cassidy D. Calcium peroxide ( $\text{CaO}_2$ ) for use in modified Fenton chemistry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(3):1164-1170.
- [19] 刘 娇, 孟范平, 王震宇. 亚甲基蓝光度法研究基于  $\text{CaO}_2$  的 Fenton 反应条件[J]. *化工学报*, 2011, 62(9):2521-2525.  
LIU Jiao, MENG Fan-ping, WANG Zhen-yu. Study on condition of  $\text{CaO}_2$ -based Fenton reaction by methylene blue spectrophotometric method[J]. *CIESC Journal*, 2011, 62(9):2521-2525.
- [20] 国家环境保护总局. 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.  
State Environmental Protection Administration. Method for monitoring and analyzing water and wastewater[M]. 4th Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [21] 赵娜娜, 于 淼, 汪群慧, 等. 乙醇预发酵对餐厨垃圾甲烷发酵动力学特性及底物的影响[J]. *环境工程*, 2017, 35(1):108-122.  
ZHAO Na-na, YU Miao, WANG Qun-hui, et al. Effects of ethanol pre-fermentation on the kinetics and substrate of methane fermentation of food waste[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(1):108-122.
- [22] Yu W, Yang J, Shi Y, et al. Roles of iron species and pH optimization on sewage sludge conditioning with Fenton's reagent and lime[J]. *Water Research*, 2016, 95:124-133.
- [23] Kang Y W, Hwang K Y. Effects of reaction could conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process[J]. *Water Research*, 2000, 34:2786-2790.
- [24] Wang H, Zhao Y, Li T, et al. Properties of calcium peroxide for release of hydrogen peroxide and oxygen: A kinetics study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303:450-457.
- [25] Lu W H, Xiang X Q, Yang L, et al. The temporal-spatial distribution and changes of dissolved oxygen in the Changjiang Estuary and its adjacent waters for the last 50 a[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2017, 36(5):90-98.
- [26] 张盛汉, 谭德俊, 陈泉源. 硫酸亚铁/过硫酸钾体系深度处理印染废水[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2013, 39(6):814-817.  
ZHANG Sheng-han, TAN De-jun, CHEN Quan-yuan. Application of ferrous sulphate/potassium peroxydisulfate in dyeing wastewater tertiary treatment[J]. *Journal of Donghua University(Natural Science Edition)*, 2013, 39(6):814-817.
- [27] Esch T R, Bredow T. Bulk and surface properties of magnesium peroxide  $\text{MgO}_2$ [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389:1202-1207.
- [28] Ginos A, Manios T, Mantzavinos D. Treatment of olive mill effluents by coagulation-flocculation-hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133(1):135-142.
- [29] 黄 雪. 过氧化物对生活污水的处理及其效果研究[D]. 武汉:华中农业大学, 2016.  
HUANG Xue. The study of effects on treating sewage with peroxides [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2016
- [30] Chen Z, Zhang W J, Wang D S, et al. Enhancement of waste activated sludge dewaterability using calcium peroxide pre-oxidation and chemical re-flocculation[J]. *Water Research*, 2016, 103:170-181.
- [31] Gulkaya I, Surucu G A, Dilek F B. Importance of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3):763-769.
- [32] Maurer D L, Koziel J A, Bruning K, et al. Farm-scale testing of soybean peroxidase and calcium peroxide for surficial swine manure treatment and mitigation of odorous VOCs, ammonia and hydrogen sulfide emissions[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 166:467-478.