

Fenton 氧化-粉煤灰处理造纸废水的研究*

周 丹, 呼世斌, 张 涛, 王 丽

(西北农林科技大学 生命科学学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 采用 Fenton 氧化和粉煤灰吸附两级工艺, 研究其对造纸厂废水处理的 effects。结果表明, 在 pH 值为 3, H_2O_2 投加量为 2.5 mL/L, $FeSO_4$ 投加量为 150 mg/L 时, Fenton 氧化对废水 COD 的去除率达 86%, 色度去除率达 90%。粉煤灰的投加量为 300 g/L, 吸附时间为 3 h, COD 的去除率可达 68%。

[关键词] 造纸废水; 废水处理; Fenton 氧化; 粉煤灰

[中图分类号] X793

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2005)06-0155-04

造纸行业污染严重, 其综合治理一直是国内外环保界研究的热点^[1,2]。我国造纸工业中以非木纤维, 如稻草、麦草等为原料生产的纸浆占 70% 以上, 并且以中小型企业居多。因此, 一些技术含量高、基建投资大的造纸废水处理工艺, 如国外相当成熟的碱回收法以及传统的生物处理法, 很难在中小造纸厂中推广应用^[3]。采用 Fenton 氧化处理造纸废水具有效率高、操作简便的优点, 而粉煤灰具有一定的混凝和吸附作用, 且具有以废治废的特点, 故可降低处理成本。因此, 本试验对 Fenton 氧化与粉煤灰联合处理造纸废水的工艺进行了研究, 以期为中小型造

纸企业的废水治理提供新的行之有效的途径。

1 材料与方法

1.1 试验材料

水样来自咸阳某造纸厂终端废水, 其化学需氧量(COD_{Cr})为 2 500~3 000 mg/L, pH 为 7.8~8.2, 总悬浮固体(SS) 210~240 mg/L, 浊度大于 250 度, 颜色棕黄色。

粉煤灰来自秦岭火电厂, 其主要化学成分见表 1。

表 1 粉煤灰的主要化学成分

Table 1 Chemical composition of fly ash

g/kg

化学成分 Component	含量 Content	化学成分 Component	含量 Content	化学成分 Component	含量 Content
SiO ₂	492.20	CaO	32.20	MnO	0.60
Al ₂ O ₃	278.00	MgO	8.40	P ₂ O ₃	2.80
TiO ₂	13.10	K ₂ O	12.10	SO ₂	7.10
FeO+Fe ₂ O ₃	66.30	Na ₂ O	4.50		

1.2 试剂与仪器

试剂 H_2O_2 (AR), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (AR), H_2SO_4 (AR)。

仪器 JJ-5 型定时变速搅拌器、754 型紫外-可见光分光光度计、pHS-3C 型酸度计、手持进样器(Q 5~5 mL, 100~1 000 μ L)、541-1 型化学需氧量快速测定仪、SHA-B 型恒温振荡器。

1.3 试验方法

1.3.1 Fenton 氧化试验 取 100 mL 废水放入烧

杯中, 调节 pH, 用进样器取一定量的 H_2O_2 , 并按一定的 $H_2O_2/FeSO_4$ 加入 $FeSO_4$, 搅拌 10 min, 静置 30 min 后取上清液测定 COD 和色度。

在酸性条件下, H_2O_2 在 Fe^{2+} 催化作用下分解产生反应活性很高的羟基自由基 $\cdot OH$, 其可以氧化废水中的一些物质^[4,5], 而 $\cdot OH$ 的产生受多种因素的影响, 不同废水成分所需的最佳反应条件也不尽相同。本试验针对造纸废水的特性, 设计了 3 因素 3 水平的正交试验, 详见表 2。

* [收稿日期] 2005-02-22

[作者简介] 周 丹(1978-), 女, 陕西汉中人, 在读硕士, 主要从事废水处理研究。

[通讯作者] 呼世斌(1955-), 男, 陕西延安人, 教授, 博士生导师, 主要从事废水处理研究。

1 3 2 粉煤灰吸附试验 称一定量的粉煤灰放入 250 mL 锥形瓶中,再取经氧化处理后的造纸废水 100 mL 放入瓶中,置于恒温振荡器反应一定时间后取出过滤,取滤液测定 COD 和色度。

表 2 正交试验因素水平

Table 2 Factor level of the orthogonal test

水 平 Lever	因 素 Factor		
	pH	H ₂ O ₂ / (mL · L ⁻¹)	FeSO ₄ / (mg · L ⁻¹)
1	3	2 5	100
2	4	5 0	150
3	5	7. 5	200

(1) 粉煤灰吸附平衡时间的确定 取氧化处理后的废水 100 mL 于锥形瓶中,加入 30 g 粉煤灰,在室温条件下置于恒温振荡器上振荡,每隔一定时间取样进行分析,用快速测定仪测定 COD 值,直到两次取样的 COD 值基本相等为止。粉煤灰的吸附量按下式计算^[6]:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{1\,000\,m}$$

式中, q 为粉煤灰吸附量, (mg/g); C_0 和 C 分别为吸

附前后废水的 COD 质量浓度, (mg/L); V 为吸附试验中废水的体积, (mL); m 为吸附剂的用量, (g)。

(2) 粉煤灰等温吸附规律的确定 在 4 个锥形瓶中,各加入 100 mL 废水,分别投加 15, 20, 25, 30, 35 g 粉煤灰,于室温振荡 3 h 后,测定 COD 平衡浓度 C , 并计算平衡吸附量 q , 得出 q 与 C 的关系。

1 4 测定方法

浊度 目视比浊法。

色度 在紫外-可见分光光度计上测定废水的吸光度,作出吸收曲线,确定最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 。在 $\lambda_{\max}$ 处测定原水 (A_0) 和上清液 (A) 的吸光度,按下式计算色度去除率^[7]:

$$\text{去除率}/\% = (1 - A/A_0) \times 100\%$$

COD 用 COD 测定仪测出原水和上清液的 COD 值,计算 COD 去除率。

2 结果与分析

2 1 Fenton 反应正交试验结果

Fenton 反应的正交试验结果如表 3 所示。

表 3 Fenton 正交实验结果

Table 3 Result of the orthogonal test

试验序号 No	pH	H ₂ O ₂ 投加量/ (mL · L ⁻¹) H ₂ O ₂ dose	FeSO ₄ 投加量/ (mg · L ⁻¹) FeSO ₄ dose	COD 去除率/% COD remove rate
1	3	2 5	100	78 77
2	3	5 0	150	85 38
3	3	7. 5	200	84 94
4	4	2 5	150	85 05
5	4	5 0	200	82 09
6	4	7. 5	100	72 42
7	5	2 5	200	75 96
8	5	5 0	100	66 26
9	5	7. 5	150	73 43
k_1	84 36	81 24	72 48	
k_2	81 85	79 57	83 62	
k_3	71 88	77 26	81 96	
R	12 48	3 98	11 14	

由表 3 的正交试验结果,可以确定初步试验操作条件为: pH 3, H₂O₂ 投加量 2 5 mL/L, FeSO₄ 投加量为 150 mg/L。在最佳条件下的验证试验结果与正交试验结果相符,最佳条件下的 COD 去除率可以达到 86 25%,色度去除率超过 90%。

2 2 粉煤灰处理造纸废水试验条件的确定

2 2 1 粉煤灰投加量对处理效果的影响 粉煤灰处理废水时粉煤灰投加量对处理效果的影响见图

1。由图 1 可见,当粉煤灰的投加量由 100 g/L 增加到 300 g/L 时,COD 的去除率由 32% 增加到 68%,色度的去除率由 40% 增加到 71%。说明粉煤灰对 COD 的去除率随投加量增加而增加,当投加量大于 300 g/L 时,去除率的增加已不明显,投加量过大会导致处理后污泥量增加,因此粉煤灰投加量以 300 g/L 为宜。

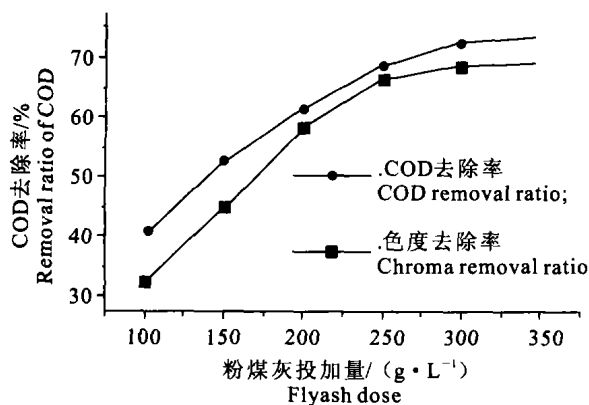


图1 粉煤灰投加量对 COD 去除率的影响

Fig. 1 Effect of dose of flyash on removal ratio

2.2.2 粉煤灰吸附平衡时间的确定 粉煤灰吸附过程中, 吸附量随时间的变化趋势如图2所示。在本试验条件下, 吸附3 h后, 粉煤灰的吸附量基本趋于恒定, 表明吸附过程已经达到平衡, 由此确定吸附平衡时间为3 h。

2.2.3 等温吸附规律 对试验数据进行处理^[8], 得出 $\lg q$ 与 $\lg C$ 关系的回归直线方程为:

$$\lg q = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C = -3.169 + 1.448 \lg C$$

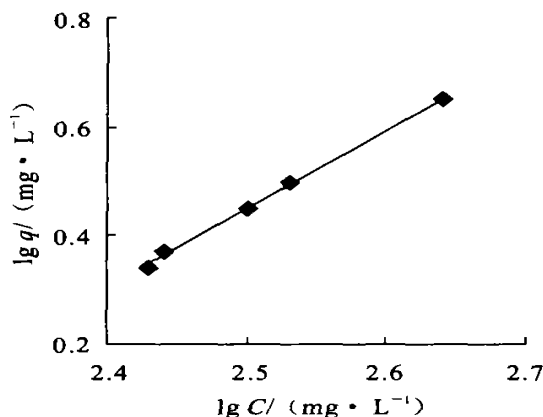


图3 粉煤灰对 COD 的等温吸附线

Fig. 3 Methyl violet isothermal absorption of flyash on COD

2.2.4 pH 对粉煤灰吸附的影响 废水的 pH 值对粉煤灰吸附性能的影响见图4。由图4可以看出, 在酸性条件下, COD 去除率较高, COD 去除率随 pH 增大而减小。这是因为粉煤灰的主要化学成分为 SiO_2 , Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等, 酸性条件下铝及铁可以部分溶出变为无机絮凝剂, 在一定程度上促进了粉煤灰的吸附作用。另外, 从图4可以看出, 在酸性范围

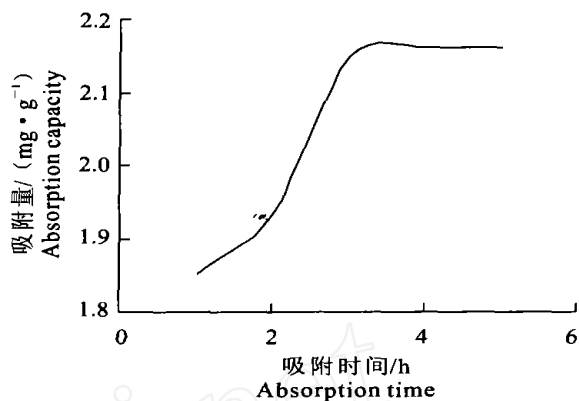


图2 粉煤灰对 COD 的吸附平衡曲线

Fig. 2 Absorption balance curve of flyash on COD

$$R^2 = 0.9972$$

式中, K_f 和 $1/n$ 是经验常数, 同一温度下, 不同污染物的 K_f 和 $1/n$ 值各不相同, 一般由试验确定。当 $1/n > 2$ 时, 吸附难以进行, K_f 值越大吸附能力越大。本试验的粉煤灰等温吸附线在室温下测定, 以 $\lg q$ 为纵坐标, $\lg C$ 为横坐标作图, 结果如图3所示。图3表明, 粉煤灰对造纸废水的吸附过程符合 Freundlich 方程。

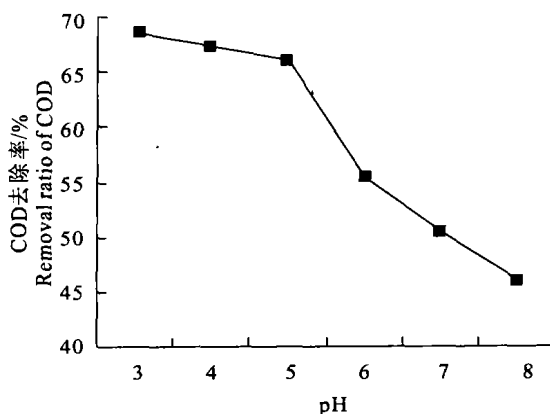


图4 pH 对 COD 去除率的影响

Fig. 4 Effect of pH on COD removal ratio

内去除率的变化较为平缓, 本试验废水经过 Fenton 氧化后, 其 pH 值在 4 左右, 因此可以不调 pH 值而直接进行处理。

2.3 Fenton 氧化-粉煤灰联合处理结果

造纸废水先由 Fenton 试剂氧化后, 再由粉煤灰进行吸附处理, 处理效果良好, 可以达到国家标准造纸工业水污染物排放标准 (GB 3544-92) 的一级标

准,其结果见表 4。

表 4 处理后废水水质指标

Table 4 Quality index of wastewater after treatment

COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	色度 Chroma	浊度 Turbidity
120~ 150	15~ 20	无色 Achromaticity	< 5

3 讨 论

在酸性条件下, H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下生成 $\cdot\text{OH}$, 因 $\cdot\text{OH}$ 具有很高的氧化电极电位 (2.8 V), 能够无条件地与废水中的任何污染物发生反应, 将其氧化为 CO_2 水或盐, 且氧化条件温和, 比较容易控制, 不受温度和压力的影响。在 Fenton 氧化中, H_2O_2 和 Fe^{2+} 的用量至关重要。 Fe^{2+} 作为催化剂影响 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率, 当 Fe^{2+} 用量过少, H_2O_2 分解不完全, 氧化效率降低; 当 Fe^{2+} 用量过多, Fe^{2+} 在反应过程中被氧化为 Fe^{3+} , 消耗部分 H_2O_2 会增加其用量, 加大了废水的处理成本, 同时 Fe^{3+} 浓度过大也会增加出水的色度。本试验确定了 Fenton 氧化处理造纸废水的最佳条件, 为实际应用提供了重要依据。

粉煤灰结构多孔, 具有较大的比表面积, 有一定吸附性能。粉煤灰去除废水中有害组分的过程比较复杂, 其与粉煤灰的结构、成分、废水的性质及处理工艺等因素有关。从目前的研究结果看, 粉煤灰处理废水的主要机理是吸附, 吸附包括物理吸附和化学吸附。另外, 还有一定的絮凝沉淀和过滤作用。粉煤灰是工业废弃物, 可以有效降低废水处理成本。

通过 Fenton 氧化-粉煤灰吸附两级处理造纸废水, 其效果更为显著, 且该工艺路线比传统的生物法简便, 一般生物法需要厌氧-好氧两级工艺才能将造纸废水的 COD 降到 500 mg/L 以下, 同时生物处理方法对色度的去除并不理想^[3]。而本文所选用的 Fenton 氧化-粉煤灰工艺, 能将造纸废水的 COD 降到 200 mg/L 以下, 色度可完全去除。但本试验发现, 粉煤灰在处理废水时存在灰水分离低的问题, 因此在实际应用中, 沉淀池类型以及过滤设备的选择十分重要。Fenton 氧化在废水处理中应用, 其成本主要是试剂的费用, 在造纸废水处理中调节 pH 需要用较多的酸, 但是如果采用一些工业上的废酸洗液, 可以节约费用, 而且该工艺处理废水效率高, 基建投资低, 设备维护简单, 更适合于中小型造纸企业的废水治理。

[参考文献]

- [1] 杜仰民 造纸工业废水治理进展与评述[J]. 工业水处理, 1997, 17(3): 1- 5
- [2] 林乔元 我国造纸工业碱法制浆水污染的防治[J]. 中国造纸, 2003, 22(9): 62- 68
- [3] 许晓路, 申秀英 生物法在造纸废水处理中的应用[J]. 环境科学进展, 1996, 4(3): 52- 57
- [4] 孙德智 环境工程中的高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [5] Arnold SM, Hickey W J, Harris R F. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29(8): 2083- 8089
- [6] 董树军, 何凤鸣, 尹连庆, 等 粉煤灰处理生活污水[J]. 华北电力大学学报, 1997, 24(2): 83- 87
- [7] 邱 谨 印染废水的脱色治理方法比较研究[J]. 环境污染与防治, 1994, 16(5): 14- 16
- [8] 刘国光, 刘兴旺, 侯 杰 粉煤灰吸附性能的研究[J]. 环境科学研究, 1994, 7(5): 62- 64

Research of papermaking wastewater treatment by Fenton oxidation-fly ash

ZHOU Dan, HU Shi-bin, ZHANG Tao, WANG Li

(Environmental Engineering Laboratory, College of Life Sciences, Northwest A & F University, Shaanxi, Yangling 712100, China)

Abstract: Two stage process of Fenton oxidation and fly ash absorption are used to study the result of papermaking wastewater treatment. In condition of pH 3, H_2O_2 dosage 2.5 mL/L , FeSO_4 dosage 150 mg/L , 86% of COD removal ratio and 90% of discoloring ratio are achieved by Fenton oxidation treatment on wastewater, fly ash dosage 300 g/L , absorption time 3 h, 68% of COD removal ratio is achieved.

Key words: papermaking wastewater; wastewater treatment; Fenton oxidation; fly ash