黄铁矿废渣 /H_2O_2 体系处理造纸废水的研究

王锐刚[1]，郭方峥[2]，杨 春[1]

（1. 山西大学环境工程系，山西 太原 030013；2. 江苏省环境科学研究院，江苏 南京 210029）

摘要：研究了用黄铁矿废渣 /H_2O_2 体系对造纸废水生化处理出水的处理。该反应为非均相的类芬顿反应，其处理效果良好。通过正交试验得到处理造纸废水各影响因素的影响权重，而后通过单因素试验得到了适宜处理条件，即 pH 为中性、反应温度为 25℃、H_2O_2 用量为 15 ml/L、黄铁矿废渣用量为 10 g/L、处理时间 1 h，COD 初始浓度为 128 mg/L 的造纸废水处理后 COD 的去除率达到 68.06%，出水 COD 可以达标排放。研究表明，由于多种矿物间的相互作用以及协同催化作用，黄铁矿废渣具有较好的催化活性，pH 值影响较小，易于分离沉淀，且能重复利用，可以解决传统反应中 pH 值调整的问题，黄铁矿废渣利用问题，以及造纸废水达标排放问题。

关键词：黄铁矿废渣；H_2O_2；造纸废水；类芬顿反应

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.06.020

中图分类号：TD952　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-6532（2019）06-0089-05

造纸废水是工业排放废水中污染比较严重的一类废水，COD 浓度较高，可生化性较差，急需对造纸废水开展减排的技术研究 [1]。许多成熟的废水处理工艺均已在造纸废水处理中尝试过或正在广泛应用。随着资源紧缺、生态恶化以及人们生态意识的增强，国家 2008 年出台的造纸工业废水排放标准中：COD 为 60 mg/L，吨纸排水 15 m^3/t，这给造纸行业的废水处理增加了压力。一般造纸废水经二级生化处理后， COD 仍然在 100 mg/L 左右，难以生物降解，这就不得不采取深度处理技术 [2-4]。芬顿（Fenton）试剂法本质是 Fe^{2+} 作为催化剂催化 H_2O_2，生成具有强氧化性的·OH，以去除废水中的污染物。张金玲等人采用传统芬顿试剂处理造纸废水的二级生化出水，废水中的 COD 可以降低到小于排放标准 60 mg/L [5]。但是传统反应需要强酸条件，H_2O_2 不能充分利用，催化剂分离和重复利用困难，处理成本较高等制约着其推广应用 [6]。研究表明，含铁矿物可以催化 H_2O_2 生成·OH，并实现氧化降解污染物 [7]。由于催化剂易回收且能重复利用，受 pH 值影响小等而近年来受到关注。采用类芬顿方法处理造纸废水的生化出水，具有高效节能的特点。黄铁矿废渣是黄铁矿制硫酸生成中产生的废渣，主要成分是氧化铁。研究表明，黄铁矿废渣可以催化 H_2O_2 产生·OH，而这方面的研究及应用报道较少。本文以造纸废水生化处理出水为处理对象，利用黄铁矿废渣 /H_2O_2 体系处理造纸废水，分析其影响要素及机理，从而为这方面的应用提供依据。

1　试验部分

1.1　仪器和材料

仪器：电子天平，pH 计，COD 恒温加热器，水浴恒温振荡器。

材料：H_2O_2(30%)、浓 H_2SO_4、NaOH 和 $K_2Cr_2O_7$ 等均为分析纯。黄铁矿废渣颗粒、磁铁矿颗粒和赤铁矿颗粒粒径 -80 μm 83%。试验所用造纸废水为苏南某造纸企业二级生化后二沉池的出水，COD 为 128.0 mg/L，SS 为 3.8 mg/L。

收稿日期：2018-08-11
基金项目：山西省煤基重点科技攻关项目 (MD2014-07)
作者简介：王锐刚 (1978-)，男，博士，研究方向为水污染控制技术。

1.2 试验方法

量取 100 mL 造纸废水若干份，分别放入 250 mL 体积的锥形瓶中，用稀 H_2SO_4 调整 pH 值到所需值，再添加一定量的黄铁矿废渣粉末，而后再加入一定体积的 H_2O_2 (30%)，然后把锥形瓶放于恒温水浴振荡器中，在一定转速下震荡一定时间后静置，1 h 后取上清液测定甲基橙浓度。在相同的试验中，进行三个平行试验。COD 浓度选用 $K_2Cr_2O_7$ 法测定。

1.3 COD 去除率

$$\eta = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$$

式中：η 为造纸废水中 COD 的去除率，%；C_0 为造纸废水处理前 COD 的浓度，mg/L；C_t 为造纸废水处理后的 COD 浓度，mg/L；t 为处理时间，h。

2 结果与讨论

2.1 处理条件的优化

黄铁矿废渣 /H_2O_2 体系中，黄铁矿废渣作为催化剂催化 H_2O_2 值产生·OH 自由基，从而去除废水中的 COD，所以黄铁矿废渣用量、H_2O_2 用量、反应初始 pH 和反应温度等都会对去除效果产生影响，为了寻求适宜的处理条件，以造纸废水生化出水为处理对象考察这些因素的影响，以优化处理条件。

2.1.1 正交试验

设计了以 H_2O_2 用量、黄铁矿废渣用量、反应温度和反应时间为参数的 4 因素 4 水平的正交试验 [8]，见表 1，得到各影响因素对甲基橙去除效果的影响权重由大小顺序为：H_2O_2 用量 > 反应时间 > 黄铁矿废渣用量 > 反应温度，进而确定初步试验条件为：H_2O_2 用量 15 ml/L，黄铁矿废渣用量 10 g/L，反应温度 25℃，反应时间 1 h。接下来进行单因素试验，以确定适宜的处理条件。

表 1 正交试验

Table 1 Orthogonal test table

水平	H_2O_2 用量 /(ml·L^{-1})	黄铁矿废渣用量 /(g·L^{-1})	反应温度 / ℃	反应时间 /h
1	5	5	25	0.5
2	10	10	35	1.0
3	15	15	45	1.5
4	20	20	55	2.0

2.1.2 废水初始 pH 值

在黄铁矿废渣用量为 10 g/L，H_2O_2 用量为 15 ml/L，初始 COD 浓度为 128 mg/L 的造纸废水，反应温度为 25℃ 的情况下，研究不同初始 pH 值对造纸废水处理的影响。结果见图 1。

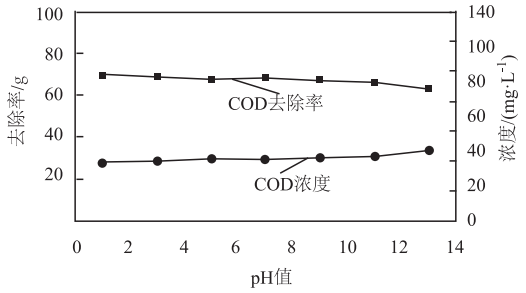

图 1 废水初始 pH 值对除去率的影响

Fig .1 Effect of initial pH on removal

pH 值对传统芬顿反应的影响较大，因为只有在酸性条件下 Fe^{2+} 才能催化 H_2O_2 产生·OH，通常需要在 pH 值为 3 ～ 4 的酸性条件下进行，反应完成后还需要二次调整 pH 值。从图 1 看出，采用黄铁矿废渣为催化剂的类芬顿法受 pH 值的影响较小，在初始 pH 值为 1 ～ 11 的范围内，造纸废水中 COD 的去除率变化比较小，性能比较稳定，出水 COD 浓度在处理后均低于排放标准 60 mg/L。反应完成后废水的 pH 值均在中性范围内，表明该反应的 pH 值适应范围比较广。pH 值中性条件下过渡金属化合物也具有良好的催化作用 [9]。因为黄铁矿废渣中包含多种铁氧化物和 Ca、Mg 等其他多种金属的氧化物，产生协同催化的作用，所以在 pH 值为 1 ～ 11 的范围内均具有较好的催化作用。pH 1 时的反应速率比其他 pH 值条件下要明显快，可能主要由于强酸条件下，废渣中的 Fe 离子出现溶解，产生溶解态 Fe^{2+} 或 Fe^{3+}，形成传统的芬顿反应。

2.1.3 H_2O_2 用量

H_2O_2 是·OH 自由基的主要原料来源，所以 H_2O_2 的用量会影响到处理的有效性，也会影响到废水处理的经济性。在黄铁矿废渣用量为 10 g/L，废水中 COD 浓度为 128 mg/L，反应温度为 25℃，pH 值为中性条件下考察了不同 H_2O_2 用量对造纸废水处理效果的影响，结果见图 2。

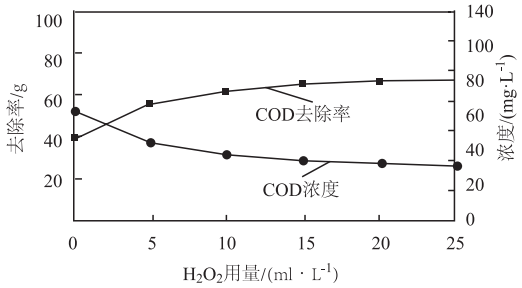

图 2　H_2O_2 用量的影响

Fig .2　Effect of H_2O_2 dosage on removal

从图 2 可看出，随着 H_2O_2 用量的增大，反应速率加快，当用量增大到 15 ml/L 后，变化趋势变缓。增大 H_2O_2 的用量主要是促进反应速率的提高，当 H_2O_2 的用量为 15 ml/L，COD 的去除率在反应 1 h 时为 68.06%，当 H_2O_2 的用量为 5ml/L 时，COD 的去除率在反应 1 h 时还不到 60%，因此认为 H_2O_2 的适宜用量为 15 ml/L。对于 H_2O_2 用量为 0ml/L 时，COD 的去除率也可达 41.35%，主要是由于起初废渣对 COD 可以快速吸附，而后被氧化降解。通过试验可知，COD 为 128 ml/L 初始浓度的造纸废水，达到吸附平衡后废渣对 COD 的吸附去除只有 40% 左右，COD 的浓度为 75.07 mg/L，而加入 H_2O_2 后则可达标排放。

2.1.4 处理时间

处理时间在实际应用中具有重要意义。处理时间不充分，达不到处理效果，时间过长，增加了处理成本。黄铁矿废渣用量为 10 g/L，H_2O_2 用量为 15 ml/L，反应温度为 25℃，pH 值为中性，研究了造纸废水中 COD 浓度随处理时间的变化，结果见图 3。

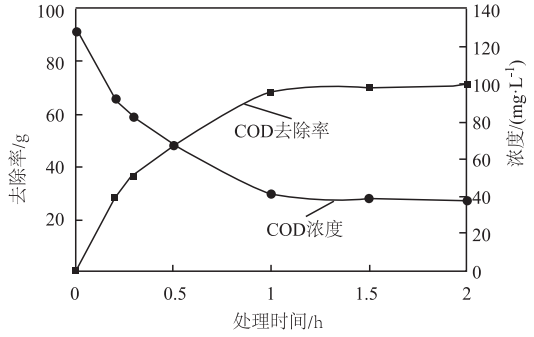

图 3　处理时间对除去率的影响

Fig .3　Effect of handling time on removal

由图 3 可看出，在反应初始阶段 COD 的去除比较快，这可能是由于废渣对 COD 的快速吸附可导致反应初始阶段 COD 浓度明显降低；·OH 自由基的生成是快速反应，由于处理开始时 H_2O_2 的有效浓度比较高，处理速率较快，而后处理速率逐渐变缓。当 H_2O_2 用量为 15 ml/L 时，反应 0.5 h 时 COD 的去除率即可达到 47.44%，COD 的浓度降到 67.28 mg/L，反应 1 h 时，COD 的浓度降到 40.88 mg/L。H_2O_2 的用量也会影响处理时间，当 H_2O_2 的用量为 5 ml/L 时，处理时间为 1 h 时，COD 的浓度可降低为 53.74 mg/L。所以认为在该条件下适宜的处理时间为 1 h。

2.1.5 黄铁矿废渣用量

在造纸废水 COD 初始浓度为 128 mg/L，H_2O_2 用量为 15 ml/L，反应温度为 25℃，pH 值为中性，考察了不同废渣用量对甲基橙去除率的影响，结果见图 4。

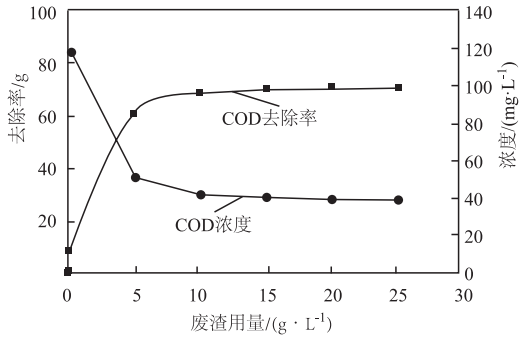

图 4　黄铁矿废渣用量对除去率的影响

Fig .4　Impact of pyrite slag dosage on removal

由图 4 可以看出，添加黄铁矿废渣可以明显提高 COD 的去除效率。当废渣用量为 0 g/L 时，即为单独使用 H_2O_2 的效果，COD 去除率为 8.65%，说明单独 H_2O_2 对 COD 的去除效果较差，添加黄铁矿废渣对 H_2O_2 有明显的催化作用，但当废渣达到 10 g/L 时，继续添加废渣催化作用不明显，所以认为在该条件下黄铁矿废渣适宜的用量为 10 g/L。

2.1.6 反应温度

在造纸废水 COD 初始浓度为 128 mg/L，H_2O_2 的用量为 15 ml/L，黄铁矿废渣的用量为 10 g/L，处理时间为 0.5 h，pH 值为中性，研究了反应温度对造纸废水中的 COD 除去率的影响，结果见图 5。

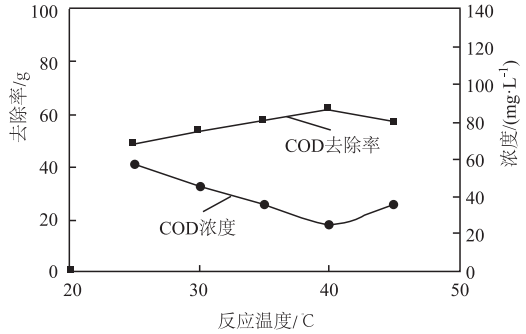

图 5　反应温度对除去率的影响

Fig .5　Effect of handling temperature on removal

由图 5 可知，COD 的脱除效果随反应温度的升高开始先提高随后再减弱。当反应温度 40℃时，去除效果最好，去除率可达 86.62%。当温度低于 40℃时，去除效果随温度的升高而提高。因此，认为温度的升高促进了分子的平均动能，从而加快了反应速率；当处理温度大于 40℃时，处理温度的升高导致去除率的降低，因为处理温度的升高不仅加速了主反应速率，而且加速了副反应速率，而且高温还会导致 H_2O_2 分解，也会导致去除率下降 [7]。考虑到废水温度升高会增加处理成本，也考虑到出水达标排放，所以认为 25℃为适宜的处理温度。

2.2　黄铁矿废渣重复利用

在类芬顿反应中，进行一次处理后矿物不可能完全消耗，对反应后的矿物进行重复利用，不但可节约材料，也能降低成本。在黄铁矿废渣用量为 10g/L，H_2O_2 用量为 15 ml/L，造纸废水 COD 初始浓度为 128 mg/L 时，考察了黄铁矿废渣的重复利用性能。慢速搅拌下反应 1 h，而后取出上清液，锥形瓶中保留废渣，再次加入 COD 初始浓度为 128 mg/L 的造纸废水，同样慢速搅拌反应 1h 后取出上清液，锥形瓶中保留废渣，依次进行重复试验。

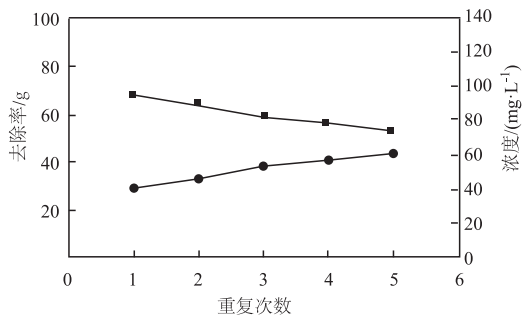

图 6　黄铁矿废渣重复利用

Fig .6　Reusing of pyrite slag

图 6 结果表明，废渣重复使用 5 次后仍然具有较好的处理能力，处理后 COD 可以达标排放，且由于非均相，废渣容易分离沉淀。

2.3　反应机理

一般认为，芬顿反应的机理是 Fe^{2+} 催化系统中的 H_2O_2 生成 •OH 自由基然后进行氧化。Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应为快速反应，产物为·OH 自由基，同时生成 Fe^{3+}，Fe^{3+} 又能与 H_2O_2 反应生成 Fe^{2+}，生成的 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应生成 `OH，因此 $Fe^{2+}$ 作为催化剂在反应体系中起作用。`OH 与有机物 RH 反应生成 R·，进而导致有机物碳链的破坏，最终生成 CO_2 和 H_2O。

关于使用磁铁矿和赤铁矿等其他单一含铁矿物催化 H_2O_2 的研究已有报道 [10]。但对于这类固相催化的反应机理目前还不十分清楚，大多认为非均相催化作用是 H_2O_2 在催化剂表面产生·OH，从而使吸附于铁矿物表面的有机物被·OH 氧化 [11]。pH 值中性条件下 Lin 等认为，针铁矿催化 H_2O_2 的机制是一种表面络合催化 [9]。对于黄铁矿废渣，由于其具有多种铁氧化物和其他金属氧化物，催化反应主要是废渣的表面络合催化反应。由于废渣具有多种矿物，所以还需要对废渣催化过程中多种矿物间的相互作用以及协同催化作用进行深入研究。

3　结　论

黄铁矿废渣具有多种铁氧化物和其他金属氧化物，与其他单一的含铁矿物相比，催化性能要好，对 H_2O_2 的催化作用更强。pH 值为中性、反应温度为 25℃、H_2O_2 用量为 15 ml/L、黄铁矿废渣用量为 10 g/L、反应时间 1 h，COD 初始浓度为 128 mg/L 条件下，造纸废水经处理 COD 可以保证排放达标。而黄铁矿废渣 /H_2O_2 体系受 pH 的影响很小，适应 pH 值范围较广，可以解决传统芬顿反应需要调整 pH 值的问题。黄铁矿废渣是一种化工固废，采用黄铁矿废渣 /H_2O_2 体系具有明显的优势，进一步研究可开发成为新型废水处理技术，解决

造纸废水的出水问题，还可达到以废治废目的。

参考文献：

[1] 施英乔，丁来保，李萍，等 . 国内废纸造纸废水处理技术新发展 [J]. 林产化工通讯 ,2001,35 (4):3 -7.

[2] 环境保护部科技标准司．GB3544-2008 制浆造纸工业水污染物排版标准 [S]．北京：中国环境出版社，2008．

[3] 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．

[4] Manhal A，Regis O，Driss M．An optimal control of a wastewater treatment reactor by catalytic ozonation[J]．Control Engineering Practice，2013，2l(1)：105．

[5] 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．

[6] 张家欢．LiFe(WO4)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．

[7] Barreiro JC，Capelato MD，Martin NL. Oxidative Decomposition of Atrazine by A Fenton-like Reaction in H2O2/Ferrihydrite System[J].Water Reasearch,2007,41:55-62.

[8] 徐仲安，王天保，李常英，等 . 正交试验设计法简介 [J]. 科技情报开发与经济 ,2012,12(5)：148-150.

[9] Lin SS，Gurol MD. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics，mechanism， and implications[J].Environ. Sci.Technol.，1998,32(10):1417-1423.

[10] Wu Daqing，Diao Guiyi，Yuan Peng. Study on catalytic decomposition kinetics and products of phenol with peroxide and pyrrhotite[J].Bulletin of Mineralogy，Petrology and Geochemistry,2017, 26(2)：132-135.

[11] Xue XF，Hanna K，Abdelmoula M，Deng NS. Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite：kinetic experiments and spectroscopic investigations[J].Applied Catalysis B：Environmental，2009，89(3/4):432-440.

Treatment of Papermaking Wastewater in Pyrite Slag/H_2O_2 System

Wang Ruigang[1], Guo Fangzheng[2], Yang Chun[1]

(1. Environmental Engineering Department of Shanxi University, Taiyuan, Shanxi, China; 2. Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing, Jiangsu, China)

Abstract: The effluent of papermaking wastewater after biochemical treatment was treated in pyrite slag/H_2O_2 system, which was Fenton-like reaction, the effluent was well. The influence weights of factors in treating papermarking wastewater were obtained through orthogonal tests, Then the suitable treatment conditions were obtained through single factor tests.That is, pH was neutral, reaction temperature was 25℃, the dosage of H_2O_2 is 15 ml/L, the dosage of pyrite slag was 10 g/L, the handling time was 1h. When the COD initial concentration was 128 mg/L, 68.06% of COD was removed. The effluent COD was less than the wastewater discharge standard. The results show that the pyrite slag has good catalytic activity because of the interaction of various minerals and synergistic catalysis. The influence of pH value on the pyrite slag is small. It is easy to separate and precipitate, and can be reused. It can solve the problems of pH adjustment in traditional reactions, utilization of pyrite slag and discharge of papermaking wastewater up to the standard.

Keywords: Pyrite slag; H_2O_2; Papermaking wastewater; Fenton-like reaction