



原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下，独立进行研究取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，论文中不含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得山东建筑大学或其他教育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

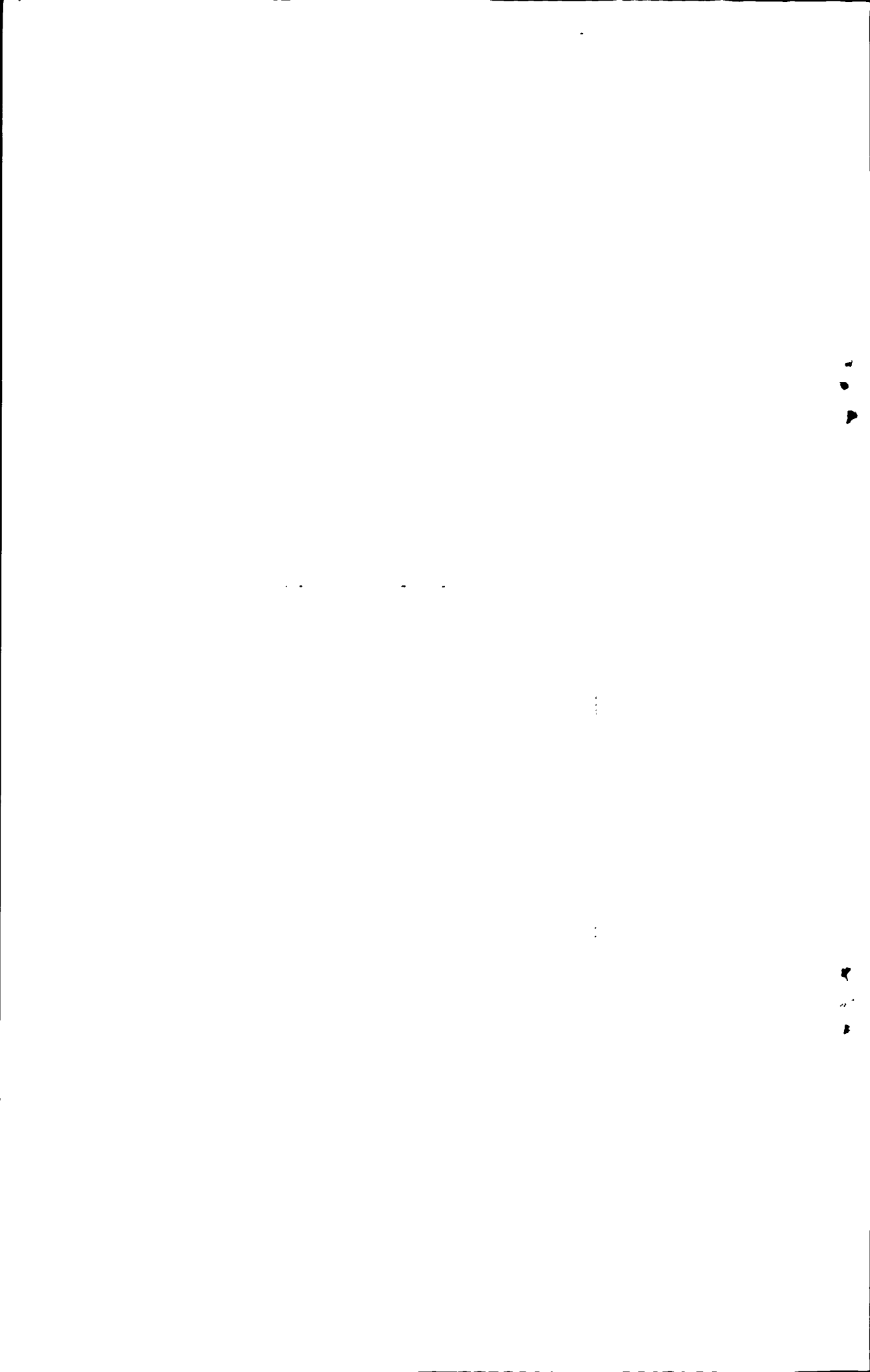
学位论文作者签名：张金玲 日期 2011.6.11

学位论文使用授权声明

本学位论文作者完全了解山东建筑大学有关保留、使用学位论文的规定，即：山东建筑大学有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权山东建筑大学可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其它手段保存、汇编学位论文。

保密论文在解密后遵守此声明。

学位论文作者签名：张金玲 日期 2011.6.11
导 师 签 名：于军亭 日期 2011.6.11



摘要

随着环境形势的日益严峻,水环境污染和水资源匮乏已经成为我国乃至全世界面临的危机之一。目前,国家对环保的重视以及人们环保意识的提高,环保部门对造纸废水的处理要求越来越严格,传统的一级、二级污水处理工艺已无法满足对污染物的去除要求。Fenton 氧化技术对废水中有毒有害以及难以降解的污染物具有很强的优势,同时该方法具有快速、高效及无污染等优点而备受关注。

本试验所用的水样是河南某造纸厂造纸废水经生化处理后的出水。在考察造纸工艺流程和废水水质特征后,结合国内外造纸废水深度处理技术的优缺点,对 Fenton 氧化处理技术和混凝沉淀技术进行综合分析。

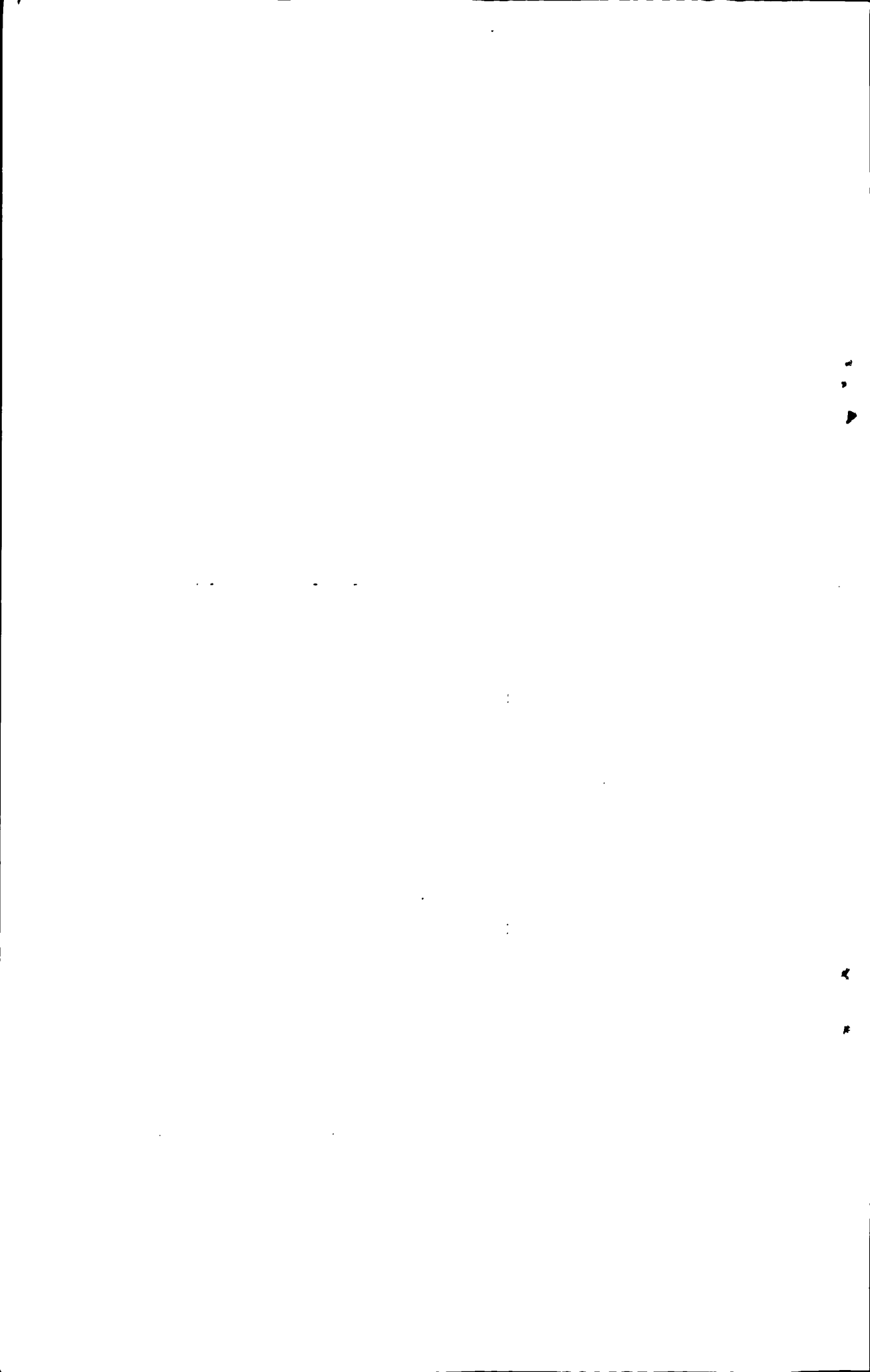
对造纸废水生化出水先采用 Fenton 氧化处理,使废水中的污染物浓度降低,再采用混凝沉淀技术进行处理。用正交试验先确定试验中各主要影响因素及其参数范围,再用单因素试验法确定各影响因素对试验处理效果的影响,最后得出各影响因素与造纸废水中 COD 和色度等处理效果的曲线,确定出各影响因素的最佳值。

在 Fenton 氧化处理试验中考察了 pH 值、 H_2O_2 投加量、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量及反应时间等因素对处理效果的影响;在混凝沉淀试验中考察了絮凝剂的种类、絮凝剂投药量和 pH 值对混凝沉淀处理效果的影响。

试验过程分为两部分进行处理:(1)Fenton 氧化;(2)混凝沉淀。通过试验确定了造纸废水经过 Fenton 氧化和混凝沉淀深度处理工艺的最佳运行条件分别为:在 Fenton 氧化处理试验中,pH 值为 5.0, H_2O_2 投加量为 200mg/L, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量为 400mg/L,反应时间为 40min,水温为 30℃;在混凝沉淀试验中,pH 值为 8.0,PAM 投加量为 5mg/L,水温为 30℃。

联合动态试验的结果表明,Fenton 氧化—混凝沉淀方法在深度处理造纸废水是可行的。在最佳参数下运行,造纸生化出水经 Fenton 氧化—混凝沉淀联合工艺处理后,废水中的 COD 从 296mg/L 降到 60mg/L,色度从 200 降到 30,去除率分别达到 79.7%和 85%,出水水质良好。同时,Fenton 氧化—混凝沉淀处理工艺操作简单、占地面积小,用 Fenton 试剂中的铁离子作混凝沉淀的混凝剂,既节省了药剂,又降低了成本。

关键词:造纸废水,深度处理,Fenton 氧化法,混凝沉淀



Study on Papermaking Wastewater Advanced Treatment by Using Fenton Oxidation-coagulation Precipitation Processes

Zhang Jinling (Municipal Engineering)

Directed by Yu Junting

ABSTRACT

With the increasingly severe environmental situation, water pollution and water scarcity has become one of the crises in our country and even in the world. At present, the State attaches importance to environmental protection and people's environmental awareness-raising, environmental protection department will be stricter on paper-making wastewater treatment requirements, the traditional level, secondary sewage treatment process has been unable to meet the requirements on pollutant removal. Fenton oxidation technology of pollutants in wastewater on toxic, hazardous and difficulty of the degradation have a strong advantage, while, the method is fast, efficient and pollution-free advantages etc. have attracted much attention.

This test water samples is the effluent of Henan papermaking biochemical water. After the inspection characteristics of paper-making process and wastewater quality, combined with the advantages and disadvantages of the depth of paper-making wastewater treatment technology at home and abroad, our comprehensive analysis Fenton oxidation treatment technology and coagulation precipitation technology.

We first use of Fenton oxidation of papermaking wastewater treatment, to reduce the concentration of pollutants in waste water, and then treatment using coagulation technology. We first use the orthogonal test to determine the scope and parameters of the main factors in the test, then using the single-factor test to determine the effects of influence factors on test effect, finally, we come to the impact of factors on the papermaking wastewater treatment effect such as COD and color of the curve, and determine the best value of each factor.

In Fenton oxidation treatment experiments study the factors that have an impact on treatment effect, such as pH value, H_2O_2 dosage, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ dosage and reaction time. In

coagulation sedimentation experiment study the types of flocculants, flocculants' dosage and pH value influence on coagulation and sedimentation process.

Test process can be divided into two parts: (1) Fenton oxidation; (2) coagulation precipitate. Through papermaking wastewater's depth treatment by Fenton oxidation-coagulation sedimentation test, determine the optimal running process conditions: in the Fenton oxidized experiment, the pH value is 5.0, H_2O_2 throws the increment is 200mg/L, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ throws the increment is 400mg/L, the reaction time is 40min, the water temperature is 30°C; in the coagulation precipitation test, the pH value is 8.0, PAM throws the increment is 5mg/L, the water temperature is 30°C.

Continuous dynamic test results showed that, Fenton oxidation-coagulation method in depth treatment of paper mill waste water is feasible. Test run under the best parameters, the papermaking biochemical effluent by Fenton oxidation-coagulation precipitate process treatment, waste water COD from 296mg/L down to 60 mg/L, color from 200 down to 30, the elimination rate respectively achieves 79.7% and 85%, water quality is good. At the same time, Fenton oxidation-coagulation precipitation process simple, small footprint, with Fenton reagent of iron in as coagulant, both has saved the medicament, and reduced the cost.

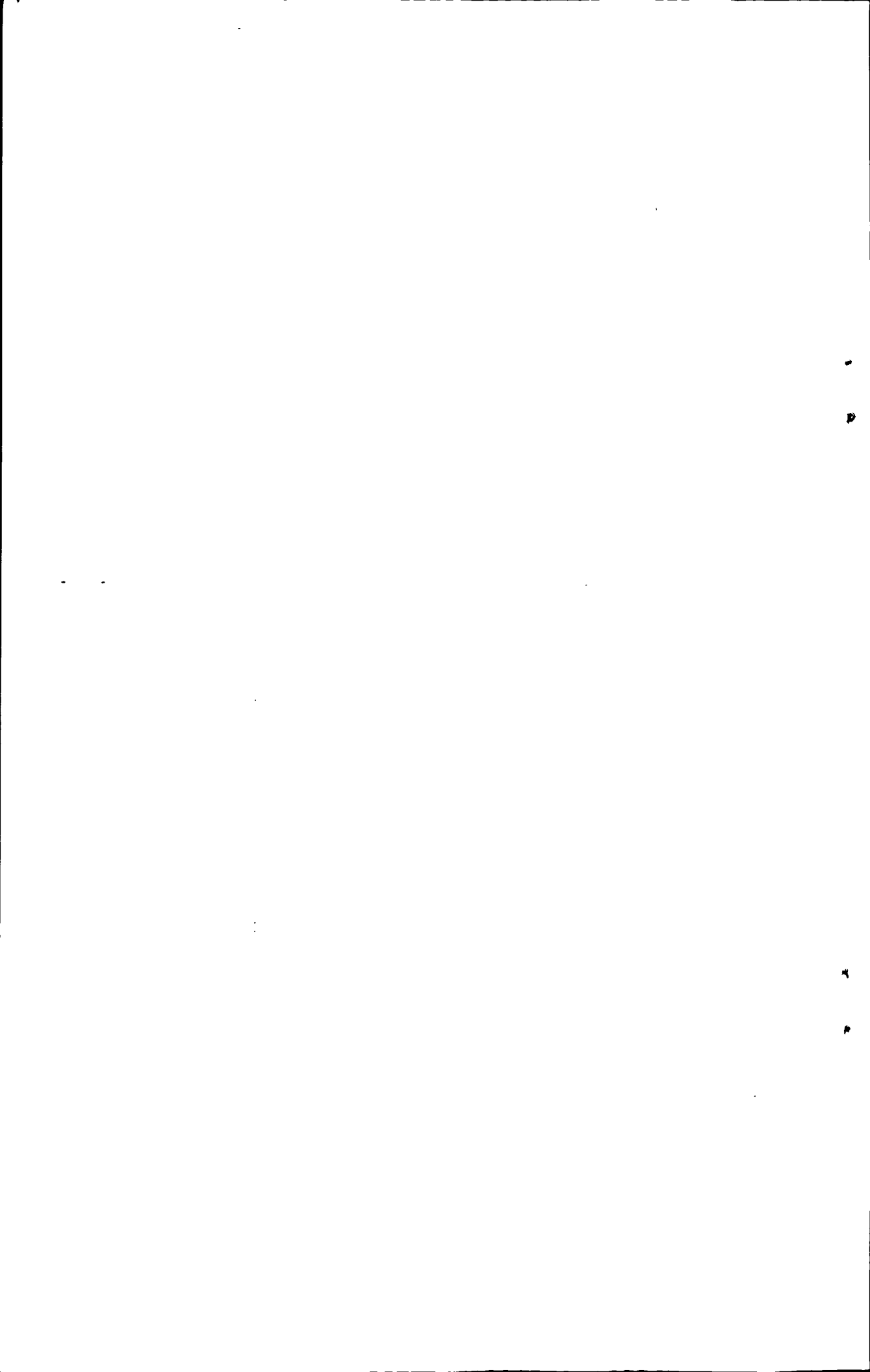
Key words: papermaking wastewater, advanced treatment, Fenton oxidation, coagulation and sedimentation

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	II
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 中国水资源的现状.....	1
1.2 造纸废水来源及其水质特征.....	2
1.2.1 各工段造纸废水及其水质特征.....	2
1.3 造纸废水危害.....	3
1.4 造纸废水生化出水水质特征.....	5
1.5 造纸废水深度处理的必要性.....	6
1.6 造纸废水深度处理方法的概述.....	7
1.6.1 物理方法.....	7
1.6.2 物理化学方法.....	7
1.6.3 化学方法.....	9
1.6.4 生物方法.....	10
1.7 课题的意义、研究内容及技术路线.....	11
1.7.1 课题的意义.....	11
1.7.2 研究内容.....	12
1.7.3 研究的技术路线.....	12
第 2 章 深度处理工艺的选择与试验理论及方法.....	14
2.1 试验废水来源及性质.....	14
2.2 深度处理工艺的选择.....	14
2.2.1 工艺选择考虑的因素和原则.....	14
2.2.2 核心技术的确定.....	14
2.2.3 后处理技术的确定.....	15
2.3 Fenton 氧化处理理论.....	15
2.3.1 Fenton 试剂的来源及发展.....	16
2.3.2 Fenton 试剂的反应机理.....	16

2.3.3 Fenton 试剂氧化有机物的反应机理.....	17
2.3.4 Fenton 氧化法的特点.....	18
2.4 混凝沉淀理论.....	18
2.4.1 混凝机理.....	18
2.4.2 混凝的影响因素.....	20
2.4.3 铁离子在 Fenton 氧化法中的作用.....	21
2.4.4 铁离子的危害.....	21
2.4.5 铁离子的水解混凝.....	21
2.5 试验材料.....	22
2.5.1 主要仪器.....	22
2.5.2 主要药品.....	22
2.6 试验方法和步骤.....	23
2.6.1 正交试验.....	23
2.6.2 单因素试验.....	24
2.6.3 试验步骤.....	24
2.7 试验检测水质指标及方法.....	24
第 3 章 Fenton 氧化处理试验研究.....	25
3.1 Fenton 氧化试验方法.....	25
3.2 Fenton 氧化法影响因素的确定.....	25
3.2.1 Fenton 氧化法的各种影响因素.....	25
3.2.2 Fenton 氧化法各种影响因素的正交试验.....	26
3.3 Fenton 氧化处理结果与分析.....	28
3.3.1 温度对 Fenton 氧化处理效果的影响.....	28
3.3.2 H ₂ O ₂ 投加量对 Fenton 氧化处理效果的影响.....	29
3.3.3 FeSO ₄ ·7H ₂ O 投加量对 Fenton 氧化处理效果的影响.....	30
3.3.4 pH 值对 Fenton 氧化处理效果的影响.....	31
3.3.5 反应时间对 Fenton 氧化处理效果的影响.....	32
3.4 本章小结.....	33
第 4 章 混凝沉淀试验研究.....	34

4.1 混凝沉淀的试验方法.....	34
4.2 絮凝剂的选择.....	34
4.2.1 聚丙烯酰胺絮凝剂的特点.....	35
4.2.2 聚丙烯酰胺絮凝剂的水解.....	35
4.3 混凝沉淀结果与分析.....	38
4.3.1 聚丙烯酰胺水解度对混凝沉淀处理效果的影响.....	38
4.3.2 pH 值对混凝沉淀处理效果的影响.....	39
4.3.3 聚丙烯酰胺投加量对混凝沉淀处理效果的影响.....	40
4.4 本章小结.....	41
第 5 章 Fenton 氧化-混凝联合处理造纸废水.....	42
5.1 联合处理试验流程.....	42
5.2 试验条件的确定.....	42
5.3 联合处理试验的运行结果及分析.....	43
5.3.1 Fenton 氧化处理效果.....	43
5.3.2 混凝沉淀处理效果.....	44
5.4 本章小结.....	45
第 6 章 结论和建议.....	47
6.1 结论.....	47
6.2 建议.....	48
参考文献.....	49
致 谢.....	52
攻读硕士学位期间论文发表及科研情况.....	53



第1章 绪论

水作为一种不可替代的自然资源，在经济发展和人类生活中占有非常重要的地位。20世纪以来，随着科学技术的飞速发展和经济规模的迅速扩大，水资源短缺、水质污染和水环境恶化越来越制约着经济发展和社会进步。

1.1 中国水资源的现状

中国淡水资源总量相对丰富，但人均水资源量仅为 2300 立方米^[1]，是一个人均水资源严重缺乏的国家，而且水资源空间分布不均，呈现水资源南多北少的局面^{[2][3]}。近 1/2 的国土年降水量不足 400mm^[4]。长江流域及其以南地区的国土面积只占全国面积的 36.5%，水资源量约占全国的 81%^[5]；淮河流域及其以北、以西地区的国土面积占全国面积的 63.5%，而水资源量仅占全国的 19%^[6]。由于水资源相对稀缺，再加上水资源开发利用不够充分，对地下水过度的开采及用水浪费等原因^[7-10]，导致中国 655 个城市中 400 多个城市存在不同程度的缺水，其中 114 个城市严重缺水，如表 1.1 所示。

表 1.1 中国缺水严重城市^[11]

	缺水城市/座 (全国 114)	占缺水城市 的比例/%	占该地区城市 的比例/%
南北分	北方地区: 71	62.3	30.0
	南方地区: 43	37.7	17.8
东西分	沿海地区: 48	42.1	25.0
	中部地区: 41	36.0	20.0
	西部地区: 25	21.9	25.0

水资源的污染使本来就非常严重的水资源短缺问题变得更加严峻。随着城市化和工业化的迅速推进，大量的生活污水和工业废水未经处理就排入河流，致使许多水体受到污染^[12-14]。据报道，2007 年中国污水排放量为 556.7 亿吨，其中工业废水和城镇生活污水分别占 44.2%和 55.8%。水污染主要是 COD 的过量排放造成的，城镇污水和工业污水的 COD 排放量分别占总排放量的 60%和 40%，其中造纸业又占工业 COD 排放量的 35%^[15]。据《2008 年中国环境状况公报》显示，全国 7 大水系水质总体为中度污染。

水资源的缺乏和污染，导致我国可利用的水资源日益短缺，也制约着我国经济和社会的发展^[16-21]。为了获得水源，许多地方不惜花巨资长距离调水，来满足工业和居民生

活的需要。随着经济和社会的高速发展以及人口的增多，我国用水量会越来越多，所以必须采取合理的措施，才能避免将来出现严重的水危机。

1.2 造纸废水来源及其水质特征

现代造纸业的整个工艺过程中，不管从备料到成纸，包括一些化学品的回收以及纸张的再加工等都需要用大量的水来完成。这些水分别用于物料的输送、分散、洗涤以及造纸设备的冷却等。造纸工艺流程及各工段废水来源如图 1.1 所示。

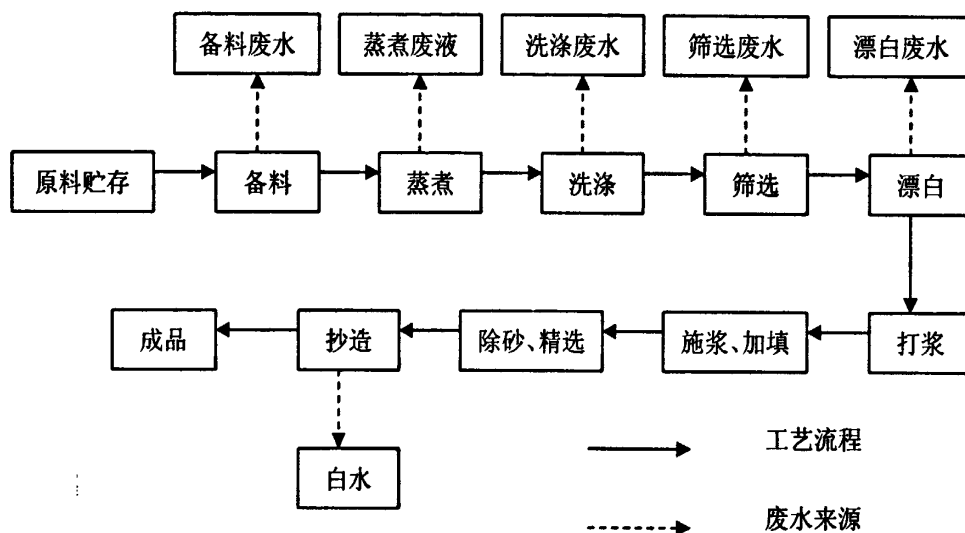


图 1.1 造纸工艺流程及其各工段废水来源

由图 1.1 可知，造纸废水来自造纸流程中的各个工序，其中打浆、抄造以及机前筛选等工序产生的废水是造纸废水的主要来源。在造纸的整个工艺流程中，纸料中还需添加一些辅助化学品和助剂，它们一部分随用于悬浮纤维的水流排出，一部分保留在纸料里。造纸废水中的污染物不仅来源于原料，还有一些辅助化学品和助剂（如防腐剂、消泡剂、杀菌剂等）。

1.2.1 各工段造纸废水及其水质特征

(1) 备料废水：备料过程的废水根据原料的不同而不同，分为以木材和以稻草或麦草为原料的两种备料废水。以木材为原材料的造纸厂，其中湿法剥皮机排水和洗涤水等是备料废水主要来源，这部分废水含有被剥下的树皮、泥沙及木材中含有的水溶性物质。以稻草或麦草为原材料的造纸厂，备料废水主要有除尘器水封和除尘器排除灰尘的洗涤产生的废水，这部分水里含有固体悬浮物以及稻草或麦草中的可溶性有机物。

(2) 蒸煮废水：木材或草等原料经过化学法的蒸煮，通常情况下可以得到 50%至 80%的纸浆，其余 20%至 50%的物质将溶解于蒸煮水中。蒸煮废水根据制浆工艺的不同而不同，分为黑液和红液。采用碱法制浆，产生的蒸煮废液，颜色为黑色，称为黑液。黑液中主要含有有机物与无机物。有机物主要是碱木素、半纤维及其降解物等；无机物主要为各种钠盐，如 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 Na_2SiO_3 及 NaOH 等。采用酸法制浆，生成的蒸煮废液为红色称为红液。红液中的成分非常复杂，主要成分是纤维素、木素、糖类及制浆药剂等。

(3) 洗涤、筛选废水：洗涤废水主要来源于洗浆过程中，洗浆机和相关的贮水槽清水及其跑、冒、漏、滴的水。这部分的废水与管理水平有很大关系，若管理严格，基本上很少排水。浆料经筛选这一工艺环节后产生的浓缩排水是筛选废水的主要来源。洗涤和筛选废水中含有大量的悬浮状态纤维和原材料中含有的溶解性有机物。

(4) 漂白废水：纸浆漂白过程根据漂白剂的不同分为两大类：第一类所用漂白剂是在不损失纤维组分的情况下，通过改变有色分子上的发色基结构使其脱色；第二类是用氧化性漂白剂漂白，破坏木素及有色物质结构使其溶解，从而提高纸的白度和纯度。漂白废水中的成分结构复杂、种类繁多，都含有剩余的漂白剂，且废水中的成分随漂白工艺的不同差距很大。造纸厂通常用连二亚硫酸盐或 H_2O_2 等漂白法进行漂白，产生有颜色的漂白废水，其中主要含有悬浮物、有机物等污染物。同时对纸张的漂白度要求越高，漂白废水中的污染物越多。

(5) 白水：在造纸过程中，从造纸机网上纸料中脱除的水被称为白水。这部分水中含有小纤维、淀粉、染料和颜料等。这类废水中污染物的含量低，COD 含量也低，经过适当的处理可以在厂内用于循环利用。

(6) 污冷凝水：化学制浆过程中，蒸煮锅放汽和冷凝器产生的冷凝水称为污冷凝水。用碱法制浆的造纸厂中的污冷凝水，其主要污染物为甲醇、乙醇、丙酮、丁酮、萜烯类化合物及糠醛等。以硫酸盐法制浆的造纸厂，其污冷凝水中还会含有有机和无机硫化物。

1.3 造纸废水危害

造纸废水是一种高污染、高好氧、难降解的有机废水。造纸废水作为环境的主要污染源，在美国已将其列为五大公害之一，在日本被列为六大公害之一^[22]。2005 年，我国造纸及纸制品业在主要工业废水排放量和 COD 排放量上都位居前列^[23]，其排放比例

见图 1.2 和 1.3 所示。

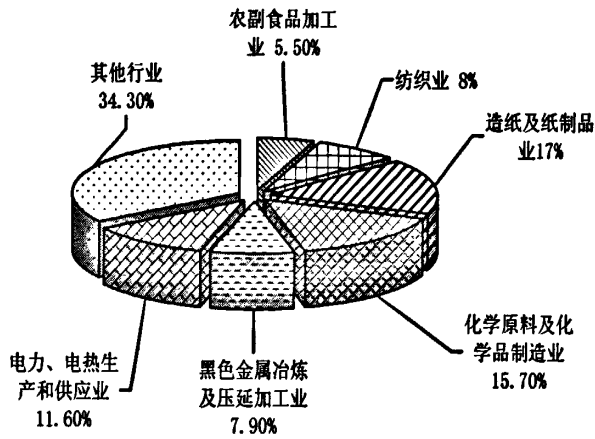


图 1.2 全国主要工业废水排放比例图

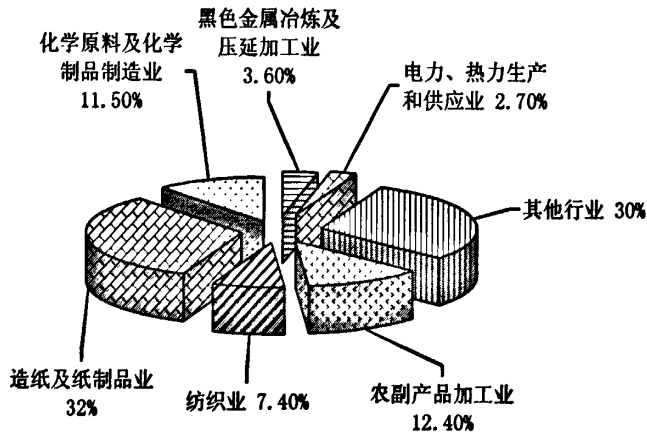


图 1.3 全国主要工业 COD 排放量比例图

长期以来，造纸工业对水资源消耗大，造纸废水不仅对环境污染严重，也是造纸业“三废”治理的重点，这些都是我国造纸业面临的突出问题。造纸废水中含有大量的半纤维素、甲酸、甲醇及糖类，这些物质容易被生物降解，若将它们排入水体中，将消耗水中大量的溶解氧，会造成水体缺氧，从而导致水中其他生物的死亡，破坏水体环境。造纸废水中还含有大量的木质素和大分子的碳水化合物，这些污染物不易被生物分解，降低废水的可生化性，使造纸废水的处理成本变高。通常用化学需氧量（COD）和生物需氧量（BOD）来表示废水中有机物浓度，由表 1.2 可见造纸废水的主要耗氧指标是非

常高的，而且黑液和红液是造纸行业的主要污染源，废水排放量大且难于治理。

表 1.2 造纸废水的主要耗氧指标

纸浆废液	COD/mg · L ⁻¹	BOD/mg · L ⁻¹
红液	100 000	36 000
黑液	160 000	50 000

造纸废水中还含有一些合成有机物，如：杀虫剂、清洁剂和工业化学物质等，它们一般都具有潜在的毒性。漂白过程中产生的氯化物包括氯仿和二噁英。氯仿具有毒性和致癌性；二噁英在环境中很难降解，且有致癌性、致畸性和毒性等。造纸废水中还含有其他有机卤化物，而且这些物质大部分都有致癌性。总之，造纸废水若不经严格的处理而排入水体，不仅使水体受到污染，生态平衡遭到破坏，也会威胁人类的生存。

1.4 造纸废水生化出水水质特征

用木材或其它植物纤维为原材料的制浆造纸废水中含有的化学成分非常复杂，它们主要来源于生产过程中添加的化学药剂。常规的污水二级处理方法可以在很大程度上对造纸废水中的大分子及容易降解的有机污染物、悬浮物等进行去除，使出水在 SS、BOD 和 COD 等方面有很大的程度的降低，但对于难降解的木质素及降解碎片等的处理效率极低，而且对于色度的处理效果不理想。据有关文献数据^{[24] [25]}，在一些实际的造纸废水处理工艺中发现，废水经生化处理后色度不仅没有降低反而升高了，而且生化处理对废水色度的去除最多能达到 30%。这些数据说明，造纸废水在经过生化处理过程中，废水中的发色基团并没有被微生物降解，反而可能将原本没有颜色的有机物转变为有色物质；也有可能是原本发色的物质经微生物作用结构发生了改变，生成了另一种新的发色基团，而使出水的颜色变深。一些木质素的降解碎片及其衍生物或结构和木质素有关的低分子芳香族化合物是废水中含有发色基团的物质，这些物质的结构中通常含有一个或多个带氯或者氧的苯环，它们结构稳定不易降解，经二级处理后这些物质仍然存在，也是造成出水色度很高的原因。

判断废水的可生化性一般根据废水中 BOD₅/COD_{Cr} 的大小，当这个比值小于 0.25 时不易生化；小于 0.30 时较难生化；在 0.30 与 0.45 之间时可以生化；当大于 0.45 时生化性较好。但经过二级处理后的废水生化性很低，即 BOD₅/COD_{Cr} 较低。木质素及其降解物、纤维素、半纤维素和一些化学药剂等是造纸废水中的主要污染物。以葡萄糖、单糖或低聚糖等形式存在的纤维素和半纤维素，是生物过程中容易降解的物质。造纸废水

中主要成分之一的木质素，它的结构中带有芳香结构的立体网状聚合物，在生物降解过程中降解不彻底且降解速度缓慢^[26]。造纸废水中正是因为有这些物质的存在而使生物处理效果很难提高。同时造纸废水经过生物处理后，出水中仍含有大量的木质素及其降解产物或碎片，使造纸废水的可生化性变得很差。

现存的一些造纸厂造纸废水经二级生化处理后，虽然出水可以达到国家的排放标准，但是废水中仍然含有大量的有毒的污染物。通常这类物质具有急性毒性或“三致”效应很难生物降解^[27]，如果把这些物质直接排放到环境中去，将对周围环境造成一定危害。最近几年一些造纸厂慢慢使用 TCF 或 ECF 代替 CEH 来进行漂白，这样将大大降低造纸废水中的毒性、AOX 和氯酚类物质的含量^[28]。在造纸过程中，无论用 ECF 还是 CEH 来进行漂白，废水中都会含有氯代芳香族化合物，而且出水颜色很高，脱色较困难^{[29][30][31]}。这些都是深度处理需要解决的问题。

综上可知，造纸废水经生物处理后，废水中的成分变复杂、色度变高，可生化性变差，而且还具有生物毒性。因此，在考虑和选择深度处理工艺时，不仅要考虑去除有机污染物，也要考虑到一些微量化学物质的去除。

1.5 造纸废水深度处理的必要性

每年用于造纸的水量都很大，将处理的废水作为水资源，无论对于环保还是工业都是最经济的选择，也使造纸废水成为潜力巨大的废水资源。采用这种方法不仅可以提高水的循环利用率，也可以最大限度的解决水污染和缺水之间的矛盾。

目前运行的造纸厂污水处理工艺都只限于传统的一级和二级污水处理阶段，对废水中的有机物和色度的去除效果很差。废水处理工艺中一般都采用生化处理技术，但这种技术也有其自身的缺点，如：微生物很难降解废水中的木素及其碎片和对微生物有毒的化学药剂；对废水中的有机物降解不彻底；出水颜色仍很深，对色度的去除效果差，影响光线的投射阻碍微生物的生长和繁殖，而且受温度的影响很大，出水水质不稳定等。

造纸业是我国工业的排污大户，正面临着巨大的环保压力。2007 年国家环保总局发布制浆造纸工业水污染排放标准（征求意见稿），并拟于 2008 年 7 月 1 日起代替 GB3544-2001，正式把 AOX 作为监测指标，且制定了严格的排放控制要求。各省也纷纷制定出针对造纸废水中 COD 和色度等更为严格的排放指标。2010 年实施的国家新标准中对各排放指标要求更为严格，对制浆造纸企业废水中 COD_{Cr}、BOD₅ 和 SS 排放限值提高到 90 mg/L、30 mg/L、30mg/L。这使许多现行处理工艺的出水达不到排放标准，

许多造纸企业纷纷增加深度处理工艺，进一步去除废水中的 COD 及色度等，因此造纸废水深度处理势在必行。

污水深度处理在发达国家已推广，而在我国污水深度处理还未普及。根据我国实际情况，污水深度处理是维系良好水循环的必由之路。如果将污水深度处理加在二级处理之后，将污水处理水变成再生水，既解决了环境污染问题，又节能、省钱，还可以把国家用于远距离调水的费用用在污水深度处理上，合理开发污水资源，这将一举多得、事半功倍。废水深度处理是去除在二级处理中没有去除的污染物或符合具体回用用途的水质标准。污水经过深度处理后，即可减轻对受纳水体的污染，还可以提高出水质量，回用于其它行业，便可节约更多的新鲜水量。

1.6 造纸废水深度处理方法的概述

随着人们认识的深入以及科学技术的发展，造纸废水生化出水中微量有机物的去除受到越来越多的关注。深度处理技术主要是进一步去除造纸废水中的 BOD、COD、色度、SS 等降低到国家允许排放的范围。按造纸废水的处理原理可将造纸废水的深度处理方法分为：物理方法、物理化学方法、化学方法、生物方法等。

1.6.1 物理方法

物理方法是指用物理作用将废水中的污染物去除。其具有操作方便、工艺简单等优点，受到广泛的研究和关注，在污水深度处理中常用过滤技术。过滤技术是以无烟煤、石英砂、废煤渣和多孔陶粒等为主要过滤介质，利用介质空隙对粒子的附着作用，使粒子在通过过滤介质时被截留在滤料表面，从而达到去除废水中固体物质的目的。传统的过滤技术由于存在周期短、滤速慢，只能过滤废水中颗粒大的固体物质等缺点，而难以达到合理的过滤效果。目前多采用多层滤料进行过滤，延长了过滤周期，在滤速和去除效果上也有一定提高。但在实际的应用中，由于受滤料来源的限制，以及滤料容易发生混层和流失等现象，在推广中受到限制。

1.6.2 物理化学方法

1. 吸附法

吸附法是用吸附剂的多孔性，对废水中的一些有机质进行吸附而去除的方法。吸附剂的吸附性受吸附剂结构、比表面积和废水的 pH、温度及接触时间的影响^[32]。常用的废水吸附剂有活性炭、粉煤灰等。

活性炭因具有大的比表面积和发达的细孔结构，对废水中溶解的有机物有较好的去

除效果,而且对水的色度和臭味也有一定的去除作用。活性炭能去除生物法和化学法难去除的一些有机物,具有易于管理和安全有效等特点,在废水深度处理中受到广泛关注。刘成波用粉末活性炭对造纸废水进行处理, COD 去除率达到 66%以上^[33]。

随着科学的发展,已研制出活性炭纤维。其具有吸附速度快、吸附量大,并且在低浓度有机污染物的废水中仍保持良好的吸附性等特点,已在污水处理和深度处理等方面应用。

针对不同废水中的有机污染物,研究出与之对应的活性炭吸附性能,来处理废水中的有机污染物,以达到高效的利用率。这是活性炭在废水深度处理工艺的研究方向。

2. 混凝沉淀

在污水深度处理中,混凝沉淀是一种常用的技术。混凝沉淀既能去除污水中微小悬浮和呈胶体状态的无机和有机污染物,也能去除污水中某些溶解的有机物,还能去除导致水体富营养化的氮、磷等。混凝沉淀技术就是将适量的混凝剂投入到污水中,经过充分的混合、反应,使污水中的胶体颗粒和微小的悬浮颗粒相互产生凝聚作用,生成颗粒较大且易沉淀的絮凝体,最终在重力作用下,达到固液分离的目的。

混凝沉淀技术具有投资少、过程简单、管理方便、效率高等特点,而被广泛应用。几座纸板和造纸厂排出的废水采用混凝沉淀技术处理的结果见表 1.3 中^[34]所示。可见混凝沉淀技术在造纸废水处理中效果显著。

表 1.3 纸和纸板废水混凝沉淀处理

废水	进水 (mg/L)		出水 (mg/L)			混凝剂 (mg/L)			停留时间 (h)
	BOD	SS	BOD	SS	pH	铝	硅	其他	
纸板		350-450		15-60		3	5		1.7
纸板		140-420		10-40		1		胶 10	0.3
纸板	127	593	68	44	6.7	10-12	10		1.3
纸巾	140	720	36	10-15		2	4		
纸巾	208		33		6.6		4		

3. 膜分离法

膜分离法是利用隔膜,以电动势、浓度差或压力为推力,使溶剂同溶质或微粒分离的一种方法。在膜分离过程中不发生相变化,也不需要投加其他物质,仅靠一定的压力

为推动力就可以达到很好的去除效果,有反渗透、超滤、电渗析等。膜分离法已被应用于水的淡化和食品工业废水处理。黄江丽^[35]等采用无机陶瓷膜组合工艺处理造纸废水,用 $0.8\mu\text{m}$ 微滤膜和 50nm 超滤膜对 COD 的处理最佳效果分别为: 45%和 70%。由于膜技术的操作条件严格,膜组件价格较高且易损坏等,限制了这项技术在废水处理中的推广。

4. 气浮方法

气浮法是通过某种方式向废水中通入大量微气泡,使其粘附在废水中密度接近于水的液体或固体污染物,使其形成气浮体随气泡浮至水面上,形成浮渣而被去除。气浮法一般用于废水中比重小于 1 的悬浮物、油类等污染物的去除。再生浆造纸废水经涡凹式气浮法装置处理后,出水效果令人满意^[36]。

1.6.3 化学方法

1. 臭氧氧化法

臭氧氧化法在污水处理中主要是使污染物氧化分解,用于降低 COD、BOD,除臭、脱色,杀菌、除藻等。在造纸废水处理中,臭氧对木素和纤维素没有选择性,都能将其氧化分解,且脱色效果明显。臭氧是一种强氧化剂,其氧化能力仅次于氟。在水处理中,臭氧能将污染物的不饱和键打开,使之分解为小分子有机化合物。在实际应用中,已研发出臭氧-双氧水联用法和臭氧-生物活性炭法等,由于臭氧发生器电耗较高,设备投资较大等原因,使臭氧氧化法的推广受到一定的限制。

2. 光催化氧化法

光催化氧化法多采用 n 型半导体材料 (TiO_2 , CdS , SnO_2 等) 作为催化剂。当紫外光线照射时,激发价带上的电子跃过禁带导入导带,同时价带上产生相应的空穴^[37]。这些电子或空穴俘获 OH^- 和 H_2O , 生成活性极强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基, $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化水中的有机污染物,使之生成 CO_2 、 H_2O 及一些无机盐等物质。其反应机理如图 1.4 所示。

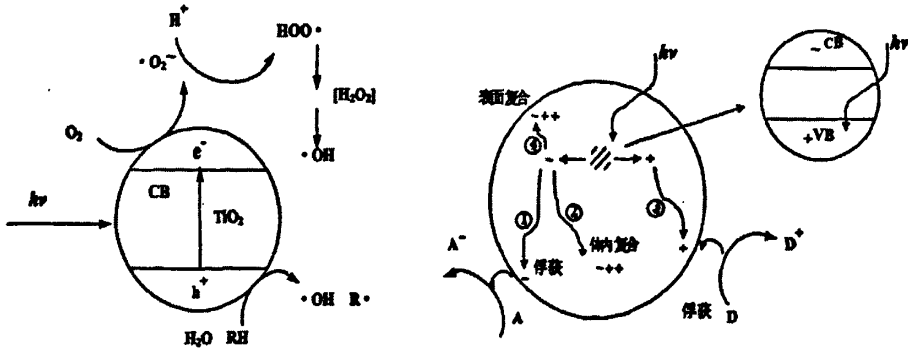


图 1.4 半导体光催化机理 (左) 及受光照半导体内载流子的变化 (右)

崔玉民等用光催化法对造纸废水进行深度处理，色度和 COD 的去除率分别达到 71.2%和 68.3%^[38]。光催化氧化法在实际造纸废水处理中仍存在许多问题需要进一步解决。如：光催化氧化法所用的光源，存在使用寿命短且能耗大；催化剂颗粒小，不易回收；光催化氧化法的研究只局限于实验室中，而在实际工程的技术方面缺乏更为深入的研究。

3. Fenton 氧化法

Fenton 氧化法是一种以亚铁盐为催化剂，以双氧水为氧化剂的催化氧化反应。在酸性条件下，亚铁离子催化双氧水能迅速产生具有强氧化作用的 $\cdot OH$ 自由基。它能氧化污水中难降解的有机污染物，降低污水的 COD 和色度。对于废水中的染料， $\cdot OH$ 自由基可直接攻击其发色基团；对于部分芳香族化合物， $\cdot OH$ 自由基可破坏芳香环，消除其生物毒性^[39]。反应过程中加入的亚铁离子一部分被氧化成三价铁离子，在中性或碱性环境中具有絮凝作用。Fenton 试剂在废水处理中既可以单独作为一种方法使用，也可以与其他方法（如：混凝法、活性炭法等）联用。陆贤等^[40]采用 Fenton 试剂深度处理造纸厂二级生化出水，对 COD 和色度的去除率分别达到 67.9%和 70%。

Fenton 氧化法必须在酸性条件下才能进行，pH 值高时就会出现氢氧化物或氧化物沉淀，且反应速率下降。Fenton 氧化法在废水处理中的费用主要是试剂的费用，在调节废水的 pH 值时若能用工业上的一些废酸，就可以大大降低成本。该方法处理生物法和一些化学法难降解的有机物时效率高，而且设备简单、投资低，适合一些中小型造纸厂的废水处理。

1.6.4 生物方法

生物法处理污水，实际上就是微生物以污水中的污染物为营养物质进行生命活动，通过微生物的分解代谢使污水中的有机物降解，从而达到去除有机物的目的。生物膜法

是使微生物附着在滤料或某些载体上生长繁殖,并形成膜状的生物污泥,当污水经过时,污水中的有机污染物被微生物摄取,微生物自身得到生长,污水也得到净化。生物膜法对水质、水量的适应性强,而且污泥的沉降性能好,易于固液分离。与活性污泥处理系统相比,生物膜法能够处理低浓度的污水,易于运行还节能。疏明君等^[41]用生物膜法处理造纸中段水,在系统稳定运行后,COD 处理效率在 80%以上。

经过传统二级处理后的造纸废水可生化性差,要想用生物法进行深度处理必须提高废水的可生化性,否则达不到预期的效果。用生物法处理造纸废水时,若造纸废水中含有大量不利于微生物生长的物质,生物法处理的效果会变差。

可见,生物法对污水中有机物的去除有一定的选择性,并不是对所有的有机物都有去除作用。只有根据污水水质特点,有针对性的选择适合的处理方法才能达到满意的处理效果。

1.7 课题的意义、研究内容及技术路线

1.7.1 课题的意义

我国水资源短缺和水体污染,使我国面临着严重的水资源危机。随着用水危机的日益严重,保护现有水资源和处理已经污染的水资源,增加可利用水资源量,是实现水资源可持续利用的必由之路。

水污染是我国面临的主要环境问题之一。随着工业的发展,工业废水的排放量逐渐增加,达不到排放标准的工业废水排入水体后,不仅污染地表水,也污染地下水。水体一旦受到污染,在短时间内要想恢复是非常不容易的。造纸工业位于污染行业第二位,污染负荷仅次于化工行业。随着造纸业的蓬勃发展,不仅需要大量的淡水,而且产生大量高浓度、难降解的废水。虽然大部分造纸厂在污水排出前,在厂内都会经过处理,但是这部分水还是有很高的 COD 和色度,对其他水体仍有污染。如果能采用深度处理技术,将处理后的废水回用,不管从经济还是环保方面讲,都具有非常重要的现实意义。

随着用水危机日益严重和环保力度的增大,造纸业将面临更加严格的排放标准。造纸废水排放量大,且污染物浓度高、难降解,使造纸废水处理工程的投资很大,而且处理过程中运行费用高、能耗大,这些都是造纸废水处理工程面临的问题。对于我们这样处在发展中的国家,财力方面有限,但造纸行业又是国家的支柱产业,而且造纸废水的污染越来越严重。因此,研究出处理效率高、成本低的深度处理技术实现造纸废水的回用。

单一的采用某种方法对造纸废水进行深度处理,不仅处理效果不好,而且处理成本高。实际生产中一般都采用多种方法联用,寻找出最佳的处理方式。这样不仅降低了处理成本,而且得到了良好的处理效果。

1.7.2 研究内容

本课题以 Fenton—混凝沉淀法对造纸废水生化出水进行深度处理,研究该方法的反应机理、影响因素,并确定该方法的最佳运行参数,为今后实际工程应用提供理论依据和技术参数。

主要研究内容:

(1) 以造纸废水生化出水为研究对象,对造纸废水生化出水水质特征进行分析。在水质分析的基础上,对处理水中污染物进行初步探讨,提出适合本处理工程的深度处理方案。

(2) 对 Fenton 氧化处理造纸废水生化出水过程中的主要影响因素进行研究,考察 pH 值、药剂投加量、反应时间等因素对处理效果的影响,确定出最佳的运行参数。

(3) 以 Fenton 氧化出水为研究对象,采用后续混凝沉淀法,利用铁离子的混凝作用,加入絮凝剂,通过试验确定出最佳的运行参数。

(4) 采用 Fenton—混凝沉淀联合法深度处理造纸废水生化出水,以前面静态试验的最佳运行参数运行,确定出该连续动态处理工艺的最佳运行参数,为进一步的实际工程设计提供依据。

1.7.3 研究的技术路线

针对造纸厂生化出水中存在 COD 和色度偏高等问题,在综合分析造纸废水深度处理方法的基础上,提出采用 Fenton 氧化—混凝沉淀联合处理技术,对造纸厂生化出水进行深度处理,为造纸废水深度处理提供一种可行的方法,其技术路线见图 1.5 所示。

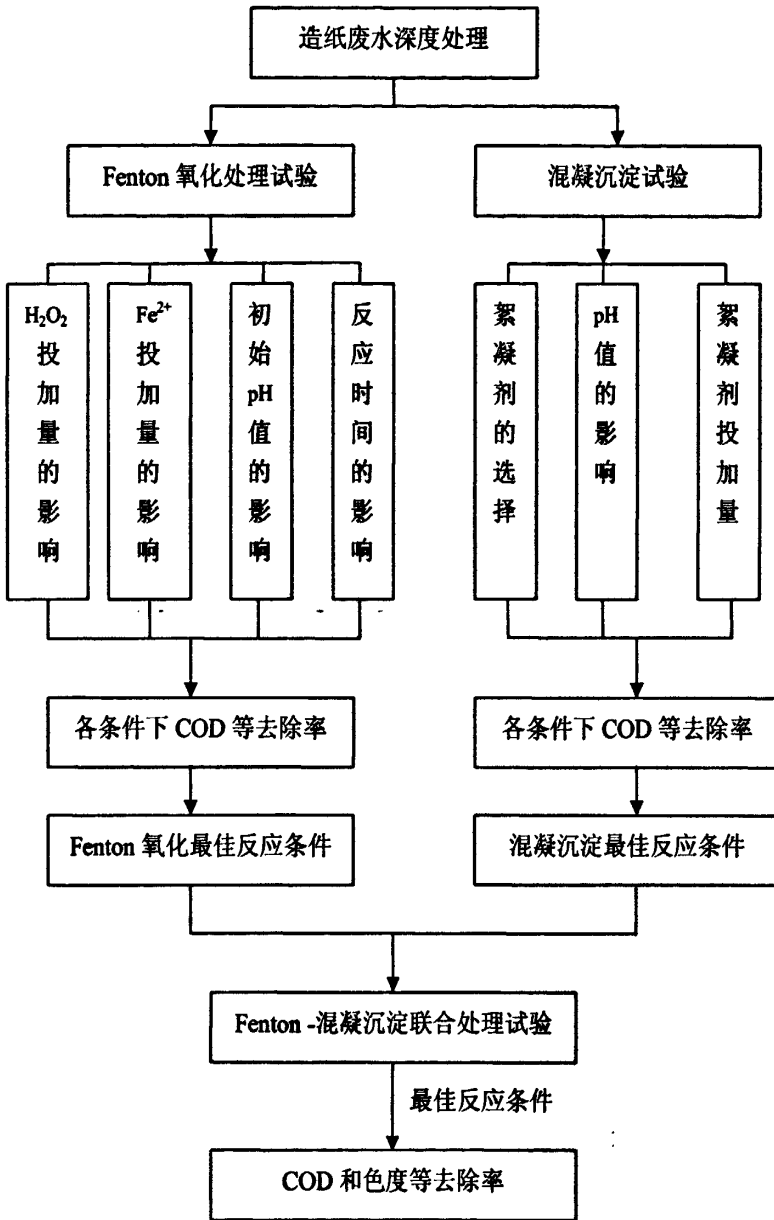


图 1.5 课题研究技术路线图

第 2 章 深度处理工艺的选择与试验理论及方法

2.1 试验废水来源及性质

本试验废水取自某造纸厂生化出水,该厂主要以杨木为造纸原料,主要生产高档印刷纸,年总纸浆产量约 10.8 万吨,废水排量约 22500m³/d。废水主要来源于 APMP 化浆机生产排放废水和轻量涂布纸生产废水及脱水机喷淋废水和滤水。

该造纸厂原有的废水处理系统进水 COD_{Cr} 浓度较高,经过一级预处理和二级生物处理后,出水仍难以达到排放标准,而且随着企业生产规模的扩大,生产过程中产生的污染物质也不断增加,现有的污水处理系统的处理能力已不能满足排放要求。

另一方面,国家环保部对造纸企业综合出水水质提出了更为严格的环保标准。为此,根据当前造纸厂的实际情况和发展规划,决定在现有污水生化处理系统后加上深度处理工艺,以最终提前实现国家环保局提出新标准的排放指标。本试验用废水取自原废水处理单元生化处理的二沉池,经测定,废水主要水质指标如表 2.1 所示。

表 2.1 试验用废水的主要水质指标

COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	pH 值	色度	SS (mg/L)	温度 (°C)
296	30	6~9	200	160	30

2.2 深度处理工艺的选择

2.2.1 工艺选择考虑的因素和原则

本试验在选择工艺上主要考虑的因素有:现有污水深度处理方法的优劣、废水水质特性和深度处理试验的处理效果等。

结合当前国际上造纸废水处理技术的发展状况,本试验深度处理工艺选择时遵循以下原则:

- (1) 在满足深度处理要求的前提下,尽可能节省初投资。
- (2) 采用流程简捷,运行管理容易方便的处理工艺。
- (3) 选择的工艺运行稳定,成本低廉。

2.2.2 核心技术的确定

该造纸厂废水中含有纤维素、木质素等属难降解物质,而且废水中含有有机卤化物,是三致物质(致畸、致癌、致突变)且有一定的毒性,以及生物法处理过程中流失的细小胶体及微生物自身氧化后的絮体等,这些物质可生化性非常低,用常规处理方法很难

达到理想的处理效果。

本试验深度处理技术是在原有的二级生化处理系统之后,因此该技术是在充分研究制浆造纸废水的典型特征及二级处理系统不足的前提下,广泛调研和论证其他污水处理技术的特点和功效下提出的。

高级氧化技术对废水中可生化性差、相对分子质量大的物质的处理方面有很大的优势。Fenton 法因其反应速度快、适用范围广、处理效果好、可产生絮凝,而且无二次污染,操作灵活等优点而备受人们亲睐^[42]。通过综合分析造纸废水的性质决定采用 Fenton 法作为造纸废水深度处理的核心技术。

2.2.3 后处理技术的确定

Fenton 试剂是 Fe^{2+} 与 H_2O_2 组成的氧化体系,经 Fenton 氧化法处理后的出水中含有大量的 Fe^{3+} ,呈现淡黄色,影响感官效果,而且 Fenton 处理的造纸废水 pH 值低,达不到排放要求,还需要经过进一步的处理才能排放。

在混凝工艺中通常用三价铁盐做混凝剂,因为 Fe^{3+} 在中性或碱性条件下会发生水解,生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体与水体颗粒物进行电中和脱稳、吸附架桥或网捕沉淀,对水中有机物有很好的混凝沉淀作用。考虑到 Fe^{3+} 的这一特性,在 Fenton 处理后采用混凝沉淀技术,既节省投药量,降低成本,还可以去除出水中的 Fe^{3+} ,降低出水的色度。同时水解产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附水中有机物,通过沉淀的形式去除,既降低了出水的 COD,也提高了工艺的 COD 去除率。

综上所述,本试验采用 Fenton 氧化—混凝沉淀工艺作为造纸废水深度处理工艺。试验简易工艺流程如图 2.1 所示。

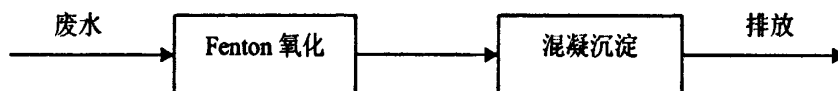


图 2.1 造纸废水深度处理流程图

2.3 Fenton 氧化处理理论

造纸废水中的污染物主要是指纤维素、木质素、碱性物质和漂白过程产生的卤代有机物等^[43]。Fenton 试剂是由催化剂亚铁盐和过氧化氢按照一定配比组成的。在 Fenton

氧化反应过程中产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 是一种氧化能力很强的自由基, 能氧化水中的有机物污染物, 使之降解, 从而降低废水中的 COD 值和色度^[44]。

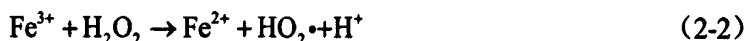
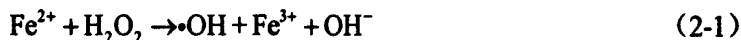
2.3.1 Fenton 试剂的来源及发展

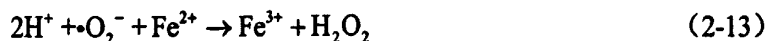
1894 年法国科学家 Fenton 在一项科学研究中发现酸性水溶液中当亚铁离子和过氧化氢共存条件下可以有效地将酒石酸氧化^[45]。后人为了纪念这位伟大的科学家将 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 命名为 Fenton 试剂。

1964 年加拿大学者 H. R. Eisenhaner 首次将 Fenton 试剂用于处理苯酚和烷基苯废水, 开创了 Fenton 试剂在工业废水领域的应用^{[46][47]}。1968 年 D. F. Bishop 将 Fenton 试剂应用到去除城市污水中难降解有机物的可行性研究。随着研究的深入, 许多学者又把日光、紫外线、电、超声波和微波等引入到 Fenton 氧化法中, 来提高氧化能力。Fenton 法不断地改进和发展, 由原来的普通 Fenton 法朝光化学和电化学方向发展^[48]。

2.3.2 Fenton 试剂的反应机理

Fenton 试剂发现以来, 对其作用机理一直存在争议, 科学家们不断的进行探讨、实验以及羟基自由基理论的成熟, 得出较为全面的 Fenton 反应机理^{[49][50]}:





Fenton 试剂反应速度快, H_2O_2 在 Fe^{2+} 催化作用下迅速生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 其具有很高的电负性或亲电性, 能有效地去除传统废水处理工艺无法去除的难降解有机物。表 2.2 列出 $\cdot\text{OH}$ 自由基与常见氧化剂的氧化电位^[51], 氧化电位的高低代表氧化能力的强弱。

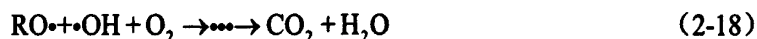
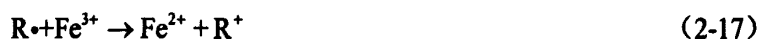
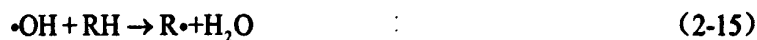
表 2.2 常见氧化剂的氧化电位

氧化剂	氧化电位/V
F2	2.87
$\cdot\text{OH}$	2.80
O_3	2.07
H_2O_2	1.77
HOCl	1.49
Cl_2	1.39

由表 2.2 可知, 羟基自由基具有很强的氧化能力, 氧化电位仅次于氟, 适合处理难生物降解和一般物理化学方法难以处理的废水。

2.3.3 Fenton 试剂氧化有机物的反应机理

Fenton 试剂氧化处理有机物实质是 $\cdot\text{OH}$ 自由基与有机物反应, 将有机物降解。其降解机理如下^[52]:



从反应式 (2-15) 到 (2-18) 中可以看出, $\cdot\text{OH}$ 自由基是通过夺取有机污染物分子中的 H 原子、填充未饱和的双键等反应途径, 使有机污染物结构发生碳链断裂而迅速降解, 即 $\cdot\text{OH}$ 自由基能不加选择地同大多数有机物反应。当有 O_2 存在时, $\cdot\text{OH}$ 自由基与有机物反应产生以碳为中心的自由基会与 O_2 反应产生 $\text{ROO}\cdot$ 自由基, 最终生成氧化产

物^[53]。

2.3.4 Fenton 氧化法的特点

与其他氧化法相比，Fenton 氧化法具有以下特点：

- (1) 氧化能力强。Fenton 试剂反应过程产生·OH 自由基，具有强的氧化力，能氧化大部分有机物。
- (2) 反应速率常数大。·OH 自由基与大多数有机物反应的速率常数为 $10^6 \sim 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{S}^{-1}$ ^[54]。
- (3) 处理效率高。反应过程中产生的·OH 自由基直接与水中有机物反应，生成 CO_2 、 H_2O 和无机盐，不产生二次污染。
- (4) 反应过程中产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体具有混凝和吸附作用，可以去除废水中的有机物。
- (5) Fenton 氧化法可以单独使用，也可以与混凝、活性炭、生化、光催化等工艺联用，既降低成本，又提高处理效果。
- (6) Fenton 氧化法是一种物理化学法，反应条件温和，易控制，设备简单。

2.4 混凝沉淀理论

2.4.1 混凝机理

胶体颗粒的粒度一般在 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ ，它们具有很大的比表面积，可以吸附在溶液中其他离子或极性分子上形成双电子层结构。胶体可以在水中保持长期的悬浮分散状态而不下沉，所以必须通过混凝技术，破坏胶体的稳定性，使胶体发生碰撞聚集，最终形成沉淀而从水中去除。胶体的稳定性分为两种：一种是动力学稳定，是指胶体颗粒布朗运动抵抗重力的影响能力；一种是聚集稳定性，是指胶体离子之间因水化膜或同性电荷排斥的阻碍作用大于它们之间的引力而不能相互聚集的特性。因此胶体脱稳的方法有两种：一种是升高温度，增加胶体的动能，使胶体脱稳，但这种方法在水处理中没有实际意义；另一种方法是降低胶体的排斥能，胶体粒子相互接近时粒子之间除了静电斥力还有范德华力，范德华力难以改变，可以通过改变粒子的电荷量，来降低静电排斥力，使胶体粒子脱稳。胶体颗粒的混凝机理有以下四种^{[55][56]}：

(1) 压缩双电层机理

压缩双电层是指向溶液中投加混凝剂，使胶体扩散层中的反粒子浓度增大，扩散层厚度被压缩，双电层的电位就减小，引起动电位（ ζ 电位）降低。采用这种压缩方法将

改变胶体颗粒间的相互斥力，随着混凝剂浓度的增加，胶体的电势能降低，使胶体的范德华力大于胶体间的斥力，胶体便迅速絮凝。压缩双电层不仅与混凝剂的种类有关，还与混凝剂的投加量有关，混凝剂的离子价数高，压缩双电层的效果就更明显，所投加混凝剂的量更少，所以混凝剂一般会选三价的铝或铁盐。

(2) 吸附电中和机理

吸附电中和是指水中的混凝剂吸附在胶核的表面，当带异性电荷的混凝剂吸附在胶体颗粒表面时，便中和离子所带的部分电荷，从而降低了 ζ 电位减少静电斥力，胶体间的引力增大并最终脱稳沉淀下来。这种吸附力，不是单纯的静电力，一般还存在范德华力、共价键和氢键等。实际中，当水中混凝剂投量过时，还会引起水中带电胶体发生电荷变号的现象。只有当混凝剂投量适中时，通过胶体表面直接吸附带相反电和的聚合离子或高分子物质， ζ 电位达到临界电位，胶粒便发生凝聚作用。

(3) 吸附架桥机理

不仅带异性电荷的高分子混凝剂与胶体颗粒具有吸附作用，不带电甚至带有与胶体同性电荷的高分子物质也与胶体有吸附作用。当高分子链的一端吸附某个胶粒，而另一端吸附另一个胶粒，形成“胶粒-高分子-胶粒”的絮凝体形式，如图 2.2 所示。在这种情况下高分子在胶粒之间起到了桥梁的作用，故称吸附架桥。

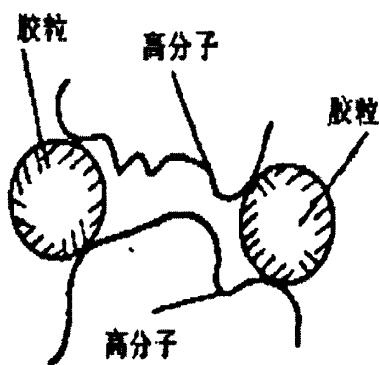


图 2.2 架桥模型示意图

当高分子物质投量过多时，胶体的吸附面被高分子覆盖后，两个胶体粒子接近时，就会受到高分子的阻碍而不能相互靠近。这种阻碍来自高分子之间的相互排斥，如图 2.3 所示。当高分子投量过少时，不能将胶体颗粒架桥连接起来；而当投量过多时，便会产生阻碍作用使胶体不能相互靠近。所以，高分子物质的投量要适中，这样才能既把胶体颗粒絮凝起来，又能节省投加量降低成本。

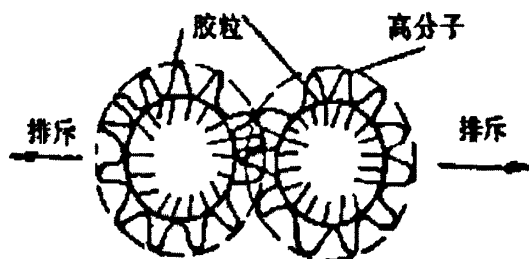


图 2.3 胶体排斥示意图

(4) 网捕或卷扫机理

当金属盐如铝盐或铁盐作混凝剂时，投量很大足以形成氢氧化物沉淀，这时水中的胶体就会被这些沉淀物以网捕、卷扫的形式捕获而沉淀下来，称网捕或卷扫作用。采用这种方式去除水中的胶体，所需加入混凝剂的量与水中的胶体含量成反比，即水中的胶体含量少时，所需要加入的混凝剂量就会多。

2.4.2 混凝的影响因素

影响混凝作用的主要因素分为两类：一种是废水性质的影响；一种是混凝剂的影响。废水性质的影响包括：废水中胶体的浓度、pH 值和水温等^[57]。废水中含有胶体浓度过高或过低都不利于混凝，而且用金属盐作混凝剂时，胶体浓度不同所需混凝剂的量也不同。pH 值是影响混凝效果的重要因素。一般采用某种混凝剂对不同的废水混凝时，都会存在一个最佳的 pH 值，使混凝反应速度最快，混凝效果最好。其中，高分子混凝剂的混凝效果受 pH 值影响较小。水温对混凝作用也有一定的影响。寒冷地区冬季水温很低，即使加大投药量也难以取得良好的混凝效果，这时形成絮体缓慢，且颗粒松散、细小。主要有以下几种原因：①混凝剂水解是吸热反应，在温度低时混凝剂水解困难；②胶体的水化作用在温度低时作用强烈，能阻碍胶体聚集；③温度低时水的粘度大，减弱水中杂质布朗运动的强度，使其碰撞次数变少，胶体难以凝聚；④水的 pH 值与温度有关，温度低时，水的 pH 值高，同时混凝的 pH 值也提高，这常用的方法就是增大混凝剂的投药量来提高混凝效果。温度高时，布朗运动加快，粘度降低，胶体碰撞的机会就会增多提高混凝的效果。当温度过高时，就会使混凝剂老化失效，从而降低混凝效果。

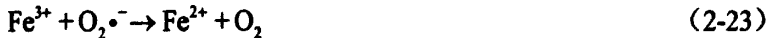
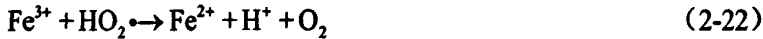
混凝剂分为无机金属盐混凝剂和高分子絮凝剂。无机金属盐混凝剂混凝效果的好坏与混凝剂水解产物的电荷性质、电荷量和分子的形态等有关。高分子絮凝剂的分子量和分子结构形式与混凝效果有直接的关系。一般分子量大的链状分子的絮凝剂吸附架桥作

用比分子量小的好,但分子量小的絮凝剂水溶性比分子量大的好,易于搅拌稀释。因此,分子量在 $300 \times 10^4 \sim 500 \times 10^4$ 左右为宜,而且高分子絮凝剂链状分子上所带电荷密度越高、电荷量大越大,混凝作用就越好。混凝剂的投加量也是决定混凝作用的关键。它对废水中胶体脱稳有直接影响,而且还决定混凝过程中产生絮体的多少。

2.4.3 铁离子在 Fenton 氧化法中的作用

Fenton 试剂是在酸性条件下,利用催化剂 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基。反应中生成的 $\cdot\text{OH}$ 自由基来攻击有机物的内建,使之氧化分解。

铁离子在 Fenton 试剂反应中主要参与了以下反应:



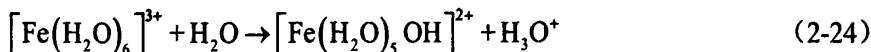
由以上反应可以看出, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 是 Fenton 氧化法必不可少的催化剂,在其催化下,产生具有强氧化力的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,而作为催化剂的铁离子总量始终不变,最终被氧化成 Fe^{3+} 。在一定 pH 值下, Fe^{3+} 水解成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,具有混凝、吸附作用,可以去除水中有有机物。

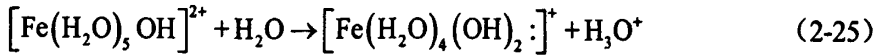
2.4.4 铁离子的危害

水中的铁离子主要由 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 组成,当含量多时,则有铁腥味,而且洗涤衣物及器具时会留下锈色斑点。铁离子是铁细菌的营养源,当水中含有铁离子时会使铁细菌大量繁殖,危害用水设备、影响感官。当用含铁离子的水补给锅炉时,容易在锅炉表面结垢,影响换热,还引起锅炉腐蚀。由于铁涉及到大部分生物体内的大量含铁酶和含铁蛋白质,所以在一定条件下对生物也是有害的^[58]。因此水中过量的铁离子必须去除。

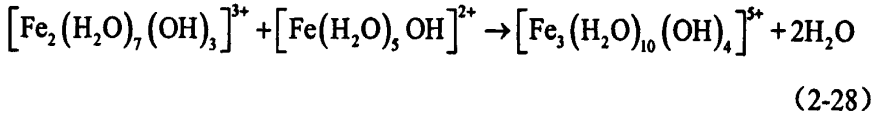
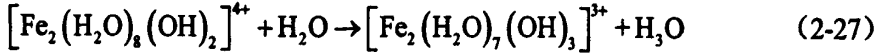
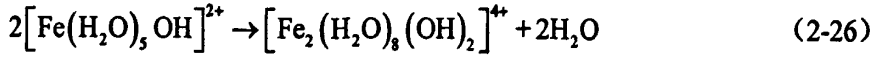
2.4.5 铁离子的水解混凝

铁离子的混凝作用主要是水中的铁离子水解,形成单核或多核铁离子的络合物,这些络合物具有混凝作用。铁离子水解形成络合物原理如下:





当 pH 值在 3~7 时, 上述络合物为:



由此可知, 铁离子在水中水解由低级聚合态继续水解成多核的铁的聚合物。这些铁的络合物能有效地降低或去除水体中胶体的 ζ 电位, 通过电中和、吸附架桥、网捕卷扫等作用使胶体失稳、凝聚, 形成沉淀而去除。

2.5 试验材料

2.5.1 主要仪器

本试验所用的主要仪器见表 2.3 所示。

表 2.3 试验主要仪器

名称	规格/型号	数量
磁力加热搅拌器	78-1	1
电热恒温干燥箱	202	1
精密 pH 计	pHS-3C	1
COD 恒温加热器	HY-7012	1
电子分析天平	FN2004N	1
电热恒温水浴锅	SY18-HH-S11-8	1
烧杯	500mL	10
三角瓶	250mL	12

2.5.2 主要药品

本试验所用药品如下:

硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 莱阳市康德化工有限公司;

H_2O_2 溶液 (30%), 天津市瑞金特化学品有限公司;

重铬酸钾, 国药集团化学试剂有限公司;

氢氧化钠，天津市瑞金特化学品有限公司；
 硫酸银，天津市科密欧化学试剂有限公司；
 硫酸亚铁铵，天津市光复精细化工研究所；
 邻菲罗啉，天津市光复精细化工研究所。

2.6 试验方法和步骤

本试验由于影响因素多，所以采用正交试验和单因素试验法。通过正交试验确定试验中各影响因素之间的主次关系。采用单因素试验确定各影响因素的最佳值范围。这样既避免了试验的盲目性、减少了试验次数，也确定了各影响因素的最佳水平，从而确定试验的最佳运行参数。

2.6.1 正交试验

用正交表来安排试验及分析试验结果，这种方法叫正交试验法。正交试验法的优点不仅表现在试验的设计上，更表现在对试验结果的处理上。正交表由指标、因素和水平组成，不同的因素和水平会得到不同的试验指标，所以因素和水平的选择是非常重要的。采用三因素两水平的正交试验表 ($L_4(2^3)$) 为例，来解释说明正交试验及结果分析。表 $L_4(2^3)$ 各符号意义：其中 L 表示正交表符号，4 表示需要做试验次数，2 表示各因素的水平数，3 表示最多安排因素数（包括交互作用）。正交表的因素和水平确定后，试验次数： $N=1+\Sigma(M-1)$ 。 $L_4(2^3)$ 正交表的计算如下：

表 2.4 $L_4(2^3)$ 正交试验表的设计计算

试验号	因素			试验指标
	A	B	C	
1	a1	b1	c1	t1
2	a1	b2	c2	t2
3	a2	b1	c2	t3
4	a2	b2	c1	t4
I	t1+t2	t1+t3	t1+t4	
II	t3+t4	t2+t4	t2+t3	
K1	(t1+t2)/2	(t1+t3)/2	(t1+t4)/2	
K2	(t3+t4)/2	(t2+t4)/2	(t2+t3)/2	

表 2.4 中的 I 和 II 表示各因素在同一水平下的试验结果之和, K1 和 K2 表示试验结果之和的平均值。用 K1 和 K2 之差的绝对值, 便计算出每个因素的极差值 R。根据正交试验表计算出不同因素 R 值, 其大小反映对试验结果影响的强弱。由此可以得出试验中各影响因素之间的主次关系。

2.6.2 单因素试验

为了分析某一个因素 A 对所考察的随机变量 ζ 的影响, 我们可以在试验时让其它因素保持不变, 而只让因素 A 改变, 这样的试验叫做单因素试验。采用正交试验法确定了影响试验的主要因素, 再通过单因素试验确定各个主要因素的最佳范围。

2.6.3 试验步骤

造纸废水深度处理试验的操作方法及步骤如下:

- (1) 分别取 300mL 相同水样置于不同的 500mL 烧杯中, 将其放在搅拌器上搅拌;
- (2) 加入适量的 H_2SO_4 溶液或 NaOH 溶液于水样中, 边搅拌边调 pH, 用 pH 计测 pH 值;
- (3) 边搅拌边加入不同剂量的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 H_2O_2 溶液, 充分搅拌, 使之充分反应, 将反应后的水样取出上清液, 进行水质测定;
- (4) 对 Fenton 氧化反应后的水样, 再加入适量的 H_2SO_4 溶液或 NaOH 溶液调节 pH 值, 使之为中性;
- (5) 边搅拌边加入适量的絮凝剂使之沉淀, 这时降低转速;
- (6) 沉淀充分后, 将反应后的水样静止 20min, 取出上清液, 测定各项水质指标。

2.7 试验检测水质指标及方法

试验中要测的造纸废水水质指标有 COD_{Cr}、色度、温度和 pH 值等, 检测方法均采用标准分析方法, 具体检测方法见表 2.5。

表 2.5 主要检测指标及方法

检测指标	检测方法
COD	重铬酸钾法
pH 值	pHS-3C 型精密 pH 计
色度	SD-2 色度计
温度	温度计法

第 3 章 Fenton 氧化处理试验研究

3.1 Fenton 氧化试验方法

本试验用水取自某造纸厂生化出水，废水外观发黄。用 500mL 烧杯，取 300mL 水样，置于恒温水浴锅中恒温一定时间后，用硫酸调 pH 值，再加入一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O_2 (Fenton 试剂) 充分反应。反应一段时间后，再进行充分的曝气，因为造纸废水中多余 H_2O_2 会对 COD 的测定产生干扰。待 Fenton 氧化反应完成后取出烧杯中的造纸废水进行 COD 和色度的测定。具体的试验流程如图 3.1 所示。

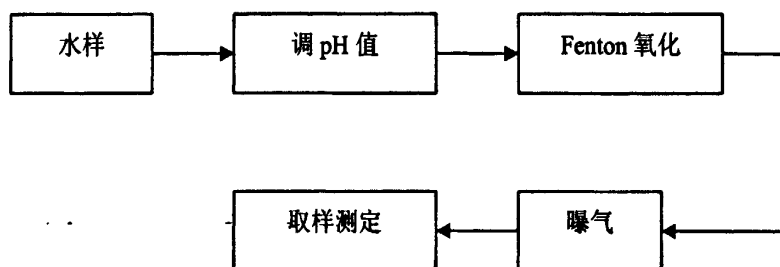


图 3.1 Fenton 氧化法处理试验流程

3.2 Fenton 氧化法影响因素的确定

3.2.1 Fenton 氧化法的各种影响因素

1. pH 值：因为 Fenton 试剂中有 Fe^{2+} 存在，所以限制了溶液的 pH 值，必须在酸性条件下才能发生反应，在中性或碱性条件下，都能影响 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基。本试验中 Fenton 氧化法的环境初步控制在 $\text{pH}=5.0$ 左右，过低的 pH 值会给实际工程造成很大的成本投入。

2. Fenton 试剂的投加量：Fenton 氧化法中 $\cdot\text{OH}$ 自由基是氧化有机物的有效因子。溶液中 H_2O_2 、 Fe^{2+} 等离子浓度决定了 $\cdot\text{OH}$ 自由基的产量，进而决定了有机物的去除效果。

刘晓静^[59]等人用 Fenton 氧化法对造纸废水生化出水进行处理， H_2O_2 用量为 170mg/L， $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量为 417 mg/L 时，水样的 COD 由 347 mg/L 降至 100 mg/L 以下，去除率为 81.59%。本试验中 Fenton 试剂的投加量借鉴此实验数据，初步定为： H_2O_2 用量为 200mg/L 左右， $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量为 400mg/L 左右。

3. 反应时间：Fenton 氧化法处理难降解有机物的反应时间跟多种因素有关，如：

废水的 pH 值, 催化剂的种类、浓度, 废水中所含有机物的种类等。用 Fenton 氧化法处理废水中的有机物, 一般在开始时 COD 的去除效果差, 随着时间的延长, COD 的去除率逐渐增加, 增大到一定值后趋于稳定, 因此 Fenton 氧化处理需要一定的反应时间才能取得较好的效果。

陆贤等^[60]用 Fenton 试剂深度处理造纸废水试验时, 反应时间为 50min 时, 去除效果达到 67.9%。本试验采用 Fenton 氧化法处理造纸废水的时间初步定为 50min 左右。

4. 反应温度: 温度对 Fenton 氧化法处理造纸废水的影响较为复杂。温度适宜可以激活·OH 自由基, 随着温度升高·OH 自由基活性增大, 迅速与有机物反应, 但温度过高又会使 H₂O₂ 分解, 不利于产生·OH 自由基。

Lin^[61]用 Fenton 氧化法处理退浆废水时发现, 当废水温度为 30℃时, COD 处理效果最好。而造纸厂的生化出水温度在 30℃左右, 故反应温度取进水原温度。

3.2.2 Fenton 氧化法各种影响因素的正交试验

在 Fenton 氧化体系中, 初始 pH 值、FeSO₄·7H₂O 投加量、H₂O₂ 投加量、反应时间等对氧化处理有机物效果都有影响。为了对各因素进行全面考察, 设计了四因素三水平的正交试验表, 确定各因素的影响程度。正交试验因素水平表见表 3.1 所示。

表 3.1 正交试验因素水平

因素	A	B	C	D
水平	pH 值	H ₂ O ₂ 投加量 (mg/L)	FeSO ₄ ·7H ₂ O 投加量 (mg/L)	反应时间 (min)
1	4.0	100	300	20
2	5.0	200	400	40
3	6.0	300	500	60

Fenton 氧化法处理造纸废水试验引用 L₉(3⁴)正交表格, 正交试验及结果见表 3.2 所示。

表 3.2 Fenton 氧化处理试验试验设计及结果

试验号	pH	H ₂ O ₂ 投加量 (mg/L)	FeSO ₄ ·7H ₂ O 投加量 (mg/L)	反应时间 (min)	COD (%)
1	4.0	100	300	20	64.3
2	4.0	200	400	40	70.7
3	4.0	300	500	60	72.1
4	5.0	100	400	60	65.4
5	5.0	200	500	20	74.2
6	5.0	300	300	40	78.3
7	6.0	100	500	40	63.5
8	6.0	200	300	60	73.8
9	6.0	300	400	20	68.8
k1	207.1	193.2	216.4	207.3	
k2	217.9	218.7	204.9	212.5	
k3	206.1	219.2	209.8	211.3	
K1	69.0	64.4	72.1	69.1	
K2	72.6	72.9	63.8	70.8	
K3	68.7	73.1	69.9	70.4	
R	3.9	8.7	8.3	1.7	

由正交试验表可知：

(1)由表中极差 R 可知,这四种因素对 Fenton 氧化处理造纸废水效果影响依次为：
H₂O₂ 投加量>FeSO₄·7H₂O 投加量>pH 值>反应时间。

Fenton 氧化处理过程是一个纯化学反应过程。反应进行的程度与反应速度和反应时间有关，而反应速度又与反应物浓度有极大关系，即与 H₂O₂ 和 Fe²⁺浓度有关，所以在 Fenton 氧化处理造纸废水试验中，H₂O₂ 和 FeSO₄·7H₂O 投加量影响显著；其次要想让 Fe²⁺的催化作用得到充分的发挥，控制好反应的 pH 值也是十分重要的。

(2)在本正交试验表所选择的试验条件中，最佳试验点出现在：pH 值为 5.0，H₂O₂ 投加量为 300 mg/L，FeSO₄·7H₂O 投加量为 300mg/L，反应时间为 40min。由于试验本身选择条件有限，得到的最佳试验条件只是在已选择条件中的最佳点，而对于正交试验

没有选择的情况，需进一步研究。

3.3 Fenton 氧化处理结果与分析

3.3.1 温度对 Fenton 氧化处理效果的影响

根据正交试验的结果，Fenton 氧化处理的各项影响因素暂定为： H_2O_2 投加量为 300 mg/L，pH 值为 5.0， $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量为 300mg/L，反应时间为 40min。

Fenton 法处理造纸废水实际上是化学反应过程。对于大多数化学反应来说，温度升高会使反应体系中物质的能量增大，从而使反应速度加快；但对于复杂的化学反应来说，温度的升高不仅会加快主反应的速度，也会使副反应的速度加快，因此对其量化研究就比较困难。温度对 Fenton 氧化处理试验的影响，见图 3.2 所示。

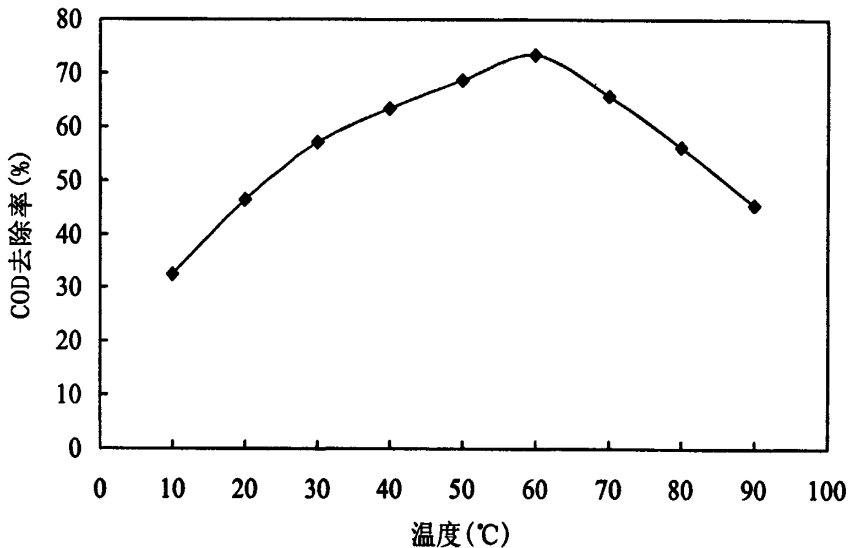


图 3.2 温度对 Fenton 氧化处理效果的影响

由图 3.2 可知，随着温度的变化，COD 的去除率先增大后减小，可见温度对 Fenton 氧化处理造纸废水有一定的影响。当温度从 10°C 增大到 60°C 时，COD 的去除率随温度的升高而增大；而温度超过 60°C，COD 的去除率随温度的升高却下降。这是因为温度升高可以使反应中的自由基激活，COD 去除率高；当温度继续升高时，就会使 H_2O_2 分解，Fenton 氧化反应便失去作用。

综上试验可知，60°C 是 Fenton 氧化处理造纸废水的最佳温度，但对于实际工程中把造纸废水的温度提高到 60°C 不现实，而且废水在 30°C 的处理效果跟 60°C 的处理效果相差不大，所以本试验中一律采用造纸废水原来的温度，即 30°C。

3.3.2 H₂O₂ 投加量对 Fenton 氧化处理效果的影响

由于 Fenton 试剂中 H₂O₂ 价格最高，而且在反应中主要靠 H₂O₂ 产生自由基氧化有机物，因此，Fenton 法处理造纸废水的经济性和有效性主要取决于 H₂O₂ 投加量。试验初期对 H₂O₂ 投加量没有经验，可通过理论的方法来计算。H₂O₂ 的理论投加量可以通过 Q_{th} 计算方法^[62]：造纸废水中 COD 的量需要等量的氧来降解，即 1mg/LCOD= 1mg/LO₂。而每个 H₂O₂ 分子中起作用的只有一个氧原子，即每 2molH₂O₂ 产生 1molO₂，故造纸废水中每 1mg/LCOD，需要 H₂O₂ 量为 2.125mg/L，而 30% 的 H₂O₂ 密度为 1110g/L，所以理论上 H₂O₂ 的投加量 $Q_{th}=0.0064 \times COD$ (mL)。通常情况下实际中 H₂O₂ 的投加量要比理论中的多，我们先用理论投加量先估出一个范围，在试验中先依据这个范围进行试验，根据具体情况确定出最佳的投药量。

在 Fenton 法处理造纸废水试验中，反应温度为 30℃，FeSO₄·7H₂O 投加量为 300mg/L，pH 值为 5.0，反应时间为 40min。H₂O₂ 投加量对 Fenton 氧化处理效果的影响见图 3.3 所示。

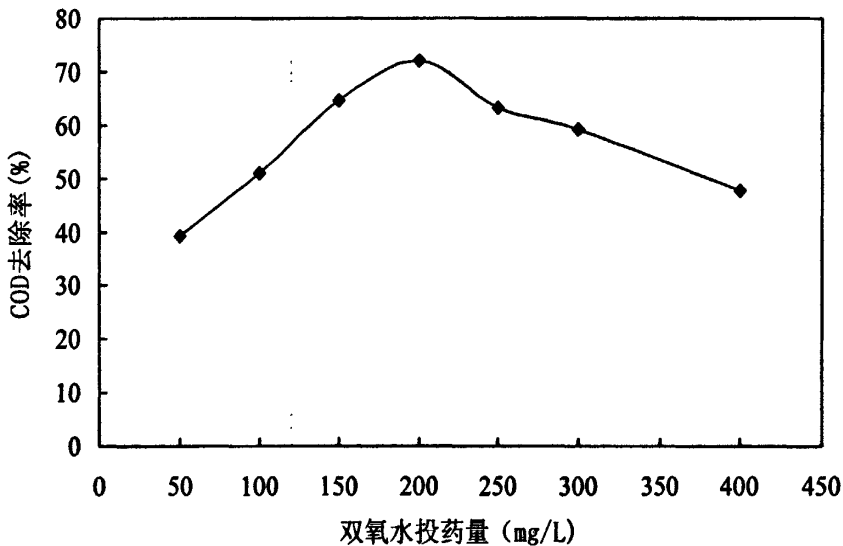


图 3.3 H₂O₂ 投加量对氧化处理效果的影响

由图 3.3 可知，开始阶段，COD 的去除率随 H₂O₂ 投加量的增加而增大，随后到达一个最大值，约为 75%；此后，当 H₂O₂ 投加量超过 200mg/L 时，COD 的去除率却逐渐下降。由于 H₂O₂ 是 Fenton 试剂中的氧化剂，是产生·OH 自由基的必要条件。当试验中 H₂O₂ 投加量少时，造纸废水中 H₂O₂ 的浓度低，产生的·OH 自由基少，氧化有机物的

效果差,随着 H_2O_2 投加量逐渐增加, $\cdot\text{OH}$ 自由基的浓度也随之增加, Fenton 氧化有机物能力增强;当造纸废水中 H_2O_2 的浓度高时,过量的 H_2O_2 会将反应体系中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,反而抑制了 Fenton 试剂产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基, Fenton 氧化有机物能力受到抑制。同时水中多余的 H_2O_2 反而会干扰 COD 的测定,使出水的 COD 浓度增大^[63]。所以本试验中 H_2O_2 最佳投加量为 200mg/L。

3.3.3 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对 Fenton 氧化处理效果的影响

在 Fenton 法处理造纸废水试验中,反应温度为 30°C , H_2O_2 投加量为 200mg/L, pH 值为 5.0,反应时间为 40min。 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对 Fenton 氧化处理效果的影响见图 3.4 所示。

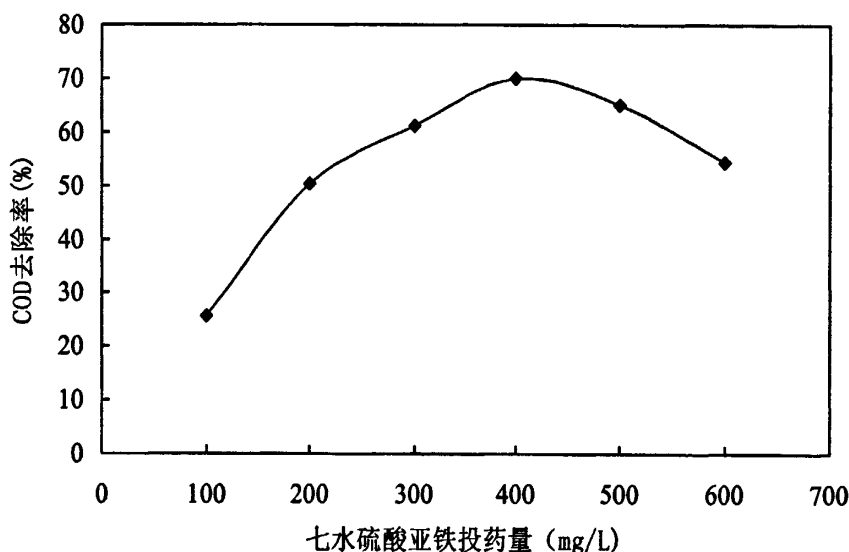


图 3.4 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对 Fenton 氧化处理效果的影响

由图 3.4 可知,在 H_2O_2 投加量不变的情况下, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 400mg/L 时, COD 的去除效果最好。这是因为:当造纸废水中的 Fe^{2+} 浓度很低时,反应体系中催化产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基量很少,且产生速度缓慢, Fenton 氧化处理有机物的效果差;当造纸废水中的 Fe^{2+} 浓度很高时,水中过量的 Fe^{2+} 会与 H_2O_2 发生反应生成 Fe^{3+} ,既消耗了体系中 H_2O_2 的量,又产生大量的 Fe^{3+} 使出水的颜色加深。同时 COD 的去除效果也变差。

另外,分别测了 Fenton 氧化反应后出水的 pH 值,发现反应后的 pH 值明显低于反应前的 pH 值,而且 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量最多的废水中,出水 pH 值最低。这是由于反应体系中的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 水解造成的。由于出水的 pH 值低,需要加入 NaOH 来中和水中的

酸，而且 NaOH 的价格远高于 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的价格，这就造成了处理成本的增加。 Fe^{2+} 是 Fenton 氧化反应的催化剂，如果能用较少的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量来处理废水，既能保证 COD 的去除率，又能节省 NaOH 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加量，这将会大大降低造纸废水处理成本。因此，本试验中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 400 mg/L 时为宜。

3.3.4 pH 值对 Fenton 氧化处理效果的影响

在 Fenton 法处理造纸废水试验中，反应温度为 30℃， H_2O_2 投加量为 200mg/L， $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 400 mg/L，反应时间为 40min。造纸废水初始 pH 值对 Fenton 氧化处理效果的影响见图 3.5 所示。

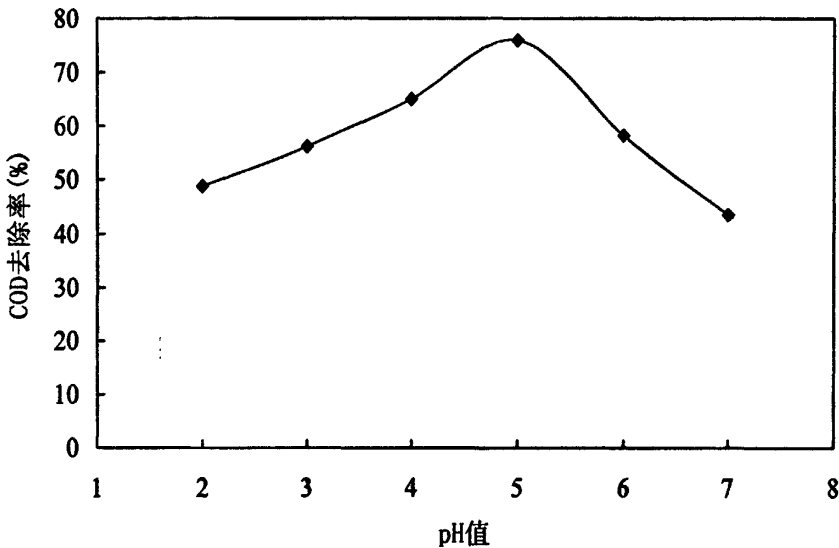


图 3.5 pH 值对 Fenton 氧化处理效果的影响

由图 3.5 可知，pH 值对 Fenton 氧化处理效果影响显著，随着 pH 值的变化，COD 的去除率先升高后降低，当 pH 值为 5.0 时，COD 的去除率最高。主要原因为：当 pH 值低时， H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基速度和产量都很小，且废水中的 H^+ 消耗了大量的 $\cdot\text{OH}$ 自由基^[64]，同时反应 $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$ 受阻，影响 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，最终影响 Fenton 试剂氧化有机物的效果；当 pH 值高时，废水中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 以氢氧化物的形式存在，不仅使 Fe^{2+} 失去了催化能力，而且还使 Fe^{3+} 不能顺利的还原为 Fe^{2+} ，催化反应受阻从而抑制了 $\cdot\text{OH}$ 自由的产生，COD 的去除率也随之降低。综上可知，pH 值的变化直接影响废水中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 体系的平衡，影响催化效果，进而影响 Fenton 试剂氧化有机物的能力。因此，本试验中选定最佳 pH 值为 5.0。

另外,在试验过程中发现,随着 pH 值的升高, Fenton 氧化反应过程中,产生絮凝沉淀的量也增多;当 pH 值为 2.0 时,沉淀的量很少,几乎全部消失。这与铁离子的水解及絮凝作用有关。

3.3.5 反应时间对 Fenton 氧化处理效果的影响

在 Fenton 法处理造纸废水试验中,反应温度为 30℃, H_2O_2 投加量为 200mg/L, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量为 400 mg/L, pH 值为 5.0。反应时间对 Fenton 氧化处理效果的影响见图 3.6 所示。

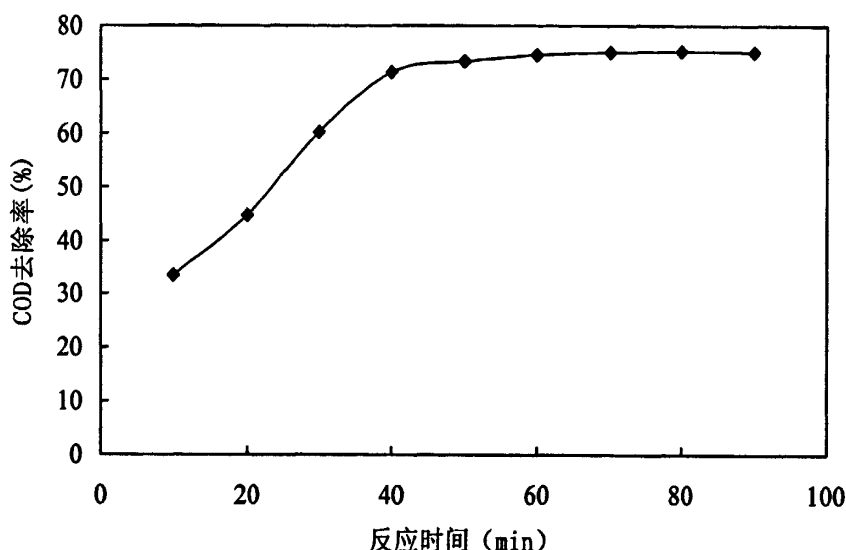


图 3.6 反应时间对 Fenton 氧化处理效果的影响

由图 3.6 可知,在反应时间小于 40min 时,随着时间的延长, COD 的去除率与时间呈线性增长关系;当时间超过 40min 时, COD 的去除率虽有增加,但变化不大。这是因为:反应时间过短时,会导致反应进行的不完全, Fenton 试剂的氧化能力未充分体现出来, COD 的去除效果差,随着反应时间的延长,反应会越来越充分;当反应时间过长时, Fenton 试剂中的 H_2O_2 被消耗掉,不再产生 $\cdot OH$ 自由来氧化有机物, COD 的去除率也不会继续增加,况且时间的延长在实际工程中会导致基建投资和运行费用的增加,造成不必要的浪费。综上可知,选择合适的反应时间对 Fenton 氧化处理效果非常重要,本试验中选择 40min 为最佳反应时间。

另外,在反应过程中,当 H_2O_2 被消耗掉,随着反应时间的增大, COD 的去除率仍

会增加，这就与反应体系中铁离子的絮凝作用有关。

3.4 本章小结

通过以上 Fenton 氧化处理造纸废水的试验分析，初步得出以下结论：

(1) 反应时间、 H_2O_2 投加量、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量、pH 值等都是影响 Fenton 氧化处理造纸废水效果的主要因素。通过正交试验确定了它们之间的主次关系为： H_2O_2 投加量 $>$ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量 $>$ pH 值 $>$ 反应时间。

(2) 在 Fenton 氧化处理某造纸厂生化出水的试验中，温度对该试验有一定的影响，但考虑到实际造纸废水处理中，通过改变温度来提高 COD 的去除率，成本太高，而且难以实现，因此决定采用原造纸废水的温度（30℃）进行研究。

(3) 通过研究 Fenton 氧化处理某造纸厂生化出水试验中各种反应条件对 COD 去除率的影响，确定了该试验的最佳反应条件为：pH 值为 5.0， H_2O_2 投加量为 200mg/L， $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量为 400mg/L，反应时间为 40min。

(4) 造纸废水在最佳试验条件下进行处理，处理后的出水 COD 达到约 84mg/L，去除率约为 72%；色度约为 60，去除率约为 62.5%。此时出水的 pH 值小于 5.0，所以还需要进一步的处理才能排放。

第 4 章 混凝沉淀试验研究

4.1 混凝沉淀的试验方法

混凝沉淀试验用水是以 Fenton 氧化处理试验的出水为研究对象，其主要水质指标见表 4.1 所示。

表 4.1 Fenton 氧化处理出水的主要水质指标

COD (mg/L)	pH 值	色度	SS (mg/L)
84	5	60	40

本试验本着提高处理效率，节约成本的原则。在 Fenton 氧化处理试验后采用混凝沉淀技术，主要是利用 Fenton 试剂中铁离子的混凝作用。这样既节约了投药量，降低了运行成本，又去除了水中的铁离子，降低了出水的色度。同时絮体在下沉过程中会吸附废水中的污染物，以沉淀的形式被去除，进一步增加了 COD 的去除率。

混凝沉淀试验先确定出适合本水样的最佳絮凝剂，再考察絮凝剂性质和特点，确定絮凝剂的反应条件。最后通过试验考察絮凝剂的性质、投药量和 pH 值对混凝沉淀效果的影响。试验中用 NaOH 来调节废水的 pH 值，以确定絮凝剂在最佳的反应条件下反应。

4.2 絮凝剂的选择

试验分别采用了三种不同的絮凝剂 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、聚合氯化铝 (PAC) 和聚丙烯酰胺 (PAM)，先用 NaOH 调节水样的 pH 值使三种混凝剂均在各自最佳的条件下进行反应，最后取上清液测 COD，处理结果见图 4.1 所示。

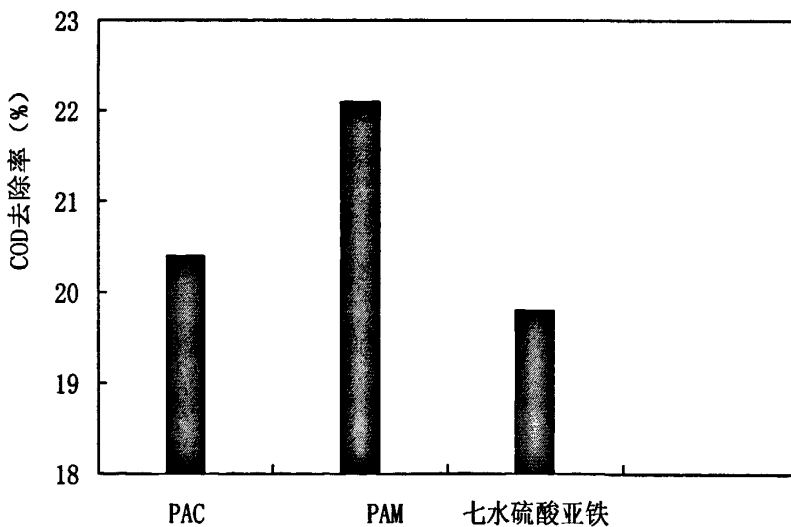


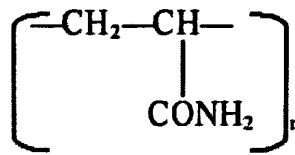
图 4.1 三种絮凝剂对 COD 处理效果

由图中可以看出，在三中絮凝剂中 PAM 对 COD 的处理效果最好。在试验中相比其他两种絮凝剂，PAM 的投药量最少，为 5mg/L，产生的絮体最多，絮体沉降速度快，故选择 PAM 为絮凝剂。

4.2.1 聚丙烯酰胺絮凝剂的特点

聚丙烯酰胺絮凝剂俗称三号絮凝剂，是一种非离子型聚合物，由丙烯酰胺人工合成的有机高分子絮凝剂。它无色、无味，没有腐蚀性，能溶于水。常温下聚丙烯酰胺比较稳定，在高温情况下，容易降解。

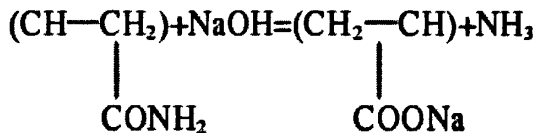
聚丙烯酰胺的分子式为：



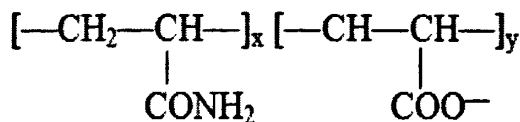
聚丙烯酰胺的聚合度 (n) 高达 20 000~90 000，因此，其分子量高达 150 万~600 万。在混凝过程中，聚丙烯酰胺在胶体颗粒间形成桥联，对胶体表面有强烈的吸附作用。聚丙烯酰胺可以单独使用，也可以与铝盐或铁盐联合使用，这样既减少投药量，节约了成本，还提高了混凝沉淀效果^[65]。

4.2.2 聚丙烯酰胺絮凝剂的水解

聚丙烯酰胺的产品有水解产品和非水解产品。通常情况下，聚丙烯酰胺在碱性条件下 (如 pH>10) 进行水解反应，其呈卷曲状的长分子链将展开，增大吸附面积，提高架桥能力。聚丙烯酰胺在 NaOH 存在的水中发生水解反应，生成聚丙烯酸钠和氨气，其单体水解反应如下：



水解生成的聚丙烯酸钠为聚丙烯酰胺和丙烯酸钠的聚合体，其在水中很容易电离为 Na^+ 和 RCOO^- ，其阴离子型水解聚合物 (HPAM)，分子式为：



水解反应使聚丙烯酰胺由非离子型转变为阴离子型。在水解适当时，部分酰胺基带

负电，在静电斥力作用下，线性分子得以充分伸展，吸附架桥作用便充分发挥；但如果水解过度，水中的负电荷过强，对水中的一些阴离子胶体的吸附作用就会受到影响。聚丙烯酰胺水解度指在水解时酰胺基转化为羟基的百分数。一般情况下，聚丙烯酰胺的水解度控制在 30%~40%，再配合铁盐或铝盐作用，混凝沉淀效果显著。

通过控制酰胺基转化为羟基的百分比来控制聚丙烯酰胺的水解度，无论在实际中，还是试验中都是非常困难的。因为测定羟基和酰胺基的过程非常复杂，但是通过聚丙烯酰胺水解过程中有无释放氨气来判断聚丙烯酰胺水解就相对简单了。

根据资料显示，聚丙烯酰胺水解度(h)和水解时间(t)的关系如图 4.2 所示^[66]。

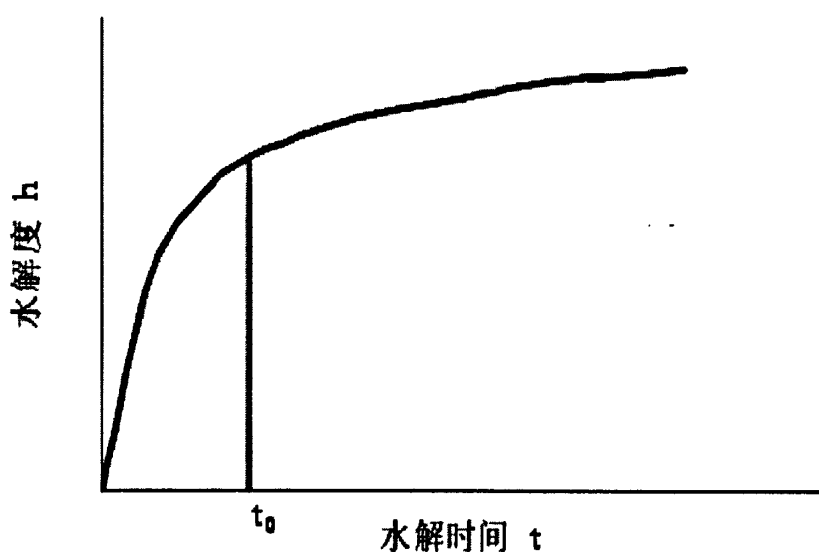


图 4.2 聚丙烯酰胺水解度与时间的关系

聚丙烯酰胺的水解与水中加碱量、水解时间和温度等有关，一般情况下要通过试验确定。由图 4.2 可知，聚丙烯酰胺的水解分为两个不同阶段，而且这两个阶段的反应动力学规律不同。

聚丙烯酰胺的水解度(h)可通过下面的公式计算：

$$h = \frac{e^y - 25b}{14.1e^y} \quad (4-1)$$

$$y = A + Bt \quad (4-2)$$

$$A = \ln(25b) \quad (4-3)$$

$$B = (25b - 14.1) \cdot c \cdot \theta \cdot k \quad (4-4)$$

公式中, t: 水解时间, h;

θ : 聚丙烯酰胺溶液的比重, g/mL, $\theta = 1.00$;

c: 聚丙烯酰胺溶液的重量百分比浓度, %;

b: 加碱比, 是指 NaOH 与聚丙烯酰胺的重量比, %;

k: 反应速度常数, 根据反应阶段不同由下式确定:

$$k_1 = 2.53 \times 10^9 \times e^{-6290/T}, \text{ 第一反应阶段, } T \text{ 为绝对温度, } K;$$

$$k_2 = 8.10 \times 10^9 \times e^{-8628/T}, \text{ 第二反应阶段};$$

不同温度下 k 值不同, 由表 4.2 确定:

表 4.2 不同温度下的 k 值

温度 (°C)	20	40	60
k_1	1.21	4.78	16.0
k_2	0.134	0.657	4.58

A, B, y: 过程参数, 其中 A_1 、 A_2 的计算公式为:

$$A_1 = 3.30 + 1.19 \ln b, \text{ 第一反应阶段};$$

$$A_2 = 3.54 + 1.88 \ln b, \text{ 第二反应阶段};$$

第一和第二反应阶段有一个交点, 为转折点。转折点对应的水解时间记为 t_0 。在水解反应过程中, 转折点有非常重要的经济技术意义, 对确定 t_0 的值也是非常重要的。建立公式如下:

$$\begin{cases} y_1 = A_1 + B_1 t & (t \leq t_0) & (4-5) \\ y_2 = A_2 + B_2 t & (t \geq t_0) & (4-6) \end{cases}$$

解得:

$$t_0 = \frac{A_1 - A_2}{B_2 - B_1} \quad (4-7)$$

例如: 浓度为 $c=1.80\%$ 的聚丙烯酰胺, 加碱比为 $b=1.11$, 在温度 40°C 条件下要使其水解度 h 达到 50% , 水解时间可以这样计算:

$$A_1 = 3.30 + 1.19 \ln b = 3.30 + 1.19 \times \ln 1.11 = 3.424 ;$$

$$A_2 = 3.54 + 1.88 \ln b = 3.54 + 1.88 \times \ln 1.11 = 3.736 ;$$

$$B_1 = (25b - 1.41) \cdot c \cdot \theta \cdot k_1 = (25 \times 1.11 - 14.1) \times 0.018 \times 1 \times 4.78 = 1.174 ;$$

$$B_2 = (25b - 1.41) \cdot c \cdot \theta \cdot k_2 = (25 \times 1.11 - 14.1) \times 0.018 \times 1 \times 0.657 = 0.161 ;$$

$$t_0 = \frac{A_1 - A_2}{B_2 - B_1} = \frac{3.424 - 3.736}{0.161 - 1.174} = 0.308 \text{ (天)};$$

设在第一阶段水解度 h 达到 50%，则：

$$y = \ln \frac{25b - 14.1h}{1 - h} = \ln \frac{25 \times 1.11 - 14.1 \times 0.5}{1 - 0.5} = 3.723 ;$$

$$t = \frac{y - A_1}{B_1} = \frac{3.723 - 3.424}{1.174} = 0.255 \text{ (天)} < t_0, \text{ 符合要求。否则，水解就要继续运用}$$

第二阶段的公式继续计算水解时间。

由于未考虑搅拌等外界条件，上述计算公式不是绝对精确，但对于在混凝沉淀试验中研究聚丙烯酰胺的水解具有指导意义。

4.3 混凝沉淀结果与分析

4.3.1 聚丙烯酰胺水解度对混凝沉淀处理效果的影响

按聚丙烯酰胺水解的计算方法，配置 40℃ 下不同水解度的聚丙烯酰胺，其水解度与水解时间的关系见表 4.3 所示。

表 4.3 聚丙烯酰胺水解度与时间的关系

水解度	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40
水解时间 (h)	2.02	3.65	5.47	7.52	9.83	12.47

在混凝沉淀试验中，反应温度为 30℃，pH 值为 7.0，取不同水解度的聚丙烯酰胺投加量均为 5mg/L，反应完全后取上清液，测定其 COD，去除效果如图 4.3 所示。

聚丙烯酰胺的水解对混凝沉淀具有双重作用：水解度低时，聚丙烯酰胺分子链未被展开，吸附架桥作用的效果不明显；水解度过高时，聚丙烯酰胺分子中过多的酰胺基转化为羟基，使水中的负离子浓度变强，反而影响对废水中阴离子胶体的吸附作用。

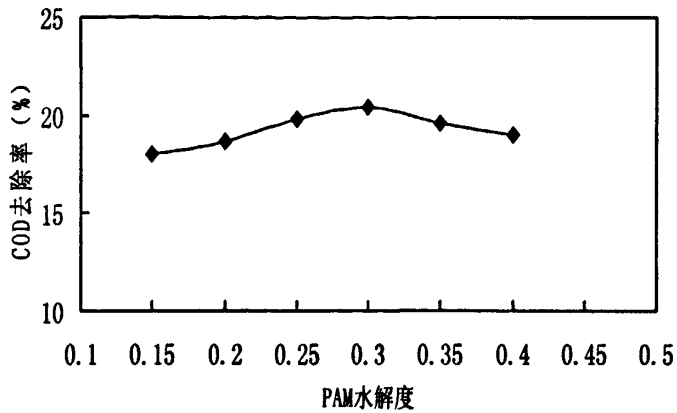


图 4.3 PAM 水解度对混凝沉淀效果影响

由图 4.3 可以看出，聚丙烯酰胺的水解度在 30%，对 COD 的去除效果最好。对于本试验水样，聚丙烯酰胺的水解度对混凝沉淀试验中 COD 的去除率有一定的影响，但影响不大。主要原因为，本试验是造纸废水深度处理试验，废水中的污染物含量不是很高，加上前面 Fenton 氧化试验已降解了一部分 COD，使造纸废水中污染物浓度再次降低，再经过后面混凝沉淀试验时，改变聚丙烯酰胺的水解度对 COD 去除率影响不大。综上所述，针对于本试验，聚丙烯酰胺的水解度对混凝沉淀的效果有一定的影响，但是效果不明显，因此，在后面的试验中将不再考虑聚丙烯酰胺的水解度对试验处理效果的影响。

4.3.2 pH 值对混凝沉淀处理效果的影响

在混凝沉淀试验中，反应温度为 30℃，聚丙烯酰胺投加量为 5mg/L，分别取不同的 pH 值进行混凝沉淀反应，反应完全后取上清液测 COD 和色度，其结果如图 4.4 所示。

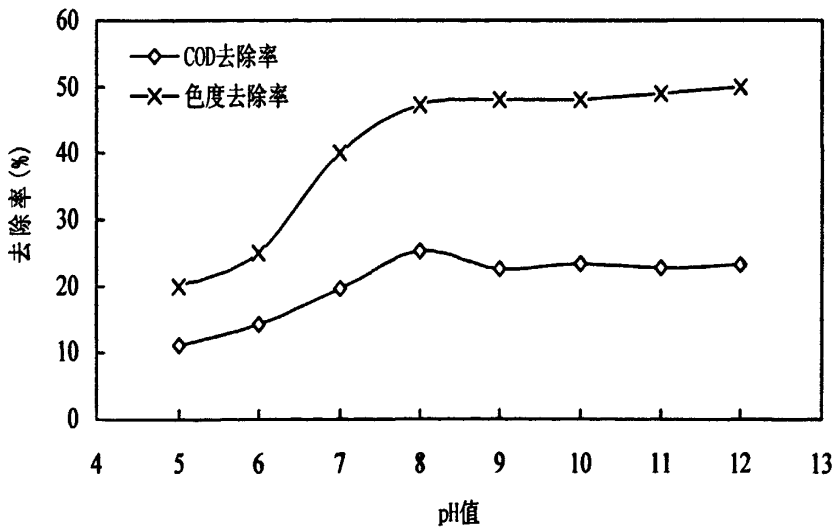


图 4.4 pH 值对混凝沉淀效果的影响

由图 4.4 可知, pH 值对 COD 和色度去除率的影响都很大, 随着 pH 值的增大混凝沉淀效果明显。当 pH 值从 5.0 增大到 8.0 时, 继续再增大反应体系中的 pH 值, 色度和 COD 的去除率变化不大。从图中可以看到, pH 值在酸性条件下, 混凝沉淀对色度的去除率不明显; 而 pH 值在中性或碱性条件下, 混凝沉淀对色度的去除效果明显, 当 pH 值超过 8.0 继续增大时, 色度的去除率变化不明显。这是因为 Fenton 氧化处理后的出水, 水中含有大量的铁离子, 而水中的颜色主要是铁离子的颜色, 在酸性条件下铁离子相对稳定; 在中性或碱性条件下, 铁离子能迅速水解形成沉淀, 使水中的色度降低。由于考虑到实际工程中造纸废水经深度处理达标后直接排放, 所以处理后的出水的 pH 值不能超过 9.0, 结合上面试验和实际的要求, 混凝沉淀处理的 pH 值以 8.0 为宜。

4.3.3 聚丙烯酰胺投加量对混凝沉淀处理效果的影响

在混凝沉淀试验中, 反应温度为 30°C, pH 值为 8.0, 采用不同的聚丙烯酰胺投加量进行混凝沉淀反应, 反应完全后取上清液测 COD 和色度, 其结果如图 4.5 所示。

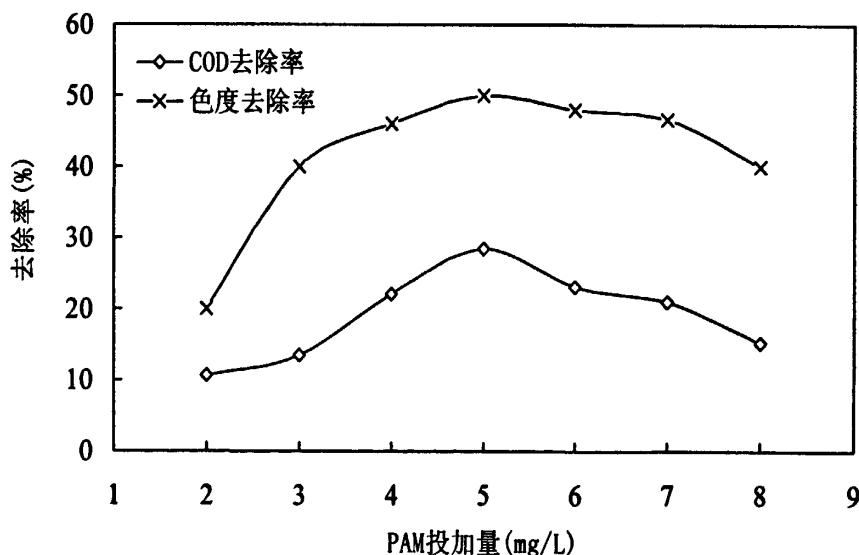


图 4.5 PAM 投加量对混凝沉淀效果的影响

从图 4.5 可知, COD 和色度的去除率都是先增大后减小。当 PAM 投加量 < 5mg/L, 随着 PAM 投加量的增加, 混凝沉淀效果变好, COD 的去除率逐渐升高; 当 PAM 投加量为 5mg/L 时, COD 去除率达到最高; 当 PAM 投加量继续增加时, 混凝效果反而变差, COD 的去除率也下降。这是因为 PAM 有强大的吸附架桥作用, 投加适量, 可以与水中存在的 Fe^{3+} 联合作用, 增强混凝沉淀的效果, 同时对 COD 和色度的去除都有帮助。在

絮凝剂投加量过小时, 高分子不足以将胶体粒子架桥连接起来, 形成的絮体小或难以形成絮体, 絮凝作用得不到充分的发挥; 絮凝剂投加量过多时, 胶体颗粒表面被高分子覆盖, 当两胶体接近时就会因高分子之间的排斥而不能聚集, 这种斥力可能来源于絮体所带同性斥力, 也可能来自高分子受到压缩变形而产生的排斥势能。同时, PAM 投加量过多, 不仅对人体健康可能造成危害, 而且经济上也不合理。因此, 本试验中 PAM 的投加量为 5mg/L 为宜。

4.4 本章小结

通过以上的混凝沉淀试验, 初步可得出以下结论:

(1) 前面的 Fenton 氧化试验出水中含有大量的铁离子, 使水样的色度较大, 而且出水的 pH 值低, 未达到排放指标, 需要进一步处理才能排放。试验确定将 Fenton 试剂和混凝沉淀作用结合起来处理造纸废水, 充分利用 Fenton 试剂反应后产生的 Fe^{3+} 。

(2) 水样中存在大量的铁离子, 但是单纯的铁离子絮凝沉淀效果不好, 絮凝体很小且不易沉降, 需要考虑加入其它絮凝剂才能将其沉淀下来。

(3) 在充分考虑各影响因素后, 通过筛选确定聚丙烯酰胺为适合本水样的絮凝剂。用 NaOH 将水样调到适应的 pH 值后, 再加入适量的聚丙烯酰胺, 可使混凝沉淀效果明显。同时, 投加 NaOH 也能提高 Fe^{3+} 的絮凝作用, 且铁离子在形成沉淀去除的同时, 既去除水中的色度, 又吸附水中的污染物使 COD 也得到去除。

(4) 根据聚丙烯酰胺的特点, 考察了其水解度对混凝沉淀试验效果有一定的影响, 但效果不明显。因此, 在后面的试验中将不再考虑聚丙烯酰胺的水解度对试验处理效果的影响。

(5) 混凝沉淀试验的最佳反应条件为: pH 值为 8.0, PAM 投加量为 5mg/L, 水温为 30℃。混凝沉淀试验对色度的去除作用很大, 出水清澈透明, 处理效果最好时出水色度达到 30, 去除率为 50%。

第 5 章 Fenton 氧化-混凝联合处理造纸废水

由于前面的 Fenton 氧化处理和混凝沉淀试验都是静态试验，跟实际中污水处理有很大差别。为了更贴近实际中污水处理运行状态，本章采用 Fenton 氧化—混凝联合的动态试验，采用连续性的动态水流进行试验，根据实际运行情况，一方面验证静态试验中的数据，一方面对静态数据进行修正。这样得出的数据对实际工程更有参考价值。

5.1 联合处理试验流程

采用 Fenton 氧化—混凝沉淀联合的方法处理造纸废水，使 Fenton 氧化和混凝沉淀方法采用前面试验中最佳反应条件运行，根据运行中 COD 和色度的处理效果来评价 Fenton 氧化—混凝沉淀联合的方法的优劣。Fenton 氧化—混凝沉淀联合处理工艺流程图如下，图中的反应器都是用有机玻璃做成的，反应时间采用水样流量和出水口高度来调节。

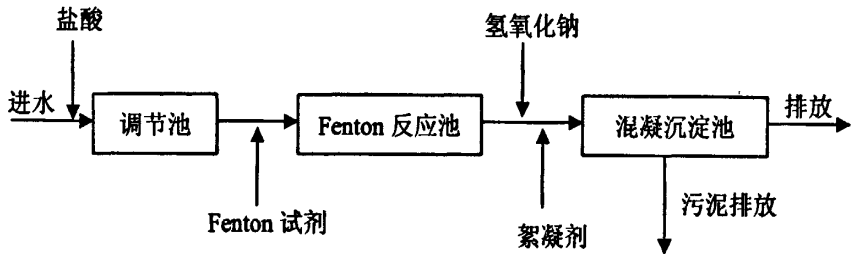


图 5.1 Fenton 氧化-混凝沉淀联合处理工艺流程

5.2 试验条件的确定

前面 Fenton 氧化处理试验和混凝沉淀试验采用正交试验和单因素试验确定了最佳反应条件分别为：Fenton 氧化处理试验的 pH 值为 5.0， H_2O_2 投加量为 200mg/L， $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量为 400mg/L，反应时间为 40min；混凝沉淀试验中 pH 值为 8.0，PAM 投加量为 5mg/L，而且它们都是在水温为 30℃的情况下进行反应。因此，Fenton 氧化-混凝沉淀联合处理试验以造纸废水生化出水为研究对象，采用静态试验的最佳反应条件，以 24 小时连续进水、出水的方式运行，对各反应池的进水、出水的 COD 和色度进行测量。

5.3 联合处理试验的运行结果及分析

在 Fenton 氧化—混凝沉淀联合处理设备连续正常运行期间，各处理单元的去除效果稳定，取其中一段时间内各处理单元的 COD 和色度去除效果进行分析。

5.3.1 Fenton 氧化处理效果

采用静态试验中的反应参数进行运行，在一周时间内，Fenton 氧化处理对造纸废水中 COD 和色度的去除效果见图 5.2 和 5.3 所示。

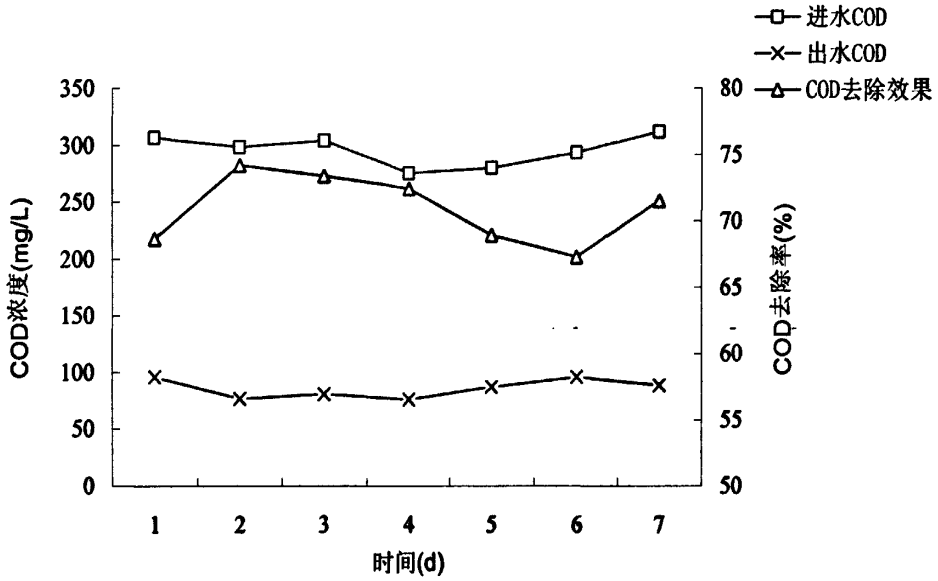


图 5.2 Fenton 氧化处理对 COD 的去除效果

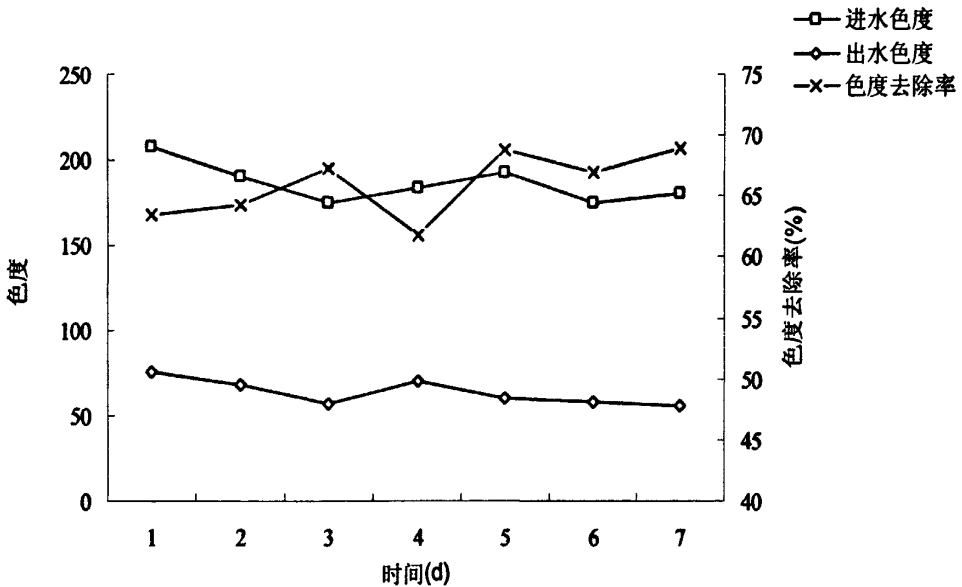


图 5.3 Fenton 氧化处理对色度的去除效果

从图 5.2 可以看出,出水 COD 的浓度基本稳定在 90mg/L,因进水 COD 浓度不稳定,COD 的去除率波动稍微大,但基本稳定在 70%左右,与静态试验结果相当。从图 5.3 可以看出,对色度的去除率相对稳定,出水色度基本稳定在 60 左右。由图中数据可以看出,Fenton 连续进水试验的处理数据与静态试验的处理数据基本吻合。在联合运行中 Fenton 氧化处理单元采用静态试验中的运行参数,可以达到处理效果,而且出水的 COD 和色度数据和静态试验中的数据相差不大,所以在连续运行中继续采用静态试验的运行参数。

5.3.2 混凝沉淀处理效果

采用联合运行的方式,所以混凝沉淀处理单元的进水为 Fenton 氧化处理单元的出水。与静态试验有所不同的是,联合试验中的混凝沉淀处理的搅拌时间控制在 15min,沉淀时间在 20min。混凝沉淀处理对造纸废水的 COD 和色度的去除率见图 5.4 和 5.5 所示。

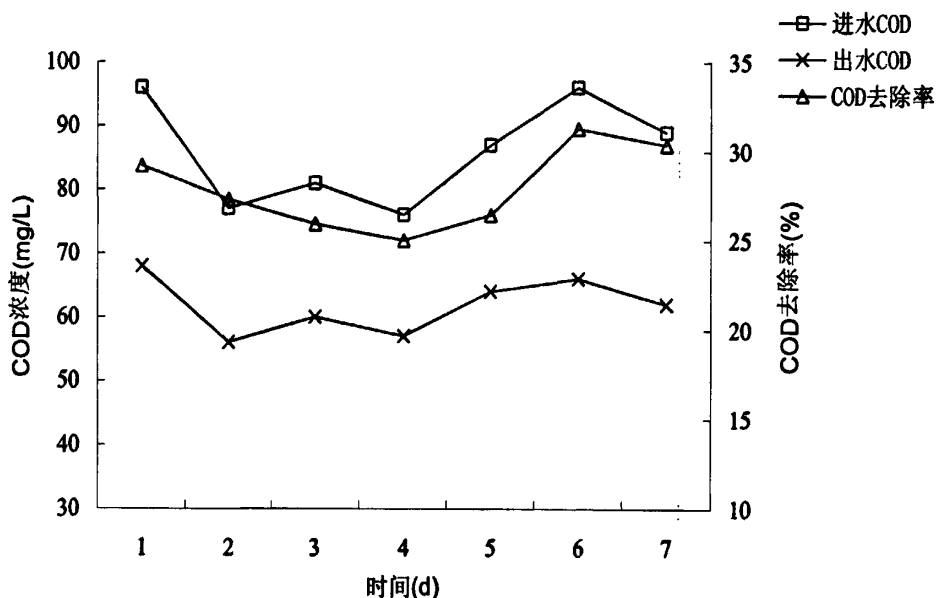


图 5.4 混凝沉淀处理对 COD 的去除效果

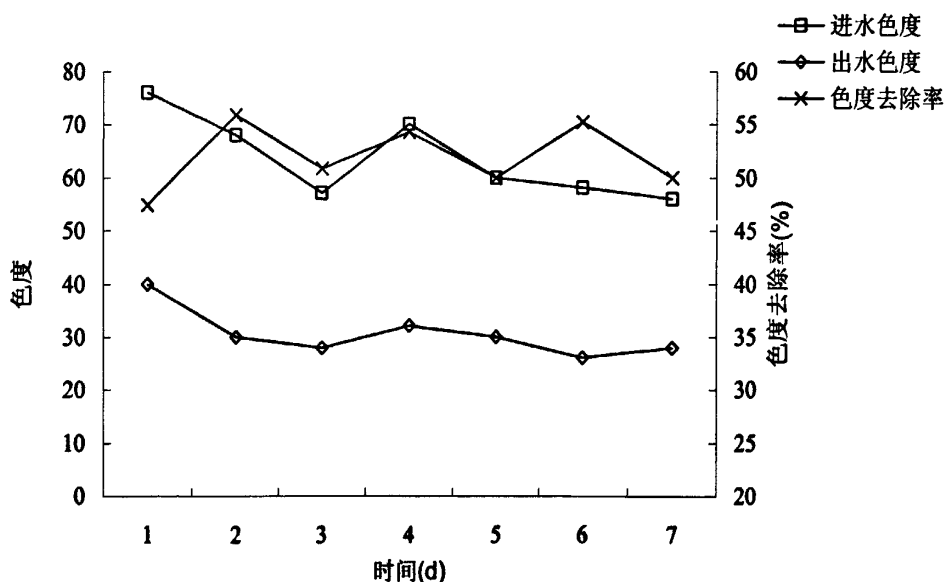


图 5.5 混凝沉淀处理对色度的去除效果

从图 5.4 可以看出,造纸废水经混凝沉淀处理后,出水 COD 基本稳定在 60mg/L 左右,虽然进水的 COD 变化大,但出水的 COD 波动不大。这是因为在污水量大的情况下,絮凝体相互碰撞的几率高,而且吸附作用得到充分的发挥,所以混凝沉淀的处理效果更好,出水 COD 的波动小。从图 5.5 可看出,混凝沉淀作用对色度的除去效果更好,出水色度基本稳定在 30,而且随着运行时间变长,色度的波动范围更小。跟静态试验相比,采用连续进水的混凝沉淀处理效果更好,出水的 COD 和色度更稳定,因此,在联合运行中仍采用混凝沉淀静态试验中的运行参数。

5.4 本章小结

由 Fenton 氧化—混凝沉淀联合处理试验,可得以下结论:

(1) 由 Fenton 氧化—混凝沉淀联合处理试验可知,静态试验的运行参数比较可靠,运用于联合处理试验中基本不需要修改,且处理效果好。

(2) 在联合处理试验中确定了 Fenton 氧化处理运行条件为:温度为造纸废水的原水温 30℃, pH 值为 5.0, H₂O₂ 投加量为 200mg/L, FeSO₄·7H₂O 投加量为 400mg/L, 反应时间为 40min。联合运行的试验结果跟静态试验的去除效果相吻合,而且进水 COD 的波动对联合运行中 Fenton 氧化处理单元影响不大。

(3) 联合处理试验确定了混凝沉淀处理的运行条件为:温度仍为 30℃, pH 值为 8.0, PAM 投加量为 5mg/L, 絮凝搅拌时间为 18min, 沉淀时间为 20min。联合处理中混凝沉淀试验跟静态试验相比,处理效果偏好,出水色度基本稳定在 30,且出水的 COD

也相对稳定。

(4) Fenton 氧化—混凝沉淀联合处理试验的处理效果证明, 这种方法在实际造纸废水处理中可行, 而且处理效果高。在本试验的最佳运行条件下, 造纸废水经该方法处理, COD 从 300mg/L 降到 60mg/L, 去除率为 80%; 色度由 160 降到 30, 去除率为 81.3%; SS 从 160mg/L 降到 20mg/L, 去除率为 87.5%; 混凝沉淀后出水的 pH 值为 8.0, 不需进行调节。经该方法深度处理的造纸废水达到国家造纸废水排放标准, 可直接排放。

第6章 结论和建议

在我国,大部分造纸厂的造纸废水经过厂内常规的污水处理工艺处理后,废水中COD和色度等的含量依然很高,仍需进一步处理才能排放。因此本课题选用Fenton氧化—混凝沉淀处理工艺对造纸废水进行深度处理研究。以某造纸厂生化出水为研究对象,先通过正交试验和单因素试验,分别考察了Fenton氧化处理和混凝沉淀处理试验中各影响因素对COD和色度去除率的影响,并确定了试验运行的最佳参数,最后通过Fenton氧化—混凝沉淀联合处理的动态试验对前面静态试验中的运行参数及处理结果进行验证和修正,得出Fenton氧化—混凝沉淀处理工艺的最佳运行参数。最终结果表明,Fenton氧化—混凝沉淀处理方法对造纸废水生化出水进行深度处理是可行的,且具有应用前景。

6.1 结论

1. Fenton氧化处理

(1) Fenton氧化处理试验的影响因素为:反应时间、 H_2O_2 投加量、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量、pH值等。通过正交试验确定了影响因素之间的主次关系为: H_2O_2 投加量 $>FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量 $>pH$ 值 $>$ 反应时间。

(2) 研究了温度对Fenton氧化处理有一定的影响,但影响效果不大,况且靠升高废水温度来增大处理效果的方法不可行,因此一律取废水原水温($30^\circ C$)进行试验。

(3) Fenton氧化处理试验的最佳反应条件为:pH值为5.0, H_2O_2 投加量为 $200mg/L$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量为 $400mg/L$,反应时间为40min。且在此条件下进行反应的处理效果为:出水COD达到约 $84mg/L$,去除率约为72%;色度约为60,去除率约为62.5%。

2. 混凝沉淀处理

(1) 造纸废水经Fenton氧化处理后出水中铁离子含量很高,且颜色发黄。在单独有铁离子存在的条件下,絮凝沉淀效果很差,絮体小且不易沉降。

(2) 试验本着提高处理效率和节约成本的原则,考虑到铁离子的絮凝作用,通过筛选加入一种絮凝剂,既提高了絮凝沉淀效果,又充分利用了水中大量的铁离子,同时还降低了处理成本。通过试验确定这种絮凝剂为PAM。

(3) 根据聚丙烯酰胺的特点,考察了其水解度对混凝沉淀试验效果在20%左右有一定的影响,但效果不明显。因此,在后面的试验中将不再考虑聚丙烯酰胺的水解度对试验处理效果的影响。

(4) 混凝沉淀试验的最佳反应条件为: pH 值为 8.0, PAM 投加量为 5mg/L, 水温为 30℃。出水的 COD 约为 60mg/L, 色度为 30 左右, 出水清澈透明。

(5) 混凝沉淀处理对色度的去除作用显著, 达到 50%。因为废水中的颜色主要是铁离子引起的, 投加的聚丙烯酰胺对铁离子的絮凝作用十分明显。在混凝沉淀作用中铁离子以沉淀的形式被除去, 在降低色度的同时还吸附水中的污染物, 同时 COD 的去除率也跟着升高。

3. 联合处理试验

(1) Fenton 氧化—混凝沉淀处理动态试验的运行参数采用静态试验中的运行参数: 水温都在 30℃, Fenton 氧化处理试验的 pH 值为 5.0, H₂O₂ 投加量为 200mg/L, FeSO₄·7H₂O 投加量为 400mg/L, 反应时间为 40min; 混凝沉淀试验中 pH 值为 8.0, PAM 投加量为 5mg/L, 搅拌时间为 15min, 沉淀时间为 20min。

(2) 联合动态试验的处理效果与静态试验的处理效果基本吻合, 出水的水质优良, COD 和色度的去除率分别达到 81.2% 和 85%, 均达到国家的排放标准。

(3) 混凝沉淀的连续动态运行效果比静态试验的处理效果好, 且受进水波动影响很小, 出水色度稳定。

(4) Fenton 试剂对有机物的氧化没有选择性, 经氧化分解后的有机物经混凝沉淀处理得以去除。采用 Fenton 氧化—混凝沉淀法深度处理造纸废水, 具有反应速度快、操作简单、处理效果高和较强的可行性。

6.2 建议

静态和联合动态试验都证明了 Fenton 氧化—混凝沉淀处理工艺对造纸废水深度处理是有效的, 但是从试验和实际工程中可以发现, 本试验中也存在一些不足, 为今后在研究工作和工程实践方面提供一些建议:

(1) 在 Fenton 氧化试验中, 弄清·OH 自由基产生的具体机制和各种污染物的反应机制。针对某种具体的污染物, 通过控制反应过程以达到更快、更好的降解有机物, 为工程实践提供更为有效的理论依据。

(2) 在混凝沉淀试验中应用最为常规的絮凝剂 PAM, 在以后的试验研究中有待进一步探索新型的絮凝剂。

(3) Fenton 氧化—混凝沉淀处理工艺还处在试验阶段, 对引入实践工程中, 还需进一步的研究。

参考文献

- [1] 张光斗. 面临 21 世纪的中国水资源问题[J]. 地球科学进展,1999,14(1):16~17
- [2] 王瑗,盛连喜,李科,等. 中国水资源现状分析与可持续发展对策研究[J]. 水资源与水工程学报,2008,19(3):10~14
- [3] 程璜鑫,马腾,安琪. 我国水资源特征及其可持续利用的探索[J]. 湘潭师范学院学报(自然科学版),2005,27(2):19~21
- [4] 张军扩,高世楫. 中国需要全面的水资源战略和有效的水治理机制[J]. 世界环境,2009,(2):17~19
- [5] 刘真,刘平贵. 我国北方水资源及可持续利用[J]. 地下水,2002,24(2):63~65
- [6] 汪恕诚. 中国水资源安全问题及对策[J]. 电网与清洁能源,2010,26(9):1~3
- [7] 谢新民,张海庆. 水资源评价及可持续利用规划理论与实践[M]. 郑州:黄河水利出版社,2003.8
- [8] 陈志恺,王浩,汪党献,等. 西北地区水资源配置生态环境建设和可持续发展战略研究-水资源卷-西北地区水资源及其供需发展趋势分析[M]. 北京:科学出版社,2004.4
- [9] 方红远. 区域水资源合理配置中的水量调控理论[M]. 郑州:黄河水利出版社,2004.10
- [10] 陆渝蓉. 地球水环境学[M]. 南京:南京大学出版社,1999.3
- [11] 张忠祥,钱易. 城市可持续发展与水污染防治对策[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1998.3
- [12] 宋全香,左其亭,杨峰. 城市化建设带来的水问题及解决措施[J]. 水资源与水工程学报,2004,15(1):56~58
- [13] 冉茂玉. 论城市化的水文效应[J]. 四川师范大学学报,2000,7(4):436~439
- [14] 盛科荣,高越. 工业化和城市化对中国农业资源变化的影响[J]. 东岳论丛,2010,31(7):38~42
- [15] 周望军. 中国水资源及水价现状调研报告[J]. 中国物价,2010,(3):19~23
- [16] 贾绍凤,何希吾,夏军. 中国水资源安全问题及对策[J]. 中国科学院院刊,2004,19(5):347~351
- [17] 陈志恺. 中国水资源的可持续利用问题[J]. 水文,2003,23(1):1~5
- [18] 姜文来. 中国 21 世纪水资源安全对策研究[J]. 水科学进展,2001,12(1):66~71
- [19] 李雪松,伍新木. 我国水资源循环经济发展与创新体系构建[J]. 长江流域资源与环境,2007,16(3):297~301
- [20] 宋新山,邓伟,闫百兴. 我国可持续发展中的水资源问题及对策[J]. 国土与自然资源研究,2001(1):1~4
- [21] 曾群,蔡述明. 武汉市水资源可持续利用评价[J]. 长江流域资源与环境,2005,14(4):429~434
- [22] 杜仰民. 造纸工业废水治理进展与评价[J]. 工业水处理,1997,17(3):1~5

- [23] 黄润斌,滕炎福. 中国造纸年鉴 2006[M]. 中国轻工业出版社,2006
- [24] 莫立焕,陈克复,陈祖鑫. 制浆中段废水污染特征及脱色处理方法[J]. 中国造纸,2004,23(2):21~23
- [25] 韩金梅. 中段废水深度处理方法探讨[J]. 中华纸业,2007,28(5):70~72
- [26] 耿安朝,张洪林. 废水生物处理发展与实践[C]. 沈阳:东北大学出版社,1997:215~240
- [27] J. Sealey, A. J. Ragauskas. Residual lignin studies of laccase-delignified kraft pulps [J]. *Enzyme and Microbial Technology*.1998,23(7~8):422~426
- [28] 武书彬. 造纸工业水污染控制与治理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001:10~34
- [29] Cates D H, Eggert Claudia, et al. Comparison of effluents from TCF and ECF bleaching of kraft pulps [J]. *TAPPI Journal*,1995,78(12):93
- [30] 陈元彩,肖锦,詹怀宇. 造纸漂白废水处理技术的研究进展[J]. 中国造纸学报,2000,15:103~108
- [31] 黄文荣,陈中豪. ECF 和 TCF 漂白是造纸工业可持续发展的方向[J]. 中国造纸,2003,22(8):40~44
- [32] 戴闽光,林清清,阙凯文. 活性炭的 Zeta 电位对其吸附各种染料规律的影响 2.活性炭对阴离子染料酚红的吸附[J]. 林产化学与工业,1994, 14(2):25~31
- [33] 刘成波. 活性炭吸附法去除废纸造纸废水中 COD[J]. 纸和造纸.2003,7(4):66~68
- [34] 张自杰,林荣忱,金儒霖. 排水工程[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2000:518~519
- [35] 黄丽江,施汉昌,钱易. MF 与 UF 组合工艺处理造纸废水研究[J]. 中国给水排水,2003,19(6):13~17
- [36] 吕波. 涡凹气浮法在再生浆造纸废水处理中的应用[J]. 工业水处理,2003,23(12):72~75
- [37] 唐玉朝,胡春,王怡中. TiO₂ 光催化反应机理及动力学研究进展[J]. 化学进展,2002,5:192~199
- [38] 崔玉民,朱亦仁,何东宝. 用复相光催化剂 WO₃/α-Fe₂O₃/W 深度处理造纸废水的研究[J]. 感光科学与光化学,2001,19(2):131~138
- [39] 肖羽堂,许建华. 利用芬顿试剂预处理难降解的二硝基氯化苯废水[J]. 重庆环境科学,1997,19(6):33~36
- [40] 陆贤,刘伟京,涂勇,等. Fenton 试剂深度处理废纸造纸废水试验研究[J]. 湖北造纸,2010,(2):19~21
- [41] 疏明君,李友明,谢澄,等. 好氧三相流化床+絮凝法处理造纸中段废水的研究[J]. 纸和造纸,2002,(2):46~48
- [42] V. Kavitha, K. Palanivelu. Destruction of cresols by Fenton oxidation process [J]. *Water Research*. 2005, 39(13):3062~3072
- [43] E. Milanova, B. B. Sithole. Acute toxicity to fish and solution stability of some biocides used in the pulp and paper industry [J]. *Wat.Sci.Tech.*,1997,35(2~3):373~380
- [44] 张昌明,余长舜. 焦化废水净化及回用技术研究[J]. 环境工程.1999,17(1):16~19
- [45] Fenton H J H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron [J]. *J. chem., soc*, 1894,65:899~910
- [46] 朱雅杰,汪战林. 催化氧化法在工业废水处理中的应用[J]. 兰州科技,1997,15(1):63~68
- [47] Eisenhauer H. R.. Oxidation of phenolic wastes [J]. *Journal W P C F*,1964,36:1116~1128
- [48] 鞠琰,陈嘉川,薛嵘. Fenton 氧化法的研究进展及其在造纸废水中的应用[J]. 上海造纸,2007,38(6):50~67

- [49] Bossmann S. H., Oliveros E., Gob S., et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions[J]. *J. Phys. Chem. A*,1998,102(28):5542~5550
- [50] 谢银德,陈锋,何建军,等. Photo-Fenton 反应研究进展[J]. *反光科学与光化学*,2000,18(4):357~365
- [51] 吴家正,尤建新,等. 可持续发展导论[M]. 同济大学出版社,1998
- [52] 李章良,黄建辉. 有机工业废水处理研究进展[J]. *韶关学院学报·自然科学*.2010,31(3):66~72
- [53] Kang Shyh-Fang, Wang Teh-Hsiu, Lin Yen-Han. Decolorization and degradation of 2,4-dinitrophenol by Fenton's reagent [J]. *J. Environ. Sci. Health. Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*,1999,34(4):935~950
- [54] Esplugas S, Gimenez J, Contreras S, et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation [J]. *Water Research*,2002,36(4):1034~1042
- [55] 严熙世,范瑾初. 给水工程[M]. 北京:中国建筑出版社,1999
- [56] 徐晓军. 化学混凝剂作用原理[M]. 北京:科学出版社,2005
- [57] 范瑾初. 混凝技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社,1992
- [58] 李威,周启星,华涛. 常用化学絮凝剂的环境效应与生态毒性研究进展[J]. *生态学杂志*.2007,26(6):943~947
- [59] 刘晓静,文一波. Fenton 试剂法深度处理废纸造纸废水的实验研究[J]. *中国资源综合利用*,2007,25(4):11~13
- [60] 陆贤,刘伟京,涂勇,等. Fenton 试剂深度处理废纸造纸废水试验研究[J]. *湖北造纸*,2010,(2):19~21
- [61] Lin, S. H., L. O. Choc. Fenton for treatment of Desizing Wastewater[J]. *Environ.Sci.Health*,1995,(A30): 277~283
- [62] D. F. Bishop, G. Stern, M. Fleischman, et al. Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters [J]. *Industrial & Engineering Chemistry, Process Des. Dev.*,1968,7(1):110~117
- [63] 陆茵,汪诚文. Fenton 氧化深度处理柠檬酸生产废水[J]. *给水排水*,2010,36(z1):236~240
- [64] Kang Y. W., Hwang K-Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process [J]. *Water Research*,2000,(34):2786~2790
- [65] 姚献平,郑丽萍. 聚丙烯酰胺在造纸中的应用[J]. *造纸化学品*,2010,22(4):2~6
- [66] 崔福义,李圭白. 聚丙烯酰胺水解反应规律初探[J]. *哈尔滨建筑工程学院学报*,1986,(4):39~48

致 谢

本论文是在导师于军亭副教授的悉心指导和关心下完成的，从论文的选题、试验到论文的完成都倾注了导师大量的心血。在研究生近三年的学习生活中，于老师严谨的治学态度，精益求精的工作作风和丰富的实践技术经验都给我极大的启迪和教诲，这一切都将使我受益终身，在此谨向导师致以最诚挚的感谢！

感谢山东贝斯特环境技术公司的王总、徐总、殷工和徐工，他们尽可能给我提供便利条件并对我的试验研究工作给予很大帮助。同时感谢实验室的张继鹏、杨永凯等同事在试验阶段给予了很多指导和无私帮助。感谢硕士阶段同学李哥、张云等给予我的帮助和建议，使我的论文顺利完成。在此一并向他们以及所有给予过我帮助的老师 and 同学表达我最诚挚的谢意。

最后，感谢给予我无尽关爱的父母，正是他们无私的爱和关怀使我能全身心地投入到工作和学习中。

攻读硕士学位期间论文发表及科研情况

- [1]张金玲,于军亭,李哥.藻类去除方法的研究进展.环境科学与管理,2009,34(1):78~80
- [2]张金玲,于军亭,张帅.芬顿法深度处理造纸废水.水资源与水工程学报(已录用)
- [3]李哥,孔进,王立鹏,张金玲.微囊藻毒素去除技术研究进展.安全与环境工程,2009,16(4):49~51
- [4]邢丽贞,马青,李哥,张金玲.藻类技术在污水深度处理中的应用.净水技术,2009,28(6):44~49

