

项目编号：_____

研究开发项目立项报告

(项目计划书)

项目名称：	<u>强化芬顿技术</u>
项目负责人：	<u>冯卫强</u>
所属部门：	<u>技术部</u>
申报时间：	<u>2017年10月16日</u>

桑德生态科技有限公司

目录

一、 基本信息	1
二、 立项依据	2
三、 项目的研究内容和目标	10
四、 拟采取的研究方案及可行性分析	11
五、 研究计划与进度安排	12
六、 预期的研究成果与预计产生的经济效益、环境效益	12
七、 研发项目组人员名单	13
八、 项目经费预算	14
九、 立项评审表	15

一、基本信息

项目 人员 信息	项目 负责 人	姓名	冯卫强	性别	男	出生年 月	1980.10	民族	汉	
		学历	硕士研究生	职称	高级工程师		主要研究 领域	水处理工艺研发		
		电话	18810012466		电子邮箱		my165888@163.com			
	项目参与人		张丰、史福有							
合 作 单 位	单位名称				联系人					
	单位性质				电话					
	合作方式				电子邮箱					
项 目 基 本 信 息	项目名称		强化芬顿技术							
	研究方向		水处理工艺开发							
	成果应用范围		工业废水等难降解污水深度处理							
	预计研究 起止时间	2017年10月- 2018年5月	资助类别		公司自筹					
			经费预算		29万元					
	预期标志 性成果	中期：完成小试试验药剂购买，并搭建小试装置进行试验								
末期：给出小试试验报告										
项 目 立 项 摘 要	<p>工业园区污水厂出水达标问题是一个亟待解决的棘手问题。采用常规的生化处理方法，难将这类废水处理至排放标准。芬顿氧化是通过Fe^{2+}与H_2O_2之间发生反应产生$\cdot\text{OH}$来降解水中的有机污染物，氧化能力强、启动快、条件温和、设备简单、能耗消耗小、经济性好，是理想的废水深度处理技术。</p> <p>本项目采用芬顿氧化技术对工业园区二级生化出水进行深度处理，通过实验室小试试验优化工艺参数，减少污泥产量，降低运行成本，达到深度处理目标，确定一套适宜的工艺方案，将方案应用于不同工业园区废水的治理。</p>									

二、立项依据

2.1 研究的目的、意义（限500字以内）

近年来，我国为了优化工业资源，建设了一批经济技术开发区、特色工业园区及技术示范区等多种形式的工业园区。2016年我国建成和在建的各类工业园区数量达到了9000多个，工业废水排放量占全国污水排放总量的45%左右。工业园区污水主要来自园区工厂生产过程中产生的污水和废液，其主要特点是：成分复杂，污染物浓度高；具有一定毒性；可生化性较差；水质不稳定。基于成本考虑，我国对工业园区的污水大多仍采用“预处理+二级生化处理”的工艺，但随国家对出水水质标准的提高，单纯的生物处理工艺已很难满足出水水质要求，因此对工业废水二级生化出水进行深度处理，进一步降低有毒有害物质的含量具有重大的现实意义。近年来各种高级氧化技术，如紫外光催化氧化技术、臭氧催化氧化技术、电催化氧化技术、超声降解技术、芬顿催化氧化技术等，在有毒难降解有机废水处理方面有大量的研究工作报道。

芬顿氧化技术是通过 Fe^{2+} 与 H_2O_2 之间发生反应产生 $\cdot\text{OH}$ 来降解水中的有机污染物。 $\cdot\text{OH}$ 是强氧化性物质，能无选择地与废水中的污染物反应，降解常规生物方法无法处理的有毒有害物质，其在化工[1]、印染[2]、木薯制酒精[3]、含酚[4]、制药[5]等废水处理中均有应用，并取得了较好的处理效果。芬顿氧化技术处理工业废水具有反应启动快，反应条件温和、反应设备简单、能耗消耗小，经济性好等优点。虽然芬顿氧化技术具有上述优点，但其存在药剂消耗量大、污泥产量多的问题，这限制了其在工程上的大规模应用。

本课题拟采用强化芬顿氧化技术深度处理工业园区二级生化出水，重点解决生化处理过程无法降解的有机物的处理问题，在保证出水水质合格的前提下，对芬顿氧化技术的工艺参数进行优化，以降低污泥产量与运行成本，为工业园区废水深度处理问题提供可行的解决方案，从而为芬顿氧化技术的工程化应用提供途径。

2.2 国内外现状、水平和发展趋势分析（限2000字以内，附参考文献目录）

（1）芬顿氧化技术在工业废水处理中的应用现状及趋势

芬顿氧化技术主要分为均相芬顿氧化技术与非均相芬顿氧化技术。均相芬顿氧化技术一般使用亚铁盐为催化剂，反应在液相中完成，反应过程无不同相间的传质阻力。随着对芬顿氧化机理研究的不断深入，研究者发现，通过改变芬顿试剂外部反应条件可以极大提高其氧化能力，如：紫外线照射、改变催化剂的形式等，由此形成了非均相芬顿氧化技术，如光-芬顿法[6]、电-芬顿法[7]、铁屑-芬顿法[8]、超声波-芬顿法[9]等。芬顿氧化技术首次用于废水处理是在20世纪60年代，加拿大学者H.R.Eisenhauer将芬顿氧化技术用于处理苯酚废水与烷基苯废水，效果显著，此后，芬顿氧化技术开始了其在工业废水处理中的应用。

①焦化废水

焦化废水属于典型的有毒难降解有机废水，其所含有机污染物成分复杂，在常规生化处理过程中不能被有效去除，很难使焦化废水达标排放，常常采用预处理或深度处理技术来满足处理要求，芬顿催化氧化及其组合工艺处理焦化废水的应用越来越多。李品君[10]等进行了芬顿试剂+活性炭吸附处理焦化废水的试验研究，探讨芬顿氧化阶段 H_2O_2 投加量、 Fe^{2+} 投加量、初始pH值、反应时间和温度，以及吸附阶段吸附剂投加量和pH值等因素，研究结果表明：芬顿氧化+活性炭处理方法处理焦化废水具有良好效果，COD、氨氮和色度的去除率分别达97.74%，83.76%，97.33%。刘璞[11]等采用芬顿试剂氧化+混凝沉淀法深度处理焦化生化处理二沉池出水，考察了 H_2O_2 投加量、 H_2O_2/Fe^{2+} （物质的量比）、PFS（聚合硫酸铁）投加量、pH值、反应时间对TOC和COD去除效果的影响，并确定了适宜的反应条件。试验结果表明，TOC和COD去除率最高分别达到90.7%和72.7%，出水COD浓度达到(GB 8978-1996)《国家污水综合排放标准》一级。

②印染废水

印染废水具有成分复杂、难降解有机物含量高、色度高、毒性大、可生化性差等特点。而芬顿试剂产生的强氧化性的 $\cdot OH$ ，能够使难生物降解的物质转变成易生物处理的物质并且能够破坏染料的发色或助色基团，而被广泛应用于印染废水的处理。杨林[12]等人研究了铁炭微电解+芬顿试剂作用下靛蓝牛仔布印染

废水的脱色和COD去除行为，微电解反应产生的 Fe^{2+} 和 H 原子等具有较强还原能力，能够高效还原分解废水中的有机污染物。研究表明：在铁炭质量比为2:1，pH值为3的条件下反应90min，铁炭微电解出水COD的去除率在49.20%，色度去除率达到80%， BOD_5/COD 值由0.248上升至0.436，可生化性提高；微电解出水在pH值为5， H_2O_2 投加量为0.3%条件下反应60min后，COD去除率可达84.1%，色度去除率达90%，

BOD_5/COD 值上升至0.525；铁炭微电解+芬顿组合工艺COD的总去除率为87.26%。

Prabir Ghosh[13]等采用Electro-Fenton氧化工艺对两种不同的染料：亚甲基蓝和达旦黄进行降解研究，实验表明：在亚甲基蓝和达旦黄的浓度均为100mg/L，pH=3.0，电流密度为4.31mA/cm²， Fe^{2+} 浓度为 1.18×10^{-5} mol/L的条件下，当 H_2O_2 浓度分别为0.5mmol/L和1.0mmol/L时，该工艺60min后对亚甲基蓝和达旦黄的最大去除率分别为98%和96%。

③农药废水

农药废水是一类难生物降解的高浓度有毒有机废水，具有浓度高、色度深、毒性大、污染物成分复杂、难以生物降解等特点。傅学峰[14]等研究不同浓度 H_2O_2 、 Fe^{2+} 及pH下 Cu^{2+} 的存在对芬顿氧化处理苯酚模拟废水的苯酚去除率的影响和对COD降解效果的影响，研究发现在苯酚浓度为250mg/L，最佳pH为3.0， H_2O_2 浓度为297.5mg/L， Fe^{2+} 浓度为140mg/L时，苯酚的最高去除率为94.5%；在此条件下， Cu^{2+} 浓度为40mg/L时，苯酚最高去除率为97.7%。梅荣武[15]等选用电絮凝氧化、Fenton氧化和电磁-Fenton氧化3种工艺作为草甘膦废水除磷预处理工艺，进行了比选试验，试验结果表明，芬顿氧化为草甘膦废水最佳预处理工艺：在pH=3， $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=4:1$ 的时候，Fenton工艺对TP的去除率在90%以上。

④化工废水

化工废水中往往含有较多的氯代苯类、硝基苯类、酚类、多环芳烃类化合物，一般具有较高的毒性和致癌性，属典型的难降解工业有机废水。杨娟[16]等采用混凝-Fenton氧化- Fe^0 还原工艺预处理高浓度硝基苯废水，发现当 H_2O_2 (30%)浓度为6000mg/L， Fe^{2+} 浓度为168mg/L时，氧化效率最高；聚铁混凝-Fenton氧化后的出水用 Fe^0 还原，最佳还原条件为：pH=3， Fe^0 浓度1500mg/L。原水经聚铁混凝-Fenton氧化- Fe^0 还原后，COD和硝基苯总去除率分别达90%和98%。Syukriyah Ishak[17]等利

用 Fenton 试剂处理炼油厂废水，考察了 Fe^{2+} 投加量、 Fe^{2+} 浓度，pH 值等因素对 COD 去除率的影响，实验在 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的摩尔比为 4， $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ 比率为 2.8，pH 为 8.46 的最佳条件下， BOD_5/COD 由 0.27 增加到 0.44，实验前期的 COD 和 BOD_5 的去除率均达到 90% 以上。罗九鹏[18]等采用 Fenton-絮凝法对化工综合废水进行研究。考察了 Fenton 反应时间、初始 pH 值、 H_2O_2 投加量、 Fe^{2+} 投加量、絮凝初始 pH 值以及絮凝剂投加量等因素对处理水质的影响。在 Fenton 反应时间为 60min，初始 pH 值为 3.5， H_2O_2 及 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量分别为 6.5mmol/L 及 600mg/L，絮凝初始 pH 值为 6.5，PAM 投加量为 0.9mg/L 的条件下，原水 COD_{Cr}、浊度和色度去除率分别达到 78.86%、96.64% 和 98.65%， $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 由原水的 0.18 左右提高到 0.5 以上，可生化性明显提高，为后续生化处理创造了极为有利的条件。

⑤ 制药废水

制药废水中有机污染物浓度高，毒性大，常含有大量的生物抑制剂而难于生物降解。许晓毅[19]等针对某医药中间体废水成分复杂，有机物浓度高，具有生物抑制性，废水可生化性差等特点，对其进行了铁碳微电解联合 Fenton 氧化-混凝沉淀预处理试验研究，结果表明整个处理系统对出水 COD 去除率达 45.0%，总磷的去除率达 77.1%，盐度去除率为 24.8%，色度去除率高达 95%，可生化性提高至 0.29，为后续综合污水的生物处理提供了有利条件。黄挺[20]等利用 Fe^0 类芬顿法深度处理某制药集团经生化处理后的制药废水，研究了 H_2O_2 和零价铁粉投加量、pH 值以及 Fe^0 的酸性改性对处理效果的影响，结果表明：COD 去除率 20% 时，可有效提高废水 B/C。在 pH 值为 3.0-3.5 时，按 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 质量比为 1:6 进行投加， Fe^0 与 H_2O_2 按 4:1 的摩尔比投加，反应在 2h 时能达到处理目标，即去除 20% COD。

⑥ 造纸废水

造纸废水中含有大量的纤维素、木质素、COD 含量高。芬顿氧化法在造纸废水的研究与应用越来越多。郭鹏[21]等采用芬顿深度氧化技术处理 APMP 木浆废水，实验结果效果表明，芬顿氧化法可以对碱性过氧化氢机械法制浆废水中难生化处理的有机物进行有效地降解，显著降低了废水的色度和 COD_{Cr} 浓度，经处理后的废水出水 COD_{Cr} 由原来的 254mg/L-352mg/L 降为 38mg/L-83mg/L，色度由原来的 196-325 倍降为 13-33 倍，完全符合国家《制浆造纸工业水污染物排放标准》（GB3544-2008）。周志明[22]采用芬顿氧化法对苇浆造纸厂二级生化出水进行深度处理。探讨

了废水初始pH、 H_2O_2 投加量、 FeSO_4 和PAM用量、反应温度和时间对COD和色度去除效果的影响，研究表明，当体系pH为4、 H_2O_2 投加量为10mmol/L、 FeSO_4 投加量为2.5mmol/L、PAM用量为0.75mg/L、反应温度为20℃和时间为40min时，COD可降至60mg/L以下，色度去除率在90%以上。

（2）市场同类技术比较

与其他高级氧化技术相比，芬顿氧化法具有活性高、反应速率快、适用范围广以及投资运营费用低等优点[23]，结合目前国内外芬顿氧化技术在难降解有机废水深度处理方面的研究及应用情况，芬顿氧化技术在工业废水深度处理领域具有很好的应用前景。目前市场上已有多家环保公司具有成熟的芬顿氧化技术，其中典型的有威水星空（北京）环境技术有限公司的非均相催化氧化技术、南京赛佳环保实业有限公司的SGE-EFP型电芬顿污水处理设备、南京神克隆科技有限公司的三相催化氧化深度水处理技术。

①威水星空非均相催化氧化技术

针对芬顿氧化技术存在的药剂成本较高、反应pH值要求苛刻，回调pH成本高、反应过程中产生大量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 污泥等不足，该公司通过专效固体催化剂与高效反应器相结合的处理工艺，较好的解决了上述问题，其中用到的专效固体催化剂是将铁氧化物与锰、硅等活性激发物质进行配方复合，实现更高的活性和稳定性，促进反应过程 $\cdot\text{OH}$ 的产生，从而能更高效地降解污染物。该公司将此项技术应用于江西晨鸣纸业有限责任公司废水深度处理工艺提标改造项目，改造工程于2017年10月建成并投入运营，设计日处理水量24000m³，实际交由威水星空处理的水量在23000-24000m³，二沉池出水经非均相催化氧化流化床反应塔及后续絮凝工艺处理后，出水COD、SS与色度均达《制浆造纸工业水污染物排放标准》（GB 3544-2008）。

②南京赛佳环保实业有限公司

该公司的SEG-EFP型电芬顿污水处理设备利用电解持续产生 Fe^{2+} 与 H_2O_2 ，克服了传统芬顿氧化法中有机物的降解速率不均衡，先快后慢的现象，保证反应均衡，持续高效，该设备除具有芬顿氧化作用外，还有阳极氧化、阴极还原、电吸附、电气浮、电凝聚等多种作用，处理效率比传统芬顿法高，且其在反应过程中无需加入大量药剂（只需加入 H_2O_2 ），节省了药剂费，并且处理过程清洁，不产生二次污染。该装置适用于化工、制药、农药、染料、精细化工等行业的高浓度、高色度、毒性

大、难生物降解的有机废水。

③南京神克隆科技有限公司

该公司自主研发的三相催化氧化深度水处理技术、复合催化材料（SKL-A）和工程设备已在多家工程案例的应用中彰显了高效、低成本及稳定性好的优势，图1为SKL-三相催化氧化工艺流程。

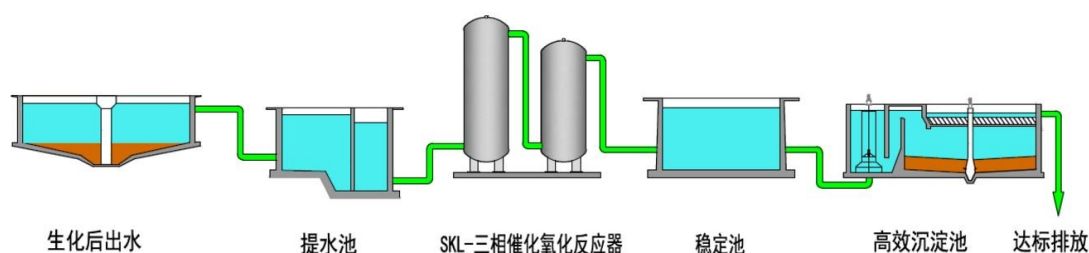


图 1 SKL-三相催化氧化工艺流程

生化出水进入双催化（催化材料A/磁化）反应系统，废水首先经过催化材料A/磁化预处理，水分子按照磁力线的方向重新排列，降低有机物活性点与药剂分子的反应屏障。再经双氧化（亚铁/氧化剂）反应系统，达到无选择地与废水中的有机污染物进行催化氧化反应、催化缩合反应。磁化显著提高催化反应速度和降解效率，能将大部分有机物分解为二氧化碳、水或简单有机物。之后进SKL-稳定池进行催化缩合反应，提高废水中残留的、难降解的、水溶性小分子污染物的混凝性、沉降性，有利于后续高效沉淀池固液分离，出水清澈透明。该工艺能快速显著降低COD，在降解COD的同时还可断开有机物分子中的发色基团，达到深度脱色目的。

参考文献

- [1] 胡洁;王乔;周珉;许妍;王琴;. 芬顿和臭氧氧化法深度处理化工废水的对比研究[J]. 四川环境, 2015(04-34):23-26.
- [2] 王平. 芬顿法应用于染料工业园区废水深度处理的技术研究与评价[J]. 2015.
- [3] 时强;王静;. 芬顿氧化技术在木薯酒精废水处理中的应用[J]. 轻工科技, 2015(12-31):119-120.
- [4] 李阳;王芬;于雷;季民;. 催化芬顿氧化处理苯酚废水[J]. 环境工程学报, 2017(01-11):267-272.
- [5] 曾萍;刘诗月;张俊珂;宋永会;刘瑞霞;刘洋;. 芬顿法深度处理生物处理排水中的四环素抗性基因[J]. 中国环境科学, 2017(09-37):3315-3323.
- [6] 刘勇弟徐寿昌. 紫外-Fenton试剂的作用机理及在废水处理中的应用[J]. 环境化学, 1994(04): 302-306.

- [7] 南继林;许炉生;徐泽海;吕伯昇;吴成强;秦磊;张国亮;. 非均相电芬顿法处理废水的研究进展[J]. 浙江化工, 2017(10-48):39-43.
- [8] 张伟孙金蓉. 废铁屑-H₂O₂法处理炼油厂含酚废水[J]. 化工环保, 1997(06):22-25.
- [9] 赵昌爽;张建昆;. 芬顿氧化技术在废水处理中的进展研究[J]. 环境科学与管理, 2014(05-39): 83-87.
- [10] 李品君;孟冠华;刘宝河;郑俊;. Fenton试剂+活性炭吸附处理焦化废水的试验研究[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2011(02-28):152-157.
- [11] 刘璞;张垒;王丽娜;付本全;张楠;刘尚超;薛改凤;. Fenton氧化-混凝工艺处理焦化废水的研究[J]. 武钢技术, 2013(01-51):47-49.
- [12] 杨林;王玉军;. Fenton强化微电解工艺处理靛蓝牛仔布印染废水研究[J]. 安全与环境学报, 2012(03-12):54-57.
- [13] GHOSH P, THAKUR L K, SAMANTA A N, et al. Electro-Fenton treatment of synthetic organic dyes: Influence of operational parameters and kinetic study[J/OL]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012, 29(9):1203-1210[2019-05-03]. <https://doi.org/10.1007/s11814-012-0011-6>.
- [14] 傅学峰;冯俊生;. Cu²⁺作用下Fenton氧化处理苯酚废水研究[J]. 安徽农业科学, 2011(12-39):7358-7359+7410.
- [15] 梅荣武;韦彦斐;沈浙萍;陈雳华;. 草甘膦废水预处理研究与工程应用[J]. 给水排水, 2012(01-48):50-53.
- [16] 杨娟;任源;肖凯军;韦朝海;. 混凝-Fenton氧化-Fe⁰还原预处理高浓度硝基苯生产废水[J]. 环境工程学报, 2012(05-6):1483-1488.
- [17] ISHAK S, MALAKAHMAD A. Optimization of Fenton process for refinery wastewater biodegradability augmentation[J/OL]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013, 30(5):1083-1090 [2019-05-03]. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0002-2>.
- [18] 罗九鹏;韩菲;姜琦;田秉晖;孙力平;. Fenton-絮凝法预处理化工综合废水的研究[J]. 工业用水与废水, 2011(05-42):15-19.
- [19] 许晓毅;李泊娇;胡丹;姬宇;蔡岚;. 微电解联合Fenton氧化-混凝沉淀法预处理医药中间体废水的小试研究[J]. 水处理技术, 2012(10-38):62-64.
- [20] 黄挺;张光明;张楠;种珊;刘毓璨;朱佳;. Fe⁰类芬顿法深度处理制药废水[J]. 环境工程学报, 2017(11-11):5892-5896.
- [21] 郭鹏;覃茜;钱超宏;潘俊杰;杜春晖;. 芬顿氧化法处理APMP制浆废水的工程应用[J]. 造纸科学与技术, 2012(06-31):143-145+154.
- [22] 周志明;莫立煊;王玉峰;. Fenton氧化法深度处理苇浆造纸废水研究[J]. 水处理技术, 2012(02-38):127-129+132.
- [23] CAÑIZARES P, PAZ R, SÁEZ C, et al. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters:

A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes[J/OL]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(1):410-420[2019-05-03]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479707003866>. DOI: 10.1016/j.jenvman.2007.10.010.

三、项目的研究内容和目标

3.1 项目的研究内容
<ul style="list-style-type: none">(1) 强化芬顿氧化效果的同时降低污泥产量与运行成本;(2) 为强化芬顿氧化技术工程化应用设计提供参考依据;(3) 试验结果将用于工业园区污水深度处理工程设计中;(4) 申请专利1-2项。
3.2 项目的研究目标
工业园区二级生化出水经强化芬顿氧化技术处理后出水COD满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)中的一级A标准,即COD<50mg/L。
3.3 拟解决的关键问题及创新点
<ul style="list-style-type: none">(1) 去除效率较传统工艺提高近30%;(2) 污泥产量较传统工艺降低近50%以上;(3) 运行成本较传统工艺降低近30%以上。

四、拟采取的研究方案及可行性分析

4.1 拟采取的研究方案
4.2 可行性分析

五、研究计划与进度安排

--

六、预期的研究成果与预计产生的经济效益、环境效益

--

七、研发项目组人员名单

编号	姓名	性别	学历	技术职称	项目中的职务/职责
1	冯卫强	男	硕士	高级工程师	项目统筹策划
2	张丰	男	本科	助理工程师	现场试验
3	史福有	男	硕士	无	现场试验
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					

八、项目经费预算

项目经费预算表		
(金额：29万元)		
经费来源	外部经费：0	合计：29
	内部经费：29	
1.人员人工费	13	
2.直接投入		
(1) 原材料/试剂/药品购置费	3	催化剂购买、试验药剂购买
(2) 燃料动力费		
(3) 测试化验费	2	水质检测、降解产物GC-MS分析
(4) 试验试制费	5	试验装置加工、组装
(5) 研发仪器、设备维护、维修费		
(6) 研发仪器、设备租赁费		
3.装备调试费	1	设备维修保养费
4.委托外部的研发费用		
5.设计费		
6.其他费用	5	差旅费、出版/文献/知识产权事务费、成果评鉴费、专家咨询费、图书资料费、翻译费用等

