

硫铁矿催化 H_2O_2 氧化深度处理造纸废水

吴德礼, 章智勇

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 以造纸废水二级生化出水为处理对象, 利用硫铁矿催化 H_2O_2 降解废水中生物难降解有机物. 在最佳工艺条件下: 废水初始 pH 值为 4, 矿物投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间为 1 h, 使废水的化学需氧量 (COD) 从初始 $136.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $44.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 结果表明: 硫铁矿具有较高的催化活性, 能提高 H_2O_2 的利用效率, 并且可重复利用.

关键词: 造纸废水; 硫铁矿; 深度处理; 催化氧化; 类 Fenton 反应

中图分类号: X793

文献标志码: A

Advanced Treatment of Papermaking Wastewater by Pyrite Catalyzing H_2O_2

WU Deli, ZHANG Zhiyong

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Effluent from secondary biological process for papermaking wastewater was employed as the model pollutants. Under the optimum conditions of the initial pH: 4, pyrite adding dosage: $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 adding dosage: $50.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the oxidation reaction time: 1 h, chemical oxygen demand (COD) of wastewater can decrease from $136.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $44.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The pyrite is found to be active to promote Fenton-like reaction with low cost due to high utilization efficiency of H_2O_2 , furthermore, catalyst can be easily recovered from wastewater and reused.

Key words: papermaking wastewater; pyritic; advanced treatment; catalytic oxidation; Fenton-like reaction

在造纸废水处理中得到广泛的应用. 随着水资源日益紧缺、水污染物排放总量控制加严以及《制浆造纸工业水污染物排放标准》^[2] (GB3544—2008) 的发布、实施, 许多造纸企业现有的废水处理出水水质与新排放标准相比存在相当大的差距^[3-4]. 造纸废水经过二级生化处理后, 化学需氧量 (COD) 一般还有 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 但是其出水的五日生化需氧量 (BOD_5) 已经非常低, 其中所含有的污染物基本为难生物降解污染物, 一般的生化方法是无能为力的, 需要高级氧化等深度处理技术, 如催化臭氧、Fenton 氧化反应等^[5-6], 通过产生高氧化活性的自由基将难降解污染物转化或者彻底矿化. 但是传统的 Fenton 反应对 pH 值条件要求苛刻, 关键是 H_2O_2 消耗较大, 运行成本较高, 制约了其工程应用^[7-9]. 为探究一种应用性较强的造纸废水深度处理工艺, 本文以实际废水为处理对象, 利用天然硫铁矿催化 H_2O_2 , 对实际造纸废水进行深度处理.

1 实验部分

1.1 实验试剂与材料

主要试剂: 硫酸银、 H_2O_2 (质量分数 30%)、硫酸、氢氧化钠、次氯酸钠、六水合硫酸亚铁铵、硫酸汞均为分析纯, 重铬酸钾为优级纯, 都购自国药集团化学试剂有限公司. $0.45 \mu\text{m}$ 水相针式滤器 (聚醚砜), 上海安谱科学仪器有限公司.

1.2 实验仪器

雷磁 PHS-2 型 pH 计 (上海精科), HJ-6 多头磁力加热搅拌器 (江苏国华电器), 电子天平 (PM400, Mettler), LIS-901COD 恒温加热器 (青岛路博伟业环保科技有限公司), TU-1810 紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器), TOC 测试仪 (岛津).

造纸工业不仅是用水大户, 还是产生工业水污染物的主要产业之一. 造纸废水具有成份复杂、色度高、可生化性差, 有生物毒性等水质特点^[1]. 目前, 生物处理法作为一种应用比较成熟的废水处理工艺,

1.3 实验方法

取水样 200 mL 加入到 250 mL 的烧杯中,用硫酸调节 pH 值,加入一定量的硫铁矿和 H_2O_2 ,置于磁力搅拌器上慢速搅拌,反应一段时间后,用 0.45 μm 滤膜过滤,取样分析.本次实验中主要以废水的 COD 和总有机碳(TOC)作为主要评价指标,COD 测定采用国标法.实验所使用废水为山东某造纸废水处理厂二沉池生化出水,原水水质指标如表 1 所示.

表 1 实验废水水质指标

Tab.1 Quality of wastewater

pH	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TOC/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	UV254/ cm^{-1}
7.49	136.0	40.05	4	0.832

注:SS 为悬浮固体密度,UV254 为 254 nm 处单位比色皿下的紫外吸光度.

1.4 不同矿物种类的选取

分别取山东、云南等地的硫铁矿(矿 1~5)作为实验原料.矿 1、矿 2、矿 3 为产自云南的同一种硫铁矿,但是粒径不同,矿 1 为 200 目,矿 2 为 100 目,矿 3 为 150 目.矿 4、矿 5 为山东两个不同产地的硫铁矿,均过 200 目筛.

2 结果与讨论

2.1 硫铁矿表征

实验所选用的硫铁矿均为天然矿物,通过扫描电子显微镜(SEM)进行观察,硫铁矿由块状、颗粒状矿物组成(见图 11).运用 X 射线光电子能谱(XPS)表征,发现硫铁矿主要成分为 FeS_2 (见图 1).硫铁矿表面用 X 射线能量色散光谱(EDS)分析(见图 2)表明,其表面主要元素为 Fe, S, O 三种,常伴有 Si, Al 等元素共存,表 2 中列出了所使用各类矿物表面主要元素的物质的量比.不同场地矿物生成时天

然条件不同,矿物组分及结构有所不同.

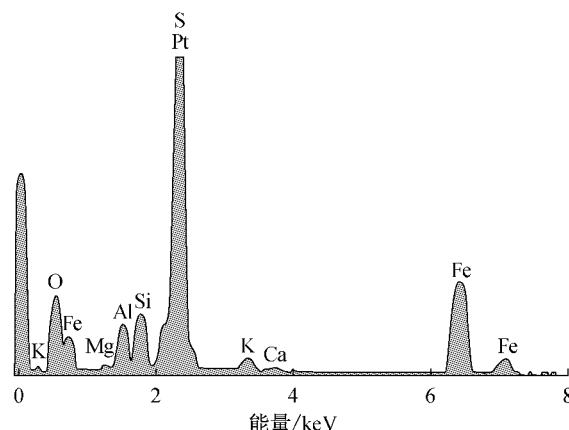


图 2 硫铁矿 EDS 图

Fig.2 EDS image of the pyrite

表 2 不同矿物主要元素物质的量比

Table.2 Mole proportion of main elements in different pyrites

类别	矿 1	矿 2	矿 3	矿 4	矿 5
Fe	16.56	23.62	10.01	32.06	23.27
S	27.83	21.72	14.69	1.94	44.00
O	45.10	22.23	19.37	46.20	23.39

2.2 不同矿物种类的催化效果

考察不同来源矿物对类 Fenton 反应的影响,以及矿物粒径对废水处理结果的影响.实验结果如图 3 所示,在投加量均为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,反应时间为 2 h 的工况条件下,矿 1 的催化效果明显优于其他矿物.矿物晶体类型不同而导致组成和电子结构的差异将会影响到氧化的动力学过程^[10],矿物成分不同、矿物粒径大小差异均对催化反应效果起着很大的影响.作为天然矿物,矿物的晶体类型及与硫铁矿共存的其他金属可能对催化效果也有一定程度的影响.在下述实验中,均选用矿 1 作为催化剂.表 3 列出了矿 1 的主要元素组成.可以看出,最主要元素为 Fe,其他重

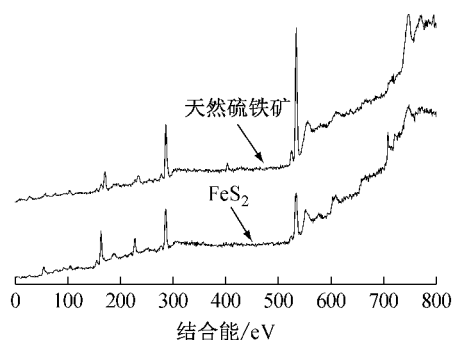


图 1 硫铁矿与 FeS_2 的 X 射线光电子能谱对比图

Fig.1 Comparison of XPS images of pyrite and FeS_2

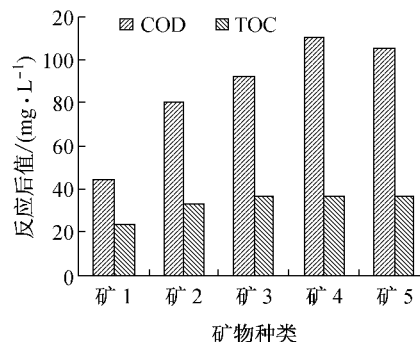


图 3 不同矿物催化作用效果比较

Fig.3 Catalyzing efficiency comparison of different pyrites

金属的含量非常低,通过电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)分析检测处理后废水中的重金属含量,发现有微量重金属的溶出,但是通过溶出的 Fe 离子的混凝沉淀作用后,重金属离子都在排放标准之内,不存在重金属溶出超标的问题。

表 3 矿 1 的元素分布

Tab.3 Element distribution of Pyrite 1 %						
样品	质量分数					
	As	Zn	Pb	Fe	Mn	Mg
硫铁矿	0.17	0.01	0.01	39.10	0.03	0.08
样品	质量分数					
	Ca	Cu	Al	Na	K	S
硫铁矿	0.04	0.01	0.23	0.02	0.08	44.60

2.3 正交实验

硫铁矿催化 H_2O_2 氧化降解污染物的反应受催化剂和 H_2O_2 用量、溶液初始 pH 值等多种因素的影响^[11]。为探索实际废水的最佳处理条件,本实验设计了以矿物投加量、 H_2O_2 投加量、反应时间和废水初始 pH 值为变量的四因素四水平正交实验,见表 4,实验结果见表 5。

表 4 正交实验因数水平

Tab.4 Factor levels of orthogonal experiment				
水平	矿物投加量/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	H_2O_2 投加量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	初始 pH 值	反应时 间/h
1	0.5	16.7	4	0.5
2	1.0	33.3	5	1.0
3	1.5	50.0	6	1.5
4	2.0	66.7	7	2.0

由正交实验的直接分析法可知,根据极差值大小,在选定的条件范围内,废水的初始 pH 值对废水中有机物去除程度具有很大影响,为最主要影响因素,其次为矿物投加量、 H_2O_2 投加量及反应时间。最优的条件组合是初始废水 pH 值为 4,矿物投加量为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量为 $66.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应时间为 1.5 h。

根据正交实验极差,可以确定对实验结果影响最大的因素为反应的初始 pH 值,其次依次为 H_2O_2 投加量、矿物投加量和反应时间。先考察非主要因数,最后考察影响程度最大的因数,关注在最优条件下最主要因数对实验结果的影响,通过单因素实验,逐项确定最佳实验参数。在对矿物进行表征的基础上,通过单因数实验进一步了解各反应因素对实验结果的影响,阐述反应过程与反应机理。

2.4 反应时间的影响

初始废水 pH 值为 4、矿物投加量为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量为 $66.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,出水指标随反应时间的变化如图 4 所示。类 Fenton 反应处理造纸废

表 5 正交实验结果

Tab.5 Results of orthogonal experiment					
实验号	矿物投加量/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	H_2O_2 投加量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	反应时 间/h	初始 pH 值	COD 去除 率/%
1	0.5	33.3	1.5	6	19.38
2	1.0	66.7	0.5	5	45.91
3	1.5	66.7	1.5	7	20.00
4	2.0	33.3	0.5	4	45.91
5	0.5	50.0	0.5	7	12.11
6	1.0	16.7	1.5	4	53.23
7	1.5	16.7	0.5	6	31.78
8	2.0	50.0	1.5	5	58.15
9	0.5	16.7	2.0	5	24.92
10	1.0	50.0	1.0	6	22.55
11	1.5	50.0	2.0	4	48.31
12	2.0	16.7	1.0	7	28.70
13	0.5	66.7	1.0	4	54.52
14	1.0	33.3	2.0	7	21.23
15	1.5	33.3	1.0	5	42.22
16	2.0	66.7	2.0	6	51.38
k_1	27.73	34.66	33.93	50.49	
k_2	35.73	32.19	37.00	42.80	
k_3	35.58	35.28	37.69	31.28	
k_4	46.04	42.95	36.46	20.51	
极差 R	18.29	10.76	3.76	29.98	
优水平	2	66.7	1.5	4	
优组合	矿物投加量 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量 $66.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间 1.5 h, 初始 pH 值 4				

注: $k_1 \sim k_4$ 分别表示各因素从小到大对应各水平的实验结果,极差 R 由各因素对应的最大 k 值与最小 k 值的差得到。

水,反应非常迅速,反应 10 min 后 COD 下降明显,表明部分有机物氧化去除,达到了良好的反应效果。反应 1 h 后,继续延长反应时间出水 COD 基本处于平衡状态。处理后废水的 TOC 值也体现了相同的趋势。从单因素实验结果来看,后续反应选用 1 h 作为处理时间。

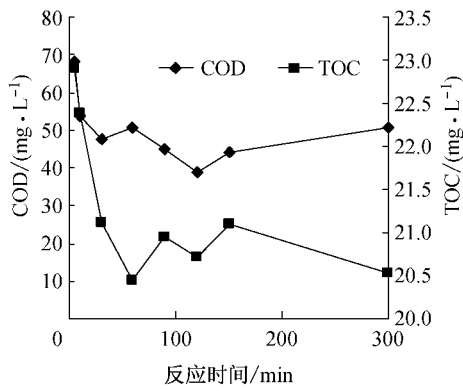


图 4 不同反应时间对污染物去除情况的影响
Fig.4 Effect of reaction time on treatment efficiency

2.5 矿物投加量的影响

矿物作为反应的主要催化剂,其投加量对反应速率和 H_2O_2 的利用效率产生重要影响。初始废水

pH 值为 4, H_2O_2 投加量为 $66.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间为 1 h, 从矿物投加量与出水 COD 的变化趋势可以看出, 矿物投加量在 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以前, 出水 COD 随矿物投加量的增加出现大幅下降, 大于 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 后下降幅度不明显(见图 5)。

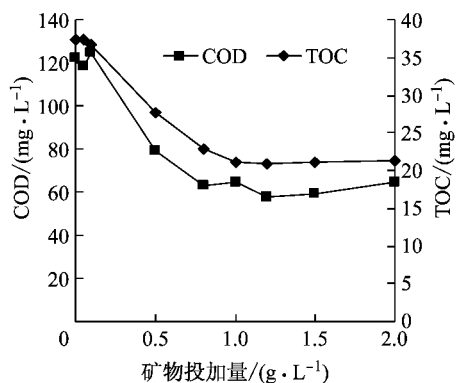


图 5 矿物投加量对污染物去除情况的影响

Fig. 5 Effect of pyrite dosage on treatment of wastewater

处理后废水 TOC 值的变化趋势与之相同, 单独加入 H_2O_2 时出水 COD 值有所下降, 可能是由于 H_2O_2 具有较强氧化性, 能将废水中少部分有机物去除。实验中, 矿物投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 处理后出水的 COD 及 TOC 有明显的降低, 投加 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的矿物就能起到一定的催化作用, 这说明矿物催化效果明显。但随着矿物投加量增加, 反应效率提高, 从能耗与废水处理排放标准方面考虑, 初步确定后续实验中矿物投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.6 H_2O_2 投加量的影响

H_2O_2 作为产生羟基自由基的原料, 投加量的多少对废水中有机物氧化去除的效果有很大影响。初始废水 pH 值为 4, 矿物投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间为 1 h, 从 H_2O_2 投加量与出水指标的变化趋势可以看出, H_2O_2 投加量大致在 $50.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 废水 COD 基本达到最大去除, 随 H_2O_2 继续投加, 出水 COD 无明显变化(见图 6)。单独加入矿物时出水 COD 值有所下降, 该现象说明矿物自身具有一定的吸附作用。矿物加入量恒定时, 去除单位 COD 所消耗的 H_2O_2 量与 H_2O_2 投加量之间有良好的线性关系。 H_2O_2 投加量增多, 去除单位 COD 所消耗的 H_2O_2 量随之直线上升(见图 7), 导致 H_2O_2 的利用率降低。 H_2O_2 投加量过多时, 矿物催化 H_2O_2 产生的羟基自由基容易与多余的 H_2O_2 反应, 消耗生成的自由基^[12]。从 TOC 的变化趋势看, H_2O_2 投加量大于 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 出水 TOC 值随 H_2O_2 投加

量继续增大未发生明显变化。 H_2O_2 投加量大于 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着 H_2O_2 投加量的增大, 出水 COD 虽有些波动, 但整体降低不大, 说明 H_2O_2 投加量增大, 其利用率在降低。综合考虑出水 COD, H_2O_2 的利用率及运行成本, 确定 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为最佳 H_2O_2 投加量, 这与传统的 Fenton 试剂氧化技术相比, 已经大幅降低了 H_2O_2 的用量, 从而降低成本。

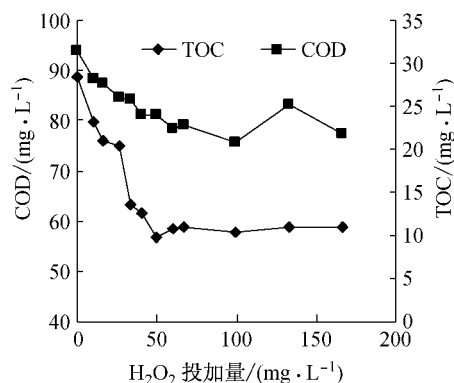


图 6 H_2O_2 投加量对污染物去除情况的影响

Fig. 6 Effect of H_2O_2 dosage on treatment of wastewater

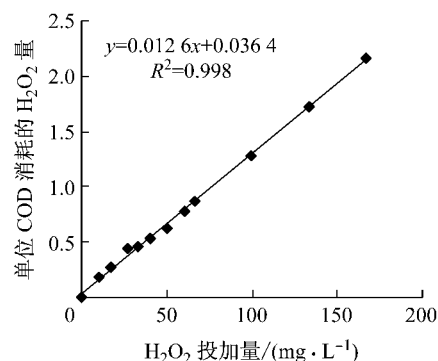


图 7 单位 COD 消耗的 H_2O_2 量与 H_2O_2 投加量的关系

Fig. 7 Relationship between H_2O_2 and cost of H_2O_2 per COD

2.7 初始 pH 值的影响

从正交实验结果可以看出, 影响类 Fenton 氧化处理废水效果的最主要因素为废水的初始 pH 值, 为进一步获得其对反应的影响, 实验考察了 pH 值单因素的影响。废水的初始 pH 值对废水 COD 去除效果的影响十分显著。当废水的初始 pH 值为 4 及以下时, 反应后废水的 pH 值会降低, 当 pH 值大于 4 时, 反应后废水的 pH 值出现明显上升(见图 8)。矿物投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间为 1 h, 调节废水初始 pH 值为 4 时, 处理后废水的 COD 值明显低于同等条件下其他 pH 值处理后的废水, 这一变化情况与反应后废水的 TOC 变化趋势完全吻合(见图 9)。确定后续实验中

初始废水的 pH 值调节为 4. 使用该最优条件对废水进行了深度处理, 可以使废水的 COD 从初始 $136.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $44.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 废水色度为 10 倍以下. 对比实验结果表明, 传统 Fenton 实验的最佳 pH 值是 3 且作为原料的硫酸亚铁铵和 H_2O_2 使用量大. 吴德礼等^[13] 利用黄铁矿烧渣催化 H_2O_2 降解酸性红 B 染料, 当初始 pH 值为 1 时去除效果最佳, 在 $\text{pH} = 1 \sim 11$ 的条件下都具有较好的催化效果, 可能由于烧渣中多金属协同催化作用产生的效果, 而 pH 值为 1 时由于铁离子溶出, 同时发生均相和非均相催化作用. Fenton 反应较为公认的反应方式按式(1)和(2)进行, 硫铁矿是一种复杂的天然化合物, 其中多价态铁离子共存, 传统 Fenton 反应按式(1)反应生成羟基自由基降解有机污染物, 而利用硫铁矿作为催化剂, 与传统 Fenton 反应相比, 偏高的初始反应 pH 值, 有利于加速式(2)反应的进行, 生成亚铁离子, 进一步生成羟基自由基降解有机污染物. 硫铁矿催化 H_2O_2 类 Fenton 反应比传统 Fenton 反应有更广的 pH 适用范围, 最佳反应 pH 值高于传统 Fenton 反应得益于自身的元素组成及多元素价态分布, 使得这一矿物催化作用具有更广阔的工程化应用前景.

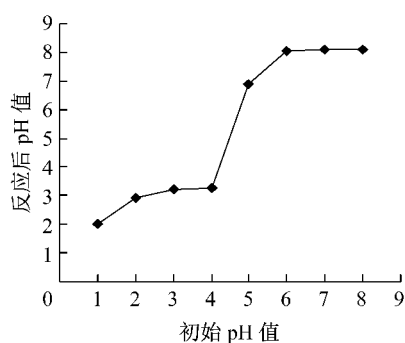


图 8 反应前后 pH 值变化
Fig.8 pH value variation

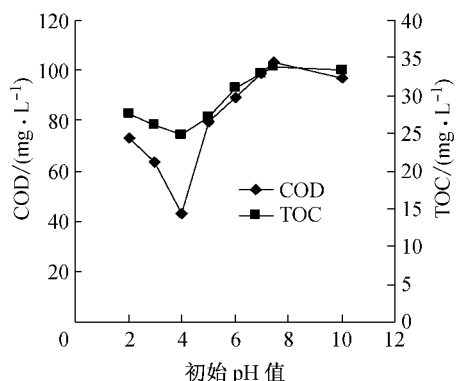


图 9 反应初始 pH 值对污染物去除情况的影响
Fig.9 Effect of initial pH on treatment of wastewater

2.8 硫铁矿重复利用实验

利用类 Fenton 深度处理造纸废水是一种最有效且能耗较低的方法. 张金玲等^[14] 利用传统 Fenton 法深度处理造纸废水, H_2O_2 投加量为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 硫酸亚铁投加量为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时可以将 COD 值为 $110 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的造纸废水生化出水降至 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下. 本次实验研究使用天然硫铁矿, 且进一步降低了 H_2O_2 的投加量, 有力地降低了工程化应用成本. 但类 Fenton 反应过程中, 矿物不能一次消耗完全, 对剩余的矿物进行有效利用, 既能节省投资而且能减少能耗. 为进一步探究矿物多次回用对造纸废水深度处理的影响情况, 考察铁矿物催化剂的重复使用性能, 在重复实验过程中, 向回用矿物中再添加初始投加量 10% 的矿物, 即 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 但与回用过程中造成的矿物损失相比较, 反应体系中矿物量未达到 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以出水水质相对于最优工艺参数下有相应降低. 如图 10 所示, 在硫铁矿回用过程中, 可以使处理废水的指标基本维持恒定, 该方案能大幅节省原材料的投加量, 且能减少废水处理过程中污泥的产生量. 但是, 随着使用次数的增加, 铁矿粉不断地消耗减少, 会影响处理效果, 需要不断地补充添加. 对反应前后硫铁矿的 SEM 图作了相应的考察. 反应前(见图 11)和反应后(见图 12)硫

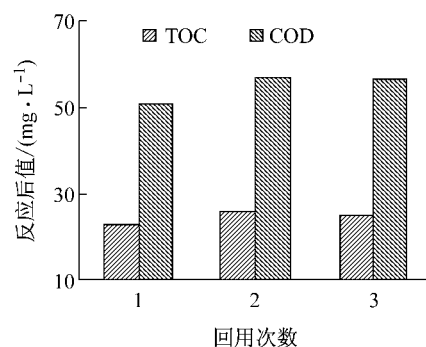


图 10 硫铁矿回用次数对处理效果的影响
Fig.10 Effect of pyrite-reuse times on treatment efficiency

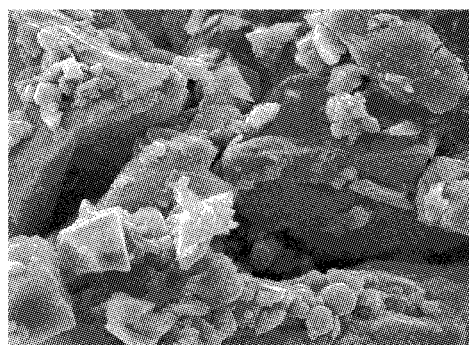
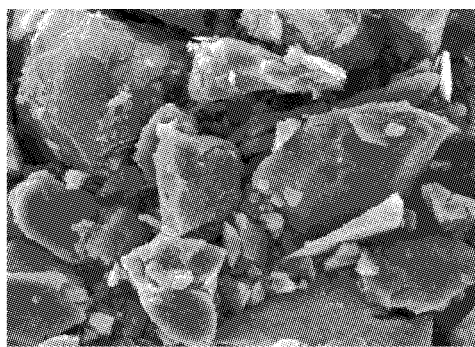


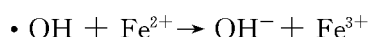
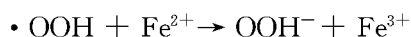
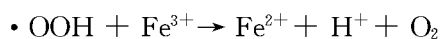
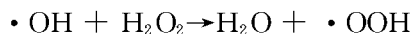
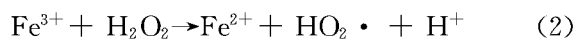
图 11 反应前硫铁矿 SEM 图(×2000)
Fig.11 SEM image of catalyst before reaction (×2000)

图12 反应后硫铁矿 SEM图($\times 2\,000$)Fig.12 SEM image of catalyst after reaction ($\times 2\,000$)

铁矿的物理结构未发生明显改变,反应后矿物表面小颗粒含量减少,这与反应过程中矿物互相摩擦、部分溶解有关。

3 反应机理探讨

关于 Fenton 氧化的机理,目前主要有羟基自由基原理、高价态铁中间体等主要理论,通常认为在 pH 值较低的情况下,羟基自由基原理是最主要反应机理。Fenton 氧化反应中存在以下一系列的链式反应^[15]:

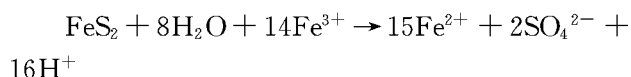


反应过程中产生的羟基自由基具有强氧化性,能将有机物氧化分解为小分子物质或无机物,将有机物彻底氧化,避免副产物的生成^[16],反应过程中可能还伴有亚铁离子的溶出^[11],随后整个反应体系同时发生均相与非均相反应。关于非均相催化类 Fenton 反应机理目前还没有一致的阐述。Lin 等^[17]认为 H_2O_2 与矿物表面位点反应生成络合物,该络合物能进行内层和外层配位反应,从而实现电子从配体向金属元素的转移,发生氧化还原反应。

实验中使用不同矿物作为类 Fenton 反应催化剂,取得不同的处理效果,主要与矿物的不同组分有关。不同产地的矿物通过 EDS 测定,发现矿物表面 Fe、S、O 等物质含量较多,矿物表面 Fe、S 物质的量比与去除有机物实验结果有一定的相关性,所使用的矿物中 Fe、S 物质的量比在 0.6 附近时催化效果最佳,这表明矿物的催化效果可能来自于硫铁化物与铁氧化物的综合作用。矿物所含 Fe 的价态不同,

影响上述链式反应过程,进而影响对实际废水中有有机物的去除程度。

此外,硫铁矿催化 H_2O_2 氧化技术中,催化活性高,能大幅减少 H_2O_2 的用量,一个重要原因可能是 FeS_2 本身能被 Fe(III) 所氧化。硫铁矿与 H_2O_2 发生类 Fenton 氧化反应,通过表面催化 H_2O_2 ,产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基,其中的 Fe(II) 被氧化为 Fe(III) ,形成的 Fe(III) 又可以与硫铁矿进行以下反应:



从而又转化成 Fe(II) ,这就形成了一个重要的催化循环反应。通过反应体系中 Fe(II) 与 Fe(III) 的不断循环,实现高活性氧化物种的形成,减少了 H_2O_2 的无效消耗,而且解决了传统 Fenton 反应无法克服的一个重要难题。传统 Fenton 反应一个最关键的问题是 Fe(III) 返回到 Fe(II) 的反应速率非常缓慢,成为整个反应的速率限制步骤,而在硫铁矿-水异质微界面能形成多重 Fenton 氧化反应,并能解决 Fe(II) 与 Fe(III) 循环问题,形成新型类 Fenton 氧化技术。

4 结论

通过正交实验确定了硫铁矿催化 H_2O_2 深度处理造纸废水的各因素影响程度,通过单因素实验确定了最佳工艺条件:初始废水 pH 值为 4,矿物投加量为 $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量为 $50.0\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应时间为 1 h。使用该最优条件对废水进行了深度处理,可以使废水的 COD 从初始 $136.0\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $44.8\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,满足《城镇污水处理厂综合排放标准》^[18](GB18918—2002)一级 A 排放标准。

硫铁矿作为催化剂的类 Fenton 反应中,催化效果与矿物表面所含 Fe 和 S 的比例有一定的相关关系,所使用的矿物中 Fe 和 S 物质的量比在 0.6 附近时催化效果最佳,硫铁矿催化 H_2O_2 非均相反应来自于矿物中所含的硫铁化物和铁氧化物的综合作用。

参考文献:

- [1] 章志萍.高级氧化法深度处理造纸废水生化处理水的研究[D].南宁:广西大学,2008.
ZHANG Zhiping. Study on papermaking wastewater advanced treatment by use advanced oxidation processes[D]. Nanning: Guangxi University, 2008.
- [2] 环境保护部科技标准司.GB3544—2008 制浆造纸工业水污染物排放标准[S].北京:中国环境出版社,2008.

- Department of Science, Technology and Standards of the Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. GB 3544—2008 Discharge standard of water pollutants for pulp and paper industry[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2008.
- [3] 李志萍, 刘千钧, 林亲铁, 等. 造纸废水深度处理技术的应用研究进展[J]. 中国造纸学报, 2010, 25(1): 102.
LI Zhiping, LIU Qianjun, LIN Qintie, et al. The application study progress of advanced treatment technology of papermaking wastewater[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2010, 25(1): 102.
- [4] 杨丽云, 李怡帆, 薛载坤, 等. $\text{NaClO}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化法深度处理草浆造纸废水实验研究[J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2011, 39(3): 108.
YANG Liyun, LI Yifan, XUE Zaikun, et al. Advanced treatment of pulping and papermaking wastewater by $\text{NaClO}/\text{Fe}^{2+}$ oxidation[J]. Journal of Henan Normal University: Natural Science Edition, 2011, 39(3): 108.
- [5] Catalkaya C E, Kargi F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study[J]. Journal of Hazardous Materials 2007, B139: 244.
- [6] Manhal A, Regis O, Driss M. An optimal control of a wastewater treatment reactor by catalytic ozonation[J]. Control Engineering Practice, 2013, 21(1): 105.
- [7] 张家欢. $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ 催化非均相芬顿脱色亚甲基蓝的研究[D]. 广州: 哈尔滨工业大学广州分院, 2010.
ZHANG Jiahuan. Research on $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ heterogeneous fenton decolorization of methylene blue[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Harbin Institute of Technology, 2010.
- [8] 刘生, 杨德敏, 方健, 等. 高级氧化技术在造纸废水处理中的应用[J]. 中国造纸学报, 2010, 25(4): 56.
LIU Sheng, YANG Demin, FANG Jian, et al. Mechanism of advanced oxidation processes and their application progress in papermaking effluent treatment[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2010, 25(4): 56.
- [9] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 93.
CHEN Chuanhao, XIE Bo, REN Yuan, et al. The mechanisms of affecting factors in treating wastewater by fenton reagent[J]. Environmental Science, 2000, 21(3): 93.
- [10] Nicholson R V, Scharer J M. Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics[J]. Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation, 1994, 550: 14.
- [11] 冯勇, 吴德礼, 马鲁铭. 黄铁矿催化类 Fenton 反应处理阳离子红 X-GRL 废水[J]. 中国环境科学, 2012, 32(6): 1011.
FENG Yong, WU Deli, MA Luming. Treatment of cationic red X-GRL wastewater by pyrite catalyzed Fenton-like reaction[J]. China Environmental Science, 2012, 32(6): 1011.
- [12] Navalon S, Alvaro M, Garcia H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 99: 1.
- [13] 吴德礼, 段冬, 马鲁铭, 等. 黄铁矿烧渣催化氧化 H_2O_2 废水中难降解污染物[J]. 化工学报, 2010, 61(4): 1001.
WU Deli, DUAN Dong, MA Luming. Fenton-like oxidation of refractory organic contaminants in wastewater using pyrite cinder at neutral pH[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2010, 61(4): 1001.
- [14] 张金玲, 于军亭, 张帅, 等. 芬顿法深度处理造纸废水[J]. 水资源与水工程学报, 2011, 22(3): 154.
ZHANG Jinling, YU Juntong, ZHANG Shuai, et al. Advanced treatment of papermaking wastewater by fenton method[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2011, 22(3): 154.
- [15] Barreiro J C, Capelato D M, Martin-Neto L, et al. Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ferrihydrite}$ system[J]. Water Research, 2007, 41: 55.
- [16] Matta R, Hanna K, Chiron S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals[J]. Science of the Total Environment, 2007, 385(1/3): 242.
- [17] Lin S S, Gurol M D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(10): 1417.
- [18] 环境保护部科技标准司. GB18918—2002 城镇污水处理综合排放标准[S]. 北京: 中国环境出版社, 2008.
Department of Science, Technology and Standards of the Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. GB18918—2002 Integrated waste water discharge standard[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2008.