

# 非均相类 Fenton 催化剂处理 马铃薯淀粉废水的实验研究

薛权峰, 张有贤\*, 徐 腾

(兰州大学资源环境学院, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 马铃薯淀粉废水产生的季节性导致生物处理法应用存在诸多困难, 而常规物化法处理效率较低, 废水后续处理负担大。采用  $\gamma$ -氧化铝为载体, 加入活性组分 Cu 制备了非均相高效催化剂, 促进  $H_2O_2$  分解以产生更多  $\cdot OH$  自由基, 提高了废水处理效果。通过单因素实验方法考察了反应的主要影响因素及最佳反应条件。结果表明, 在废水 pH 为 6、催化剂投加量为 2.0 g/100 mL、氧化剂 (30%  $H_2O_2$ ) 投加量为 5 mL/100 mL、反应温度为 70°C、反应时间为 45 min 的最佳反应条件下, 马铃薯淀粉废水中 COD 去除率为 87.57%, 浊度去除率为 97.89%。该方法对马铃薯淀粉废水的处理效果较为理想, 可以为马铃薯淀粉企业废水污染防治提供参考。

**关键词:** 马铃薯淀粉废水; 类芬顿; 催化氧化; 影响因素

**中图分类号:** X792

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)04-0149-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.04.033

## Experimental study on treatment of potato starch wastewater by heterogeneous Fenton-like catalyst

XUE Quan-feng, ZHANG You-xian\*, XU Teng

(College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Potato starch wastewater is always generated seasonally rather than continuously, which causes many difficulties in the application of biological treatment methods. The conventional physicochemical treatment method exhibits low efficiency in treating potato starch wastewater, leading to a large burden for subsequent treatment. In this paper,  $\gamma$ -alumina is used as carrier and active component Cu is added to prepare a heterogeneous high-efficiency catalyst, which can decompose rapidly  $H_2O_2$  to generate a large amount of  $\cdot OH$  free radicals and improve the treatment effect of wastewater. The main factors affecting the catalyst reaction and the optimal reaction conditions are investigated through single factor experiments. It is shown that the highest removal rate of COD and turbidity in potato starch wastewater can reach 87.57% and 97.89%, respectively under the best conditions that the dosages of catalyst and oxidant is 2.0 g/100 mL and 5 mL/100 mL respectively, the reaction temperature is set at 70°C, the reaction lasts for 45 min and pH is set at 2. This method shows an ideal effect on the treatment of potato starch wastewater, and can provide reference for the prevention and control of wastewater pollution in potato starch producers.

**Key words:** potato starch wastewater; Fenton-like; catalytic oxidation; influencing factor

马铃薯淀粉废水是以马铃薯为原料进行淀粉生产加工过程中产生的废液的统称, 是一种具有高 COD、高浊度、高泡沫特点的废水。废水中的主要污染物为糖类、蛋白质等有机污染物, 如果不能得到妥善处置, 将会给环境带来巨大的危害<sup>[1-3]</sup>, 进而严重制约我国马铃薯淀粉加工业的发展。

对于马铃薯淀粉废水的处理, 目前国内外主要采用的常规处理方法有生物法和物理化学法。其中生物法的启动周期长、基建费用高, 且受气温等环境条件的影响大, 因此实际推广应用起来具有很大困难<sup>[4-5]</sup>。物理化学法主要包括膜分离法<sup>[6]</sup>、吸附法<sup>[7]</sup>、絮凝沉淀法<sup>[8]</sup>、氧化法<sup>[9-10]</sup>等, 其中膜法存在投资过大、运营成本高、操作较为复杂和中小企业难

以承受的缺点, 同时膜易堵塞, 因此难以得到推广; 吸附法的吸附剂价格较贵, 再生难度大; 絮凝沉淀法对废水中的小分子有机物去除效果不佳, 同时若絮凝剂选择不当可能引起二次污染; 相比较而言, 氧化法具有反应彻底、速度快、对环境污染小等优点, 是一种具有应用前景的处理方法。

近年来, 利用非均相类 Fenton 催化剂催化氧化降解高浓度有机废水逐渐成为研究热点。该方法不但具有处理效率高、占地少、不产生活性污泥等优点, 而且克服了传统 Fenton 法中铁离子难与反应体系分离、容易引起二次污染的缺点<sup>[11-14]</sup>。由于非均相催化剂不仅适用的 pH 范围较广, 且催化剂便于分离回收, 可多次循环利用, 因此具有很高的研究和应用价值。

收稿日期: 2018-12-13; 修回日期: 2019-01-31

基金项目: 兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (lzujbky-2017-it103; 17LZUJBWZX009)

作者简介: 薛权峰 (1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为水处理技术研究及应用, xueqf16@lzu.edu.cn; 张有贤 (1964-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事污染处理技术、环境影响评价和清洁生产研究, 通讯联系人, zhangyx@lzu.edu.cn。

笔者以实验室自制的模拟马铃薯淀粉废水为处理对象,以  $H_2O_2$  为氧化剂,通过自制的催化剂进行类 Fenton 催化氧化实验。在实验过程中采用恒温水浴锅加热促进反应进行,同时采用单因素实验法,从废水初始 pH、催化剂用量、氧化剂用量、反应温度和反应时间等因素考察马铃薯淀粉模拟废水的处理条件,从中优选出一种最佳的处理条件,对催化剂的稳定性和处理效果进行考察,为工业应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

实验所用的主要试剂有  $H_2O_2$  溶液(30%)、 $\gamma$ -氧化铝、硝酸铜、氢氧化钠、硝酸、重铬酸钾、硝酸银、硫酸汞、邻苯二甲酸氢钾、浓硫酸,其中重铬酸钾为优级纯,其余试剂均为分析纯。

### 1.2 主要仪器

主要仪器设备如表 1 所示。

表 1 实验主要仪器设备

名称	型号	生产厂家
pH 计	雷磁 PHS-3C	上海雷磁仪器厂
集热式搅拌器	DF-101S	常州普天仪器制造有限公司
快速消解测定仪	ET125SCCOD	德国赛多利斯 Sartorius 公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9240A	上海齐欣科学仪器有限公司
精密电子天平	JA5003	上海良平仪器仪表有限公司
紫外-可见分光光度计	EVOLUTION300 UV-VIS	Thermo SCIENTIFIC
台式低速离心机	TD5Z	上海赵迪生物科有限公司
电热恒温水浴锅	—	北京市永光明医疗仪器厂
浊度计	HI93703-11	意大利哈纳 HANNA 公司

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 废水制备

为保证实验过程中废水水质连续稳定,采用实验室配置模拟马铃薯淀粉废水。根据马铃薯淀粉加工的一般过程,取一定量的马铃薯洗净榨汁,静置沉淀后取上清液用纱布过滤离心,每次加入 1 倍体积水分别洗涤马铃薯渣 2 次、离心分离渣 2 次,静置沉淀后的上清液与离心后的上清液等比例混合均匀后的水样即为废水样。

#### 1.3.2 催化剂制备

所用催化剂为实验室自制催化剂,制备方法为:以  $\gamma$ -氧化铝为载体,Cu 为活性组分,所用浸渍液的浓度为  $0.2 \text{ mol/L}$ ,采用水浴锅恒温加热至  $70^\circ\text{C}$  以促进负载,浸渍时间为 3 h,浸渍完成后在鼓风干燥箱中  $100^\circ\text{C}$  下烘干 2 h,之后再于马弗炉中  $500^\circ\text{C}$  焙烧 4 h 即得催化剂样品。

#### 1.3.3 废水降解实验

废水降解采用静态烧杯实验。取一定量混合均匀的马铃薯淀粉废水于数个烧杯中,加入一定量的  $H_2O_2$  和催化剂,然后将烧杯置于恒温水浴锅中,在一定温度下搅拌,反应一段时间后,取上清液过滤并测定反应后溶液的浊度及 COD。

### 1.4 监测及分析方法

#### 1.4.1 浊度去除率

本实验中水样浊度采用浊度计测定,浊度去除率的计算式为:

$$\text{浊度去除率}(\%) = [(\text{反应前溶液 NTU} - \text{反应后溶液 NTU}) / \text{反应前溶液 NTU}] \times 100\%$$

#### 1.4.2 COD 去除率

本实验中 COD 的测定采用快速消解分光光度法(HJ/T 399—2007),COD 的去除率为:

$$\text{COD 去除率}(\%) = [(\text{反应前溶液 COD} - \text{反应后溶液 COD}) / \text{反应前溶液 COD}] \times 100\%$$

## 2 结果与分析

### 2.1 废水水质监测结果

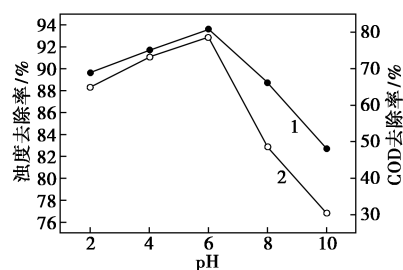
废水水质监测结果如表 2 所示。

表 2 废水水质监测结果

pH	浊度/NTU	COD/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
5.05~5.35	534~569	9130~9683

### 2.2 pH 对 COD 及浊度去除率影响

用 40% 的氢氧化钠及 12% 的稀硝酸调节反应前溶液 pH 分别为 2、3、4、5、6、7、8,然后在溶液中依次分别加入 4 mL/(100 mL) 的  $H_2O_2$  溶液及 1 g/(100 mL) 的催化剂,将烧杯置于恒温水浴锅中,控制反应温度为  $60^\circ\text{C}$ ,反应时间为 1 h,研究 pH 对马铃薯淀粉废水降解的影响,结果如图 1 所示。



1—浊度去除率;2—COD 去除率

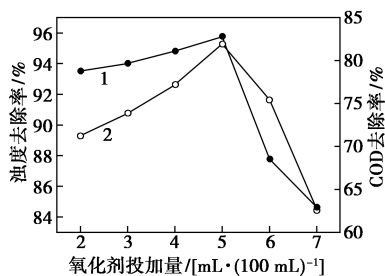
图 1 pH 对处理效果的影响

从图 1 中可以看出,随着溶液 pH 的上升,浊度及 COD 的去除率先增大后减小。当溶液 pH 由 2 上升至 6 时,浊度及 COD 的去除率呈增大趋势,这是

因为当溶液 pH 较低时,溶液中的  $H^+$  与  $OH^-$  反应,使  $OH^-$  减少,促进了  $H_2O_2$  的分解,从而产生更多的羟基自由基,但产生的羟基自由基会发生相互碰撞而重新生产  $H_2O_2$ ,来不及参与溶液中污染物的降解<sup>[15]</sup>,所以当 pH 较低时,废水 COD 及浊度去除率反而降低。而当溶液 pH 大于 6 时,产生的羟基自由基减少,导致废水 COD 及浊度去除率降低。因此,废水处理的最佳 pH 为 6。

### 2.3 氧化剂投加量对 COD 及浊度去除率影响

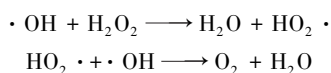
用 NaOH 调节废水 pH 为 6,催化剂的投加量为  $1\text{ g}/(100\text{ mL})$ ,分别控制  $H_2O_2$  的投加量为 2、3、4、5、6、7 mL/(100 mL),将烧杯置于恒温水浴锅中,控制反应温度为  $60^\circ\text{C}$ ,反应时间为 1 h,考察  $H_2O_2$  对马铃薯淀粉废水降解的影响,结果如图 2 所示。



1—浊度去除率;2—COD去除率

图2 氧化剂投加量对处理效果的影响

由图2可以看出,COD处理效果受  $H_2O_2$  投加量影响很大,随着  $H_2O_2$  投加量的上升,溶液浊度与COD去除率均呈现先上升后下降的趋势,当  $H_2O_2$  投加量为  $5\text{ mL}/(100\text{ mL})$  时,COD 的去除率达到最大,为  $81.95\%$ 。原因是当溶液中  $H_2O_2$  浓度较低时,不能产生足够的  $\cdot OH$  自由基,氧化效果不好;随着  $H_2O_2$  投加量的增加,可产生足量的  $\cdot OH$  自由基进行氧化反应,从而使处理效果提高,但当  $H_2O_2$  投加量过多时,过多的  $\cdot OH$  自由基将发生以下副反应<sup>[16-17]</sup>:

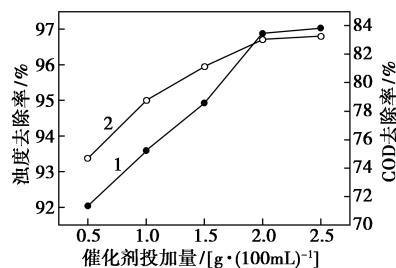


当溶液中  $H_2O_2$  投加量较低时,上述副反应很小可以忽略,但当  $H_2O_2$  的投加量达到一定程度时,上述副反应就会大幅增加,不仅会消耗  $\cdot OH$ ,还使  $H_2O_2$  无效分解,同时也消耗了  $H_2O_2$ ,从而使得处理效果降低。

### 2.4 催化剂投加量对 COD 及浊度去除率影响

用 NaOH 调节废水 pH 为 6,  $H_2O_2$  投加量为  $5\text{ mL}/(100\text{ mL})$ ,分别控制催化剂投加量为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0  $\text{g}/(100\text{ mL})$ ,将烧杯置于恒

温水浴锅中,控制反应温度为  $60^\circ\text{C}$ ,反应时间为 1 h,进行废水降解实验,考察催化剂投加量对马铃薯淀粉废水降解效果的影响,结果如图 3 所示。



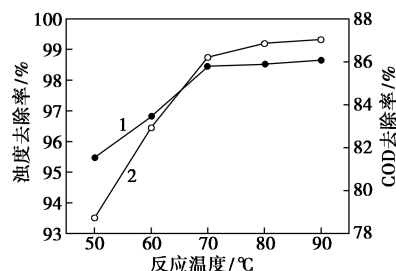
1—浊度去除率;2—COD去除率

图3 催化剂投加量对处理效果的影响

由图3可以看出,随着催化剂投加量的上升,废水 COD 和浊度的去除率也随之增加。当催化剂投加量为  $2.0\text{ g}/(100\text{ mL})$  时,COD 的去除率已达到  $83.03\%$ ,浊度的去除率已达到  $96.88\%$ ;之后再增加催化剂投加量,废水 COD 及浊度的去除率增量变化不大,说明当催化剂投加量为  $2.0\text{ g}/(100\text{ mL})$  时,已经有较好的处理效果。因此,综合考虑废水处理成本,选择催化剂投加量为  $2.0\text{ g}/(100\text{ mL})$ 。

### 2.5 反应温度对 COD 及浊度去除率影响

用 NaOH 调节废水的 pH 为 6,氧化剂  $H_2O_2$  投加量为  $5\text{ mL}/(100\text{ mL})$ ,催化剂投加量为  $2.0\text{ g}/(100\text{ mL})$ ,控制反应温度分别为  $40、50、60、70、80^\circ\text{C}$ ,控制反应时间为 1 h,考察反应温度对废水 COD 及浊度去除效果的影响,结果如图 4 所示。



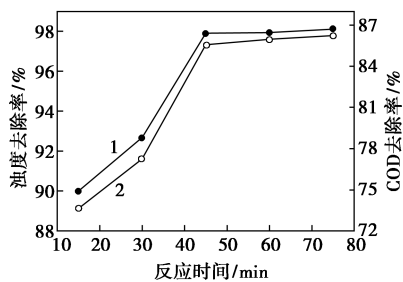
1—浊度去除率;2—COD去除率

图4 反应温度对处理效果的影响

由图4可以看出,随着反应温度的升高,COD 及浊度的去除率均有所提高。但当温度上升到  $70^\circ\text{C}$  时,COD 的去除率为  $86.21\%$ ,浊度的去除率为  $98.45\%$ ,随后再提高反应温度,溶液 COD 及浊度的变化率不大,说明当反应温度为  $70^\circ\text{C}$  时,已经有很好的处理效果,再增加温度对去除率的影响降低,因此,选取  $70^\circ\text{C}$  为催化剂催化氧化马铃薯淀粉废水的最佳温度。

## 2.6 反应时间对 COD 及浊度去除率影响

用 NaOH 调节废水的 pH 为 6, 分别加入 5 mL/100 mL 的  $H_2O_2$  溶液及 2.00 g/100 mL 的催化剂, 控制反应温度为 70℃, 分别控制反应时间为 15、30、45、60、75 min 进行废水降解实验, 考察反应时间对废水 COD 及浊度去除效果的影响, 结果如图 5 所示。



1—浊度去除率;2—COD 去除率

图 5 反应时间对处理效果的影响

由图 5 可以看出, 随着反应时间的延长, COD 及浊度的去除率随之增加。当反应时间为 45 min 时, COD 的去除率为 85.57%, 浊度的去除率为 97.98%, 再增加反应时间, COD 及浊度的去除率增加幅度不大, 说明当反应时间为 45 min 时 COD 及浊度的去除已经达到了较好效果, 因此, 选择 45 min 为废水降解的反应时间。

## 2.7 催化剂稳定性实验

在确定的最佳实验条件下进行催化剂稳定性实验。每次实验催化剂使用过后不进行任何处理, 烘干后直接进行下一次实验, 连续实验 6 次, 考察实验次数对催化剂稳定性的影响, 结果如表 3 所示。

表 3 实验次数对处理效果的影响

实验次数	1	2	3	4	5	6
COD 去除率/%	86.03	85.54	84.83	84.11	83.85	83.48
浊度去除率/%	98.26	97.52	96.89	96.34	95.67	95.05

从表 3 可以看出, 随着实验次数的增加, 催化剂的催化活性略有下降, 但连续使用 6 次后对 COD 的去除率仍有 83.48%, 对浊度的去除率仍有 95.05%, 处理效果比较理想, 说明催化剂具有较高的催化活性和较好的使用寿命。

## 3 结论

通过研究不同因素对催化剂降解马铃薯淀粉废水的影响, 得出最佳处理条件为: 废水 pH 为 6, 氧化剂的投加量为 5 mL/(100 mL), 催化剂的投加量为 2.00 g/(100 mL), 反应温度为 70℃, 反应时间为 45 min。

在最佳处理条件下进行催化氧化实验, 处理实验室自制的模拟马铃薯淀粉废水, 具有反应时间短、处理效果好等特点, 在最佳工艺条件下, COD 的去除效率为 85.57%, 浊度去除效率为 97.89%, 处理后的水较为清澈透明; 此外, 同一催化剂经过 6 次使用仍具有较强的催化活性, 说明催化剂处理效果好, 并且可多次反复使用。该方法对马铃薯淀粉污染物具有较高的去除率, 且处理工艺较为简单, 成本较低, 可为马铃薯淀粉加工企业废水的处理工艺提供参考。

## 参考文献

- [1] Guo J, Zhang Y, Zhao J, et al. Characterization of a biofloculant from potato starch wastewater and its application in sludge dewatering[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2015, 99(13): 5429-5437.
- [2] 周庆锋. 马铃薯淀粉产业现状及发展分析[C]. 马铃薯产业与小康社会建设, 2014.
- [3] 李树君, 谢安, 林亚玲, 等. 马铃薯淀粉废水处理技术[J]. 农业机械学报, 2010, 41(s1): 191-194.
- [4] 张玉斌, 王友玲. 热带假丝酵母菌处理马铃薯淀粉废水的研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(20): 8698-8699.
- [5] 颜东方, 俞建民. 马铃薯淀粉废水生产微生物絮凝剂菌株筛选及其营养条件优化[J]. 农业工程学报, 2013, 29(3): 198-206.
- [6] 吕建国. 膜生物反应器处理马铃薯淀粉工艺废水[J]. 环境工程学报, 2010, 4(8): 1776-1778.
- [7] 陈侠, 张翠菊, 梁少燕. 活性炭吸附法处理淀粉废水的试验研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(12): 5524-5525.
- [8] 王有乐, 张宝草, 范志明. 化学絮凝剂预处理马铃薯淀粉废水的比较研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(2): 165-169.
- [9] 郑兰香, 苏胜亮, 杨林兴, 等. Fenton 氧化处理马铃薯淀粉废水的试验研究[J]. 中国农村水利水电, 2012, (6): 17-18.
- [10] 王颖超, 武福平, 颜晓飞, 等. Fenton 试剂处理马铃薯淀粉废水的试验研究[J]. 水资源与水工程学报, 2013, 24(2): 178-180.
- [11] Bokare A D, Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating  $H_2O_2$  in advanced oxidation processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 275(2): 121-135.
- [12] 张潇逸, 何青春, 蒋进元, 等. 类芬顿处理技术研究进展综述[J]. 环境科学与管理, 2015, (6): 58-61.
- [13] Wang N, Zheng T, Zhang G, et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(1): 762-787.
- [14] Hsueh C L, Huang Y H, Wang C C, et al. Photooxidation of azo dye reactive black 5 using a novel supported iron oxide: Heterogeneous and homogeneous approach[J]. Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2006, 53(6): 195-201.
- [15] 李亚峰, 崔宸, 彭冠涵. 非均相 UV/Fenton 法降解活性艳红染料废水的试验研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2015, (5): 929-935.
- [16] 吴春筠, 陈闪闪, 徐岗, 等. 新型类 Fenton 催化剂表征及其降解染料废水的试验研究[J]. 工业安全与环保, 2016, 42(3): 62-64.
- [17] Bossmann S H, Oliveros E, C6B S, et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102(28): 5542-5550.
- [18] 董蓓, 颜家保, 庄容, 等. Fenton 试剂·OH 生成率的影响因素研究[J]. 化学工程师, 2009, (3): 14-16. ■