

## 摘 要

高浓度含油乳化废液来源于印染、石油化工、机械切削、食品加工等行业，种类多、排放量大、成份复杂、COD 含量高，如果直接将其排入环境，会对生态环境造成严重危害，因此必须对其进行合理处理后才能排放。由于其稳定的乳化状态和复杂的有机物构成，使得单一的物理、化学或生物方法很难将其有效处理，因而，寻求新颖、高效的乳化废液处理方法显得十分重要。

本课题利用化学破乳-Fenton 试剂氧化降解-粉煤灰吸附联合处理高浓度乳化废水，通过三种工艺的联合与优化弥补单项处理工艺存在的缺陷，达到较理想的废水处理效果。

试验以实验室模拟乳化废水为对象，以 COD、含油量为水质指标，通过单因素试验、正交试验等方法考察了破乳剂种类与投加量、pH 值条件、废液原始浓度、搅拌强度及油水分离时间对破乳效果的影响； $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  投加量、pH 值、氧化时间对 Fenton 处理效果的影响；粉煤灰改性方法、灰样投加量、pH 值及吸附时间对粉煤灰处理效果的影响。分析与研究以上各因素与 COD 去除率、含油量去除率的关系，为影响化学破乳过程、Fenton 试剂氧化过程和粉煤灰吸附过程的各因素选择合理水平，以最大限度提高污染物去除率，达到稳定有效的废水处理效果。

通过试验研究得到了实验室模拟高浓度乳化含油废水破乳-氧化-吸附处理过程的最佳工艺操作条件。破乳的最佳条件是 pH=5，破乳剂  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  投加量 10g/L，快速搅拌 2min，慢搅 12min 静置分层 15min；Fenton 试剂氧化法处理的最佳操作条件为： $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量 0.5mL/mL，

[Fe<sup>2+</sup>]=500mg/L, pH=3, 反应时间为 2h, 终了 pH=10; NaOH、FeSO<sub>4</sub> 和 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 混合改性后粉煤灰吸附的最佳操作条件为: 投灰量 20g/L, pH 值=8、振荡吸附时间 30min。浓度为 5% 的模拟乳化废水, COD 高达 129600mg/L, 含油量也上万, 在以上试验条件下处理后, 出水 COD 低于 110 mg/L, 含油量低于 10mg/L, 处理效果好。

在实验室模拟废水研究的基础上, 对机械加工实际洗削废液进行研究。废液初始 COD 含量高达几十万毫克每升, 直接处理难度大, 首先结合模拟废水的最佳处理浓度对洗削废液进行合理稀释, 然后在试验研究模拟废水各因素的最佳操作条件下进行处理。水质检测显示破乳后水中的 COD、含油量急速下降但均高于 2000mg/L, 经 Fenton 氧化后 COD、含油量又迅速降低, 再经粉煤灰吸附后, COD、含油量均达国家城镇污水处理厂二级排放标准。

研究表明化学破乳预处理-Fenton 氧化-吸附法对含油废水有良好的处理效果。由于其工艺简单、处理效率高, 且合理利用了工业废弃物, 变废为宝, 符合可持续发展的要求, 具有较广阔的应用前景。

**关键词:** 乳化废液, 破乳, Fenton 试剂, 粉煤灰, 改性

## ABSTRACT

Heavy Concentration Emulsion Wastewater is derived from many industries such as dyeing and printing industry, petrochemical industry, machine cutting, food processing and so on. It has a few characteristics such as wide varieties, large capacity of drainage, complicated component and high chemical oxygen demand (COD). It is a class of unmanageable special wastewater and harmful to co-environment if it is discharged to environment directly. The kinds of emulsifying wastewater must be treated. It is difficult for single physical or chemical method to reach efficiency degradation. To resolve the problem, the emulsion breaking- Fenton oxidation-fly ash adsorption process was used in Laboratory to treat the waste emulsified liquid thoroughly and effectively.

Heavy Concentration Emulsion Wastewater would be treated by the emulsion breaking pretreatment and then degraded through Fenton reagent process, and fly ash was used to absorb the residual contaminants at last. The Joint approach was used to make up deficiencies in individual technology and achieve the discharge standards of oily wastewater.

The study took laboratory simulation emulsion wastewater as target and COD, Oil Concentration as water quality indicators, using single factor and orthogonal test as method. It investigated the relationship between the oil-water separation effect and the demulsifier species, the demulsifier adding dosage, pH conditions, the original liquid concentration, the mixing intensity, and the separation time. It also investigated the effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adding dose,

$\text{Fe}^{2+}$  adding dose, pH conditions, oxidation time and dosing ways of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on Fenton oxidation results. The test also did some studies in the fly ash adsorption properties, which modified by different methods, and then chose appropriate and effective modified methods and investigated the influence extent of adding dose, the pH conditions and adsorption time. Through analysis the relation curve between influence factors and COD, Oil Concentration, the test chose reasonable level for each factor in breaking emulsions, Fenton reagent and fly ash adsorption process, in order to improve the effectiveness of wastewater treatment and achieve the discharge standards of Oily Wastewater.

Through investigation of experiment, the optimal operating conditions of the disposal project for oily wastewater are obtained. The operating conditions of emulsion breaking are as following: adding PAC=25mg/ L; adding emulsion splitter =10g/ L; pH=5; high speed agitation time=2min, Slow speed stirring time=12min. The operating conditions of Fenton reagent process are as following: adding  $\text{H}_2\text{O}_2$ =0.5mL/mL; adding  $\text{Fe}^{2+}$ =500mg/ L; initial pH=3; ending pH=10; t=120min. The operating conditions of modified fly ash adsorption process are as following: adding fly ash=20g/L, pH=8, t=30min. When concentration of the simulation emulsification wastewater is 5%, COD is as high as 129600mg / L and oil concentration are more than tens of thousands, it is treated following the experimental conditions above, COD of the effluent is under 110 mg / L and oil concentration is less than 10mg / L, the effect of the process is good.

Check the actual waste for verification test. Initial COD of actual machining production cut washing liquid is as high as 32,0000mg/L, and it is difficult to depredate directly. To solve this problem, first diluted the waste appropriately, and then proceeded to follow-up processes to depredate it in depth. After treating under above operating conditions, the COD and oily

concentration of oily wastewater reduced quickly, met the national emission standards for secondary yielding water.

The Research shows that chemical demulsification pre-treatment-Fenton oxidation-Fly ash adsorption process of have a good effect in Heavy Concentration Emulsion Wastewater treatment. The joint technology has a more broad application prospects, because of its simple process, high efficiency and it using industrial waste in rational, according with the requirements of sustainable development.

**KEY WORDS:** Emulsion wastewater, Emulsion breaking, Fenton reagent, Fly ash, Modified

# 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权江苏大学可以将本学位论文的全部内容或部分內容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保 密 ，在      年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密 。

学位论文作者签名：李茜茜

2009年6月9日

指导教师签名：刘宏

2009年6月9日

# 独创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已注明引用的内容以外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：李南华  
年 月 日

## 第一章 引言

### 1.1 乳化含油废水概述

#### 1.1.1 乳化含油废水的来源

含油乳化废液来源广泛，其主要来源有以下几个方面。

其一，金属和机械工业。主要来自机械切削、机械加工、铸造、锻造、汽车发动机加工、装配、电镀、焊接、涂装，调质、矿物浮选等各车间。在切削、研磨、压延等机械加工过程中，使用水包油型(O/W)的乳化液作润滑剂、清洗剂、冷却液、防锈剂，以减小摩擦力、降低热效应、延长刀具寿命、提高加工质量和生产效率<sup>[1]</sup>。由于含油乳化液中含有大量的不饱和油脂、皂类、乳化剂和添加剂等有机物，在长期使用中被空气中的氧气氧化，另外在金属切削过程中摩擦受热以及金属的催化作用，使乳化液中的油脂氧化，而且乳化液中缺少阳光，细菌大量繁殖形成缺氧环境，使其逐渐腐败变质失去作用，并产生臭味，因此乳化液必须定期更换。这类废水的主要成份为机械油或矿物油、皂类、乳化剂、消泡剂、润滑防腐剂、可溶性有机物、金属切削物和固体悬浮物，也含有一定浓度的表面活性剂、稳定剂、乳化油等。

其二，来源于石油工业。在石油生产、精炼、储存、运输等过程中产生，比如油气和油品的冷凝分离水和洗涤水、反应生成水、油罐洗水、油槽车洗涤水、炼油设备洗涤水等。

此外，金属表面清洗、食品加工、纺织、皮革、印钞、橡胶工业都会产生高浓度含油乳化废液。

各类乳化废液具有如下共同特点：成份复杂，种类繁多，含有大量的油、多种表面活性剂及添加剂，COD含量高，处理难度相当大。

#### 1.1.2 乳化含油废水组成及油脂存在形态

含油乳化废液主要由 5~10%的矿物油或植物油、表面活性剂和水组成，且油、水、乳化剂三者形成稳定的乳化液体系。

##### (1) 矿物油或植物油

根据废液中油脂可以将含油乳化废液划分为：游离态油、分散态油、乳化油、溶

解油及固体附着油。

① 游离态油

水体中的油脂大部分以悬浮状态存在，一般油粒径大于  $100\mu\text{m}$ ，静置时能迅速上升到液面，在污水表面形成油膜，此类废水用一般分离设备即可处理。

② 分散态油

也称机械分散态油，直径一般在  $10\sim 100\mu\text{m}$  范围内<sup>[2]</sup>，以小液滴形状分散在污水中，这类油也不稳定，易受外界水力条件的影响，长期静置会聚并成较大油珠而浮上水面。

③ 乳化油

乳化油的油珠粒径为  $0.1\sim 10\mu\text{m}$ ，但主要在  $1\sim 10\mu\text{m}$  范围，而可见光波长在  $0.4\sim 0.8\mu\text{m}$  之间，所以乳化液发生反射现象而呈乳白色<sup>[3]</sup>。

④ 溶解油

溶解油粒径极其细微，一般油粒直径小于  $0.1\mu\text{m}$ ，甚至可小到几纳米。这种形态的油通常无法用常规物理方法去除。

⑤ 固体附着油

这类油吸附于污水中固体颗粒表面。

(2) 表面活性剂

乳化废水的一个主要组成就是表面活性剂。表面活性剂具有亲水、亲油性质，能起乳化、分散、增溶、稳定等作用<sup>[4]</sup>。表面活性剂通常分为离子型和非离子型两大类。离子型表面活性剂在水中电离，形成带正电荷或带负电荷的憎水基。前者称为阳离子表面活性剂，后者称为阴离子表面活性剂。非离子表面活性剂在水中不电离，呈电中性。含油乳化废液的稳定性与表面活性剂密切相关，阳离子表面活性剂的水溶液通常显酸性，阴离子表面活性剂的水溶液一般呈中性或碱性，两者一般不能混合。可以用阳离子(或阴离子)表面活性剂对含有阴离子(或阳离子)表面活性剂的乳化废水破乳；非离子表面活性剂在水中的溶解度随温度升高而降低，可以利用这些特点选择破乳方法。

## 1.2 乳化液的理化性质及危害

### 1.2.1 乳化液的类型与特点

#### (1) 乳化液的类型

乳化液的类型有水包油型 (O/W)、油包水型 (W/O) 和复合乳化液 (亦称多重乳化液) 三种, 水包油型是指分散相的水滴中含有油, 油包水型是指分散相的油滴中含有水的分散体系<sup>[5-6]</sup>。含有水滴的油滴分散在水相中所形成的乳化液, 称为水-油-水型复合乳化液; 而含有油滴的水滴分散在油相中所形成的乳化液, 称为油-水-油型复合乳化液。

复合乳化液又可分为三种类型, A 类是分散相微滴中包含一个大的内部微滴; B 类是分散相微滴中包含许多的内部微滴; C 类是分散相大滴中捕获了大量的极小且紧密堆积的微滴, 具体如图 1.1。

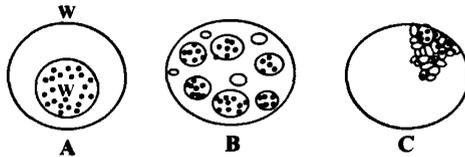


图 1.1 复合乳化液的类型

Fig.1.1 The type of Composite emulsion

#### (2) 乳化液的特点

乳化液多用阴离子型乳化剂配制, 为 O/W 型结构, 油珠带负电。由于乳化液中含有大量油类、表面活性剂和脂肪酸钠盐等, 在循环使用过程中受摩擦热、金属粉尘及细菌等污染, 逐渐腐败变质失去作用。所以要定期或不定期地排出一部分老的乳化液, 补充新的乳化液。

乳化液的外观取决于在连续相中分散液滴的大小。分散液滴直径大于或等于  $1\mu\text{m}$ , 乳化液为乳白色; 直径在  $0.1\sim 1\mu\text{m}$  为蓝白色; 直径在  $0.05\sim 0.1\mu\text{m}$  为浅灰色半透明状; 直径小于  $0.05\mu\text{m}$ , 乳化液是洁净透明状<sup>[7-9]</sup>。本试验所研究的是机械加工冷却乳化液, 油滴粒径在  $0.1\sim 2\mu\text{m}$  之间, 由于使用过程中的机械滴漏混入大量的机械油, 使其表面漂浮大量黑色浮油。外观呈乳白色, 有时呈灰色, 变质后伴有恶臭。

### 1.2.2 影响乳化液稳定的因素

根据乳化剂的作用，乳化液的稳定原因可以归纳为三个方面：界面张力，界面膜的性质，界面电荷。

#### (1) 界面张力

乳化液是高度分散且具有巨大油水界面的多相分散系，界面能很高，是热力学上的不稳定体系。为了降低体系的能量，液滴间有自发聚结的倾向，因此低的油水界面张力有助于体系的稳定。当加入乳化剂后，乳化剂分散在油-水界面上定向吸附，降低油水界面的张力，促使乳化液稳定<sup>[10]</sup>。因此，低界面张力在形成稳定的乳化液中起到了重要作用。

#### (2) 界面膜

低界面张力是乳化液稳定的重要因素，但并非唯一因素，界面张力的高低主要表明乳化液形成的难易。界面膜的机械强度也是决定乳化液稳定的主要因素之一<sup>[11]</sup>。在水体系中加入乳化剂后，由于乳化剂的两亲分子使得它既亲水又亲油，亲水基伸进水中，亲油基伸进油中，定向排列在油水界面上形成界面膜。膜的机械强度决定了乳化液的稳定性。

#### (3) 界面电荷

乳化液的液珠上所带电荷主要来源于所用离子型乳化剂在水中电离产生离子在液珠表面吸附所致。若乳化剂为阴离子型表面活性剂，则油珠带负电荷；若乳化剂为阳离子型表面活性剂，则油珠带正电荷<sup>[11]</sup>。由于质点上的电荷相互排斥使液珠不易凝聚，乳化液变得稳定。

乳化废液处理过程中可以根据这些影响因素使乳化废水失去稳定性而易于处理。由于界面张力原因稳定的乳化液，可以采取提高界面张力的方法失稳；由于界面膜强度稳定的乳化液，可以通过加酸等方法破坏液膜使其失稳；由于界面电荷稳定的乳化液，可以通过压缩双电层的方法达到破乳效果。

### 1.2.3 含油乳化废水的生态毒性

高浓度含油乳化废液是一种难处理的工业废水且排放量大，如不进行处理直接排放，对水体和生态环境会造成严重危害，主要表现为以下几个方面。

### (1) 危害动物及人类健康

高浓度含油乳化废液中含有油类、乳化剂（表面活性剂）、亚硝酸钠及它们的分解产物。这些分解产物存在着多种有毒和致癌物质，如多氯联苯类、多环芳烃等。这些物质在水体中被水生生物粘附、吸附、摄取、吸收、富集，造成水生生物畸变，通过食物链的作用进入人体，使肠、胃、肝、肾等组织发生病变，危害人体健康。

### (2) 危害水生动植物生长

油类和表面活性剂物质进入自然界水体极易扩散成膜而覆盖在水体表面，阻止空气中的氧溶解于水，造成水体缺氧，使水生动物大量死亡，产生恶臭，还会妨碍水中植物的光合作用，是典型的高浓度、难生物降解有机废水。水体中含油达 0.01g/L 就可能使鱼肉带有特殊气味而不能食用<sup>[12]</sup>；油膜还能附在鱼鳃上，导致鱼类呼吸困难，甚至窒息死亡；在含油乳化废水的水域中孵化的鱼苗，多数产生畸形，易于死亡。

### (3) 破坏水体景观

含油乳化废液中含有的挥发性有机物，在各种自然因素作用下，一部分组分和分解产物可挥发进入大气，污染和毒化水体上空和周围的大气环境。同时，因扩散和风力作用，可使污染范围扩大。油类在水体中会相互聚结成油团，或在水体中的固体漂浮物上形成油疙瘩，聚集在沿岸、码头、风景区形成大片黑褐色的固体块，腐败发黑，气味刺鼻，难以自然降解，使自然景观遭到破坏。

### (4) 危害农田植物

油类物质可吸附在农作物根茎部，若用含油乳化废液灌溉农田，不仅会使土壤油质化，而且影响农作物对养分的吸收，造成农作物减产或死亡。

因此，含油废水的治理对于保护水资源，维持生态平衡，促进经济发展，都具有重要意义。

## 1.3 乳化含油废水处理的国内外研究现状

### 1.3.1 破乳是乳化废水常用的预处理方法

乳化废水通常都要经过破乳预处理过程。破乳分为两个过程。第一步是絮凝，分散相的液珠聚集成团，此时液珠均独立存在，可以再分散，所以是可逆的，如果介质比重相差很大，则可以加速这个过程进行；第二步是聚结，在乳化液中各液滴相互合并成大颗粒液珠，最后聚沉分离<sup>[13]</sup>。在乳化液浓度较低的情况下，絮凝起主要作

用,而高浓度时则聚结起主要作用。聚结作用是乳化液的液膜破裂造成的,膜的破裂则是界面上乳化剂分子定向位移所致,所以液膜的界面粘度及弹性对乳化液的稳定性起着重要作用。

常用的破乳方法有高压电场法、药剂法、离心法、超滤法等。

### (1) 高压电场法

该方法是利用电场力对乳液颗粒的吸引或排斥作用,使微细油粒在运动中互相碰撞,从而破坏其水化膜及双电层结构,使微细油粒聚结成较大的油粒浮升于水面,达到油水分层的目的。高压电可采用交流、直流或脉冲电源。

### (2) 药剂破乳法

药剂破乳法是指向废水中投加破乳剂,破坏油珠的水化膜,压缩双电层,使油珠聚集变大与水分开。药剂破乳又分为盐析法、凝聚法、盐析-凝聚混合法和酸化法等。

①盐析法:盐析法是指向废水中投加盐类电解质,破坏油珠的水化膜,常用的电解质有氯化钙、氯化镁、氯化钠、硫酸钙、硫酸镁等。

②凝聚法:凝聚法是指向废水中投加絮凝剂,利用絮凝物质的架桥作用,使微粒油珠结合成为聚合体。常用的絮凝剂有明矾、聚合氯化铝、活化硅酸、聚丙烯酰胺、硫酸亚铁、三氯化铁、镁矾土等。研究表明,当 $\text{pH} = 8\sim 9$ 时,用明矾处理溶解油是有效的,而 $\text{pH} = 8\sim 10$ 时,可采用硫酸亚铁<sup>[12]</sup>。

③酸化法:酸化法是向废水中投加硫酸、盐酸、醋酸或环烷酸等,破坏乳化液油珠的界膜,使脂肪酸皂变为脂肪酸分离出来。采用这种方法因降低了废水的 $\text{pH}$ 值,故在油水分离后需要用碱剂调节 $\text{pH}$ 值,使之达到排放标准。

④盐析-凝聚混合法:盐析-凝聚混合法是指向废水中加入盐类电解质,使乳化液初步破乳,再加入凝聚剂使油粒凝聚分离。

### (3) 离心法

该法是指借助离心机械所产生的离心力,将油水分离。离心机有卧式和立式两种,在离心力的作用下,水相从离心机的外层排出,油相从离心机的中部排出,离心机结构比较复杂,故这种方法国内采用得不普遍。

### (4) 超滤法

超滤法是一种物理破乳法,它是使乳化废水通过超滤膜过滤器,利用超滤膜孔径

比油珠孔径小的特点,只允许水通过,而将比膜孔径大的油粒阻拦,从而达到油水分离的目的<sup>[14]</sup>。

以上破乳方法,以药剂法最为常见,国内采用较普遍。高压电场法处于试验阶段,超滤法国内已有使用。

### 1.3.2 国内外含油乳化液的深度处理工艺现状及比较

乳化废水经破乳后还要进行深度处理才能排放。深度处理的目标是既要去除水中的油类,同时去除水中溶解的有机物、悬浮物、皂类、酸碱、硫化物、氨氮等。其处理手段大体为以物理法分离(过滤、吸附、膜分离)、以化学法去除、以生化法降解(活性污泥法、曝气生物滤池),以氧化法矿化等等。

#### (1) 目前常用工艺

##### ① 生化法

生化法处理含油污水时,一般采用“隔油-混凝-生化”处理工艺(简称“老三套”)<sup>[15]</sup>。“老三套”处理工艺对油的去除包括以下几个阶段:大量的浮油经隔油池去除;分散油、乳化油和悬浮固体表面润湿油通过混凝去除;溶解油由曝气生化去除。该工艺中,如果乳化油得不到很好的去除而带入曝气池,会导致油粒被吸附在菌胶团活性颗粒表面,阻碍氧的传播,使好氧微生物窒息死亡,从而造成曝气池处理效果下降。因此,破乳除油是“老三套”处理工艺的关键。

##### ② 物化法

物化法主要有加热处理法、水力旋流技术及粗粒化。

加热处理法是最经济的破乳方法。加热能显著降低乳化液油相的粘度,溶化界面膜或降低乳化剂界面的强度,从而将油水分开。对于油包水型乳化液,加热可增加水的蒸汽压,在球型液滴内形成水蒸汽,从而破坏球形液滴的界面膜,达到破乳目的。但必须注意控制蒸汽产生的速率,以免起泡。加热处理法用途较广,适用于无机混合物、合成润滑剂、洗涤水等。常用加热破乳法有乳化液热沉降再蒸馏法、乳化液冷沉降与热沉降法和乳化液热沉降与冷沉降法。

水力旋流技术处理含油污水是近年来发展起来的一项新兴技术,它利用不同密度、不互溶的两相在水力旋流器中高速旋转时受到的离心力的差异而分离<sup>[16]</sup>。这种

分离器比传统的分离器处理效率高、占地少、结构简单、能耗低，可单级和多级串联使用。目前，国外已开始广泛使用。美国开发的 Kaerner 和 Vortoil 含油污水处理系统，以旋流器为主体处理设备，适用于 200~5000mg/L 含油污水及 2~3 $\mu\text{m}$  的油滴去除，处理后含油在 5~40mg/L 之间<sup>[17]</sup>。研究表明，含油污水浓度、油滴尺寸和乳化程度对分离效率有很大影响。采用低剪切泵、小直径水力旋流器可提高除油效率。

粗粒化法（亦叫聚结法）是使含油废水通过一种填有粗粒化材料的装置，使污水中的微细油珠聚结成大颗粒，达到油水分离的目的。本法适用预处理分散油和乳化油。其技术关键是粗粒化材料，从材料的形状来看，可分为纤维状和颗粒状；从材料的性质来看，许多研究者认为材质表面的亲油疏水性能是主要因素。当含油废水通过这种材料时，微细油粒便吸附在其表面上，经过不断碰撞，油珠逐渐聚结扩大而形成油膜，最后在重力和水流推力作用下，脱离材料表面而浮升于水面<sup>[18]</sup>。粗粒化材料还可分为无机和有机两类，外形可做成粒状、纤维状、管状或胶结状。聚丙烯、无烟煤、陶粒、石英砂等均可作为粗粒化填料。粗粒化除油装置具有体积小、效率高、结构简单、不需加药、投资省等优点。缺点是填料容易堵塞。

### ③ 超滤法

超滤法处理乳化废水主要是通过膜对油滴及悬浮粒子的有效截留而达到油水分离的目的，不需破乳即能实现油水分离。该方法具有占地面积小、不产生新的污泥等优点，同时可实现自动控制。但其投资大，需对废水进行严格的预处理，对操作管理的水平要求高，并且膜的清洗也较麻烦。在用超滤膜处理乳化废水时，由于低分子量物质透过膜，所以 COD 与 BOD 的去除率不高，为此，可采用超滤与反渗透联用进行深度处理。

冶金业采用超滤法处理乳化液废水的有宝钢-冷轧厂、本钢冷轧厂等，这些工程的主体设备均从国外引进。

### ④ 混凝法

在乳化液废水中，胶体粒子和细微悬浮物由于布朗运动、水合作用及微粒之间的静电排斥，在水中长期保持悬浮分散状态而不发生分层。因此，胶体不能用重力沉降的方法实现分离，而必须首先投加混凝剂来破坏其稳定性，使其相互聚集絮凝，再借助沉降、过滤或气浮等常规固液分离方法去除。该方法所需设备简单，维护操作易于

掌握，处理效果好，间歇或连续运行均可。

采用聚合硫酸铝作混凝剂，聚丙烯酰胺作助凝剂处理含油废水，油、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率分别达到 95%，85%以上，出水水质好，澄清、透明且工艺简单<sup>[19-20]</sup>。

### ⑤ 浮选法

气浮法是使大量微细气泡吸附在欲去除的颗粒（油珠）上，利用气体本身的浮力将污染物带出水面，从而达到分离的目的。由于空气微泡由非极性分子组成，能与疏水性的油结合在一起，带着油滴一起上升，上浮速度可提高近千倍，所以油水分离效率很高<sup>[21-22]</sup>。气浮法按气泡产生方式的不同可分为鼓气气浮、加压气浮和电解气浮等。

鼓气气浮是利用鼓风机、空气压缩机等将空气注入水中，也可利用水泵吸水管、水射器将空气带入水中。

电解气浮是用电解槽将水电解，利用电解形成的极微的氢气和氧气泡，将污染物带出水面。电解气浮法具有处理效果好、占地面积小、操作简单、浮渣量相对较少等优点，但它存在阳极金属消耗量大、需要大量盐类作辅助药剂、耗电量高、运行费用较高等缺点。

加压气浮是在加压条件下使空气溶于水，然后再恢复到常压，利用释放的大量微气泡将污染物分离。这种方法电耗少、设备简单、效果良好，已被广泛应用于轧钢废水、石油化工废水、食品油生产废水等的处理，工艺较为成熟<sup>[23]</sup>。

### ⑥ 吸附法

吸附法是用多孔固体物质使水中污染物被吸附在固体孔隙内而去除的方法<sup>[24]</sup>。如除去水中的余氯、胶体微粒、有机物、微生物等。常用的吸附剂有活性炭和大孔吸附树脂等。

### ⑦ 氧化法

高级氧化工艺是一项新兴的现代水处理技术，在处理难生物降解、有毒有机污染物等方面具有广阔的应用前景<sup>[25]</sup>。大量研究表明，该工艺过程中起主要作用的是羟基自由基（ $\cdot\text{OH}$ ）。 $\cdot\text{OH}$ 是除氟元素外氧化性最强的氧化剂，且 $\cdot\text{OH}$ 在较宽的 pH 值范围内有良好的稳定性。有 $\cdot\text{OH}$ 参加的高级化学氧化处理过程可使污水中有机污染物彻底分解为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及无机离子，是近年来新兴的污染治理新技术。

高级氧化技术主要有 Fenton 试剂氧化法、臭氧氧化法、湿式氧化法、声化学氧

化法等等<sup>[26]</sup>，它们既可单独处理，也可与其它处理方法协同作用，以提高处理效果。

(2) 各种工艺的特点比较

上述各种含油废水的处理方法列表比较如下。

表 1.1 各工艺优缺点比较

Table 1.1 Comparing of the advantages and disadvantages about each process

方法名称	去除油粒径( $\mu\text{m}$ )	优缺点
粗粒化法	>10	设备小，操作简便；粗粒化材料易堵塞，长期使用效果下降，有表面活性剂存在时效果差。
浮选法	<60	效果好，工艺成熟；占地面积大，药剂用量大，产生浮渣。
化学凝聚法	>10	效果好，工艺成熟；占地面积大，药剂用量大，污泥难处理。
生化法	<10	出水水质好，运行费用低，但基建费用高。
吸附法	>10	出水水质好，设备占地少，投资费用高，吸附剂难再生。
高级氧化法	>10	氧化性强，出水水质好，处理过程稳定，设备简单，操作简便。
膜法	>10	出水效果好，基建费用低，但膜易污染，难再生。

由表 1.1 可以看出，目前对于含油废水的各种处理方法各有优点，但也都存在一些问题，其中高级氧化法处理过程稳定且处理效果好，近年来在环境污染治理中日益受到重视。

## 1.4 课题选题的意义、内容和方案

### 1.4.1 选题意义

(1) 直面日益严峻的水污染形势

我国乃至世界各国都面临着水资源短缺、水质恶化的严峻形势，而含油乳化液废

水的排放又是造成水质恶化的一个重要原因。因此,含油废水如果能够得到有效治理,安全排放,不仅可以切实降低水源污染、缓解水环境压力,更有利于环境的可持续发展。

### (2) 传统处理方法存在不足

乳化液废水,特别是 O/W 型乳化液,由于其油含量很高、COD 含量也很高且可生化性极差,用一些传统的物理、化学方法对其进行处理,效果不是很稳定,如经隔油-混凝沉淀-生物处理工艺处理后排放出水水质仍然超标;膜处理工艺处理成本高,设备运行条件高<sup>[27]</sup>,因此寻找高效、低耗的废乳化液处理方法显得十分必要。

### (3) 选题思路

由于传统的单项物理、化学、生物方法都存在一些不足之处,很多乳化废水的研究都是围绕组合工艺的方法展开的,以弥补单项工艺中存在的一些缺陷,提高废水处理效果。目前乳化液废水处理的主要组合工艺有混凝-气浮法,混凝-吸附法,混凝-Fenton 法及电解-生物法等,均达到较好的处理效果。

本课题针对乳化废水稳定性强、有机物含量高、难降解的特点及目前常用来处理此类废水处理各单项工艺的优缺点,选择化学破乳-Fenton 强氧化-粉煤灰吸附三级处理工艺路线。化学破乳简单易操作,可以有效降低乳化废水稳定性,提高后续处理效率;Fenton 试剂氧化性强,矿化度高,对于难降解的有机物处理效果较好,且操作简单,运行条件和设备要求不高;粉煤灰是燃煤电厂锅炉房的废弃物,但具有一定的吸附能力,合理利用于废水处理,对于缓解环境压力,实现可持续性发展,具有非同寻常的意义。此课题研究根据各处理工艺处理能力及对原水水质的基本要求,对目前污废水处理的主流工艺进行组合,工艺流程简单,运行条件及设备要求低且合理利用资源,降低成本。

## 1.4.2 研究内容

本课题采用多项工艺组合的方法,对高浓度乳化废水进行深度处理。主要研究内容如下。

(1) 对乳化废液进行化学破乳预处理,研究破乳剂种类、pH 值、废液初始浓度,

破乳剂投加量、搅拌强度、静置分离时间等对破乳效果的影响。

(2) 用 Fenton 法处理破乳后的含油废水，研究  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量、 $\text{Fe}^{2+}$  投加量、pH 值、反应时间等对氧化处理效果的影响，并分析这些影响产生的原因，以确定处理效果较好的各因素水平。

(3) 选择不同的改性剂对粉煤灰进行改性，以提高粉煤灰的吸附能力。对影响改性效果的因素进行分析，最大限度提高粉煤灰的吸附性能；用改性后的灰体进行吸附实验，并分析投灰量、吸附时间、pH 值等因素对改性粉煤灰处理含油废水效果的影响。

## 第二章 乳化液的预处理研究

### 2.1 破乳

#### 2.1.1 破乳机理

化学破乳法是目前国内外普遍用来提高水质的一种既经济又简便的废水处理方方法，它对原水水质要求低，处理工艺和设备简单，操作方便且能耗低，普遍适用大、中、小型企业废乳化液处理。

对于乳化废水目前常用的破乳方法有酸化、盐析、凝聚以及混合法。向乳化废水中投加凝聚剂在中性条件下就能取得比较好的效果，但是一般投药量大，且污泥难处理<sup>[28]</sup>；本研究拟采用化学盐析法破乳，简单易操作。

在乳化废液中投加盐类物质使其离解成为正、负离子，从而发生强烈的水化作用即争水作用，使乳化液中的自由水分子减少，对油珠产生脱水作用，从而破坏乳化液油珠的水化层；本实验所用的乳化废液中含阴离子表面活性剂，向其投入阳离子后，可以压缩双电层，降低 $\zeta$ 电位，减小乳化油胶粒之间的相互排斥力，在范德华力作用下碰撞合并成分散油；阳离子与表面活性剂形成金属皂沉淀，金属皂的形成使乳化液由O/W型转化为W/O型，在转型中脱稳而达到破乳目的。

#### 2.1.2 研究对象与评价指标

(1) 对象：实验室模拟乳化废水。

(2) 评价指标

COD的检测：重铬酸钾滴定法；

含油量的检测：紫外分光光度法<sup>[29]</sup>。

### 2.2 破乳试验所需材料与评价指标的检测

#### 2.2.1 研究水样

模拟水样：将某单位提供的乳化原油加水剧烈搅拌2h，配置成一定浓度的模拟乳

化含油废水。该乳化液含阴离子型乳化剂，属O/W型，废水呈乳白色，pH=7.96。

## 2.2.2 破乳试验所需仪器

试验采用的仪器设备列表如下。

表 2.1 试验仪器

Table 2.1 The list of experimental equipment

仪器的名称和型号	产地
电子天平	上海精密仪器仪表有限公司
N751 型分光光度计	上海精科实业有限公司
HY-4 调速多用振荡器	金坛市环宇科学仪器厂
HH-6 数显恒温水浴锅	金坛富华仪表厂
酸度计	上海精密仪器仪表有限公司
85-2 恒温磁力搅拌器	江苏医疗仪器厂

## 2.2.3 破乳试验主要试剂

硝酸、氢氧化钠、氢氧化钙、过氧化氢（30%）、硫酸亚铁、硫酸铝、硫酸镁、氯化镁、石油醚 30~60℃、石油醚 60~90℃、粉末状活性炭，上述试剂均为分析纯。

## 2.2.4 检测指标

### (1) 化学需氧量（COD）的测定

化学需氧量是衡量一定条件下水中有机物相对含量的指标。COD 含量按《废水水质监测》（第四版）的国标法对进行检测<sup>[29]</sup>。

### (2) 含油量的测定

#### ① 紫外分光光度法测定含油量的机理

常用的含油量分析方法有石油醚萃取重量法、红外分光光度法、紫外分光光度法、荧光光度法、比浊法等多种方法。工业废水中油的测定一般采用红外分光光度法，操作繁琐且重复性差。本文采用紫外分光光度法对废水中的含油量进行检测。

因油中含带有共轭键和苯环的芳香族化合物在紫外区有特征吸收，可借助紫外分

光光度法测定具有共轭双键结构的物质的含量来确定环境水样中的含油量<sup>[30, 31]</sup>。

本方法的理论基础是朗伯-比尔光吸收定律

$$A = \epsilon bc \quad (2.1)$$

式中： A— 为吸光度；  
ε—为吸收系数；  
c—为浓度；  
b— 为光程。

本试验的研究对象是乳化废水，初始含油量相当大，经破乳萃取后测定废水中溶解油的含量。

## ② 配置标准油品及其储备液

### a. 标准油

在对污水油的测定中，标准油品的选择是至关重要的，它直接影响测定结果是否准确。为使测定结果尽可能接近真实值，选择被测样品中石油醚提取物作为标准油。

取模拟乳化废液 20mL，加入破乳剂搅拌破乳后转入分液漏斗静置分层，20min 后分离，提取下层清液，用事先准备好的脱芳石油醚（30~60° 沸程）萃取三次后经无水硫酸钠脱水过滤。将经无水硫酸钠脱水后油品置于 65±5℃ 的恒温水浴上加热 1h，蒸出残余石油醚，然后将其放入 65±5℃ 的恒温箱内尽快赶走石油醚，得到标准油。

### b. 标准油储备液

称取0.1g 标准油于烧杯中，加入少量石油醚，溶解。 全量转移到100mL 容量瓶中，并稀释至标线，混匀，此油品的浓度为1000 mg/L。

c. 标准油使用液：临用前将上述标准油贮备液用石油醚稀释 10 倍，此液每毫升含油 0.10mg。

### d. 无水硫酸钠

在 300 °C 下烘 1h，冷却后装瓶备用。

### e. 石油醚(60~90 馏分)

石油醚脱芳：粉末状颗粒的活性炭在 150~160℃活化 1h，在未完全冷却前装入内径 25mm、高 750mm 的玻璃柱中。将 60~90 °C 石油醚通过此柱以脱除芳烃，收集石

油醚于细口瓶中,以水为参比在 225nm 处测定,处理过的石油醚透光率不应小于 80%。

f. 1+1 硫酸

g. 氯化钠

### ③ 波长的选择

石油及其产品在紫外光区都有特征吸收区,吸收的强度与其含量成正比。一般原油的两个吸收峰波长分别为 225, 254 nm, 带有苯环的芳香族化合物主要吸收波长为 250~260 nm, 带有共轭双键的化合物主要吸收波长为 215~230 nm<sup>[31-33]</sup>, 其他油品如燃料油、润滑油等吸收波长也与原油相近。

在紫外光区(190~400 nm)对未脱芳石油醚和脱芳石油醚进行扫描,结果见图2.1, 图2.2。

本油品是主要是一些润滑油、矿物油,吸收波长应该与原油相近,在190~400nm 对其进行紫外扫描,结果见图2.3。

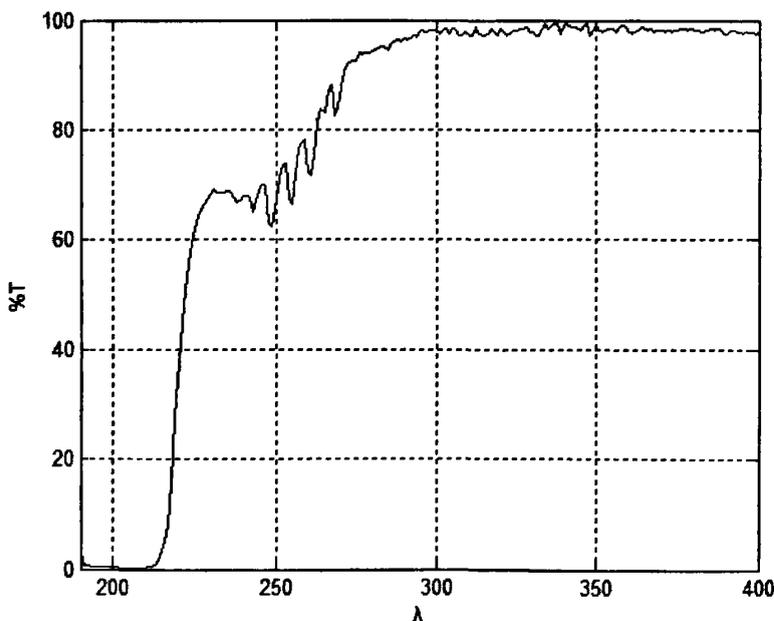


图2.1 未脱芳石油醚的紫外光谱图

Fig2.1 UV absorption spectra of petroleum ether

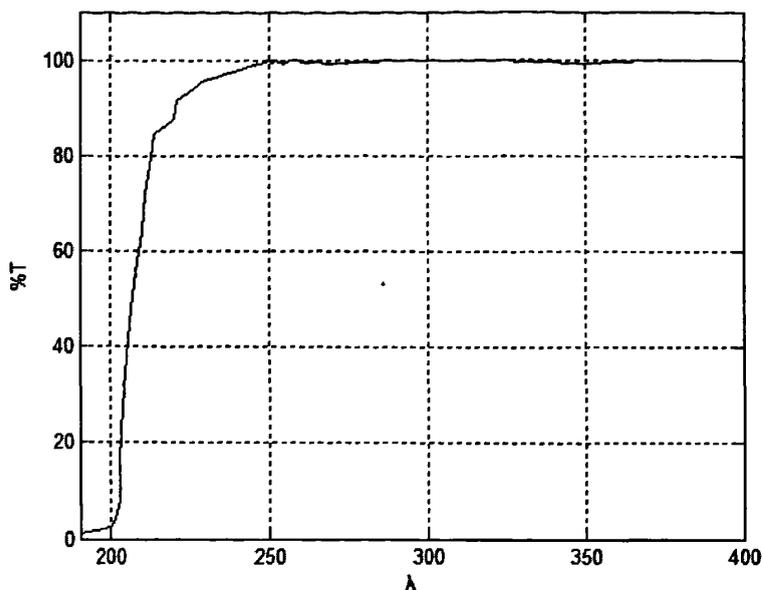


图2.2 脱芳后石油醚的紫外光谱图

Fig2.2 UV absorption spectra of de-aromatic petroleum ether

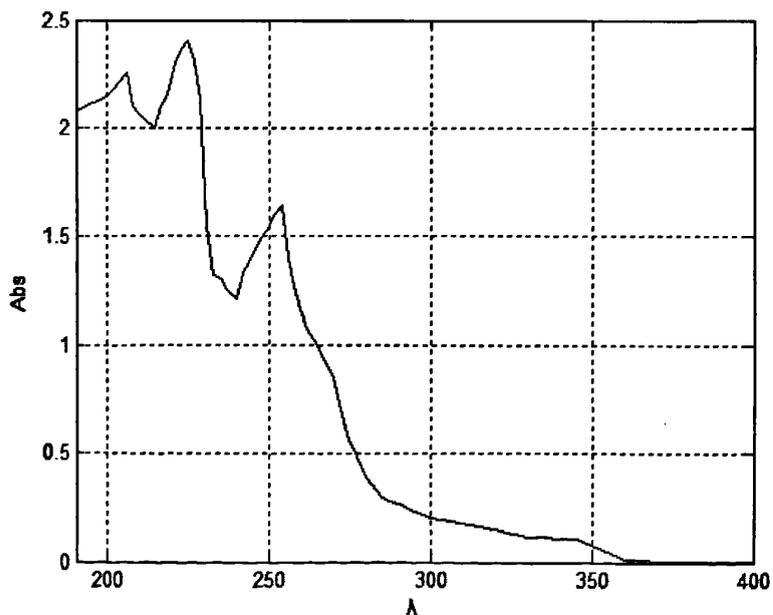


图2.3 标准油的紫外吸收光谱图

Fig2.3 UV absorption spectra of standard oil

图2.1和图2.2表明经过脱芳后的石油醚特征吸收减少，透光率显著提高。图2.3显

示,标准油品在波长225nm附近、256nm附近有明显吸收峰,256nm附近有最大吸收,根据“吸收最大,干扰最小”的原则,选择吸收波长为256nm。

#### ④ 标准曲线的绘制

向7个50mL容量瓶中分别加入0、2.00、4.00、8.00、12.00、20.00、和25.00mL标准油使用液,用石油醚(60-90℃)稀释至标线。在选定的波长处,用10mm石英皿以石油醚为参比测定吸光度,经空白校正后绘制标准曲线如图2.4。

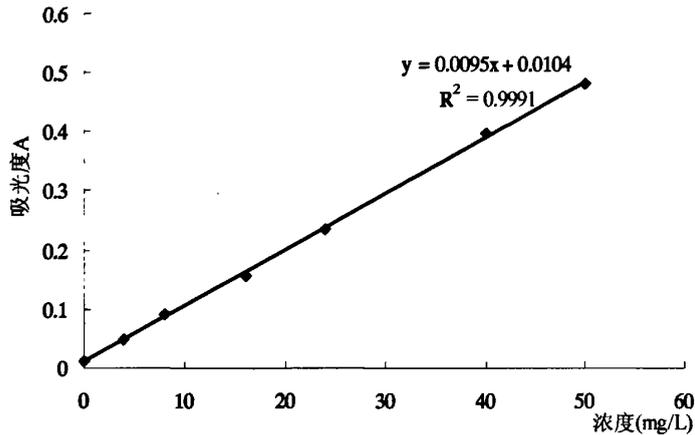


图2.4 标准曲线

Fig2.4 Standard curve

检测后续各处理阶段水样含油量时,先检测它的石油醚萃取物在256nm处的紫外吸光度,然后根据标准曲线计算含油量。计算公式如式(2.2)。

$$C(\text{mg/L}) = \frac{m \times 1000}{V} \quad (2.2)$$

式中:  $m$ —从标准曲线中查出相应油的量(mg);

$V$ —水样体积(ml)。

## 2.3 破乳试验的方法及影响因素分析

### 2.2.1 破乳试验方案

影响破乳效果的因素可能有原始废液浓度、pH值、破乳剂种类、破乳剂的投加量、搅拌强度、静置分离时间等。

搅拌强度作为重要的水动力学因素主要是由搅拌速度和搅拌时间决定的,在试验

中以高速搅拌使破乳剂快速地与废水混合均匀，以增加吸附几率；然后低速搅拌，增加破乳剂与水样的接触，又不致破坏絮体。但是由于实验所用的搅拌器没有精确的速度定位，试验中采用刻度法，把快速、慢速刻出来，在接下来的试验中采用同样的标准。具体方案如下：

(1) 在相同的初始液浓度、相同pH值、相同的投加量、相同的搅拌强度及静置分离时间下，从 $MgSO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $MgCl_2$ 中选择效果最好的破乳剂。

(2) 选好合适的破乳剂后，在其他条件一定的情况下，分别改变初始液浓度、溶液pH值、破乳剂的投量、搅拌强度及分离时间后，检测出水水质，寻求经济有效的处理条件。

### 2.2.2 破乳试验影响因素分析

#### (1) 破乳剂种类的选择

配置浓度为5%的乳化液，平行取样后固定pH值为5，选择 $MgSO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $MgCl_2$ 为盐析物，投加量分别为10g/L，快速搅拌2min，慢速搅拌12min后，静置分层10min，取清液测定COD，结果见表2.2。由于含油废水的COD与含油量的多少密切相关，因此选COD为检测指标。

表 2.2 破乳剂种与 COD 去除效果分析表  
Tabel2.2 the relationship between demulsifier species and the COD removal efficiency

参数	破乳剂		
	$MgSO_4$	$MgCl_2$	$Al_2(SO_4)_3$
破乳反应	分层较慢，水色较黄	分层较慢，水色较清	分层快，水色清
COD(mg/L)	5392.8	9437.3	1926.0
去除率(%)	95.65	92.38	98.45

实验结果表明，向乳化废水中投加盐类物质以后都有油类物质析出，试验静置分层后检测出水 COD 发现各种盐类都有一定的处理效果。从表 2.2 可以看出相同条件下投加  $Al_2(SO_4)_3$  后的水样出水 COD 最低，且分层快，水色清，由于原水 COD 很高，各破乳剂处理水样的 COD 去除率差别不显著，但是出水 COD 含量相差却很大。这是因为  $Al^{3+}$  不仅可以起到盐析作用，也具有显著絮凝作用。

根据试验结果初步确定硫酸铝为破乳剂。

### (2) 初始浓度与投加量的选择

当pH值一定时，同样的破乳剂处理不同浓度的乳化液，随着破乳剂投量的改变，处理效果也会不一样。选择易于处理的废液初始浓度、经济的破乳剂投加量，可以减轻后续氧化过程的压力，提高处理效果，降低经济成本。

分别配置浓度为3%、5%、8%、12%的模拟乳化液废水， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量分别为3g/L, 5g/L, 10g/L, 15g/L, pH值为5, 快速搅拌2min后慢速搅拌数分钟，静置12min, 分层过滤，测定清液的COD, 测定结果绘制成图2.5。

由图2.5可以看出，尽管浓度不同，但是随着破乳剂投加量的增加，大量的油以浮油形式析出，出水COD含量都逐渐减少，但初始浓度越高，出水COD越高。3%、5%的乳化废水处理效果相差较小。浓度为5%的乳化废水在上述实验条件下处理，破乳剂投加量从10g/L增加到15g/L的过程中COD从1870mg/L降低到1795mg/L, 处理效果不明显，继续加大投药量，增加了费用却无显著效果。当pH=5, 乳化液浓度为5%, 破乳剂投加量为10g/L时，出水的COD含量为1883mg/L。

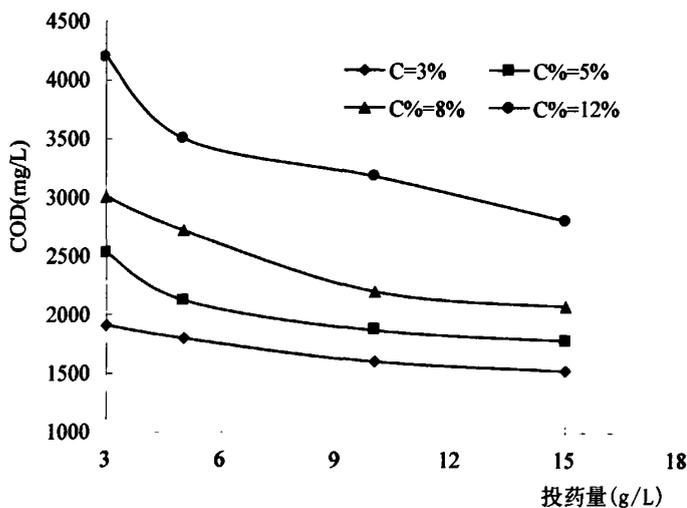


图2.5 破乳剂投加量与COD关系曲线图

Fig2.5 the relationship between demulsifier mass and the COD removal efficiency

### (3) 静置分离时间与破乳效果的影响

加入破乳剂搅拌后，乳化液开始失稳，经过一段时间的静置一部分油会以浮油的

形式析出，而静置时间的长短会影响油水分离的效果。

分别配置浓度为3%，5%，8%，12%模拟乳化液废水，调节pH=5， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量10g/L，快速搅拌2min后慢速搅拌数分钟，静置分层，检测出水COD，结果如图2.6。

由图2.6可看出，不同浓度的乳化液废水在其他处理条件相同的情况下，破乳静置时间与出水COD值有一定的关系，随着静置时间的延长，表面浮油量渐增，油水分离效率提高，出水COD降低，静置12min后出水水质基本稳定，图2.6显示的结果再次表明，5%的乳化废水处理效率较高，因此后续的实验选择5%的模拟废水为处理对象。

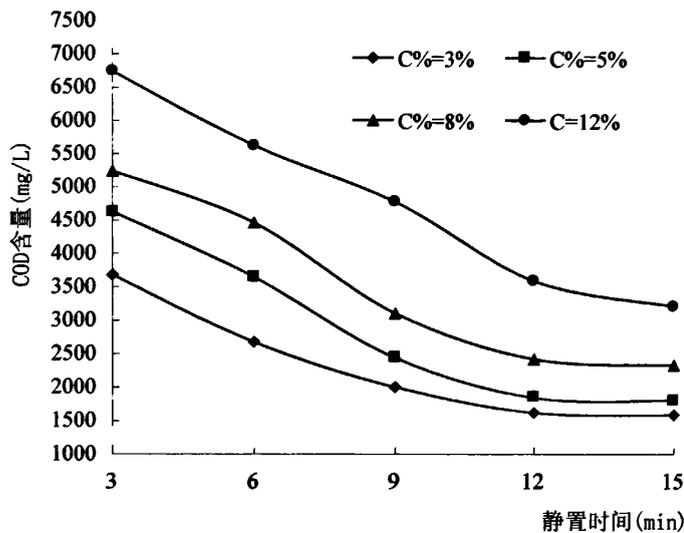


图2.6 静置分离时间与COD的关系曲线图

Fig2.6 The relationship between Separation time and the COD removal efficiency

#### (4) pH 值的选择

取5%乳化液废水平行样， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量10g/L，水样初始pH值分别为4、6、8，快速搅拌2min后慢速搅拌数分钟，静置分层12min，过滤并测定清液COD，测定结果绘制成图2.7。

快速搅拌可以使破乳剂与废液充分混合后，慢速搅拌使整个反应过程中破乳剂和乳化液都能充分接触。由图2.7可以看出，快搅后再慢速搅拌3min，破乳后COD从12,3906 mg/L迅速跌至10,000mg/L以下，初始pH值为4的水样慢速搅拌3min后的出水COD最低。随着慢速搅拌的时间延长，三个水样COD值持续下降，9min后下降速度减慢，12min后趋于平缓。初始pH值为6的水样快搅2min再慢搅12min后

出水较好,达到 1904mg/L,而在 pH=5 时,出水 COD 可以降至 1883 mg/L,因此 pH=5 时破乳效果最好。破乳分离后检测清液 pH<3.5,可能是  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  在水解过程中不断产生  $\text{H}^+$ 使废液 pH 值不断降低,而酸性条件可破坏乳化液油珠界膜,使脂肪酸皂变成脂肪酸分离出来,使得破乳效果更好。

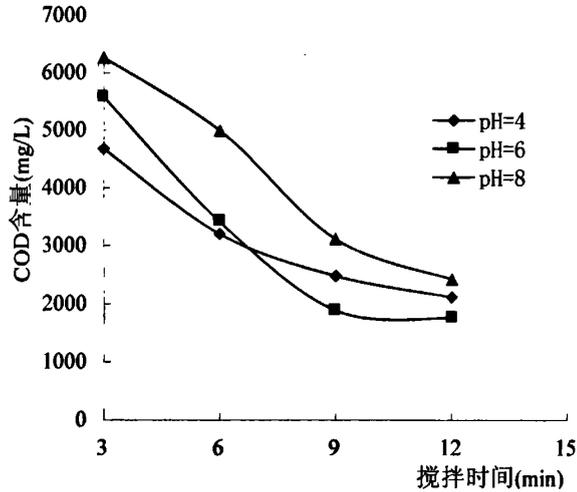


图 2.7 pH 值与破乳效果关系图

Fig2.7 The relationship between pH and demulsification efficiency

## 2.4 本章小结

影响破乳效果的因素有乳化液初始浓度、破乳剂种类与投加量、pH 值、搅拌强度、静置分离时间等。

(1) 乳化液初始浓度越高,处理难度越大,通过对浓度分别为 3%、5%、8%、12%乳化液的破乳研究发现,当浓度为 5%时,效率较高。

(2) 投加不同的破乳剂会产生不同的处理效果,经过比较发现在 pH=5 时  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  的破乳效果较好,油水分离快,清液浊度低。

(3) 以  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  为破乳剂,随破乳剂投量的增加,处理效果渐好,但投加量从 10g/L 增加到 15g/L, COD 降低已不明显,从经济方面考虑,以 10g/L 的投加量为宜。

(4) 初期快速搅拌使得破乳剂与废液充分混合,后期慢速搅拌使得反应时间内破乳剂与反应液始终充分接触。快搅 2min,慢搅 12min,可以达到较好的处理效果。

(5) 静置分离 12min 后,出水趋于稳定。

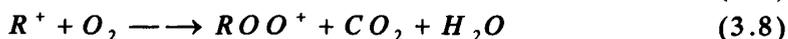
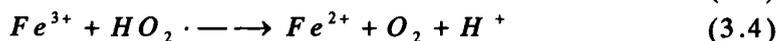
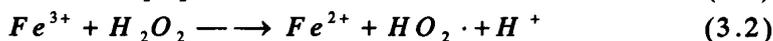
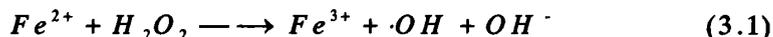
(6) 5%的乳化液废水, 在  $\text{pH}=5$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  10g/L, 先快速搅拌 2min, 再慢搅 12min 后静置 15min, COD 从 129,306 mg/L 降到 1883mg/L。

## 第三章 Fenton 试剂氧化处理乳化废液研究

### 3.1 Fenton 氧化的基本理论

#### 3.1.1 Fenton 氧化原理

化学家Fenton H J在1893年发现过氧化氢与 $Fe^{2+}$ 的混合溶液具有很强的氧化性，可将一般的有机物完全氧化为无机态，后来这种试剂被称为Fenton试剂。Fenton氧化属高级氧化技术的一种，具有如下特点：（1）反应过程中产生大量的羟基自由基 $\cdot OH$ 。（2）反应速度快，多数有机物的氧化速率常数可达 $10^6 \sim 10^9 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}^{-1}$ 。（3）适用范围广，反应产生的 $\cdot OH$ 具有较高的氧化电位（2.8eV），氧化性仅次于 $F_2$ ；（4）可诱发链式反应， $\cdot OH$ 具有较高的电子亲和能（569.3 kJ），可将饱和烃中的H拉出来使有机物自身氧化得以降解，这是其他氧化剂单独使用所不能实现的；（5）反应条件温和，通常无温度和压力得要求，不需在强酸或强碱介质中进行。（6）可与其他处理技术联用，尤其是可作为生物处理过程的预处理手段，使难生物降解废水经高级氧化处理后其可生化性大大提高。（7）操作简单，易于设备化管理。Fenton氧化的实质是二价铁离子（ $Fe^{2+}$ ）和双氧水之间的链式反应，催化生成羟基自由基 $\cdot OH$ ，基本作用原理如下。



上述系列反应中， $\cdot OH$ 与有机物RH反应生成游离基 $R \cdot$ ， $R \cdot$ 进一步氧化生成 $CO_2$ 和 $H_2O$ ，从而使废液的COD大大降低。

Fenton氧化的优点在于过氧化氢分解速度快，氧化速率高。早期研究中人们将这项氧化技术用于有机分析化学和有机合成反应，近期的研究主要集中于污染物处理技

术<sup>[32-33]</sup>。其在废水处理中的应用可分为两个方面:一是作为单独的氧化处理技术,二是与其它处理技术结合起来共同处理废水,比如混凝-Fenton法、Fenton-活性炭吸附法、Fenton-生物处理法等,均已取得良好效果。

### 3.1.2 Fenton 氧化过程的影响因素

Fenton 氧化过程受到很多因素的影响,主要有如下几个方面。

#### (1) 有机物浓度

许多研究表明污染物的去除率随其起始浓度的变化而变化。

#### (2) $\text{Fe}^{2+}$ 浓度

亚铁离子浓度过低不利于过氧化氢分解为羟基自由基,导致反应速度下降;亚铁离子浓度过高又会消耗过多的过氧化氢,且在高催化剂浓度下,反应开始时  $\text{H}_2\text{O}_2$  便迅速地产生大量的活性 $\cdot\text{OH}$ ,但 $\cdot\text{OH}$ 同基质的反应不那么快,未消耗的游离 $\cdot\text{OH}$ 相互积聚并彼此反应生成水,致使最初产生的一部分 $\cdot\text{OH}$ 被消耗,因此过高的  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度也不利于 $\cdot\text{OH}$ 产生。而且  $\text{Fe}^{2+}$ 投量过高也会使水色增加。因此维持适宜的亚铁离子浓度可以使反应持续高速进行。

#### (3) $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度的影响

在维持其他反应条件不变的前提下,在极限范围内增大过氧化氢的投加浓度或投加量可以使反应在较高速率下进行,同时有机物的去除率也较高。由式(3.1)可见,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度较低时, $\cdot\text{OH}$ 产生的数量相对较少,同时  $\text{H}_2\text{O}_2$  又是 $\cdot\text{OH}$ 捕捉剂, $\text{H}_2\text{O}_2$ 投量过高会使最初产生的 $\cdot\text{OH}$ 泯灭。

#### (4) pH值和温度

温度对反应影响不大。

pH值对Fenton系统的影响较大,按照Fenton试剂的反应机理可知:在中性和碱性环境中, $\text{Fe}^{2+}$ 不能催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 产生 $\cdot\text{OH}$ ,pH值升高不仅抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生,而且使溶液中 $\text{Fe}(\text{II})$ 以氢氧化铁的形式沉淀而失去催化能力。当pH值过低时,溶液中的 $\text{H}^+$ 浓度过高,反应(2)、(4)受到抑制, $\text{Fe}(\text{III})$ 不能顺利地被还原为 $\text{Fe}(\text{II})$ ,使催化反应受阻。pH值的变化直接影响着 $\text{Fe}(\text{II})$ 与 $\text{Fe}(\text{III})$ 的反应平衡体系,从而影响Fenton试剂的氧化能力,一般废液pH值在2~6范围内,COD去除率较高。但针对不同的工业废液,其适宜的pH值范围不尽相同,不是所有的废液都必须在酸性条件

下才能被降解，必须通过实验才能确定其最佳反应 pH 值。同时双氧水和  $\text{Fe}^{2+}$  之间的配比及反应温度也影响着 COD 的去除率。

### 3.1.3 Fenton 氧化在废水处理中的应用

Fenton 试剂具有很强的氧化性且没有选择性，能适应各种废水的处理。

#### (1) 处理氰化物

氰化物是剧毒物质，在废水排放中都要严格控制氰化物含量。Fenton 试剂可有效处理氰化物，处理过程中游离的氰化物分两步被分解，反应如下：



#### (2) 处理酚类

酚类物质有较高的毒性，对人体有致癌作用，属于难降解的工业有机废水。Fenton 试剂可用于处理苯酚、甲酚、氯代酚等多种酚类，效果均极好。在室温， $\text{pH}=3\sim 6$  和  $\text{FeSO}_4$  催化剂存在的情况下， $\text{H}_2\text{O}_2$  可快速破坏酚结构，氧化过程中先将苯环分裂为二元酸，最后生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[34]</sup>。

#### (3) 处理染料废水

纺织印染废水的组成非常复杂，多数分子是以苯环为核心的稠环、杂环结构，属于高度稳定且有高致癌性的废水，它难以降解并含有大量残余的染料和助剂。目前染料废水主要问题是残余染料所产生的色度。染料废水中颜色来源于染料分子的共轭体系，Fenton 试剂在酸性条件下生成  $\cdot\text{OH}$  能够氧化打破这种共轭结构，使之变成无色的有机分子进一步矿化。采用 Fenton 氧化法对染料废水进行处理具有高效低耗、无二次污染的优势。

#### (4) 处理农药废水

农药废水是一种难治理的有机化工废水，具有 COD 高、毒性大、难生物降解等特点。采用 Fenton 氧化法对农药废水进行处理可以有效降低污染物毒性，降低环境污染。

#### (5) 处理焦化废水

炼焦废水含有数十种无机和有机化合物，包括氨氮、硫氰化物、硫化物、氰化物、酚、苯胺、苯并芘等，其中一些是高致癌物，属于高污染难治理的工业废水。Fenton

氧化法应用于焦化废水的处理也具有低耗、高效的特点。

#### (6) 处理城市垃圾渗滤液

城市垃圾渗滤液是一种组分复杂的污水,对城市地表及地下水构成严重威胁。由于其含有多种有毒有害难降解有机物,不易用传统生化法处理,Fenton高级氧化具有一定优势。

### 3.1.4 Fenton 法在含油废水处理中的应用现状

#### (1) 国外应用现状

Maha A. Tony 利用光助 Fenton 法处理乳化含油废水,结果表明,光助 Fenton 法可以显著改善乳化废水水质,COD、含油量去除效果好<sup>[35]</sup>。Tang W, Lin S H 等用 Fenton 试剂处理含油废水,也得到较好的处理效果<sup>[36-37]</sup>。

#### (2) 国内应用现状

曾国驱、许玫英等用 Fenton 试剂氧化法处理重油裂解制气废水,效果明显;钟萍等用光助 Fenton 试剂法氢化处理煤油废水溶液,油去除率 70%以上<sup>[34]</sup>。熊忠、林衍概括性的研究了 Fenton 试剂反应中的各个影响因素,如 pH 值、 $[\text{Fe}^{2+}]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 、反应温度、投加方式等对反应的影响,并简单研究了该过程中的反应动力学,认为 Fenton 氧化技术是一种很有应用前景的废水处理技术<sup>[38]</sup>。

王浪等采用破乳-Fenton试剂法对机械磨床车间废乳化液进行处理,不仅含油量、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除效果好,可生化性也大大提高<sup>[39]</sup>。

陈国华实验室研究了Fenton试剂氧化处理三种表面活性剂乳化废水,试验表明Fenton试剂氧化对三种乳化废水的COD、油含量、色度(UV2254)和浊度(A450)均有很好的处理效果<sup>[40]</sup>。

## 3.2 Fenton 氧化实验研究

### 3.2.1 Fenton 试验药剂及仪器

试剂:硝酸(配置10%溶液)、NaOH溶液(配置成1mol/L溶液)、硫酸铝、30%过氧化氢(浓度9.8mol/L)、硫酸亚铁(配置成 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度0.036mol/L溶液),上述试剂均为分析纯; $\text{Al}^{3+}$ 改性粉煤灰。

设备：85-2 恒温磁力搅拌器，HY-4 调速多用振荡器，pH酸度计，752N分光光度计，四联可调电炉一组，冷凝回流管四组。

### 3.2.2 Fenton 试验方法及步骤

#### (1) 方法

取破乳后废水于烧杯中，调节 pH 值，加入一定量的  $\text{FeSO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，搅拌 10min，静置氧化一定时间后调节终了 pH 值，过滤测定 COD 和含油量。

#### (2) 步骤

① 影响 Fenton 氧化的单因素试验研究： $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量的影响、 $\text{Fe}^{2+}$  投加量的影响、最佳投加量的确定、氧化初始 pH 值的影响、终了 pH 值的影响、最佳氧化时间的确定。

② 正交试验研究与分析。

### 3.2.3 Fenton 试验结果与讨论

#### (1) 各因素对氧化效果的影响试验

##### ① $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加比的确定

由于 Fenton 试剂催化氧化法是靠  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{Fe}^{2+}$  的催化作用下生成具有强氧化性的羟基自由基来降解有机物，因此  $\text{H}_2\text{O}_2$  的用量直接决定着催化氧化效果。

资料显示酸性条件下 Fenton 氧化的效果较好<sup>[41-42]</sup>，试验先固定反应 pH 值为 3，铁离子的投加浓度 500mg/L，改变  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量分别为 30ml/L，50 ml/L，100 ml/L，150 ml/L，氧化两小时后测定水样 COD 值和含油量，结果见图 3.1 和图 3.2。

图 3.1 显示，在初始 pH 值为 3、 $\text{Fe}^{2+}$  的投加量为 500mg/L 时，当  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量从 30 ml/L 增加为 50ml/L 时，COD 去除率显著提高，尤其是在前 30min 内效果明显；继续增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量，COD 去除效率反而降低；图 3.2 显示，除油率随  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量增加而增加，但  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量从 50mL/L 到 100mL/L，除油率又略有下降，投加量继续增加，除油率继续降低。

其主要原因可能是随  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加， $\cdot\text{OH}$  量相应增加；但  $\text{H}_2\text{O}_2$  同时又是  $\cdot\text{OH}$  自由基的捕获剂而消耗  $\cdot\text{OH}$ 。当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度较低时，产生  $\cdot\text{OH}$  的作用大于其对  $\cdot\text{OH}$  的清除作用，因而使有机物氧化速率增加；反之， $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度较高时，对  $\cdot\text{OH}$  自由基的清

除作用显著增加,使有机物降解率降低。

出水最好时  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的物质的量投加浓度比为 52/1; 过高、过低的  $\text{H}_2\text{O}_2$  投量都会降低废水处理效果, 结合经济与效率因素, 选择  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 50ml/L。

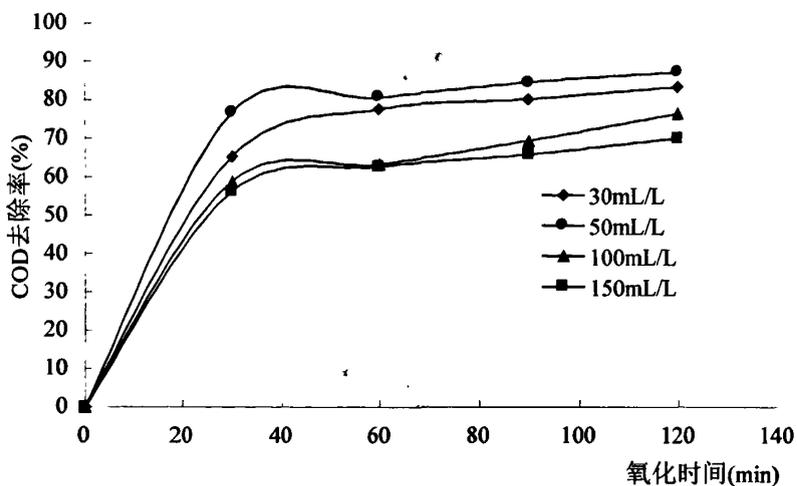


图 3.1  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量与 COD 去除率关系图

Fig3.1 The relationship between the dose of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and the COD removal efficiency

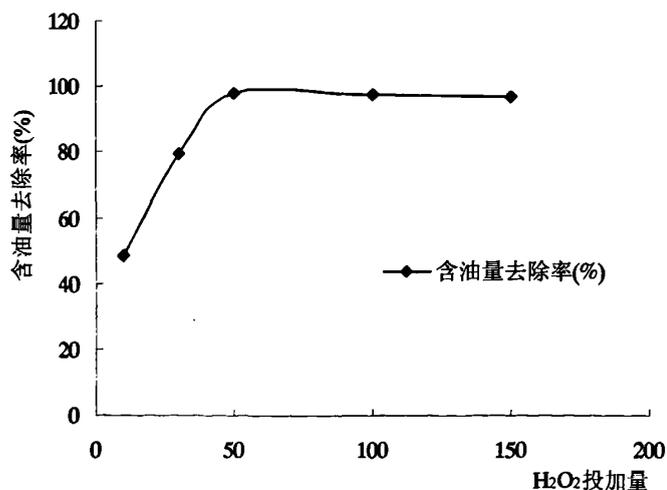


图 3.2  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量与含油量去除率关系图

Fig3.2 the relationship between the dose of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and the Oil removal efficiency

## ② $\text{Fe}^{2+}$ 投加量的影响

$\text{Fe}^{2+}$ 作为 Fenton 反应的催化剂,主要是通过影响 $\cdot\text{OH}$ 的产生量影响氧化效果。在  $\text{pH}=3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量固定为  $50\text{ml/L}$ , 考察不同  $\text{Fe}^{2+}$ 投加量对 COD 去除率及除油率的影响, 将结果绘制如图 3.3 和图 3.4。

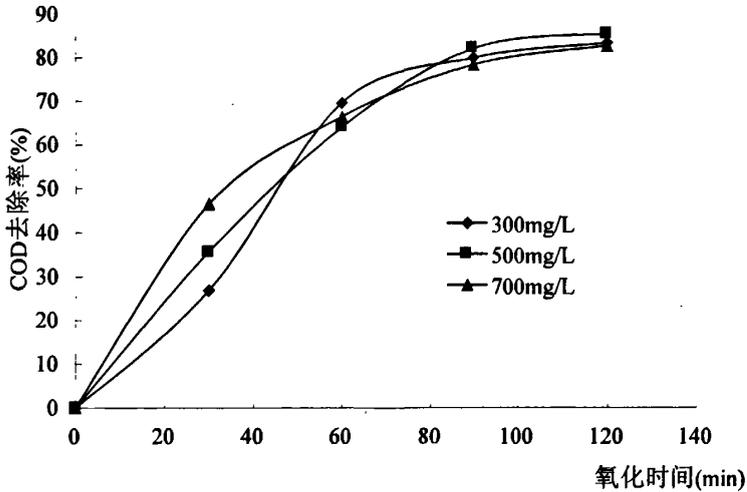


图 3.3  $\text{Fe}^{2+}$ 投加量与 COD 去除率关系图

Fig3.3 the relationship between the dose of  $\text{Fe}^{2+}$  and the COD removal efficiency

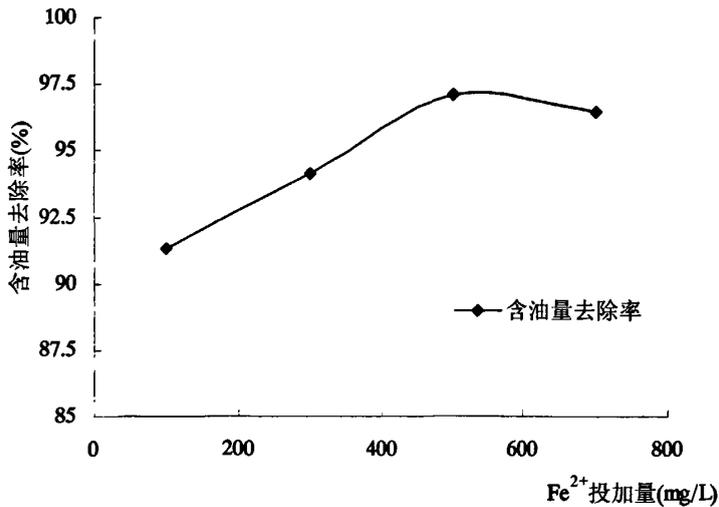


图 3.4  $\text{Fe}^{2+}$ 投加量与含油量去除关系图

Fig3.4 The relationship between the dose of  $\text{Fe}^{2+}$  and the Oil removal efficiency

图 3.3 表明, 随着催化剂  $\text{Fe}^{2+}$ 投加量的增加, COD 去除率迅速提高, 前 40min 内效果显著, 但是 120min 后 COD 去除率并没有明显的提高; 图 3.4 显示, 除油率随

着  $\text{Fe}^{2+}$  投加量的增加稍有增加但不显著。

$\text{Fe}^{2+}$  是催化产生自由基的必要条件, 当  $\text{Fe}^{2+}$  浓度过低时,  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH} + \cdot\text{OH}$  反应速度极慢, 降解过程受到抑制; 当  $\text{Fe}^{2+}$  浓度过高时, 它还原  $\text{H}_2\text{O}_2$  且自身氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 消耗药剂的同时增加出水色度, 给后续处理带来一定难度。因此, 必须合理选择催化剂浓度, 综合 COD 与油去除效率,  $\text{Fe}^{2+}$  投加量选择 500mg/L 为宜。

### ③ 最佳投加量的确定

因为  $\text{Fe}^{2+}$  投加量为 500mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 50ml/L 时, COD 去除效率已经达到 85% 以上, 此时  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的物质的量投加浓度比为 52/1。为了节约投药成本, 不再加大投药量, 寻求是否可以在更低的投药成本下得到更好的处理效果。

固定  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的物质的量投加浓度比为 52/1,  $\text{pH}=3$ , 改变  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的投加量, 氧化 3 小时后, 检测出水 COD, 结果见表 3.1。

表 3.1 Fenton 试剂投加量与 COD 去除率关系

Tabel3.1 The relationship between the dose of Fenton reagents and the COD removal efficiency

标号 投药量	1	2	3	4
$\text{H}_2\text{O}_2$ (mL/L)	50	40	30	20
$\text{Fe}^{2+}$ (mg/L)	500	400	300	200
COD 去除率(%)	86.7	80.7	74.6	60.3

随着投药量的减少, 出水水质变差, 考虑处理效率与投药成本, 确定  $\text{Fe}^{2+}$  投加量为 500mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 50mL/L 为最佳投药量。

### ④ 初始 pH 值的影响

Fenton 试剂是在酸性条件下发生作用的, 中性和碱性条件不能使  $\text{Fe}^{2+}$  催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\cdot\text{OH}$ 。用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{NaOH}$  溶液调节不同 pH 值, 固定  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的投加量, 不同时间下取样分析, 考察不同 pH 值对 COD 去除率、除油率的影响情况, 结果如图 3.5 和图 3.6。

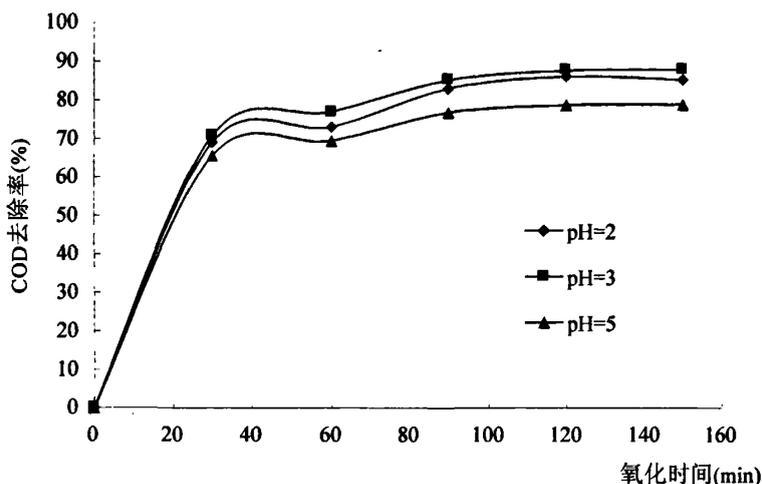


图 3.5 氧化 pH 值与 COD 去除率关系图

Fig3.5 The relationship between the Oxidation pH and the COD removal efficiency

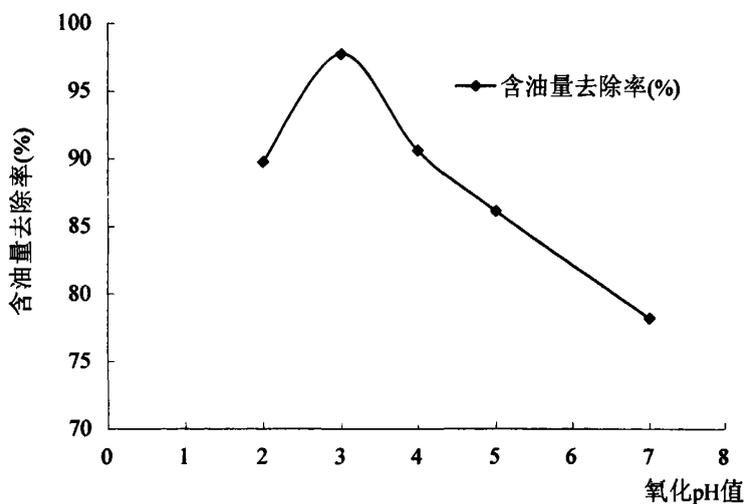


图 3.6 氧化 pH 与含油量去除率关系图

Fig3.6 The relationship between the Oxidation pH and the Oil removal efficiency

由图 3.5, 图 3.6 看出, pH 值对 COD 和油的去除效果影响都较明显, pH=2~3 时, COD 去除效果较好, 但 pH 值为 2 时去除率不及 pH 值为 3 时高; pH=2~4 时, 油的去除效果较好, pH 值为 3 时去除率最高。

据 Fenton 试剂作用机理, pH 值较低即  $H^+$  浓度较高时, 反应  $Fe^{3+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+}+HO_2\cdot+H^+$  受到抑制, Fe(III) 不能顺利地还原为 Fe(II), 抑制了  $H_2O_2$  的产生, 即 pH

值的变化直接影响到  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的络合平衡体系, 从而影响 Fenton 试剂的氧化能力<sup>[43]</sup>。而当 pH 值较高时, 不仅抑制了羟基自由基的产生, 同时也因为  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  会以氢氧化物的形式沉淀而降低或失去催化作用。另外较高的 pH 值会使过氧化氢产生无效的分解, 降低催化效率。

试验表明 COD 和含油量均在 pH=3 时有较高的降解率, 因此选择 pH=3 为 Fenton 氧化的最佳 pH 值。

#### ⑤ $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加次数的影响

有资料显示  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加方式会影响最终的氧化结果<sup>[43]</sup>, 将破乳后出水 COD 为 1875mg/L 的废水在 pH=3,  $\text{Fe}^{2+}$  的投加量为 500mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量 50mL/L (分一次、两次、三次加入), 每次加入的时间间隔为 20min, 氧化 3h 后检测出水 COD 含量, 结果见表 3.2。

表 3.2  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加方式与 COD 去除率的关系

Tabel3.2 The relationship between the method of dosing  $\text{H}_2\text{O}_2$  and the Oil removal efficiency

次数 含量	一次(0min)	两次 (0min,20min)	三次 (0min,20min,40min)
COD含量(mg/L)	256	372	410
COD去除率(%)	86.39	80.23	78.21

结果表明, 增加投加次数使得出水 COD 稍有提高, 降低了处理效率, 可能是一次性投加能使反应较快地进入平衡状态。

#### ⑥ 氧化时间的影响

从图 3.1~图 3.4 各影响因素随时间变化对废水处理效果的影响情况可以看出, 在氧化 2~3 小时后, COD 去除率趋于稳定。为了确定最佳氧化时间, 进行氧化时间验证试验。

固定上述各因素在最佳水平, 设定氧化时间分别为 1h, 2h, 3h, 5h, 检测出水 COD 及含油量, 结果见图 3.7。

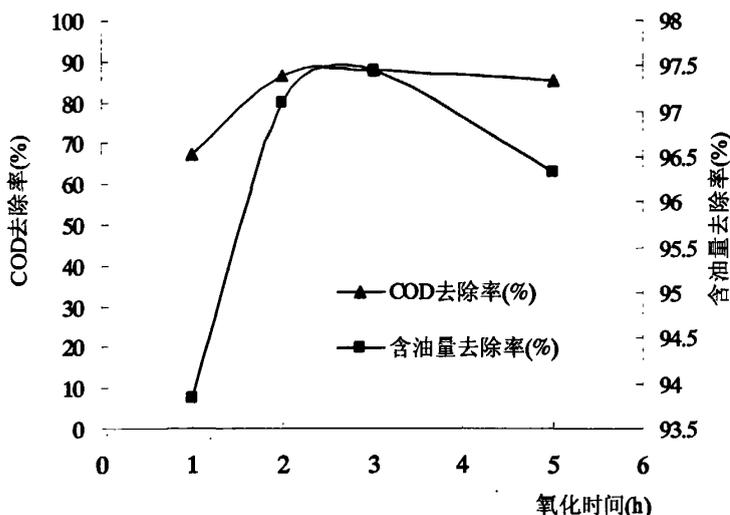


图 3.7 氧化时间与 COD、含油量的关系图

Fig3.7 The relationship between the Oxidation time and the COD, Oil removal efficiency

图 3.7 表明, 氧化 3 小时后, COD 去除率、除油率基本达到最大值, 继续延长氧化时间 COD 去除率反而有所下降, 可能是因为随着氧化时间的延长一些极难降解的有机物也开始被氧化, 生成一些中间产物导致 COD 升高。但是氧化时间从 2 小时增加到 3 小时, COD 去除率仅提高了 1.5%, 油的去除率提高不到 0.5%。综合考虑上述因素, 选择 2h 为最佳氧化时间。

## (2) 终了 pH 值的确定

在初始 pH=3 时, 氧化出水效果好, 但由于  $\text{Fe}^{3+}$  的存在, 水色较差, 因而需要调节终了 pH 值至中、碱性, 使  $\text{Fe}^{3+}$  因沉淀而去除。

试验在各因素最佳水平时氧化 2h 后, 分别调节终了 pH 值为 3, 6, 8, 10, 沉淀、过滤后检测出水 COD 与含油量, 结果见图 3.8, 图 3.9。

图 3.8 表明, 中性条件下的出水 COD > 碱性条件下的出水 COD > 酸性条件下的出水 COD。但是酸性条件下水质浑浊且有色, 碱性沉淀以后, 水色澄清; 图 3.9 表明, 油在酸性或碱性条件下都有高好的去除率, 在碱性条件下随着 pH 值的增加 COD 去除率、除油率都有所增加, 但 pH 值过高, 废水腐蚀性增加, 实际处理过程中对设备要求高, 在 pH=10 时氧化 2h 后 COD 去除率达 82%, 效果明显, 所以试验选择 pH=10 为终了 pH。

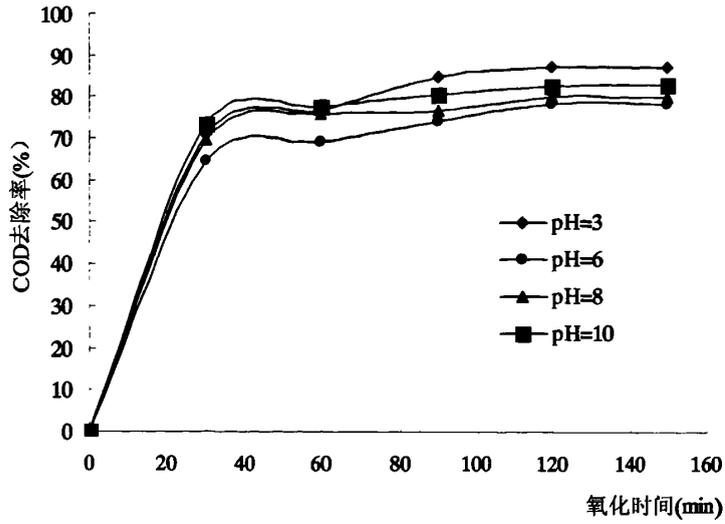


图3.8 终了pH值与COD的关系图

Fig3.8 The relationship between the ending pH and the COD removal efficiency

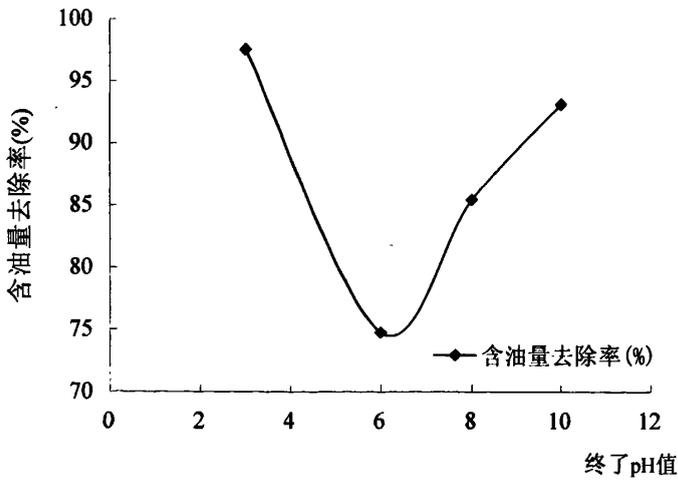


图3.9 终了pH值与含油量的关系图

Fig3.8 The relationship between the ending pH and the Oil removal efficiency

## (2) Fenton 氧化正交试验

在单因素试验的基础上，做正交试验以优化 Fenton 氧化过程，提高氧化效率。

① 从图 3.5 和图 3.6 可以看出 pH=3 时氧化出水效果较好, 破乳后废水的 pH 值在 3 附近, 取破乳后废水微调 pH 值后进行 Fenton 正交试验。固定反应时间为 2h, 设计 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量、Fe<sup>2+</sup>投加量、终了 pH 值为变量的三因素三水平正交试验, 选取的因素水平如表 3.3 所示, 以 COD、油的去除率为考察指标。

表 3.3 Fenton 正交实验因素水平

Table 3.3 Factor level of the Fenton's orthogonal test

因素 水平	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 的投加量 (ml/L)	Fe <sup>2+</sup> 投加量 (mg/L)	pH值(终)
1	15	300	6
2	50	500	8
3	100	700	10

## ② 正交试验结果

按正交试验方案对乳化废水进行 Fenton 高级氧化处理, 将处理结果按 L<sub>9</sub>3<sup>4</sup> 绘制成表 3.4。

## ③ 正交试验因素与指标关系分析

### a. 直观分析

表 3.4 的 9 个试验中, 第五组试验 COD 去除率最高, 油去除率也最高, 其位级配合为 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>; 第九组试验处理效果居第二, 其位级配合为 A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>。

### b. 极差分析

表 3.4 中 COD 极差表明 3 个因素影响的主次顺序为: A-B-C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对处理效果影响最大, 但是 Fe<sup>2+</sup>投加量与终了 pH 值的影响相差不大。

### c. 因素位级图

从图 3.10 可以看出终了 pH 值、Fe<sup>2+</sup>投加量对 COD 去除率影响不是很大, 但也都有一个最佳值, 而 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对 COD 去除率影响很大。

d. 从表 3.4 的结果可以看出, 当终了 pH=10, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 50ml/L, Fe<sup>2+</sup>投加量为 500mg/L, 氧化 2 小时后 COD 去除率高达 82.54%, 油去除率高达 97.93%。

表 3.4 Fenton 正交实验表结果

Table 3.4 Result of the orthogonal test

因素 序号	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 投加量 (ml/L)	Fe <sup>2+</sup> 投加量 (mg/L)	pH (终了)	COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	含油量 (mg/L)	含油量 去除率 (%)
1	15	300	6	930.6	50.05	342.60	81.15
2	15	500	8	1091.5	41.41	473.76	73.93
3	15	700	10	1063.6	42.91	693.61	61.84
4	50	300	8	437.0	76.52	55.30	96.96
5	50	500	10	328.7	82.54	37.60	97.93
6	50	700	6	675.3	63.75	164.30	90.96
7	100	300	10	414.7	77.74	41.13	97.73
8	100	500	6	482.0	74.12	41.13	97.73
9	100	700	8	388.0	79.17	48.27	97.34
K <sub>1</sub> (COD)	44.8	68.1	62.6				
K <sub>2</sub> (COD)	75.2	67.0	65.7				
K <sub>3</sub> (COD)	77.0	61.9	68.7				
R	32.2	6.2	6.1				
偏差平方和	1963.11	64.99	54.30				
自由度	2	2	2				
F比	2.828	0.094	0.078				

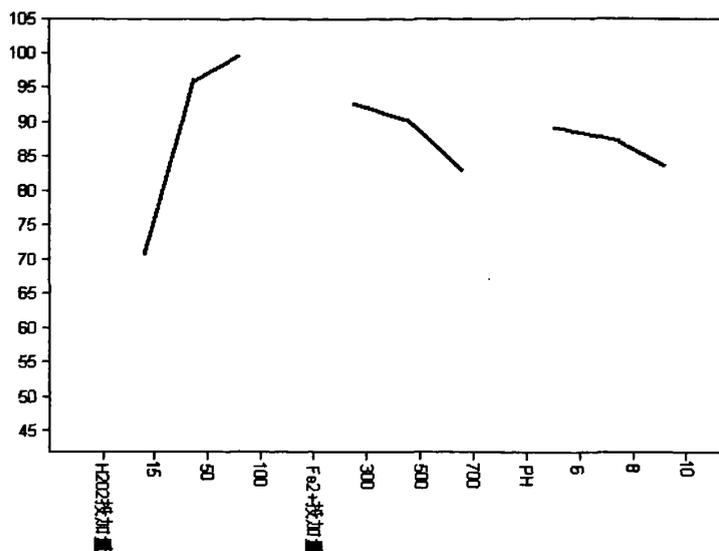


图 3.10 各因素位级图

Fig3.10 the relationship between the three factors and the COD removal efficiency

### 3.3 本章小结

(1) 影响 Fenton 氧化效果的主要因素有： $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量、 $\text{Fe}^{2+}$  投加量、pH 值、反应时间等。

①在 Fenton 氧化过程中对  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量有一定限制。起初，随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量的增加 Fenton 氧化处理效率迅速提高并达到最大，但过量投加并不能持续提高废水 COD 和油去除率。

②  $\text{Fe}^{2+}$  浓度高低对 Fenton 有一定得影响，也存在一个最佳值，但不如  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量的影响显著。

③ pH 值变化对 Fenton 反应影响较显著，碱性环境不利于 Fenton 反应的进行，最佳 pH 值范围为 2~4。

④ 在 0~120min 内，随着时间的增加 COD 去除率和油去除率都明显提高，但氧化时间超过 3h 后 COD、含油量的去除率反而有所下降。

(2)  $\text{H}_2\text{O}_2$  分次投加对 COD、油去除率的影响差不大，一次性投加效果较好。

(3) 试验研究表明，当初始 pH=3， $\text{Fe}^{2+}$  投加量为 500mg/L， $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 50mL/L，氧化 2 小时，调节终了 pH=10，COD 去除率达到 82.54%，油的去除率达 97.73%。

## 第四章 改性粉煤灰吸附试验研究

### 4.1 粉煤灰吸附基本理论

#### 4.1.1 粉煤灰吸附机理

粉煤灰去除污染物的机理比较复杂,其中吸附起主导作用,此外还包括接触絮凝、中和沉淀、过滤截留等。

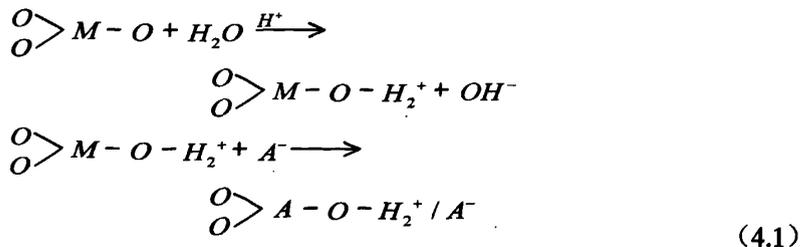
##### (1) 吸附作用

粉煤灰颗粒较细且多孔,具有一定的比表面积,它是高温燃烧后骤冷得到的产物,表面具有一定的活性。粉煤灰具有物理吸附和化学吸附两种特性<sup>[44]</sup>。

①物理吸附 粉煤灰与吸附质之间通过分子间引力产生吸附,这一作用受粉煤灰比表面积的影响。在物理吸附期间,粉煤灰颗粒表面能降低并放热,故该过程在低温下可自发进行。物理吸附无选择性,对各种污染物都有一定的去除能力。

②化学吸附 粉煤灰表面具有大量 Si、Al 活性点,这些活性点所组成的 Si-O-Si 键、Al-O-Al 键能与具有一定极性的有害分子产生偶极-偶极键的吸附,或是粉煤灰中次生的带正电的硅酸钙、硅酸铝和硅酸铁与污水中的阴离子之间形成离子交换或离子对吸附。

例如,在酸性条件下,粉煤灰表面活性基团对阴离子 A<sup>-</sup>的吸附作用方程可描述如下<sup>[45]</sup>。



化学吸附的特点是选择性强但通常不可逆。一般情况下上述两种吸附作用同时存在,但在不同条件下两种吸附作用体现出的优势不同。

##### (2) 接触絮凝

粉煤灰中的一些成分,如 CaO 等能与废水中的有害物质形成絮凝沉淀而起到吸

附-絮凝协同作用。

### (3) 中和沉淀

粉煤灰中的碱性物质可中和酸性废水并形成铁氧絮凝体,再吸附其它有害物形成沉淀。

### (4) 过滤截留

粉煤灰是多种颗粒的机械混合物,空隙率在60%~70%之间,因此废水通过粉煤灰时一部分悬浮物可被过滤截留。

## 4.1.2 影响粉煤灰吸附性能的因素

从粉煤灰吸附原理来看,很多因素都能影响粉煤灰的吸附能力,主要有以下几个方面。

### (1) 粉煤灰的粒径和比表面积

粉煤灰颗粒越细、比表面积越大,处理效果越好。如325目粉煤灰的吸附能力比80目粉煤灰的吸附能力高出81.5%<sup>[45]</sup>。

### (2) 粉煤灰的活性

粉煤灰中 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等活性物质含量越高越有利于化学吸附。粉煤灰中 $\text{CaO}$ 的含量对废水的处理效果也有很大影响。所以当粉煤灰中 $\text{CaO}$ 含量较低时,可以投加石灰对粉煤灰进行改性。另外,由于粉煤灰的活性与其形成温度有关,形成温度越高,粉煤灰活性越大,粉煤灰的吸附能力就越强。

### (3) 溶液的pH值

废水的pH值对粉煤灰的吸附能力影响甚大,并且与吸附质的性质有关。例如粉煤灰处理含氟废水在酸性条件下处理效果好,而处理含磷废水在中性条件下去除率最高。

### (4) 温度

温度越低,粉煤灰对废水中有害物质去除率越高。如粉煤灰处理含铬染料废水时,温度从30℃升至500℃,去除率从91%下降至69%<sup>[46]</sup>。

### (5) 吸附质的性质

废水中污染物的溶解度、分子极性、分子量大小、离子价态、浓度等对处理效

果都有影响。

## 4.2 改性粉煤灰及在废水中的应用现状

### 4.2.1 粉煤灰在废水处理中的应用现状

粉煤灰是排放量最大的工业废料之一，目前我国每年的排放量近 1.6 亿吨，而其利用率仅 50% 左右，大量粉煤灰被堆放到灰场，既占用了大量的土地资源，也造成环境污染。近年来，粉煤灰的综合利用在环保研究领域得到广泛关注，利用粉煤灰处理污水更是其中的热点之一。

#### (1) 处理含重金属离子废水

粉煤灰对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  等重金属离子都有较好的吸附效果，在 pH 值为 4~7 之间吸附效果较好，吸附率可达 40%~90%<sup>[46-48]</sup>，因而粉煤灰可用于处理含重金属离子的废水。

#### (2) 处理含磷、含氟废水

粉煤灰吸附废水中磷的能力受 pH 值的影响较大，在中性条件下磷的去除率最高，因此可以不对污水做 pH 值调节就直接利用粉煤灰进行脱磷处理，就能达到良好效果。一般生活污水 pH 值在 7~7.9 时粉煤灰处理效果较好<sup>[49-50]</sup>。

#### (3) 处理含酚、含胺等有机废水

弄广才等研究粉煤灰对浓度为 50~600mg/L 的含酚污水的处理，结果表明，只要粉煤灰用量适当，一般都能获得比较满意的处理结果<sup>[51]</sup>。虽然粉煤灰达到吸附平衡的时间要比活性炭长，但其低价格廉，因而能产生更好的经济效益。

#### (4) 处理印染废水

肖羽堂等利用电厂粉煤灰与锅炉烟道灰作为吸附剂，代替活性炭对染料中间体二硝基氯化苯污水进行处理，经过静态和动态试验证明处理有效。研究表明，在最佳静态条件下，取污水调 pH 值为 2.0，烟道灰投量为 8%，处理 10min 后，污水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和色度分别从 451~986mg/L 和 400~850 倍下降到处理后的 78~199 mg/L 和 50~110 倍， $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率和脱色率分别达到 79.8~82.7% 和 87~89%<sup>[52]</sup>。

#### (5) 造纸废水处理

近几年,用粉煤灰处理造纸废水的研究也取得较好成果。梁天民等直接用粉煤灰代替絮凝剂对某造纸厂的废水进行一级处理,发现处理水的透光率与用聚铝、聚铁处理后废水的透光率相当,且粉煤灰处理后出水无色无臭<sup>[53]</sup>。

#### (6) 城市生活污水的处理

粉煤灰处理城市污水的研究进行较早,目前技术已较为成熟,并已应用于工业实践。粉煤灰处理生活污水工艺设施和设备简单,投资少,见效快,且处理生活污水后的粉煤灰仍可用于筑路、回填矿井、制砖等。

#### (7) 粉煤灰处理其它废水

粉煤灰在废水处理中的应用越来越广泛。用粉煤灰处理含油废水,除油率最高达到 90%<sup>[54-55]</sup>。粉煤灰可以去除富营养水体中的磷酸酶,是一种很有前途的富营养水体治理方法<sup>[56-57]</sup>。

### 4.2.2 粉煤灰的改性

由于原状粉煤灰吸附容量不高,去除污染物的效率较低。近年来许多研究都是围绕着粉煤灰改性、提高粉煤灰吸附容量展开的。粉煤灰改性主要有以下几种方法。

#### (1) 酸改性

原状粉煤灰颗粒表面比较光滑密致,经酸处理后表面变得粗糙,会形成许多凹槽和孔洞,增大颗粒的比表面积。吸附剂比表面积越大,吸附效果越好,因此经酸改性后粉煤灰吸附能力增强。另外经酸改性处理后粉煤灰能释放出大量的 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 等成分,其中 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 可起絮凝沉降作用, $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 捕获悬浮颗粒而起到混凝吸附架桥作用。几种作用综合使得酸改性后的粉煤灰去污性能更强。常用的改性酸有 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 。

#### (2) 碱改性

用碱对粉煤灰改性时,粉煤灰颗粒表面的 $\text{SiO}_2$ 会发生化学解离而产生可变电荷,从而破坏粉煤灰颗粒表面坚硬外壳,增大其比表面积。玻璃体表面可溶性物质与碱性氧化物反应生成胶凝物质,而粉煤灰中的莫来石与非晶状玻璃相熔融,进一步提高活性。

#### (3) 盐改性

Wu等经过实验发现经铝盐改性的粉煤灰具有很好的吸附能力,同时具有去除氨氮和磷酸盐的能力<sup>[58]</sup>。

#### (4) 混合改性

可以将以上几种方法结合起来对粉煤灰进行改性,这种混合改性方法有时能进一步提高粉煤灰的去污能力。

李尉卿等采用碳酸钠、硫酸及碳酸钠处理后再加硫酸等改性方法对粉煤灰进行改性,用其处理造纸废水、垃圾渗滤液和生活废水的结果表明,用  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  改性的粉煤灰的吸附性能优于其它改性方法<sup>[59]</sup>。原因可能是  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  改性的粉煤灰既具有了聚合硫酸铝的絮凝性质,在废水中起到絮凝和架桥作用,又具有沸石的吸附性能,吸附废水中的有机物。

### 4.3 粉煤灰吸附试验

虽然不同来源的粉煤灰组分大致相同,但由于不同的粒径与吸附容量,对污水处理效果也会不一样。

本文所选用的灰体是锅炉烟道灰,锅炉烟道灰也是粉煤灰体的一种,具有很好的吸附性和一定的助凝功能,因而具有许多用途。例如,锅炉烟道气含有二氧化碳、二氧化硫、硫化氢和氮氧化物等酸性气体,可以利用这些酸性气体来中和碱性废水,降低废水的 pH 值;同时烟道气还有破坏染料发色基<sup>[55]</sup>,凝聚某些污染物的功能;烟道气中含有颗粒大小不同的烟尘,这些烟尘成分复杂,既含有机物又含无机物,其中有些成分是很好的水处理材料。

但是锅炉烟道灰相对粒径大,吸附表面积较小,所以必须进行适当的改性再应用于废水处理。

#### 4.3.1 吸附试验药剂及仪器

药剂:氯化铝、硫酸铝、氢氧化钙,且均为分析纯。

仪器:烘箱,85-2 恒温磁力搅拌器, HY-4 调速多用振荡器, pH酸度计, 752N 分光光度计, 四联可调电炉一组, 冷凝回流管四组。

### 4.3.2 吸附试验研究方法

根据资料,  $\text{Al}^{3+}$ 改性粉煤灰可以用来处理浓度较低的含油废水<sup>[60-63]</sup>。

首先对粉煤灰进行简单的盐( $\text{AlCl}_3$ )湿法改性,在预实验的基础上选择质量分数为10%的溶液与粉煤灰样混合搅拌2h后,洗涤多次,烘干、碾细,研究其吸附去除效果。考察这种改性方法是否能让粉煤灰对Fenton氧化后的废水有较理想的处理效果,且经济合理。

若上述改性方法未能达到经济合理的处理效果,再选择几种不同方法对灰体进行改性处理,比较各改性灰样对氧化后废水的处理效果,选择较优的改性方法进行修正交优化试验以提高吸附处理效率。

最后用优化改性后的灰样处理破乳氧化后的废水,研究各因素对吸附效果的影响后选择合适的因素水平,达到最好的处理效果。

### 4.3.3 吸附试验结果与讨论

取氧化后废水进行 $\text{AlCl}_3$ 改性灰样吸附实验。

#### (1) $\text{AlCl}_3$ 改性灰样的吸附试验

##### ① 粉煤灰投加量对处理效果的影响

取平行水样,改性粉煤灰投加量分别为10g/L, 15g/L, 40g/L, 100g/L, 200g/L,调节 $\text{pH}=2$ ,恒温振荡30min后抽滤,检测水样COD及含油量值,处理结果见图4.1。

由图4.1可以看出当粉煤灰投加量从15g/L增加到200g/L时,COD去除率由50%增长到近70%,除油率由48.42%增长到77.05%,但当投加量大于40g/L后,污染物去除率的增加已不显著,且投加灰量过大不利于灰水分离,且污泥量增大,因此粉煤灰投加量选择40g/L为宜。

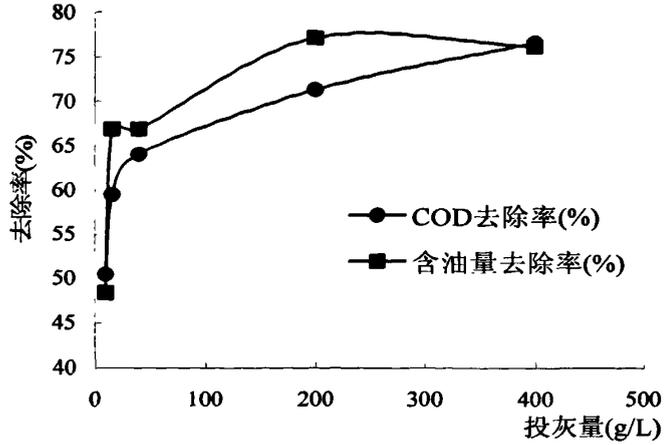


图4.1 投灰量与COD、含油量的关系

Fig4.1 The relationship between the dose of ash and the COD, oil concentration removal efficiency

② pH 值对吸附效果的影响

取平行水样，投灰量为40g/L，调节pH值为2，4，6，8，10，恒温振荡30min后抽滤，检测出水COD及含油量，处理结果见图4.2。

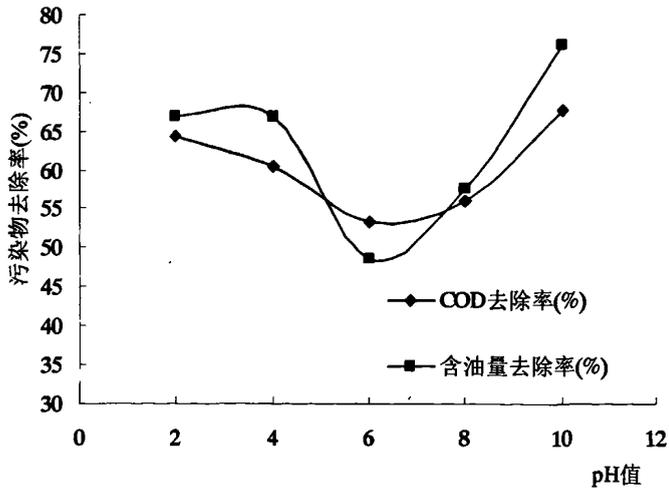


图4.2 pH值对COD、含油量去除率的影响

Fig4.2 The relationship between the pH and the COD, Oil concentration removal efficiency

图4.2表明在酸性和碱性条件下COD去除率、除油率均比较高，碱性条件下pH值从8增加到10，污染物去除率随之增加，在pH值在5~7时，去除率较低。这可能是由于酸性条件有利于打开粉煤灰中封闭着的孔隙，增大吸附面积，从而提高了吸附效率；

在碱性条件下，经过 $\text{Al}^{3+}$ 改性后粉煤灰释放出 $\text{Al}^{3+}$ ， $\text{Al}^{3+}$ 絮凝作用协同粉煤灰吸附作用，从而提高污染物去除效率。在本实验条件下 $\text{pH}=10$ 时处理效果较好，COD去除率高达67.56%，除油率高达76.05%，再增加 $\text{pH}$ 值废水的腐蚀性也随之提高，不仅对处理设备的耐腐蚀性要求高，也不利于清液排放。

### ③ 最佳吸附时间及吸附平衡时间的确定

取氧化后废水于锥形瓶中，改性粉煤灰投加量 $40\text{g/L}$ ，置于恒温振荡器振荡吸附，每隔一定时间取样，检测COD及含油量，直到两次测量结果基本一致为止，结果见图4.3。

图4.3表明，吸附的前30min内污染物去除效率高。振荡吸附时间从30min增加到150min，COD的去除率仅提高4%左右，而除油率在实验的检测条件下稳定不变。可能是因为振荡吸附30min，粉煤灰对废水中油的吸附已达到饱和状态，持续增加吸附时间不能再提高油的去除能力，但是灰体对废水中的其他一部分有机物仍具有一定得处理能力，因而随着时间的增加COD去除率有所提高但提高亦不显著。

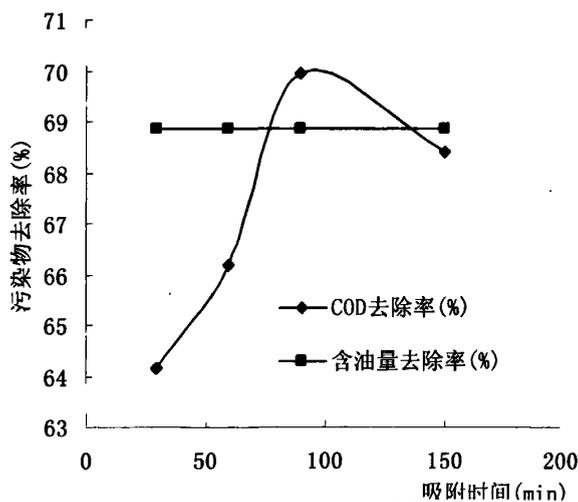


图4.3 吸附时间与COD、含油量去除效率图

Fig4.3 The relationship between the adsorption time and the COD, oil concentration removal efficiency

根据COD值计算粉煤灰吸附量：

$$q=(C_0-C)V/1000m \quad (4.1)$$

式中， $q$ —粉煤灰吸附量， $\text{mg/g}$ ；

$C_0$ 、 $C$ —分别为吸附前后COD的质量浓度， $\text{mg/L}$ ；

$V$ —吸附实验中废水的体积， $\text{mL}$ ；

$m$ —吸附剂的用量, g。

将吸附量与吸附时间的关系绘制如图4.4。

从图4.4可以看出,随着时间的增加吸附总量也在增加,但增幅不大,尤其是在90min以后,增加更是缓慢,150min后基本平稳,达到吸附平衡。但是综合考虑处理时间、处理成本与达到的处理效果,确定30min为最佳吸附时间。总体来看,经 $Al^{3+}$ 改性后,粉煤灰的吸附容量还不是很大。

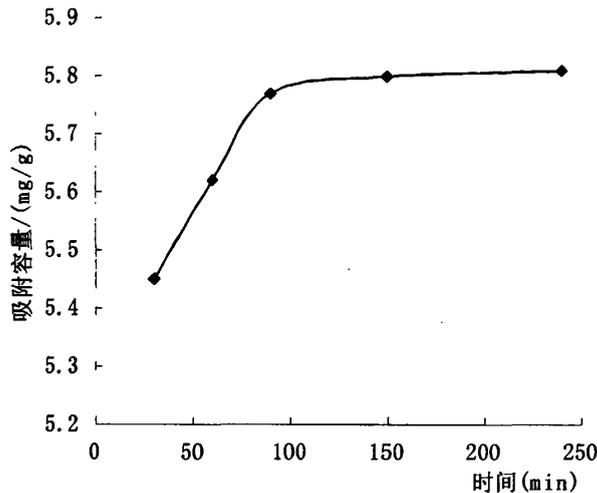


图 4.4 吸附量与时间的关系

Fig4.4 The relationship between the total adsorption mass and the time

#### ④ 吸附试验结果

对氧化后的废水进行吸附试验。当进水 COD 为 336.0 mg/L, 含油量为 43.50mg/L, 投灰量为 40g/L, pH=10, 恒温振荡吸附 30min 后检测出水 COD 与含油量。出水 COD 平均值为 109.0 mg/L, COD 去除率达 67.56%, 含油量为 9.22 mg/L, 去除率达 76.05%。

实验表明 $AlCl_3$ 改性后的粉煤灰在适当的条件下已经可以把破乳氧化后的废水处理达标,但是投灰量较大,后续灰水分离难度大,且反应在碱性条件下效果好,出水还要经再次中和调节后才能排放。为了达到更好的处理效果,再用其他方法改性并考察各自的处理效果,以找出高效的改性办法。

#### (2) 粉煤灰不同方法改性试验

##### ① 灰样改性

a. 1#、2#、3#粉煤灰样：分别放入10%  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中浸泡并搅拌2h后，洗涤多次，烘干、碾细，待用。

b. 4#粉煤灰样：放入由10%  $\text{FeSO}_4$  溶液和10%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液按1:1比例配制的混合液中浸泡并搅拌2h后，洗涤多次，烘干、碾细，待用。

c. 5#粉煤灰样：将4#粉煤灰样再放入10%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中浸泡并搅拌2h后，洗涤多次，烘干、碾细，待用。

## ② 改性方法对 COD、油去除效果的影响

取氧化后废水，COD 334 mg/L、含油量 44.28 mg/L，固定五种改性灰样的投加量为 40g/L，pH 值 10，振荡吸附 30min 后，各号粉煤灰样对 COD 的去除率见图 4.5。

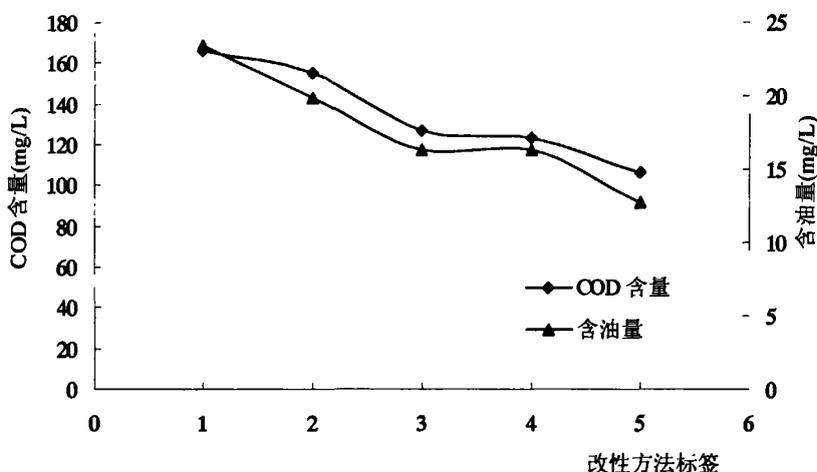


图 4.5 改性方法对废水处理效果的影响

Fig4.5 Effect of Modified method on COD and oil concentration removal ration

由图4.5可以看出，不论是酸改性还是盐改性或是混合改性都能一定程度地提高粉煤灰的吸附能力。以上五种改性方法中，五号灰样的处理效果最好，3号、4号的处理效果相当。碱溶液改性显著提高粉煤灰的去污能力，可能是因为粉煤灰中 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等本身都具有化学活性，但这种活性是潜在的，要靠 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等碱性物质来激发，以破坏粉煤灰铝硅玻璃体表面的薄膜，使它们进行水化反应， $\text{Si-O}$ 、 $\text{Al-O}$ 键在水化反应中快速断裂并在表面生成更多开放的孔洞，增加吸附表面积。 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 改性粉煤灰使得可溶性铝盐、铁盐的析出量增加，从而提高灰体絮凝作用。从图4.5中3、

4、5号灰样对废水处理的结果可以看出碱溶液与 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 同时加入时有一定的协同作用。

③ 改性优化

a. 影响5号改性灰样吸附性能的因素可能有碱浓度、改性溶剂的浓度、粉煤灰与碱改性剂体积之间的固液比及溶剂中 $FeSO_4$ 与 $Al_2(SO_4)_3$ 的体积比。为了使粉煤灰的吸附能力最大化，对5号改性方法进行正交实验，水平因素见表4.1。

表4.1 粉煤灰改性正交因素水平

Tabel4.1 The orthogonal factors level for fly ash modifying

水平 因素	改性剂质量 分数(%)	碱激发剂浓度 (mol/L)	灰质量/ 改性剂 体积(g / mL)	$FeSO_4$ / $Al_2(SO_4)_3$ (mL/mL)
1	5	0.5	1:6	1:1
2	10	1.0	1:8	1:2
3	15	1.5	1:10	2:1

按正交试验表 $L_93^4$ 设计正交试验，结果见图4.6。

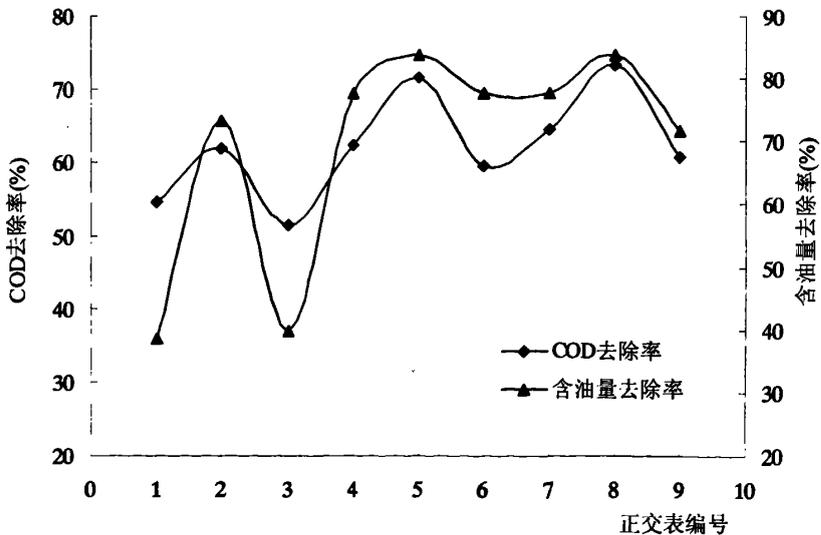


图 4.6: 正交试验结果图

Fig4.6: Result of the orthogonal test

正交试验结果中各因素对 COD 去除率的极差分析见表 4.2。

表 4.2 改性方法对 COD 的试验结果分析表

Tabel4.2 The analysis of the orthogonal test about the COD

因素 指标	改性剂质 量分数(%)	碱激发剂 浓度 (mol/L)	灰质量/改性剂 体积 (g / mL)	FeSO <sub>4</sub> / Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (mL/ml)
极差R	10.24	11.7	1.0	0.5
偏差平方和	179.97	218.00	1.529	0.362
F比	1.80	2.18	0.015	0.004

将各因素的位级图绘制如图4.7所示。

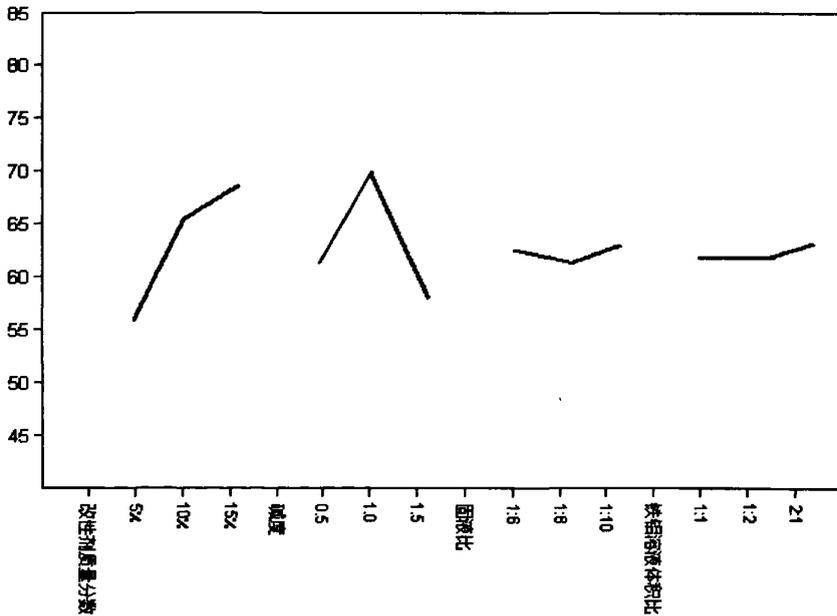


图4.7 各因素的位级图

Fig4.7 the relationship between the four factors and the COD removal efficiency

b. 正交试验结果分析

(a) 直观分析

从图4.6可以看出第五组和第八组试验的除油率、COD去除率较高，第八组试验处理效果最好，此时的处理条件为改性剂质量分数15%、碱激发剂浓度为1.0mol/L，

改性剂体积与灰质量的比为6:1, 改性剂溶液中 $\text{FeSO}_4$ 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的体积比为2:1, 投灰量40g/L, pH=10, 振荡吸附30min后, COD去除率和除油率分别高达73.4%和84%。

### (b) 极差分析

从表4.2可以看出对改性效果影响最大的是碱激发剂的浓度, 影响最小的是两种改性溶质的体积比, 四个因素影响大小依次是碱激发剂浓度>改性剂质量分数>液固比>两种溶质体积比。

### (c) 因素位级图

由因素位级图4.7也可以看出, 改性剂浓度与碱度对改性效果的影响比较大, 而且都有一个最佳值, 固液比及两种改性溶剂的体积比对改性处理效果影响较小。

### (3) 优化改性后灰样的吸附试验研究

取一定量粉煤灰放入由15%  $\text{FeSO}_4$  溶液和15%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液按体积比2:1配置的溶液中搅拌, 2h后洗涤烘干, 再按1:6灰水比将灰样放入浓度为1.0mol/L  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中, 搅拌2h后洗涤烘干、碾细、备用。

#### ① 投灰量的影响

平行取样后固定pH值10, 改性灰样投加量分别为10g/L, 20 g/L, 30 g/L, 40 g/L, 60 g/L, 80 g/L, 振荡吸附30min后过滤, 测定出水COD和含油量, 结果见图4.8。

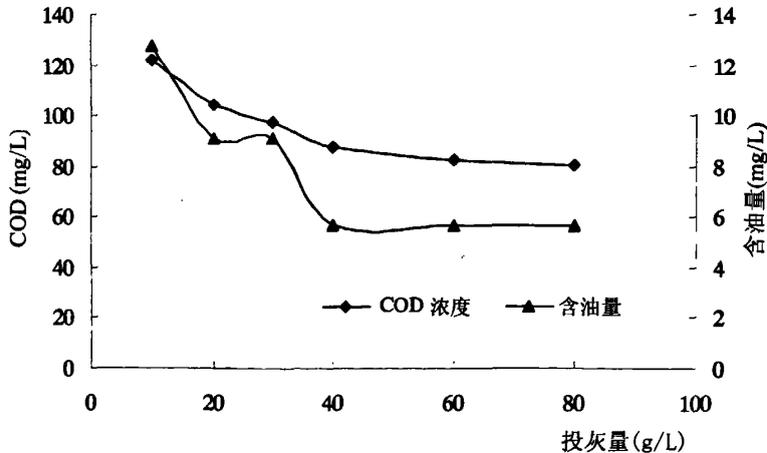


图4.8 投加量与COD、含油量的关系图

Fig4.8 The relationship between the ash dosing mass and the COD, Oil concentration removal efficiency

图4.8表明,随着改性灰样投量的增加COD含量逐渐降低,投灰量从40g/L增加到80g/L, COD降低极为缓慢并趋于稳定,但含油量在投灰量增加到40g/L时便已趋于稳定。这可能是因为废水中的油类不是引起COD的唯一物质,而改性粉煤灰不仅对废水中的油类物质有良好的去除效果,而且对废水中其他引起高COD的污染物质也有一定的吸附作用,在投灰量为40g/L时粉煤灰对油类物质的吸附已经达到饱和状态,但对其他的有机物还有一定得吸附能力。且改性后粉煤灰投量为20g/L时,便可以将破乳氧化后的废水COD降至104.4mg/L,含油量低于10mg/L,在较低的投灰量下得到较好的去除效果。

### ② 吸附时间的影响

平行取样后固定pH=10,改性灰样投加量分别为20g/L,振荡吸附时间分别为30min, 60min, 90min, 120min, 150min, 过滤测定出水COD和含油量,结果见图4.9。

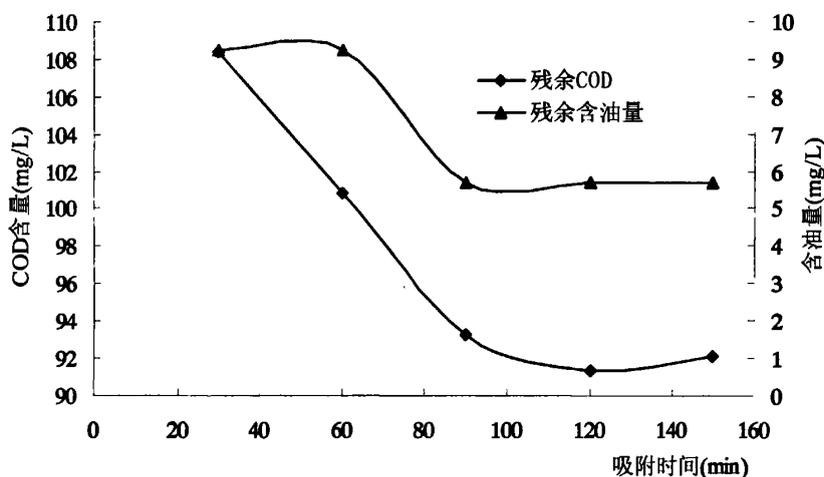


图4.9 吸附时间与COD、含油量的关系图

Fig4.9 The relationship between the adsorption time and the COD, Oil concentration removal efficiency

由图 4.9 可以看出随着时间的增加,出水 COD 含量逐渐降低,120min 时达到最低,之后微微有些反向增加,而含油量在吸附 90min 后基本达到稳定。可能是因为随着时间的增加粉煤灰吸附逐渐趋于饱和,再延长时,原先通过物理作用吸附在灰体表面或空隙的有机物,由于吸附不牢固又从表面振荡脱落,反向增加了出水的 COD。但总体来说,前 30min 内吸附效率高,处理效果较好。

### ③ pH 值的影响

平行取样后固定投灰量20g/L, 调节水样的pH值分别为2, 4, 6, 8, 10, 吸附时间30min, 过滤后测定出水COD和含油量, 结果见图4.10。

由图4.10可以看出, 改性粉煤灰在弱碱条件下吸附效果较好, 可能是因为在酸性条件下存在 $H^+$ 的吸附竞争, 而在弱碱条件下更利于铝盐、铁盐的溶解与混凝; 但pH值过高处理能力又有所降低, 可能是因为pH值过高时粉煤灰体系中的氧化物会出现羟基化现象, 从而导致其吸附能力减弱。

考虑到出水排放对pH值的要求, 可以调节pH值为8左右, COD含量就低于110mg/L, 含油量低于10mg/L。

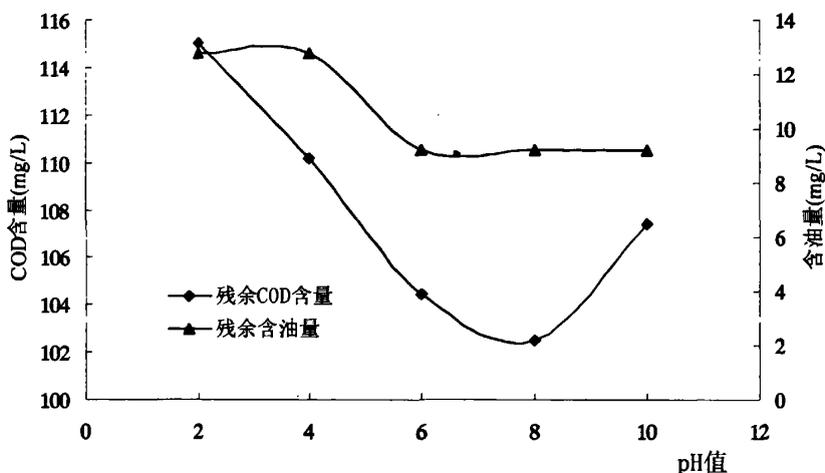


图4.10 pH值对COD、含油量去除效果的影响

Fig4.10 The relationship between the pH and the COD, Oil concentration removal efficiency

#### 4.4 本章小结

通过本章试验研究, 可以得到以下结论。

(1) 当改性剂质量分数为15%、碱激发剂浓度为1.0mol/L, 改性剂体积与灰质量的比为6:1, 改性剂溶液中 $FeSO_4$ 与 $Al_2(SO_4)_3$ 的体积比为2:1时, 利用碱溶液和 $FeSO_4$ 与 $Al_2(SO_4)_3$ 对粉煤灰进行改性后处理破乳氧化后的含油废水, 处理效果较好。

(2) 破乳氧化后废水 COD330mg/L, 含油量 45.0mg/L, 用上述方法改性粉煤灰

吸附处理，在 pH 值为 8，投灰量 20g/L，振荡吸附 30min 后，COD 和含油量的去除率分别达到 70.83%和 84%，出水水质好。

## 第五章 破乳-氧化-吸附法对机械加工行业洗削废液的处理

### 应用研究

#### 5.1 实际废水水质

在机械加工业,尤其是轴承和汽车配件加工企业的切削、研磨等加工过程中,都普遍使用乳化液。在使用过程时,乳化液会发生不同程度的酸败导致性能降低,因此要定期更换。随着工业的迅速发展,这种含油污水的排放量与日俱增。废乳化液除具有一般含油废水的危害外,由于表面活性剂的作用,机械油高度分散在水中,动植物、水生生物更易吸收,而且表面活性剂本身对生物也有害,还可使一些不溶于水的有毒物质被溶解。为提高乳化液的防锈性,添加的亚硝酸钠很容易转化成致癌的亚硝基胺,对生态系统造成严重破坏,必须加以治理。

目前,我国对机械加工中排放的高浓度乳化含油废水仍没有得到很好处理。主要是由于随着技术的提高,乳化液的稳定性越来越高,越来越难处理。国内外主要用化学破乳、药剂电解、活性炭吸附或超滤等处理技术处理这类废水,但都存在一些不足<sup>[64-65]</sup>。

试验选取某机械加工厂的实际洗削废液作为研究对象,采用化学破乳-Fenton 高级氧化-粉煤灰吸附法对其进行处理,检验该处理方法对实际废水的处理效果及运行稳定性。

试验所用实际废液呈乳白色,上面浮有一层黑色浮油,在去除上层浮油后检测废水的 COD 高达 32,000mg/L, pH=8.15。

#### 5.2 实际废水处理方案

试验方案:

(1) 稀释 由于工厂实际废水的 COD 极高,而通过对模拟废水的研究表明浓度越高,处理难度越大,出水水质越差,所以要对原废水进行合理倍数的稀释,使处理效率最大化。

(2) 破乳 模拟条件下的最佳破乳条件  $\text{pH}=5$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  投加量  $10\text{g/L}$ , 快速搅拌  $2\text{min}$  后慢速搅拌  $12\text{min}$ , 静置分层  $12\text{min}$ , 测定 COD 含量。

(3) 氧化 取破乳后废水平行样, 调节  $\text{pH}=3$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  投加量  $500\text{mg/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量  $50\text{mL/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  一次投加, 氧化  $2\text{h}$  后, 调节废水  $\text{pH}=10$ , 检测出水 COD 与含油量。

(4) 吸附 取氧化后废水平行样, 调节  $\text{pH}=8$ , 投加用碱溶液和  $\text{FeSO}_4$  与  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  改性的灰样  $20\text{g/L}$ , 振荡吸附  $30\text{min}$  后, 检测出水 COD 与含油量。

### 5.3 废水处理结果与分析

按模拟试验的最佳条件, 对稀释后的实际废水进行验证试验, 检测最终出水的 COD 与含油量, 考察处理效果。

取实际乳化废液, 将废水两倍、三倍稀释后测定 COD 分别为  $154811\text{mg/L}$ 、 $103106\text{mg/L}$ , 各取三份平行样, 分别按 5.2 节的试验方案进行试验, 结果见表 5.1。

表 5.1 实际废水的处理效果情况表

Tabel5.1 Quality index of actual wastewater after treatment

项目	COD 含量 (mg/L)	含油量 (mg/L)	COD 去除率 (%)	含油量去除率 (%)
2 倍稀释 破乳后	2214.0	2433.0		
2 倍稀释 氧化后	389.4	54.76	82.43	97.56
2 倍稀释 吸附后	116.3	8.24	70.18	84.95
3 倍稀释样 破乳后	1762.0	1544.0		
3 倍稀释样 氧化后	303.6	46.44	82.76	96.99
3 倍稀释样 吸附后	98.8	5.67	67.54	87.79

由表 5.1 可以看出, 实际废水经合理稀释后, 采用化学破乳-Fenton 氧化-粉煤灰吸附工艺在模拟废水的最佳处理条件下处理也可以取得较好的处理效果。2 倍稀释后的废水在试验选择的处理条件下就可以达标到国家城镇污水处理厂二级排放标准。

## 5.4 本章小结

(1) 由于实际乳化废液的浓度高，COD 与含油量也极高，很难进行直接有效的降解，因此对废水进行合适的稀释可以降低后续处理的压力，改善处理效果。

(2) 实际废液稀释 2 倍后 COD 为 154811mg/L，在模拟废水的最佳处理条件下，处理后废水的 COD 降至 116mg/L，含油量达到 8.24mg/L，两个指标均达到国家二级排放标准。(国家二级排放标准：COD $\leq$ 120mg/L，含油量 $\leq$ 10mg/L)

## 第六章 结论与建议

### 6.1 主要结论

课题对当前国内外乳化液废水的一般处理工艺及各种工艺的优缺点进行比较研究,并分析了乳化废水处理技术发展趋势。在此基础上,针对乳化油废水浓度高、难降解的特点,提出化学破乳-Fenton 氧化-粉煤灰吸附联合处理高浓度乳化含油废水的方法。通过试验研究与结果分析,可以得出以下结论。

(1) 影响化学盐析破乳效果的主要因素有:废液浓度,破乳剂种类, pH 值,破乳剂投加量,搅拌强度与静置分离时间等。

废乳液的初始浓度越高,越难降解,所以必须对其进行合理倍数的稀释;破乳效果随破乳剂投加量、油水分离时间的增加而提高;pH 值对废水的处理效果有着重要的影响,过低与过高的 pH 值都不利于乳化液的破乳,因为 pH 值过低或过高会导致废水中的  $H^+$  和  $OH^-$  增多,不利于硫酸铝的水解,从而降低污染物去除率;搅拌强度对破乳的影响较大,合理的搅拌强度可以显著提高破乳出水水质。

(2) 影响 Fenton 试剂氧化降解过程的主要因素有:  $H_2O_2$  投加量、 $Fe^{2+}$  投加量、pH 值、反应时间、 $H_2O_2$  投加方式等。

Fenton 的处理效率随着  $H_2O_2$  投加量的增加迅速提高,但超过 50mL/L 时继续投加  $H_2O_2$ ,并不能持续提高废水 COD、油的去除率; $Fe^{2+}$  浓度的高低对 Fenton 反应影响不大,投加较少量的  $Fe^{2+}$  即可取得较高的油去除率;pH 值的变化对 Fenton 反应影响较显著,碱性环境不利于 Fenton 反应的进行,反应最佳 pH 值范围为 2~4;在 0~120min 内,随着时间的增加 COD 和油的去除率显著提高,超过这一时间范围,COD、油的去除率趋于稳定; $H_2O_2$  分次投加对 COD、油的去除效果影响不大。

(3) 粉煤灰的粒径、改性方法、投加量、pH 值,吸附时间等都会影响粉煤灰的吸附能力。

锅炉烟道灰颗粒大、吸附表面积小,需要进行合理改性。经试验研究选择了碱、盐混合改性的方法。利用碱激发剂打开灰样中封闭的孔穴,同时加入  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$  以增

加灰体可溶性铝盐、铁盐的析出,提高灰体的絮凝作用,从而提高油的去除率;碱浓度是影响改性效果的最显著因素,其次是改性剂的质量分数,其它因素的影响较小。

(4) 通过对破乳-氧化-吸附法处理高浓度乳化废水的研究,确定了处理过程各阶段的最佳操作条件。其中破乳的最佳条件为硫酸铝投加量 10g/L, pH=5, 快搅 2min, 慢搅 12min; 静置分离 15min, COD、含油量迅速从几十万毫克每升下降至 2000 mg/L 左右; Fenton 氧化的最佳条件为初始 pH=3,  $Fe^{2+}$ 投加量 500mg/L,  $H_2O_2$  投加量 50mL/L, 氧化时间 2h, 终了 pH=10, COD 去除率达 82.54%, 油去除率达 97.73%; 粉煤灰吸附的最佳条件为 pH=8, 改性灰量 20g/L, 振荡吸附时间 30min, COD 和油的去除率分别达到 70.83% 和 84%。高浓度乳化废水经过联合处理, 出水 COD<120mg/L, 含油量<10 mg/L, 达到城镇污水处理厂二级排放标准。

## 6.2 建议与展望

试验采用化学破乳-Fenton 氧化-粉煤灰吸附处理高浓度乳化废水, 处理效果较好, 但也存在着一些问题和值得进一步研究的方面。

(1) 由于 Fenton 试剂氧化法在酸性条件下运行效果较好, 因而对设备的耐酸性要求较高, 且  $H_2O_2$  对反应器有一定地腐蚀作用, 因此在工艺的运行条件上需要进一步研究, 以实现低运行要求下的高效处理。

(2) 本研究中采用湿法改性粉煤灰, 改性虽然效果较好, 但改性过程受很多因素的影响, 较难把握。怎样高效又稳定地提高粉煤灰的吸附能力仍需进一步研究, 使粉煤灰能更好的用于污废水治理。吸附处理废水后的粉煤灰经过适当的处理可以作制砖、大坝回填等建筑用灰的原料。

(3) 研究各段工艺对 pH 值的要求都不一样, 需要对处理液进行适当的 pH 值调节。在实际运行过程中可以设均质池, 利用工业的酸碱废液进行 pH 值的调节, 间接减少酸碱液污染。

## 参考文献

- [1] 曲永杰, 张秋玲. 乳化液含油废水处理技术[J]. 环境保护与循环经济, 2007, (4), 8~12..
- [2] 梁丹, 李春旺, 田沛哲. 含油废水的处理[J]. 现代制造工程, 2003, (8), 39~40.
- [3] 汪大晕, 徐新华, 宋爽. 工业废水中专项污染物处理手册[M]. 北京化学工业出版社, 2000, (5), 154~156.
- [4] 陆斌. 一种含油乳化液废水处理技术的工程应用[J]. 环境工程, 2001, 19(3), 12~13.
- [5] CHEN C M, LU C H, CHANG C H, et al. Influence of pH on the stability of oil-in-water emulsions stabilized by a split table surfactant[J]. Physicochemical Engineering Aspects, 2000, 170(3), 173~179.
- [6] 张鸿郭, 周少奇, 杨志泉等. 含油废水处理研究[J]. 环境技术, 2004, (1), 18~22.
- [7] PINOTTI A, ZARITZKY N. Effect of aluminum sulfate and cationic polyelectrolyte on the destabilization of emulsified wastes[J]. Waste Management 2001, (21), 535~542.
- [8] Pan Yangqiu, et al. Experimental research on treatment of emulsified oily wastewater using carbon membranes [J]. Physic-chemical and Engineering Aspects, 2004,18(1), 13~16.
- [9] 陈国华. 水体油污污染治理[M]. 北京化学工业出版社, 2002, 28~54.
- [10] 陈宗淇, 王光信, 徐桂英. 胶体与界面化学[M].北京高等教育出版社, 2001, 279~303.
- [11] 王丹, 常青. 乳化液废水稳定性研究[J]. 净水技术, 2008, 27(1), 41~45.
- [12] 杨冬梅, 赵县防. 含油废水处理方法综述[J]. 洛阳师范学院学报, 2007, (5), 85 ~87.
- [13] 王良均, 吴孟周. 石油化工废水处理设计手册[Z]. 北京中国石化出版社, 1996.
- [14] 马立艳. 超滤法处理含油废水技术研究[D]. 长安大学硕士学位论文, 2004.
- [15] 任玉森. 含油废水处理技术综述[J]. 节能与环保, 2003 ,(7), 26~28.
- [16] 徐根良, 曾静, 翁建庆. 含油切削废水的处理和回用[J]. 水处理技术, 2006, 32(6), 82~84.
- [17] 赵海荣. 旋流膜分离器处理低浓度含油废水的研究[D]. 南京理工大学硕士学位论文, 2007.
- [18] 张小艳. 粗粒化技术处理含油废水试验研究[D]. 武汉理工大学硕士论文, 2007.
- [19] 林忠胜. 混凝吸附法处理含油废水技术研究[D]. 大连理工大学, 2004.
- [20] 谢磊, 胡勇有, 仲海涛. 含油废水处理技术进展[J]. 工业水处理, 2003, 23(7), 4~7.
- [21] 曹福. 混凝—气浮处理含油乳化废水的试验研究[D]. 武汉科技大学硕士学位论文, 2004.
- [22] Toru Matsui, et al. Effect of fatty oil dispersion on oil-containing wastewater treatment [J].

Journal of Hazardous Materials 2005,118(1), 255~258.

- [23] 肖昆林. 气浮塔处理含油废水的研究[J]. 工业水处理, 2002, 22 (1), 37~39.
- [24] 刘心中, 姚德, 董风芝等. 粉煤灰在废水处理中的应用[J]. 化工矿物与加工.2002, (8) , 15~18.
- [25] Seo D. C. et al. Treatment of non-biodegradable cutting oil wastewater by ultrasonication-Fenton oxidation process [M]. IWA Publishing, London, United Kingdom, 2007.
- [26] 雷乐成, 汪大晕著. 水处理高级氧化技术[M]. 北京化学工业出版社, 2001, 239~251.
- [27] Liu Xianling. et, al· The pilot study for oil refinery wastewater treatment using a gas-liquid-solid three-phase flow airlift loop bioreactor [J]. Biochemical Engineering Journal , 2005 (27) , 40~44.
- [28] 邹家庆. 工业废水处理技术[M]. 北京化学工业出版社, 2003, 246~254.
- [29] 王小春, 金慕珍. 含油废水 COD<sub>Cr</sub> 分析的探讨[J]. 干旱环境监测, 2002,16(2), 128~129.
- [30] 庞艳华, 丁永生, 公维民. 紫外分光光度法测定水中的含油量[J]. 大连海事大学学报, 2002, 28(4), 68~71.
- [31] 展惠英. 紫外分光光度法测定废水中油的含量[J]. 甘肃联合大学学报, 2007, 21(1), 65~66.
- [32] Esplugas S. Innovative Technologies For Managing Oil Field Waste[J]. Technology Overview, 2004, (125), 238~40.
- [33] E. Chamarro, A. Marco, S. Esolugas. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability [J]. Water Resourse, 2001, 4(35), 1047~1051.
- [34] Zazo J A, Casas J A, Mohedano A F, et al. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent[J]. Environmental Science&Technology, 2005, 39(23): 9295~9302.
- [35] Maha A. Tony. Photo-catalytic degradation of an oil-water emulsion using the photo-fenton treatment process: Effects and statistical optimization[J]. Journal of Environmental Science and Health, 2009, 2(4) , 179 ~ 187.
- [36] Tang W, Tasso S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent[J]. Water Research, 1997, 31(5), 1117~1125.
- [37] Lin S H, Peng C F. Treatment of textile wastewater by Fenton reagent [J]. Environ Sci Health A.2004, (30), 89~101.
- [38] 张乃东, 郑威. Fenton 法在水处理中的发展趋势[J]. 化工进展, 2001, (12), 45~48.
- [39] 王浪, 师绍琪, 蒋展鹏等. 破乳-Fenton 试剂法处理高浓度乳化液的研究[J]. 工业水处理, 2003, 23(90), 58~60.
- [40] 陈国华, 史春莲, 齐春惠. Fenton 试剂处理乳化含油废水[J]. 应用基础与工程科学学报,

- 2007, 15(2), 156~163.
- [41] Li, zhengyao. Method of treating waste emulsion[J]. Beijing keji daxue xuebao, 2003, 25(3), 203~206.
- [42] Chamarro E, Marro A. and Esplugas S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability[J]. Water Resource, 2001, (4), 15~17.
- [43] 林红岩, 于翠艳, 许涛. 含油废水处理技术进展[J]. 油气田地面工程, 2006, 25(10), 29.
- [44] 王会平. 粉煤灰在废水中的应用[J]. 江西化工, 2007, (1), 9~11.
- [45] 李建萍, 王存政, 刘宝林等. 粉煤灰在废水处理中的应用[J]. 再生资源研究, 2004(3), 8~10.
- [46] 郑礼胜. 用粉煤灰处理含铬废水的试验研究[J]. 粉煤灰综合利用, 1997, (2), 38~40.
- [47] 郑礼胜. 用粉煤灰处理含镍废水的试验研究[J]. 粉煤灰综合利用, 1998, (6), 1~17.
- [48] 弄广寸. 用粉煤灰处理含砷废水[J]. 延安大学学报(自然科学版), 1999, 1(4), 55~58.
- [49] 阎存仙. 粉煤灰处理含磷废水的研究[J]. 上海环境科学, 2000, 19(1), 33~34.
- [50] 马志毅. 用粉煤灰处理含氟水的研究[J]. 中国环境科学, 1997, 11(6), 460~463.
- [51] 弄广才. 用粉煤灰处理含酚胺类废水[J]. 延安大学学报(自然科学版), 2002, 21(3), 43~45.
- [52] 肖羽堂. 利用电厂粉煤灰处理染料中间体废水[J]. 环境工程, 1998, 11(6), 30~33.
- [53] 梁天民. 用粉煤灰处理造纸制药废水的研究[J]. 粉煤综合利用, 1993, (3), 41~47.
- [54] 俱世英, 李凯奇. 粉煤灰改性及在含油废水中的应用[J]. 山西建筑, 2008, 34(5), 200.
- [55] 黄琴, 吉伟英. 改性粉煤灰在废水处理中的应用进展[J]. 上海应用技术学院学报, 2008, 8(1), 71~74.
- [56] 杨崇豪, 周瑞云. 粉煤灰技术在污水处理中的应用研究及存在问题讨论[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 2(4), 23~27.
- [57] 褚君达, 丰华丽, 林广发. 我国粉煤灰在废水处理中的最新应用研究[J]. 广西电力工程, 2001, (2), 1~3.
- [58] 颜承越, 苏学贤等. 粉煤灰品质优化与激活技术及应用[J]. 粉煤灰综合利用, 2003, (3), 5~7.
- [59] 肖文香, 刘成良. 改性粉煤灰除去水中六价铬的研究[J]. 桂林电子工业学院学报, 2003, 23(6), 10~13.
- [60] 刘汉利. 改性粉煤灰处理含油废水的研究[J]. 电力环境保护, 2001, 17(1), 16~20.
- [61] 周珊, 杜冬云. 改性粉煤灰处理含油废水的实验研究[J]. 化学与生物工程, 2005, (6), 43~45.
- [62] R. Krishna Prasad, S.N. Srivastava. Sorption of distillery spent wash onto fly ash: Kinetics and mass transfer studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 146(2), 90~97.

- [63] 胡涛, 马喜军, 景怡等. 改性粉煤灰处理废水的应用研究[J]. 洁净煤技术, 2006, 12(4), 70~72.
- [64] 朱锡恩. 二次冷轧废乳化液的处理方法研究[J]. 工业水处理, 2008, (9), 25~26.
- [65] 田禹, 范丽娜. 盐析法处理高浓含油乳化液及其反应机制[J]. 中国给水排水, 2004, 4(20), 47~49.

## 致 谢

经过研究生阶段的刻苦学习和坚持努力，本人认真完成了硕士期间的各门学位课和选修课课程，同时也完成了毕业课题的研究和毕业论文的撰写。在此之际，我要衷心感谢给予我帮助的老师 and 同学们。

本课题研究和论文写作过程是在导师刘宏副教授的悉心指导下完成的。刘老师渊博的科学知识、严谨的治学态度和精益求精的工作作风，使我深受启迪。在尊敬的老师身上，我不仅学到了扎实、广阔的专业知识，也学到了很多做人的道理。在此我要向我的导师致以最衷心地感谢。

此外还要赵如金老师在我学习研究过程中给予的点拨和指导以及各位实验室管理老师在整个试验过程中给予帮助。

最后还要感谢在一起愉快的度过研究生生活的同学们，正是由于你们的帮助和支持，我才能克服一个一个的困难和疑惑，直至本文的顺利完成。特别感谢李旋、蔡笑笑、危海涛等同学。

## 附录 A: 原始实验数据

## A1: 破乳试验中原始数据

表 A1-1: 标准曲线绘制

C(mg/L)	0	4	8	16	20	40	50
A	0.009	0.049	0.092	0.156	0.234	0.399	0.482

表 A1-2 破乳剂种与 COD 去除效果

项目 值	初始水样 (稀释 300) 倍	加入 MgSO <sub>4</sub> (90 倍)	加入 MgCl <sub>2</sub> (100 倍)	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (15 倍)
开始硫酸亚 铁铵 (ml)	0.20	1.65	0.20	0.85
末了硫酸亚 铁铵 (ml)	13.30	23.15	22.45	20.60
COD (mg/L)	123906	5392.4	9437.3	1926.0

表 A1-3 pH 选择与破乳效果(COD/mg/L)

时间 pH	3 (min)	6(min)	9(min)	12(min)
4	4779.3(238.7, 239.2)×20	3202.6(160.8, 164.4) ×20	2478.7(248.4, 247.3)×10	2113.3(211.0., 211.6.)×10
6	5581.( 278.5., 279.0)×20	3410.8(170.9, 170.2)×20	1887.6(187.9., 189.6)×10	1756.3(174.2, 177.0)×10
8	6266.4(209.3, 208.5)×30	4995.6(250.2, 249.5) ×20	3114.7(156.0, 155.4) ×20	2424.6(243.2, 241.7) ×10

表 A1-4 破乳剂投加量与破乳效果

投药量 (g/L)	1.5	3.0	5.0	10.0	15.0
COD (mg/L)	3024.4 (301.6,303.2) ×10	2436.1 (244.4 242.8) ×10	2100.0 (210.8, 209.1) ×10	1883.2 (188.6, 188.0) ×10	1764.0 (176.6, 176.4) ×10

表 A1-5 静置分离时间与破乳效果

时间 浓度	15(min)	12(min)	9(min)	6(min)	3(min)
3%	1587(156.2, 161.2) ×10	1620(159.4, 164.6) ×10	2003(197.2, 203.4) ×10	2679(279.0, 256.8) ×10	3682(372.0,365. 0) ×10
5%	1808(184.1, 177.5) ×10	1844(187.1, 181.7) ×10	2439(240.0, 247.8) ×10	3648(367.9, 361.7) ×10	4625(233.4, 229.0) ×20
8%	2335(230.0, 237.0) ×10	2424(246.0,2 38.8) ×10	3110(307.0, 315.0) ×10	4460(225.0,2 21.0) ×10	5238(263.2, ,25 9.1) ×20
12%	3217(317.0, 326.4) ×10	3596(347.1, 372.2)	4774(235.5, 241.9) ×20	5622(286.4,2 79.8) ×20	6744(228.0,221. 6) ×30

表 A2: Fenton 氧化试验中的原始数据

表 A2-1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量与氧化效果 (COD/COD 去除率)

时间 投加量	30 (min)	60 (min)	90 (min)	120 (min)
30 (ml/L)	654.0 645.0, 663.0)/65.32%	421.5(426.0, 417.0)/77.48%	372.2(383.2, 361.2)/80.28%	312.3(308, 316.6)/83.46%
50 (ml/L)	441.1(440.0, 442.2)/76.62%	363.4(360.4, 366.8)/80.75%	288.2(285.6, 290.8)/84.72%	240.0(244.1, 235.9)/87.27%
100 (ml/L)	776.0(774.2, 777.8)/56.85%	691.6(687.0, 696.2)/63.30%	575.5(575.0, 576.0)/69.46%	444.1(440.8, 447.4)/76.46%
150 (ml/L)	821.0(820.2, 821.8)/56.62	701.9(704.8, 699.0)/62.78%	644.2(639.0, 649.4)/65.85%	563.8(565.1, 566.5)/70.10%

表 A2-2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量与氧化效果 (含油量/含油量去除率)

投加量 (ml/L)	10	30	50	100	150
A	0.056 (×30) (0.056, 0.056)	0.056 (×10) (0.056, 0.056)	0.056 (0.056, 0.056)	0.064 (0.064, 0.065)	0.057 (0.057, 0.057)
含油量 (mg/L)	936.84	365.40	37.62	69.95	43.97
去除率 (%)	48.44	79.89	97.93	97.15	96.88

表 A2-3 Fe<sup>2+</sup>投加量与氧化效果 (COD/COD 去除率)

时间 投加量	30 (min)	60 (min)	90 (min)	120 (min)
300 (mg/L)	1381.1 (1385.0, 1377.2) /25.81%	947.8 (940.0, 955.6) /69.77%	375.1 (378.4, 371.8) /80.12%	312.2 (308.0, 316.4) /83.45%
500 (mg/L)	1214.1 (1220.0, 1208.2) /35.66%	676.5 (672.0, 681) /64.15%	354.0 (352.0, 356.0) /82.24%	272.3 (278.0, 276.6) /85.57%
700 (mg/L)	1122.6 (1115.0, 1130.2) /40.51%	630.6 (633.2, 628) /66.58%	404.6 (400.0, 409.2) /78.56%	324.6 (320.2, 329.0) /78.80%

表 A2-4 Fe<sup>2+</sup>投加量与氧化效果 (含油量/含油量去除率)

投加量 (ml/L)	100	300	500	700
A	0.056(×10)	0.055(×10)	0.057(0.056)	0.063
含油量 (mg/L)	339.41	233.54	44.67	64.64
去除率 (%)	81.31	87.14	97.54	96.44

表 A2-5 初始 pH 与氧化效果 (COD/COD 去除率)

时间 pH	30 (min)	60 (min)	90 (min)	120 (min)	150 (min)
2	584.5 (589.0, 580.0) /68.96%	510.9 (511.0, 510.8) /72.87%	328.2 (333.0, 323.4) /82.57%	322.6 (320.0, 325.2) /82.87%	286.0 (284.0, 288.0) /84.81%
3	551.9 (549.2, 554.6) /70.69%	436.6 (444.0, 429.2) /76.81%	286.6 (284.0, 289.2) /84.78%	231.4 (230.1, 232.7) /87.31%	236.7 (233.0, 240.4) /87.43%
5	649.3 (655.0, 643.6) /65.52%	578.5 (575.1, 581.9) /69.28%	463.2 (460.0, 466.4) /76.40%	406.5 (410.4, 402.6) /78.41%	406.7 (402.2, 411.2) /78.40%

表 A2-6 初始 pH 与氧化效果 (含油量/含油量去除率)

投加量 (ml/L)	2	3	4	5	7
A	0.063(×3)	0.056(0.057)	(0.062, 0.063) (×3)	0.063(×10)	0.056(×10)
含油量 mg/L)	185.6	40.99	170.2	641.4	395.1
去除率 (%)	89.77	97.74	90.62	86.24	78.22

表 A2-7 最佳氧化条件下氧化时间与氧化效果

时间 (h)	1	2	3	5
COD (mg/L)	614.2 (611.0, 617.4)	252.4 (250.0, 254.8)	228.3 (231.1, 225.5)	280.0 (283.2, 276.8)
COD 去除率 (%)	67.0	86.4	87.7	84.9
A	0.056(0.055) ( $\times 3$ )	0.053(0.053)	0.053(0.052)	0.052(0.051)
含油量(mg/L)	108.5	26.95	19.8	16.31
含油量去除率 (%)	93.6	96.8	97.2	96.4

表 A2-8 终止与氧化效果 (COD/COD 去除率)

时间 pH	30 (min)	60 (min)	90 (min)	120 (min)	150 (min)
3	550.7 (542.2, 559.2) /70.69%	435.7 (441.0, 430.4) /76.81%	286.0 (288.4, 283.6) /84.78%	351.2 (344.0, 358.4) /81.31%	236.2 (232.2, 240.2) /87.43%
6	667.4 (672.0, 662.8) /64.48%	580.0 (574.0, 586.0) /69.13%	484.8 (484.0, 485.6) /74.20%	405.1 (400.5, 409.7) /78.44%	401.5 (404.0, 399.0) /78.63%
8	571.4 (576.0, 566.8) /69.59%	454.5 (453.0, 456.0) /75.81%	419.0 (415.5, 422.5) /77.00%	373.4 (370.0, 376.8) /80.13%	371.9 (367.4, 376.4) /80.21%
10	500.6 (498.2, 503.0) /73.36%	419.0 (424.7, 413.3) /77.70%	361.3 (367.0, 355.6) /80.76%	321.7 (319.2, 324.2) /82.88%	320.6 (323.0, 318.2) /82.94%

表 A2-9 终止 pH 与氧化效果 (含油量/含油量去除率)

投加量 (ml/L)	3	6	8	10
A	0.057(0.057)	0.057(0.058) $\times 10$	0.053(0.053) $\times 10$	0.064(0.064)
含油量(mg/L)	44.23	466.30	264.00	69.40
去除率(%)	97.56	74.28	85.44	96.17

表 A2-10 Fenton 正交试验效果

因素 序号	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 投加量 (ml/L)	Fe <sup>2+</sup> 投加量 (mg/L)	pH (終了)	COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	含油量 (mg/L)	含油量 去除率 (%)
1	15	300	6	930.6	50.05	342.60	81.15
2	15	500	8	1091.5	41.41	473.76	73.93
3	15	700	10	1063.6	42.91	693.61	61.84
4	50	300	8	437.0	76.52	55.30	96.96
5	50	500	10	328.7	82.54	37.60	97.93
6	50	700	6	675.3	63.75	164.30	90.96
7	100	300	10	414.7	77.74	41.13	97.73
8	100	500	6	482.0	74.12	41.13	97.73
9	100	700	8	388.0	79.17	48.27	97.34

表 A3: 吸附试验原始数据

表 A3-1 Al<sup>3+</sup>改性灰样投灰量与吸附效果

投加量 (g/L)	10	16	40	200	400
COD (mg/L)	169.4 (167.0, 171.8)	138.6 (136.0, 141.2)	123.0 (122.0, 124.0)	98.5 (98.0, 99.0)	80.5 (79.8, 81.2)
COD 去 除率(%)	50.47	59.47	64.04	71.20	76.40
A	0.053(0.054)	0.052(0.052)	0.052(0.052)	0.051(0.051)	0.050(0.050)
含油量去 除率(%)	19.86	12.76	12.76	9.217	5.674

表 A3-2 pH 与吸附效果 (Al<sup>3+</sup>改性灰样)

PH	2	4	6	8	10
COD	120.2 (118.0, 122.4)	133.0 (131.0, 135.0)	156.5 (154.0, 158.0)	148.0 (145.5, 150.5)	109.0 (111.4, 106.5)
COD 去 除率(%)	64.23	60.42	53.40	55.93	67.56
A	0.052(0.052)	0.052(0.052)	0.053(0.054)	0.053(0.053)	0.051(0.051)
含油量去 除率(%)	12.76	12.76	19.86	16.31	9.219

表 A3-3 吸附时间与吸附效果 (A1<sup>3+</sup>改性灰样)

吸附时间 (min)	30	60	90	150
COD	121.9 (120.0, 123.8)	115.0 (113.2, 116.8)	109.0 (108.0, 110.0)	107.1 (109.0, 105.2)
COD 去除率 (%)	64.15	66.28	67.94	68.40
A	0.052(0.052)	0.052(0.052)	0.052(0.052)	0.052(0.052)
含油量 (mg/L)	12.76	12.76	12.76	12.76
吸附量 (mg/L)	5.45	5.62	5.77	5.80

表 A3-4 不同改性方法与吸附效果

改性方法	1	2	3	4	5
COD	166.4 (170.2, 162.6)	155.5 (150.0, 151.0)	117.0 (114.2, 119.8)	113.2 (115.0, 111.4)	102.0 (99.8, 104.2)
COD 去除率 (%)	50.24	53.50	65.01	66.15	69.50
A	0.054(0.053)	0.053(0.054)	0.052(0.052)	0.052(0.052)	0.051(0.051)
含油量 (mg/L)	19.86	19.86	12.76	12.76	9.22

表 A3-5 改性正交试验

	A	B	C	D	COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	含油量 (mg/L)	含油量去除率 (%)
1	5%	0.5	1:6	1:1	161.7	54.7	37.57	38.6
2	5%	1.0	1:8	1:2	138.7	61.9	16.27	73.4
3	5%	1.5	1:10	2:1	176.2	51.6	37.45	38.8
4	10%	0.5	1:8	1:1	136.5	62.5	13.58	77.8
5	10%	1.0	1:10	1:2	103.2	71.7	9.79	84.0
6	10%	1.5	1:6	2:1	147.4	59.5	13.58	77.8
7	15%	0.5	1:10	1:2	128.5	64.7	13.58	77.8
8	15%	1.0	1:6	2:1	96.8	73.4	9.79	84.0
9	15%	1.5	1:8	1:1	142.7	60.8	17.38	71.6

表 A3-6 投灰量与吸附结果 (优化试验)

投灰量 (g/L)	10	20	40	80
COD(mg/L)	122.0 (120.5, 123.5)	104.4 (106.0, 102.8)	87.2 (85.6, 88.8)	80.6 (82.0, 79.2)
COD 去除率 (%)	65.5	70.51	75.4	77.2
A	0.052	0.051	0.050	0.050
含油量 (mg/L)	12.76	9.22	5.67	5.67
含油量去除率 (%)	71.44	79.37	87.3	87.3

表 A3-7 吸附时间与吸附效果 (优化试验)

时间 (min)	30	60	90	120
COD(mg/L)	108.4 (104.0, 112.8)	100.8 (104.0, 97.6)	93.3 (96.8, 89.8)	91.3 (90.0, 92.6)
COD 去除率 (%)	70.05	72.15	74.22	74.77
A	0.051	0.051	0.050	0.050
含油量(mg/L)	9.22	9.22	5.67	5.67
含油量去除率 (%)	79.37	79.37	87.30	87.30

表 A3-8 pH 与吸附效果 (优化试验)

pH 值	2	4	6	8	10
COD (mg/L)	115.0 (112.6, 117.4)	110.2 (112.0, 108.4)	104.4 (105.1, 103.7)	102.5 (99.6, 105.4)	107.4 (108.0, 106.8)
COD 去除率 (%)	67.51	68.87	70.50	71.05	69.66
A	0.052	0.052	0.051	0.051	0.051
含油量 (mg/L)	12.76	12.76	9.22	9.22	9.22

表 A4: 实际废水处理试验

表 A4-1 实际废水处理效果

项目	COD 含量 (mg/L)	含油量 (mg/L)	COD 去除率 (%)	含油量去除率(%)
破乳后	2214	2433		
氧化后	389	54.76	82.43	97.56
吸附后	116	8.24	70.18	84.95

## 图表索引:

表 A1-1: 破乳剂种与 COD 去除效果·····	P21, 表 2-3
表 A1-2: pH 选择与破乳效果·····	P23, 图 2-7
表 A1-3: 破乳剂投加量、初始浓度与破乳效果·····	P22, 图 2-5
表 A1-4 静置分离时间与破乳效果·····	P22, 图 2-6
表 A2-1: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 投加量与 COD 氧化效果·····	P30, 图 3-1
表 A2-2: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 投加量与含油量氧化效果·····	P30, 图 3-2
表 A2-3: Fe <sup>2+</sup> 投加量与 COD 氧化效果·····	P31, 图 3-3
表 A2-4: Fe <sup>2+</sup> 投加量与含油量氧化效果·····	P31, 图 3-4
表 A2-5: 初始 pH 与 COD 氧化效果·····	P33, 图 3-5
表 A2-6: 初始 pH 与含油量氧化效果·····	P33, 图 3-6
表 A2-7: 氧化时间与氧化效果·····	P35, 图 3-7
表 A2-8: 终了与 COD 氧化效果·····	P36, 图 3-8
表 A2-9: 终了 pH 与含油量氧化效果·····	P36, 图 3-9
表 A2-10: Fenton 正交试验效果·····	P38, 表 3-4
表 A3-1: Al <sup>3+</sup> 改性灰样投灰量与吸附效果·····	P46, 图 4-1
表 A3-2: pH 与吸附效果 (Al <sup>3+</sup> 改性灰样) ·····	P47, 图 4-2
表 A3-3: 吸附时间与吸附效果 (Al <sup>3+</sup> 改性灰样) ·····	P48, 图 4-3
表 A3-4: 不同改性方法与吸附效果·····	P50, 图 4-5
表 A3-5: 改性正交试验·····	P51, 图 4-6
表 A3-6: 投灰量与吸附结果 (优化试验) ·····	P53, 图 4-8, 图 4-9
表 A3-7: 吸附时间与吸附效果 (优化试验) ·····	P54, 图 4-9
表 A3-8: pH 与吸附效果 (优化试验) ·····	P55, 图 4-10
表 A4-1: 实际废水处理效果·····	P57, 表 5-1

## 附录 B：攻读硕士期间发表的论文

刘宏, 李菊萍, 高浓度乳化废水的破乳-氧化-吸附深度处理研究, 安徽农业科学, 2009, 37 (4): 1740-1742.