

造纸废水处理工艺和检测方法研究

目 录

论文内容提要及关键词	2
1 造纸废水处理工艺概述	3
2 造纸废水处理工艺详述	
2.1 造纸废水的物理处理法	3
2.2 造纸废水的化学氧化处理法	5
2.3 造纸废水的生物处理法	6
2.4 物化与生化处理相结合	6
2.5 纸浆废液最新处理工艺简介	7
3 造纸废水的检测方法	
3.1 造纸废水的常规检测项目简介	7
3.2 造纸废水的检测方法详述	9
3.2.1 废水酸度值的检测	9
3.2.2 悬浮物的测定（重量法）	10
3.2.3 化学需氧量（COD）的测定	11
3.2.4 水中溶解氧的测定（碘量法）	12
3.2.5 BOD 测定方法	14
3.2.6 总有机碳(TOC)的检测	14
4 结语	15
参考文献	17

造纸废水处理工艺和检测方法研究

内容提要:

造纸工业是一个耗水大户,排放的废水量很大,对环境的污染也相当严重。主要污染物包括悬浮物、易生物降解有机物和难生物降解有机物。其特点是废水量大, COD_{Cr} 高, 废水中的纤维悬浮物多, 而且含二价硫, 带色, 并有硫醇类恶臭气味。造纸废水主要有三个来源: 制浆废液(黑液)、中段水、纸机白水。造纸废水是水体污染的一个重要因素, 其污水排放量占工业废水的 1/6, COD_{Cr} 占 1/4, 因此造纸废水的处理备受社会的关注。

造纸废水的处理与检测已普遍受到各国政府和企业部门的高度重视。近年经过多方不懈努力, 造纸工业水污染防治已取得了一定的成绩, 本文将就造纸废水的处理工艺和废水检测方法这两个方面的情况做一综述。

关键词: 造纸废水 处理工艺 检测方法

造纸废水处理工艺和检测方法研究

1 造纸废水处理工艺概述

造纸行业是我国的一个支柱产业，目前的年总产量超过 3000 万吨，仅次于美、日两国，位居世界第三位，高速的发展带来了严重的环境问题，根据 1999 年统计数据表明，全国制浆造纸工业年排废水量为 $2.4 \times 10^9 \text{ m}^3$ ，列于化学工业和钢铁工业之后，约占全国工业废水排放总量的 11%，其中 COD 排放总量为 321.4 万吨，成为全国第一污染行业。

造纸是一项传统的工艺技术，是水、电、汽的消耗大户，但过去大家对环保问题和水的消耗并不重视，随着近年经济高速发展，工业发展造成水污染日益严重，水资源不足，大家开始节水并通过各种工艺处理造纸废水，如今大多数造纸废水都经过了处理回用，中小企业多采用气浮池，对其生产用水和纸浆进行回收。

造纸废水中主要含有硫化物、木质素、糖类、铬、硫醇等有害物质，这些有害物质是由冲洗、蒸煮、漂白等造纸生产过程所产生的。造纸废水若不经有效的处理就排放出去，会使得水域发臭、恶化水质，造成鱼贝类减产等严重后果。

造纸废水处理就是采用各种方法将废水中所含的污染物质分离出来，或将其转化为无害和稳定的物质，从而使废水得以净化。

现代造纸废水处理技术将造纸废水处理方法大致分为物理法、生物化学法及物理化学法。在实际应用中，物理化学和生物化学常常联合应用。

2 造纸废水处理工艺详述

2.1 造纸废水的物理处理法

(1) 吸附法

① 黏土吸附法

黏土矿物和黏土因其独特的层状结构而具有优越的表面性能和电学性质，在环境保护和污染物净化处理技术中得到广泛应用。采用有机交联膨润土吸附剂对造纸废液处理，COD_{Cr} 的吸附效率可达 61.5%。用凹凸棒石黏土处理造纸废水，具有成本低（其价格仅为活性炭的 1/5~1/10）、效率高、效果好、再生简单等优点。用提纯硅藻土下脚料制成复合净水剂，处理不同原料的造纸废水，效果优于硫酸铝絮凝法和酸析法。

②粉煤灰吸附法

粉煤灰自身比表面积大，孔隙率高，呈无定型玻璃球状，具有一定的吸附性能，且价格便宜。但直接用于造纸废水处理效果不好，需进行改性。粉煤灰颗粒分为两类，一类是多孔碳粒，另一类是熔融的多孔玻璃体。前者由于孔穴暴露在表面，具有吸附性能；后者的吸附性能则很小，需用物理或化学方法打开封闭的孔穴，以提高其孔隙率及比表面积。

③活性炭吸附法

活性炭的细孔结构和巨大的比表面积，对造纸废水中溶解性有机物有较强的分离效果，所以活性炭吸附技术是城市污水和工业废水深度处理必不可少的重要手段。但采用活性炭吸附处理造纸废水，运行成本较高。

④水解吸附法

水解吸附法处理造纸废水的工艺原理主要是利用石灰把水中大分子的有机污染物水解成小分子后，被吸附、沉淀最终得以分离。

(2) 絮凝法

高分子絮凝剂具有良好的絮凝、脱色能力并且使用操作方便，主要分为合成的无机高分子絮凝剂、有机高分子絮凝剂和天然有机高分子絮凝剂三大类。一般来讲，絮凝剂的分子量越大，絮凝活性越高。

①无机高分子絮凝剂

无机高分子絮凝剂的品种在我国已经逐步形成系列。阳离子型的有聚合氯化铝（PAC）、聚合硫酸铝（PAS）、聚合磷酸铁（PFP）、聚合硫酸铁（PFS）、聚合氯化铁（PFC）等。因为纸浆带负电荷，一般选择阳离子型的高分子絮凝剂，同时起中和电荷和絮凝架桥的双重作用，沉淀效果好。目前常用聚合氯化铝（PAC）作絮凝剂以除去纸浆中的悬浮物和胶体粒子。

②有机高分子絮凝剂

同无机高分子絮凝剂相比，有机高分子具有用量少、絮凝速度快，受共存盐、pH 值、温度影响小，生成污泥量少且易于处理等优点，因而具有广阔的应用前景。通过聚二甲基二丙烯氯化铵与带负电的纸浆间的吸附作用，可达到净化水质的目的，而且可以回收重复使用，并能提高纸的强度和防静电性能。

③天然有机高分子絮凝剂

天然高分子絮凝剂可分为碳水化合物、黄原酸脂类、壳聚糖类和甲壳素类等。天然改性絮凝剂具有价格低廉、容易生物降解、无毒等特点越来越引起人们的关注。以淀粉—丙烯酰胺共聚物为母体而制备的阳离子絮凝剂，成本价格低于阳离子聚丙烯酰胺（CPAM），用量也

较低，而且提高了生物降解性。用其对造纸污水进行处理，效能明显优于阳离子聚丙烯酰胺和非离子型聚丙烯酰胺。

(3) 膜分离技术

①超滤膜

超滤是一种以压力差为推动力，按粒径选择分离溶液中所含微粒和大分子的膜分离操作，荷负电性较高的磺化类膜及低截分子量的超滤膜对造纸黑液具有较好的超滤特性，动态实验超滤膜的超滤特性优于静态实验。

②微滤膜

微滤膜系统将污水中尺寸大于膜微孔孔径的絮聚体和悬浮物截留在膜纤维微孔外部，而水在压力驱动下穿过纤维壁，从而实现水与絮聚体和悬浮物的分离，达到去除废水中絮聚体和悬浮物的目的。

③纳滤膜

纳滤技术介于反渗透和超滤之间。在造纸工业中，用纳滤膜对木浆漂白液进行处理，可有效去除氯代木质素和 90%以上的 COD 高色度物质。用陶瓷纳滤膜处理纸厂漂白废水，可实现造纸用水封闭式运行。

④电渗析技术

电渗析是一种以电位差为推动力，利用离子交换膜的选择透过性，从溶液中脱除或富集电解质的膜分离操作。电渗析与传统碱回收系统相结合的生产流程，处理造纸稀黑液可以得到碱和木质素。

⑤超声波膜

与其它膜电解技术相比，超声波膜电解技术能明显提高造纸废水的回收处理效果。虽然膜电解技术是水处理中的一个常用技术。但是如果用来处理造纸废水，则由于膜污染严重，无法达到实用的目的。而对于超声波来说，由于它具有空化作用，保证了膜的正常使用和电解的顺利进行。又由于它具有搅拌作用，和其它膜电解技术相比，有较好的实用性。

2.2 造纸废水的化学氧化处理法

(1) 水热氧化法

水热氧化技术是一种非常有效的新型化学氧化技术，它是在高温高压的操作条件下，在热水相中用空气或氧气以及其它氧化剂，将造纸废水中的溶解态和悬浮态的有机物或者还原态无机物在热水相中氧化分解，水热氧化技术的明显特征就是反应在热水相中进行，所以能耗较高。

(2) 光催化氧化

由于 TiO_2 具有无毒、化学稳定性好、光催化活性高等优点，已被广泛应用于各种有毒有害且生物难降解有机物的光催化降解过程。将 TiO_2 和 ZnO 固定在玻璃上处理造纸废水，能使水中高分子有机物基本被完全降解。用于处理造纸漂白产生的含氯废水的降解效果也很好。利用亚甲基蓝光催化氧化法处理高浓度造纸废水，具有处理效率高、容易控制、不需热源，而且亚甲基蓝具有可重复使用的优点，也显示出良好的应用前景。

(3) 湿式氧化法

湿式氧化法是在高温 ($150 \sim 350^\circ\text{C}$) 高压 ($5 \sim 20\text{MPa}$) 下用氧气或空气作为氧化剂，氧化水中溶解态或悬浮态的有机物或还原态的无机物，使之生成二氧化碳和水的一种处理方法。采用湿式氧化法处理造纸黑液，控制一定的反应温度、压力，使黑液中有有机物氧化降解，处理后废水 COD_{Cr} 去除率可达 90% 以上。

(4) 超临界水氧化法

超临界水氧化技术 (SCWO) 是一种能够彻底破坏有机物结构的新型氧化技术。在超临界的状态下水成为非极性有机物和氧的良好溶剂，这样有机物的氧化反应就可以在富氧的均相中进行，不受相间转移的限制而使造纸废水中所含的有机物被氧气分解成水、二氧化碳等简单无害的小分子化合物，从而达到净化的目的，但该技术对设备和操作条件要求较高。

2.3 造纸废水的生物处理法

(1) 活性污泥处理

造纸废水含大量有机物，可生化性好，用好氧活性污泥处理造纸废水一般可得到很好的效果。

(2) 厌氧消化法

厌氧法适用于石灰草浆蒸煮废液、碱法制浆废水等。因为这些废水 pH、COD、色度都很高，而 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 较低，直接好氧生化较困难。

(3) 真菌技术处理

造纸废水中的木质素是结构复杂的天然有机化合物，不易被细菌降解。造纸废水中纤维素含量也很高，联合利用降解木质素与纤维素的真菌，处理造纸废水，并使之变废为宝的工业化还有待于进一步研究。

2.4 物化与生化处理相结合

对于吨纸废水排放量较低、废水含 COD 较高的大中型废纸造纸企业，期望通过单级气浮或沉淀的物化方法达到国家一级排放标准有较大的难度，因为可溶性 COD、 BOD_5 主要需通过

生化方法才能有效去除。一般，当执行 $COD \leq 100\text{mg/L}$ 的排放标准时，原水 COD 浓度不宜超过 $600 \sim 800\text{mg/L}$ ；当执行 $COD \leq 150\text{mg/L}$ 的排放标准时，原 COD 浓度不宜超过 $800 \sim 1000\text{mg/L}$ 。因此，在原水 SS 和 COD 浓度较高时，应在一级物化处理之后接生化方法处理，使处理出水最终达到国家排放标准的要求。

物化加生化处理方法的典型工艺流程如下：

废水→筛网→调节→沉淀或气浮→A/O 或接触氧化→二沉池→排放

A/O(缺氧—好氧)处理工艺，通过缺氧段的微生物选择作用，只是对有机物进行吸附，吸附在微生物体的有机物则在好氧段被氧化分解。因此 A 段停留时间短，约在 $40 \sim 60\text{min}$ 。

由于 A 段微生物的筛选和对有机物的吸附作用，能有效地抑制 O 段丝状菌生长，控制污泥膨胀。当废水经过混凝沉淀或气浮处理后，A/O 工艺的有机负荷为 $0.5\text{kgCOD}/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$ 时，其 COD 去除率可达 90%左右。宁波中华纸业有限公司的废纸造纸废水的 COD 在 $1500 \sim 3000\text{mg/L}$ ，经混凝沉淀加 A/O 生化法处理，出水 COD 为 $60 \sim 100\text{mg/L}$ ，各项指标均达到国家排放标准的要求。

2.5 纸浆废液最新处理工艺简介

工艺流程：

造纸废水总固体中约有 70%为有机物，内含木质素、腐植酸、多糖类及纤维降解物等；30%为无机物，内含钠盐、硅铝化合物等。对这类复杂混合物体系采用单项的治理技术，很难将多种有害物同时除去。本法采用酸化热解、粉煤灰吸附、高铁净水剂氧化、絮凝多级处理工艺，其流程见图 1。

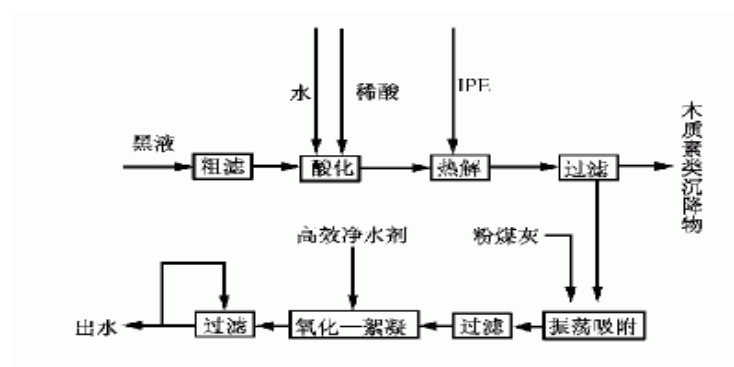


图 1 酸化—吸附—氧化—絮凝净化黑液流程简图

3 造纸废水的检测方法

3.1 造纸废水的常规检测项目简介

在造纸废水检测中，几项常规检测的主要水污染项目如下：

(1) 酸度值 (pH 值)

水质标准中以 pH 值来间接反映水的酸碱性及其强弱, 由于排放的酸碱污染物含会使接受水体的 pH 值发生变化, 以致妨碍水体的自净功能。因此, 测定水样的 pH 值, 对于维持废水处理设施的正常运行, 防止废水处理及输送设备的腐蚀, 保护水体的自净功能, 具有十分重要的意义。pH 值是废水排放的最基本指标之一。

(2) 悬浮固形物 (Suspended Solids, 简称 SS)

造纸工业废水中的悬浮物质主要是细小纤维, 其次是胶料、填料、涂料等。细小纤维分解时会大量消耗水中的溶解氧, 纤维进入水体中, 多达十年才能分解。纤维沉积河底, 形成纤维膜, 影响水生生物的新陈代谢, 直接危害水生生物。加速鱼类死亡。检测废水中悬浮固形物是重要检测项目之一。

(3) 化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand, 简称 COD_{Cr})

化学需氧量表示用氧化剂氧化水中有机污染物所需的氧量, 以单位体积的废水所消耗的氧量 (mg/l) (O₂) 表示。COD 反映了水中受还原性物质污染的程度。水中还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等。化学需氧量——COD 也作为有机物相对含量的指标之一。在酸性条件下使用重铬酸钾作为氧化剂时, 由于其氧化能力很强, COD 几乎是废水中有机污染物完全氧化消耗的溶解氧含量, 以 COD_{Cr} 表示。

(4) 溶解氧 (DO)

溶解于水中的氧称为溶解氧, 以每升水中含氧(O₂)的毫克数表示。水中溶解氧的含量与大气压力、空气中氧的分压及水的温度有密切的关系。在 1.013×10⁵Pa 的大气压力下, 空气中含有氧气 20.9%时, 氧在不同温度的淡水中的溶解度也不同。氧是大气组成的主要成分之一, 地面水敞露于空气中, 因而清洁的地面水中所含的溶解氧常接近于饱和状态。在水中有大量藻类繁殖时, 由于植物的光合作用而方出氧, 有时甚至可以含有饱和的溶解氧。如果水体被易于氧化的有机物污染, 那么, 水中所含溶解氧就会减少。当氧化作用进行的太快, 而水体又不能从空气中吸收氧气来补充氧的消耗, 溶解氧不断减少, 有时甚至会接近于零。在这种情况下, 厌氧细菌繁殖并活跃起来, 有机物发生腐败作用, 水体产生臭味。因此, 溶解氧的测定对于了解水体的自净作用, 有极其重要的关系。在一条流动的河水中, 取不同地段的水样来测定溶解氧。可以帮助了解该水体在不同地点所进行的自净作用情况。

(5) 生化耗氧量 (BOD):

生化需氧量或生化耗氧量, 表示水中有机物等需氧污染物质含量的一个综合指示。说明水中有机物由于微生物的生化作用进行氧化分解, 使之无机化或气体化时所消耗

水中溶解氧的总数量。其单位ppm或毫克/升表示。其值越高说明水中有机污染物质越多，污染也就越严重。为了使检测资料有可比性，一般规定一个时间周期，在这段时间内，在一定温度下用水样培养微生物，并测定水中溶解氧消耗情况，一般采用五天时间，称为五日生化需氧量。数值越大证明水中含有的有机物越多，因此污染也越严重。

(6) 总有机碳 (TOC)

水中的有机物质的含量，以有机物中的主要元素—碳的量来表示，称为总有机碳。TOC的测定类似于TOD的测定。在950℃的高温下，使水样中的有机物气化燃烧，生成CO₂，通过红外线分析仪，测定其生成的CO₂之量，即可知总有机碳量。

3.2 造纸废水的检测方法详述

3.2.1 废水酸度值的检测

酸度 (pH) 为水中氢离子活度的负对数。pH是化学中常用的和最重要的检测项目之一，可间接地表示水的酸碱程度。pH等于7时，溶液为中性；大于7时，溶液为碱性；小于7时，溶液为酸性。用玻璃电极法测定废水的pH。其原理是：以饱和甘汞电极为参比电极，以玻璃电极为指示电极组成电池，在25摄氏度、101.3kpa大气压时，溶液每变化1个pH，电位差改变59.1毫伏，将伏特计的刻度改为pH刻度，便可直接读出溶液的pH值。

设备与材料

酸度计 (简称pH计) ，玻璃电极，饱和甘汞电极，磁力搅拌器，烧杯，容量瓶，烘箱，温度计。配制pH标准溶液的标准物质，蒸馏水。

操作过程

1. pH 标准溶液的配制。

根据待测废水的 pH 的大致范围，从中选择 pH 接近的相应物质，配制相应的标准溶液。

2. 根据仪器使用说明书的要求，打开 pH 计的电源开关，预热半小时。

3. 用 pH 标准液校正仪器刻度。

用温度计测定环境温度，然后把仪器的温度补偿器旋钮调至该温度处。用蒸馏水冲洗两电极，用滤纸吸干上面残存的水。把甘汞电极的下端和玻璃电极的玻璃泡浸入 pH 标准溶液中，用磁力搅拌器搅拌 1min。调整仪器指针，使其位于标准溶液的 pH 处。

4. 废水 pH 的测定。

用蒸馏水缓缓淋洗两电极 3~5 次，再用待测废水淋洗 3~5 次。然后将它们插入装有 25~50mL 废水的烧杯中，电极浸入水中，搅拌，待读数稳定后，读 pH。

说明

1. 玻璃电极在使用前应在蒸馏水中浸泡 24min 以上。用毕，冲洗干净，浸泡在水中。
2. 空气中的二氧化碳会影响测定结果，因此测定时不宜提前打开废水水样的瓶塞。
3. 测定时，玻璃电极的玻璃泡应完全浸入溶液中，并稍高于甘汞电极的陶瓷芯端，以免搅拌时碰破。
4. 为消除误差，必须使用与被测废水 pH 相接近的标准溶液校正仪器。
5. 测定废水时，电极用水淋洗后，还需要用被测废水淋洗，避免产生误差。

3.2.2 悬浮物的测定（重量法）

一、仪器：恒温干燥箱；天平；三角瓶（250ml）；漏斗；滤纸；镊子；

二、步骤：

用量筒取 100ml 水样，把滤纸移入烘箱于 105℃ 烘干两小时，移出放干燥器冷却半小时，称恒重，直到两次称重的重量差 $\leq 0.2\text{mg}$ ，记下重量，g。

量取充分混合均匀的水样 100ml，使水样全部通过滤纸过滤，用镊子取出滤纸，再将滤纸放入烘箱中，加热 2 小时，拿出放干燥器冷却半小时，称恒重，直至两次称重的重量差 $\leq 0.4\text{mg}$ ，记下重量，g。

三、计算：

悬浮物含量 C (mg/L) : $C = (A - B) \times 10^6 / V$

式中：C—水中悬浮物浓度，mg/L； A—过滤后滤纸重量，g；

B—过滤前滤纸重量，g； V—试样体积，ml；

3.2.3 化学需氧量（COD）的测定（重铬酸钾法）

一、仪器：

① COD 恒温加热器；② 磨口的量筒，磨口冷凝管；③ 50ml 酸式滴定管，50ml 量筒，250ml 三角形锥形，吸球，500ml 蒸馏瓶，移液管（10ml, 5ml, 2ml）；

二、试剂：

① 重铬酸钾标准溶液（ $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0.2500\text{mol/L}$ ）；② 硫酸—硫酸银溶液（10g/L）；③ 试亚铁灵指示剂；④ 硫酸亚铁铵标准溶液 $\{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.1\text{mol/L}\}$

三、步骤：

① 取 20ml 混合均匀的水样置 250ml 磨口的回流锥形瓶中，准确加入 10ml 重铬酸钾标准溶液，缓缓加入 30ml 硫酸—硫酸银溶液（如水样变绿，则要重新取样加蒸馏水稀释），插上磨口冷凝管，轻轻摇动，使溶液混匀，移置 COD 加热器加热回流 2 小时（自开始沸腾时计时）。

②加热 2 小时后，用蒸馏水从上部缓缓冲洗冷凝管壁，取下冷凝管，把磨口瓶中的水样倒入 250ml 锥形瓶中，加 90ml 蒸馏水（溶液总体积不得少于 140ml，否则因酸度太大，滴定终点不明显），冷却至室温。

③加 3 滴试亚铁灵指示剂，再用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点，记录硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

④测定水样时同时做空白试验。（取 20ml 蒸馏水，按以上同样操作步骤）

四、计算

$$\text{COD}(\text{mg}/\text{l}) = (V_0 - V_1) \cdot C \times 8 \times 1000 / V$$

式中：

C—硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V_0 —滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量（ml/L）；

V_1 —滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液的用量（ml/L）；

V—水样的体积（ml/L）；

8—氧（1/20）摩尔质量（g/mol）。

五、溶液的配制：

①重铬酸钾标准溶液（1/6K₂Cr₂O₇=0.2500mol/L）：称取预先在 120℃烘干 2 小时的基础或优级纯度重铬酸钾 12.258g 溶于水中，移入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线，摇匀。

②硫酸-硫酸银溶液（10g/L）：在 500ml 浓硫酸中加入 5 g 硫酸银，慢慢摇匀，放置 1—2 天，使之完全溶解。

③试亚铁灵指示剂：称取 1.458g 邻菲罗啉，0.695g 硫酸亚铁（FeSO₄·7H₂O）溶于水中，稀释至 100ml，贮于棕色瓶中。

④硫酸亚铁铵标准溶液：称取 39.5 克硫酸亚铁铵溶于水中，边搅拌边缓慢加入 20ml 浓硫酸，冷却后移入 1000ml 容量瓶，加水稀释至标线，摇匀。临用前，用重铬酸钾标准溶液标定。

标定方法：准确吸取 10.00ml 重铬酸钾标准溶液于 500ml 锥形瓶中，加水稀释至 110ml 左右，缓慢加入 30ml 浓硫酸，混匀。冷却后，加入 3 滴试亚铁灵指示剂，用硫酸亚铁铵溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色，即为终点。

$$C(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 = 0.2500 \times 10.00 / V$$

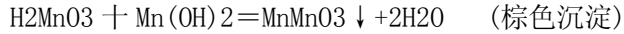
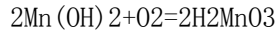
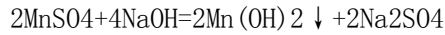
式中，C—硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）

V—硫酸亚铁铵标准滴定溶液的用量（ml）。

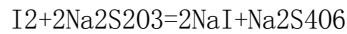
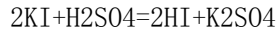
3.2.4 水中溶解氧的测定（碘量法）

一、实验原理

水中溶解氧的测定，一般用碘量法。在水中加入硫酸锰及碱性碘化钾溶液，生成氢氧化锰沉淀。此时氢氧化锰性质极不稳定，迅速与水中溶解氧化合生成锰酸锰：



加入浓硫酸使棕色沉淀 (MnMnO_2) 与溶液中所加入的碘化钾发生反应，而析出碘，溶解氧越多，析出的碘也越多，溶液的颜色也就越深。



用移液管取一定量的反应完毕的水样，以淀粉做指示剂，用标准溶液滴定，计算出水样中溶解氧的含量。

二、实验用品：

1、仪器：

溶解氧瓶(250ml) 锥形瓶(250ml) 酸式滴定管(25ml) 移液管(50ml) 吸球

2、药品：

硫酸锰溶液、碱性 KI 溶液、浓硫酸、淀粉溶液、硫代硫酸钠溶液(0.025mol / L)

三、实验步骤

(一)水样的采集与固定

1、用溶解氧瓶取水面下 20—50cm 的河水、池塘水、湖水或海水，使水样充满 250ml 的磨口瓶中，用尖嘴塞慢慢盖上，不留气泡。

2、在河岸边取下瓶盖，用移液管吸取硫酸锰溶液 1ml 插入瓶内液面下，缓慢放出溶液于溶解氧瓶中。

3、取另一只移液管，按上述操作往水样中加入 2ml 碱性碘化钾溶液，盖紧瓶塞，将瓶颠倒振摇使之充分摇匀。此时，水样中的氧被固定生成锰酸锰 (MnMnO_3) 棕色沉淀。将固定了溶解氧的水样带回实验室备用。

(二)酸化

往水样中加入 2ml 浓硫酸，盖上瓶塞，摇匀，直至沉淀物完全溶解为止(若没全溶解还可再加少量的浓酸)。此时，溶液中有 I₂ 产生，将瓶在阴暗处放 5 分钟，使 I₂ 全部析出来。

(三)用标准 Na₂S₂O₃ 溶液滴定

- 1、用 50ml 移液管从瓶中取水样于锥形瓶中
- 2、用标准 Na₂S₂O₃ 溶液滴定至浅黄色
- 3、向锥形瓶中加入淀粉溶液 2ml
- 4、继续用 Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定至蓝色变成无色为止
- 5、记下消耗 Na₂S₂O₃ 标准溶液的体积
- 6、按上述方法平行测定三次

(四)计算

$$\text{溶解氧 (mg / L)} = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 32/4 \times 1000/V_{\text{水}}$$

式中：C(Na₂S₂O₃)——硫代硫酸钠摩尔浓度(0.0250mol / L)

V(Na₂S₂O₃)——硫代硫酸钠体积(ml)

V_水 ——水样的体积(ml)

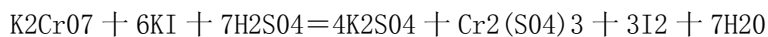
(五)试剂的配制

- 1、硫酸锰溶液。溶解 480g 分析纯硫酸锰溶于蒸馏水中，过滤后稀释成 1L。
- 2、碱性碘化钾溶液。取 500g 分析纯氢氧化钠溶解于 300—400ml 蒸馏水中(如氢氧化钠溶液表面吸收二氧化碳生成了碳酸钠，此时如有沉淀生成，可过滤除去)。另取得气 150g 碘化钾溶解于 200ml 蒸馏水中。将上述两种溶液合并，加蒸馏水稀释至 1L。

3、硫代硫酸钠标准溶液。溶解 6.2g 分析纯硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃ · 5H₂O)于煮沸放冷的蒸馏水中，然后在加入 0.2g 无水碳酸钠，移入 1L 的容量瓶中，加入蒸馏水至刻度(0.0250mol / L)。为了防止分解可加入氯仿数毫升，储于棕色瓶中用前进行标定：

(1)重铬酸钾标溶液：精确称取在于 110℃干燥 2 小时的分析纯重铬酸钾 1.2258g，溶于蒸馏水中，移入 1L 的容量瓶中，稀释至刻度(0.0250mol / L)。

(2)用 0.0250mol / L 重铬酸钾标准溶液标定硫代硫酸钠的浓度。在 250ml 的锥形瓶中加入 1g 固体碘化钾及 50ml 蒸馏水。用滴定管加入 15.00ml 0.0250mol / l 重铬酸钾溶液，再加入 5ml 1：5 的硫酸溶液，此时发生下列反应：



在暗处静置 5 分钟后，由滴定管滴入硫代硫酸钠溶液至溶液呈浅黄色，加入 2ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚退去为止。记下硫代硫酸钠溶液的用量。标定应做三个平行样，求出硫代硫酸钠的准确浓度，较准 0.0250mol / L。

3.2.5 BOD 测定方法

BOD 的测定方法包括：

1. 标准稀释法

这种方法是最经典的也是最常用的方法。简单的说，就是测定在 20±1℃ 温度下培养五天前后溶液中的溶氧量的差值。求出来的 BOD 值称为“五日生化需氧量（BOD₅）”。

2. 生物传感器法

其原理是以一定的流量使水样及空气进入流通量池中与微生物传感器接触，水样中溶解性可升华降解的有机物受菌膜的扩散速度达到恒定时，扩散到氧电极表面上的氧质量也达到恒定并且产生一恒定电流，由于该电流与水样中可生化降解的有机物的差值与氧的减少量有定量关系，据此可算出水样的生化需氧量。通常用 BOD₅ 标准样品对比，以换算出水样的 BOD₅ 的值。

3. 活性污泥曝气降解法

控制温度为 30℃-35℃，利用活性污泥强制曝气降解样品 2 小时，经重铬酸钾消解生物降解后的样品，测定生物降解前后的化学计量需氧量，其差值即为 BOD。根据与标准方法的对比实验结果，可换算成为 BOD₅ 值。

4. 测压法

在密闭的培养瓶中，水样中溶解氧被微生物消耗，微生物因呼吸作用产生与耗氧量相当的 CO₂，当 CO₂ 被吸收后使密闭系统的压力降低，根据压力测得的压降可求出水样的 BOD 值。

BOD 计算

生化需氧量的计算方式如下：

$$BOD \text{ (mg / L)} = (D1 - D2) / P$$

D1：稀释后水样之初始溶氧 (mg / L)

D2：稀释后水样经 20 °C 恒温培养箱培养 5 天之溶氧 (mg / L)

P= 水样体积 (mL) / 稀释后水样之最终体积 (mL)

3.2.6 总有机碳(TOC)的检测

1. 试剂

(1) 邻苯二甲酸氢钾 (KHC₈H₄O₄)：基准试剂

(2) 无水碳酸钠：基准试剂

(3) 碳酸氢钠：基准试剂

(4) 无二氧化碳蒸馏水

2. 标准贮备液的制备

(1) 有机碳标准贮备液：称取干燥后的适量 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ，用水稀释，一般贮备液的浓度为 400mg/L 碳。

(2) 无机碳标准贮备液：称取干燥后适量比例的碳酸钠和碳酸氢钠，用水稀释，一般贮备液的浓度为 400mg/L 无机碳。

3. 有机碳、无机碳标准溶液的配制：从各自的贮备液中按要求稀释得来。

4. 校准曲线的绘制

由标准溶液逐级稀释成不同浓度的有机碳、无机碳标准系列溶液，分别注入燃烧管和反应管，测量记录仪上的吸收峰高，与对应的浓度作图，绘制校准曲线。

5. 水样测定

取适量水样注入 TOC 仪器进行测定，所得峰高从标准曲线上可读出相应的浓度，或由仪器自动计算出结果。

6. 计算

差减法：总有机碳 (mg/L) = 总碳 - 无机碳

直接法：总有机碳 (mg/L) = 总碳

4 结语

我国造纸工业对环境的污染已成为迫切需要解决的问题，实现废纸制浆造纸废水的封闭循环和零排放具有深远的意义。它不但可以给造纸企业带来巨大的经济效益，减少原材料消耗，降低生产成本。同时，废水的零排放避免了对环境造成污染，真正做到了清洁生产，使我国的造纸工业成为可持续发展的清洁工业。

随着科技的不断进展，造纸废水处理工艺及检测方法将会日新月异。传统的废水处理回用技术不断被革新和发展，同时，出现了许多更新的、更先进的技术。

造纸废水的处理工艺很多，但每种工艺都有适用条件，各有其优点和不足。即使是非常先进的处理方法，也不可能独立完成处理任务。往往需要把几种方法组成一个处理系统，才

能完成所要求的处理功效。一般来说，废水中的污染物是多种多样的，也有各自最佳的处理方法，可根据不同水质，并结合企业自身情况，选择最合适的废水处理系统。

伴随着科技进步，我们应当从新的角度认识废水。废水和资源是对立统一的，废水可以被认为是有待于开发的资源，只要技术过关、措施得当，废水完全可以转化为资源。

参考文献：

- (1) 顾夏声. 水处理工程[M]. 北京：清华大学出版社, 1998.
- (2) 胡家骏. 环境工程微生物学[M]. 北京：高等教育出版社, 1992.
- (3) 武书彬. 造纸工业水污染控制与治理技术. 北京：化学工业出版社，2001.
- (4) 王庆峰. 造纸工业废水处理新技术与污染控制实用手册. 吉林音像出版社, 2004
- (5) 田永淑. 草浆造纸废水处理的工艺研究[J]. 2000.
- (6) 杜仰民. 造纸工业废水治理进展与评述[J]. 1997.
- (7) 陈志荣. 我国造纸中段废水处理技术现状与研究方向[J]. 湖北造纸, 1995.
- (8) 吴忆宁. 造纸废水处理工艺优化方案选择及分析. 东北农业大学学报, 2004.
- (9) 孙杰. 造纸废水处理技术. 北京：中国纺织出版社，2004 .
- (10) 李军. 微生物与水处理工程. 北京：化学工业出版社，2002
- (11) 杨永杰. 环境保护与清洁生产. 北京：化学工业出版社, 2008