

郭俊晶, 伏广龙, 陈文宾. Fenton - 粉煤灰处理高效氯氟氰菊酯生产废水的效果[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(12): 375 - 377.

Fenton - 粉煤灰处理高效氯氟氰菊酯生产废水的效果

郭俊晶, 伏广龙, 陈文宾

(淮海工学院化学工程学院, 江苏连云港 222005)

摘要: 高效氯氟氰菊酯生产废水中重铬酸盐指数(COD_{Cr})很高, 含有大量难以生物降解的有机污染物, 此废水一旦排入江河湖泊, 将会对环境造成极其严重的危害。试验采用芬顿试剂和粉煤灰共同处理高效氯氟氰菊酯生产废水, 考察粉煤灰、芬顿试剂投加量以及 pH 值、反应温度和反应时间等因素对高效氯氟氰菊酯生产废水的处理效果, 结果表明, 废水最佳处理条件为: 粉煤灰投加量为 30 g/L、芬顿投加量为 5 mL/L (1.5 mL 30% H_2O_2 与 1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 进行配制)、pH 值为 3、反应温度为 40 ℃、反应时间为 60 min, 此时 COD_{Cr} 去除率达到 82.1%。该方法操作工艺简单, 处理效率较高。

关键词: 粉煤灰; 芬顿试剂; 高效氯氟氰菊酯; 废水

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002 - 1302 (2013) 12 - 0375 - 02

高效氯氟氰菊酯 [λ -cyhalothrin, 3-(2-氯-3,3,3-三氟丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸 α -氰基-3-苯氧苄基酯], 又称为三氟氯氟氰菊酯, 属拟除虫菊酯类仿生农药^[1], 具有杀虫广谱、高效、速度快、持效期长等特点^[2-3], 其生产过程中排放的废水重铬酸盐指数(COD_{Cr})含量高、臭味重、组分复杂、难生物降解, 同时排放量大, 一旦排入江河, 将给人类生存环境及水资源带来严重危害。国内高效氯氟氰菊酯生产废水处理技术大致可分为物理法、化学法、生化法^[4-5]。粉煤灰(RFA)作为廉价的废水处理剂, 虽然可以以废治废, 但效率偏低, 废水不能达标排放。采用 Fenton 法和粉煤灰协同处理高效氯氟氰菊酯生产废水, 利用芬顿试剂的强氧化性, 可以达到较好的处理效果, 为废水处理提供了新的思路。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

仪器: 1 000 W 可调万用电炉; HW - YS 电子恒温水浴锅; DHG - 9240 电热恒温鼓风干燥器; 电子天平; PHSJ - 1 精密 pH 计; JJ - 1 精密增力电动搅拌器等。

试剂: 浓硫酸、硫酸银、重铬酸钾、六水合硫酸铁(Ⅱ)铵、邻菲罗啉、硫酸亚铁、氢氧化钠, 以上试剂均为分析纯; 30% 双氧水(H_2O_2)、95% 高效氯氟氰菊酯等。

1.2 模拟废水和芬顿试剂配制

以 95% 高效氯氟氰菊酯稀释 1 000 倍作为模拟废水, 测定其 COD_{Cr} 值为 332 mg/L。按 1.5 mL 30% H_2O_2 与 1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配比配制芬顿试剂。

1.3 粉煤灰制作

按比例将 1 g 粉煤灰与 40 mL 浓度为 1 mol/L 的硝酸混合, 保持温度 25 ℃ 搅拌 4 h, 然后过滤, 在 105 ℃ 下烘干过滤

后, 在吸附进程中作为粉煤灰使用。

1.4 试验方法

于 250 mL 锥形瓶中加入高效氯氟氰菊酯废水 20 mL, 改变芬顿试剂投加量、粉煤灰投加量、pH 值、反应时间和反应温度对废水进行处理, 静置, 过滤, 冷却至室温, 以蒸馏水为参比, 采用重铬酸钾法测定水样 COD_{Cr} , 计算 COD_{Cr} 去除率。

2 结果与分析

2.1 不同粉煤灰投加量对高效氯氟氰菊酯废水的处理效果

在 6 个 250 mL 锥形瓶中分别加入 20 mL 高效氯氟氰菊酯废水, 调节 pH 值为 3, 在每个锥形瓶中加入 0.1 mL 芬顿试剂, 再依次分别加入 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 和 0.7 g 经处理过的粉煤灰, 在 25 ℃ 条件下, 置于搅拌器下搅拌 60 min, 静置 30 min, 过滤, 测 COD_{Cr} , 计算 COD_{Cr} 去除率。

由图 1 可见, 随着粉煤灰投加量的增加, COD_{Cr} 去除率越来越高, 但当粉煤灰加入到 0.6 g 时, 去除率不再明显增加, 这可能是由于粉煤灰吸附废水时, 压缩双电层吸附中和、粘接架桥和絮体网捕 3 种作用同时存在, 其中以压缩双电层吸附中和为主要去除机理, 存在一个最佳投加量范围, 超过此范围后, 去除结果因电荷反转会逐渐下降。粉煤灰加入量太多, 反而影响吸附和混凝效果^[6]。因此, 粉煤灰最佳投加量为 0.6 g。

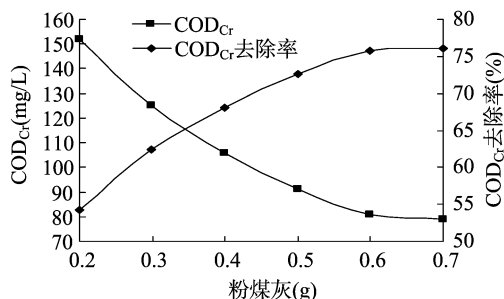


图1 不同粉煤灰投加量对高效氯氟氰菊酯废水的处理效果

2.2 不同芬顿试剂投加量对高效氯氟氰菊酯废水的处理效果

在 6 个 250 mL 锥形瓶中分别加入 20 mL 高效氯氟氰菊

收稿日期: 2013 - 04 - 12

基金项目: 全国化工高等教育科学研究规划项目 (编号: 中化教协会 [2007]003 - 33); 淮海工学院自然科学课题 (编号: KX11133)。

作者简介: 郭俊晶 (1970—), 男, 江苏镇江人, 博士, 实验师, 主要从事环境工程教学与研究。E - mail: gjj0712@126.com。

酯废水,在每个锥形瓶中加入 0.6 g 粉煤灰,再依次分别加入 0.02、0.05、0.10、0.15、0.20 和 0.25 mL 配制好的芬顿试剂,在 25 ℃ 条件下,置于搅拌器下搅拌 60 min,静置 30 min,过滤,测 COD_{Cr} ,计算 COD_{Cr} 去除率。

由图 2 可见,随着芬顿试剂投加量的增加, COD_{Cr} 去除率越来越高,但当芬顿试剂加入到 0.1 mL 时,去除率不再明显增加,这是因为随着投入量的增加,废水中 OH^- 浓度升高, COD_{Cr} 的去除率也随之升高,继续增加投入量,此时 OH^- 与 H_2O_2 及 Fe^{2+} 产生副反应,使其浓度基本保持不变,因此,芬顿试剂最佳投加量为 0.1 mL。

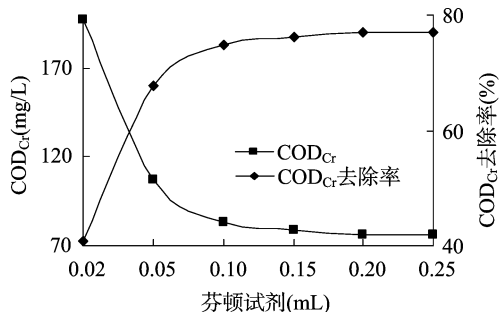


图2 不同芬顿试剂投加量对高效氯氟氰菊酯废水的处理效果

2.3 不同反应温度对高效氯氟氰菊酯废水的处理效果

在 6 个 250 mL 锥形瓶中分别加入 20 mL 高效氯氟氰菊酯废水,在每个锥形瓶中加入 0.1 mL 芬顿试剂和 0.6 g 粉煤灰,将其分别放入恒温水浴锅中,调节其温度分别为 20、25、30、35、40 和 45 ℃,然后匀速搅拌 60 min,过滤,冷却至室温,测 COD_{Cr} ,计算 COD_{Cr} 去除率。

对于一般化学反应,随反应温度的升高,反应体系中反应物分子的平均动能增大,反应速度加快^[7]。温度适度升高,促进反应向 OH^- 产生的方向进行,同时,温度升高,也能够提高 OH^- 的活性,加快 OH^- 与有机物的反应速率,提高废水 COD_{Cr} 去除率。但反应温度过高, H_2O_2 容易分解为 H_2O 和 O_2 ,降低了 H_2O_2 的利用率,从而影响到芬顿试剂的最终处理效果^[8]。由图 3 可见,当温度达到 40 ℃ 时,去除效果最好,温度继续升高时去除效果呈下降趋势。

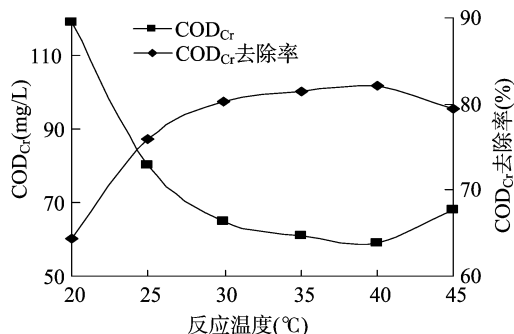


图3 不同反应温度对高效氯氟氰菊酯废水的处理效果

2.4 不同反应时间对高效氯氟氰菊酯废水的处理效果

在 6 个 250 mL 锥形瓶中分别加入 20 mL 高效氯氟氰菊酯废水,在每个锥形瓶中加入 0.1 mL 芬顿试剂和 0.6 g 粉煤灰,调节水浴温度为 40 ℃,在搅拌器下分别搅拌 20、40、60、80、100 和 120 min,静置 30 min,过滤,冷却至室温,测 COD_{Cr} ,

计算 COD_{Cr} 去除率。

由图 4 可见,在反应的开始阶段, COD_{Cr} 去除率随反应时间的增加而增大,在反应进行了 60 min 后,处理效果基本维持稳定, COD_{Cr} 去除率不再随反应时间的增加而增大,这是因为 OH^- 的产生速率以及氧化分解有机物的速率直接决定了处理废水所需时间的长短,时间越长 OH^- 产生量越多,去除率越高,直至废水中各反应几乎达到饱和。综合考虑,确定最佳反应时间为 60 min。

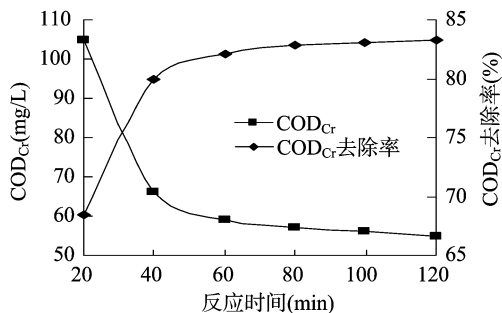


图4 不同反应时间对高效氯氟氰菊酯废水的处理效果

2.5 不同 pH 值对高效氯氟氰菊酯废水的处理效果

在 5 个 250 mL 锥形瓶中分别加入 20 mL 高效氯氟氰菊酯废水,在每个锥形瓶中加入 0.1 mL 芬顿试剂和 0.6 g 粉煤灰,分别调节 pH 值为 2、3、4、5 和 6,在 25 ℃ 条件下,置于搅拌器下搅拌 60 min,静置 30 min,过滤,测 COD_{Cr} ,计算 COD_{Cr} 去除率。

由图 5 可见,在酸性条件下,高效氯氟氰菊酯废水 COD_{Cr} 去除率随 pH 的增大先增加后降低,在 pH 值为 3 时,去除率达到最高,这是因为 pH 值的升高会抑制 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 H^+ 的浓度又会比较高, Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 的过程变得困难,从而影响 COD_{Cr} 的去除效率。

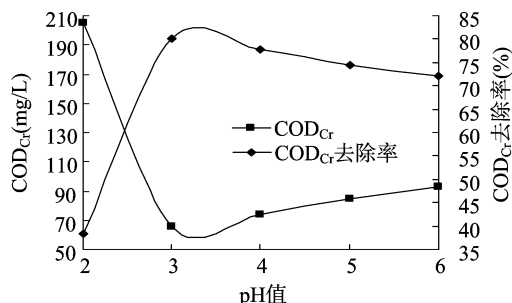


图5 不同pH值对高效氯氟氰菊酯废水的处理效果

3 小结

Fenton 协同粉煤灰处理高效氯氟氰菊酯废水是一种有效可行的方法,可以大大提升降解废水中有机污染物的能力,提高废水的出水质量,具有经济高效、工艺简单、易于操作等优点。通过试验确定高效氯氟氰菊酯废水处理的最佳条件:粉煤灰投加量 30 g/L、芬顿试剂投加量为 5 mL/L (1.5 mL 30% H_2O_2 与 1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 进行配比)、pH 值为 3、反应温度为 40 ℃、反应时间为 60 min 时处理效率最高,此时废水的 COD_{Cr} 去除率为 82.1%。

高大响,黄小忠,张雪松. 1 株产纳豆激酶芽孢杆菌固态发酵工艺的优化[J]. 江苏农业科学,2013,41(12):377-379.

1 株产纳豆激酶芽孢杆菌固态发酵工艺的优化

高大响,黄小忠,张雪松

(江苏农林职业技术学院,江苏句容 212400)

摘要:采用单因素试验和正交试验,以豆粕、豆饼粉为原料对纳豆芽孢杆菌固体发酵生产纳豆激酶的工艺条件进行优化。结果表明,豆粕比豆饼粉更适宜作为发酵原料;以豆粕为原料进行固体发酵的最佳条件为:豆粕:麸皮=3:1(质量比),初始 pH 值 8.0,初始含水量 65%,接种量 10%,培养温度 33℃,发酵 4 d 达到发酵终点,该工艺下产酶量可达到 3 691 IU/g。

关键词:纳豆芽孢杆菌;纳豆激酶;固体发酵;优化工艺

中图分类号: TQ920.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)12-0377-03

纳豆激酶(natto-kinase,NK)是从日本传统食品纳豆中提取出来的一种具有溶血栓功能的丝氨酸蛋白酶^[1-2]。目前治疗血栓病的常用药品有链激酶(SK)、尿激酶(UK)、重组组织纤溶酶原激活剂(t-PA)、尿激酶原(pro-UK)等,但这些药品具有毒副作用大、在体内半衰期短或价格昂贵等缺点^[3]。纳豆激酶作为一种新型溶栓药物,与当前使用的同类产品相比,具有安全、无毒、分子量小易吸收等优点。我国已有学者开展了纳豆芽孢杆菌液体发酵条件研究^[4-6]。液态发酵通常选用葡萄糖、酵母膏、胰蛋白胨、黄豆汁等作为原料,成本高,难以规模化生产。固体发酵具有成本低、设备简单、原料广泛、产酶活力高、易推广的优点^[7-8]。油脂企业生产油脂产生大量豆粕和豆饼,蛋白质含量高,一般在 40% 左右,以其作为氮源,再添加其他农副原料,生产纳豆激酶,既实现了农副产品的有效利用,又降低了生产成本,提高了产品的附加值。本研究以筛选的 1 株产纳豆激酶活力高的芽孢杆菌为研究对象,采用豆粕、豆饼、麸皮、米糠等原料,进行固体发酵,对其发酵产酶条件进行研究,以期为其规模化生产提供依据。

1 材料与方法

1.1 菌种

纳豆芽孢杆菌(*Bacillus subtilis natto*),由江苏农林职业技术学院筛选并保存。

收稿日期:2013-05-17

作者简介:高大响(1969—),男,安徽颍上人,硕士,讲师,研究方向为农业发酵技术。E-mail:xueshengyj@126.com。

参考文献:

- [1]沙家骏,张敏恒,姜雅君. 国外新农药品种手册[M]. 北京:化学工业出版社,1993:78-81.
- [2]陈秀凤,俞永旦. 氯氟氰菊酯毒理学试验[J]. 浙江预防医学,1999(06):54-56.
- [3]顾宝根,王慧敏,陈隆智,等. 高效氯氟氰菊酯在稻田使用后对水生生物的安全性研究[J]. 农药学报,2006,8(1):56-60.
- [4]陈东海,操庆国. 中国农药废水处理技术现状[J]. 北方环境,2004,29(6):43-46.

1.2 试剂

豆粕、豆饼由张家港东海粮油有限公司提供;大豆为市售;尿激酶标准品(690 IU/支)、纤维蛋白原(74 mg/支)、凝血酶(210 BPU/支)由中国药品生物制品检定所提供;其他药品均为国产分析纯。

1.3 培养基

斜面培养基:蛋白胨 5 g,牛肉膏 5 g,NaCl 5 g,琼脂 20 g,pH 值 7.2~7.4

种子培养基:葡萄糖 10 g,蛋白胨 10 g,NaCl 5 g,pH 值 7.2~7.4。

1.4 菌体培养与酶液收集

1.4.1 种子液制备 将菌种转接至斜面培养基,37℃培养 14 h。取 1 环活化菌种,接入种子培养基,37℃、200 r/min 摇瓶培养 1 d。

1.4.2 活菌及芽孢率检测 采用倾注法进行活菌计数^[9];芽孢率测定:将一定稀释度的菌液置于 80℃水浴加热 10 min,杀死营养体细胞,采用倾注法计数^[9-10];芽孢率:芽孢数占总菌数的比例。

1.4.3 粗酶液制备 按体积比 15:1 向固体发酵培养物中加入 0.9% 生理盐水,4℃浸提 24 h,5 000 r/min 离心 10 min,得纳豆激酶粗品。

1.5 固体发酵

分别取豆饼粉、豆粕各 20 g,放入 250 mL 三角瓶中,并加入一定量麸皮及米糠,然后加入一定量水,以用手抓起成团、按之散开为度,121℃灭菌 20 min 待用。将一定量种子液接种于固体培养基中,在一定温度下培养,间时拍打,使其均匀生长。

[5]葛湘锋. 高级光催化氧化技术处理有机磷农药废水的研究[D]. 广州:暨南大学,2005:1-6.

[6]张晓文,杜欣,李启成,等. 用电厂粉煤灰处理中药废水[J]. 环境科技,2009,22(1):27-29.

[7]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):17-19.

[8]Chen C H, Xie B. The mechanisms of affecting factors in treating wastewater by Fenton reagent[J]. Environmental Science,2000,21(5):93-96.