

合成樟脑系列废水预处理试验

江霜英, 熊文涛, 姜 骅, 高廷耀

(同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 研究了去除合成化工厂废水中樟脑及其系列产品——富马酸等有机合成化合物的方法. 根据实际废水的水质采取分别预处理工艺, 试验表明, 采用混凝气浮法去除难溶、难降解、对微生物有抑制性的樟脑等疏水性油类物质, 效果良好, COD 去除率在 70% 以上; 选择微电解法和进行氧化剂氧化-还原作用后, 可分解废水中难降解有机物, 改善废水的可生化性, 降低 COD 值.

关键词: 分别预处理; 组合工艺; 樟脑; 富马酸

中图分类号: X 506

文献标识码: A

文章编号: 0253-374X(2004)12-1651-04

Pretreatment on Camphor-series Chemosynthesis Wastewater

JIANG Shuang-ying, XIONG Wen-tao, JIANG Hua, GAO Ting-yao

(School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The wastewater produced in a certain chemical synthesis factory contains a series of organic compounds based on camphor and fumaric acid. Respective pretreatment processes were adopted according to different wastewater quality in this article. Coagulation and air floatation technologies were applied to remove bio-non-degradable, hard dissolving and resistant to microorganisms camphor and the like-oil compounds. The effect was remarkable, and COD remove ratio reached more than 70%. Electrolysis and oxidation were chosen to degrade bio-non-degradable compounds, to improve compatibility of the water with environment and to reduce COD. Afterwards anaerobic and aerobic technologies were applied.

Key words: respective pretreatment; combined technology; camphor; fumaric acid

高浓度的有机化工废水, 由于水质的特殊性, 若直接采用生化方法或其他单项处理技术, 难以达到处理效果; 若采用焚烧法^[1]或经简单的物化处理后大倍数稀释再生化处理^[2], 往往投资大, 运行费用高. 因此, 必须寻求高效的预处理措施来提高废水的可生化性. 本文根据实际废水的水质采取适当预处理方法, 分解废水中难降解有机物, 改善废水的可生

化性, 降低生化部分处理负荷.

1 合成樟脑系列产品生产废水

江苏某合成化工厂是我国较大的合成樟脑系列产品生产厂家, 主要有樟脑及其富马酸系列产品. 其生产废水水质水量变化大, 酸性强, 污染物种类多、

收稿日期: 2003-10-28

基金项目: 上海市重点学科建设基金资助项目

作者简介: 江霜英(1963-), 女, 江西贵溪人, 副教授, 工学博士. E-mail: jsy@mail.tongji.edu.cn

浓度高,含较多的有毒、难生物降解的有机物,可生化性差.

1.1 产品合成工艺路线简介

樟脑是由龙脑或异龙脑氧化而成,是一种萜烯类具有 $C_{10}H_{16}O_2$ 组成的酮类化合物,不溶于水,较难被降解^[3,4].

富马酸系列含富马酸、富马酸亚铁、富马酸二甲酯.富马酸即反丁烯二酸($HO_2CCH=CHCO_2H$),是由苯经催化氧化法先制得顺酐(马来酸酐),经酸液吸收成顺丁烯二酸(马来酸),在以硫脲为催化剂、80~90℃的温度下回流,发生异构化反应,顺丁烯二酸异构转位生成反丁烯二酸(富马酸).富马酸经氢氧化钠中和得富马酸钠,富马酸钠再与硫酸亚铁置换反应得富马酸亚铁.马来酸酐经醇解、异构化、酯化制得富马酸二甲酯,即反丁烯二酸二甲酯.

1.2 水质水量特点

本合成化工厂废水主要来自樟脑、顺酐及其系列产品富马酸、富马酸亚铁和富马酸二甲酯等生产车间.废水中除含上述有机物外,还含有相当量的硫脲.因废水水质的不同,从处理方便的角度将废水分成两部分考虑.其水质水量见表 1.

(1) 樟脑废水.其水量为 $262\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$,pH 值在 8~12,含有一定量的油脂及悬浮物,其 COD 值为 $4\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右;富马酸亚铁废水水量小,酸度大,浓度较高,含有一定量的亚铁离子,废水放置一段时间后 COD 会降解.将该部分废水并入到樟脑废水中,利用其酸性可中和樟脑废水的碱性.

(2) 富马酸系列废水.富马酸系列废水来自富马酸、富马酸二甲酯(dimethyl fumarate,DMF)生产废水.富马酸水量为 $231\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$,酸性强;DMF 是防腐保鲜剂,对细菌、霉菌、霉菌毒素有良好的抑制效果,是对生物菌种有相当毒性的物质.其水量小($22\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$),浓度高,酸性强.在合成富马酸时,加入了质量分数为 0.8% 的反应催化剂硫脲($56\text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$),在反应完成后随废水排出.硫脲是一种还原性化合物,对生物厌氧菌的毒副作用很大,其质量浓度比值 $\rho_{\text{BOD}}/\rho_{\text{COD}}$ 只有 0.015.该部分废水混合后的 pH 值为 3.5 左右,有机物浓度很高,可生化性较差,属典型的高浓度、有毒、难降解有机废水.

(3) 顺酐废水.另一股废水是车间排放的顺酐废水,浓度很高,水量较小,为 $22\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$.

表 1 合成樟脑废水的水质水量

Tab.1 Characteristics and quantity of chemistry wastewater

参数	废水中的有毒、难降解有机物						合计
	樟脑	富马酸亚铁	富马酸	富马酸二甲酯	碳酸铜 ¹⁾	顺酐	
水量/($\text{t}\cdot\text{d}^{-1}$)	262	19	190	22	32	22	547
原水的 $\rho_{\text{COD}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	4 762	9 984	46 360	38 600	—	—	—
原水的 pH 值	8~12	4.5	2.5	1.5	7.0	6	—
原水的 $\rho_{\text{BOD}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	—	—	—	—	—	—	0.12
预处理后的 $\rho_{\text{COD}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1 300		11 608			500	7 066
进调节池的 pH 值	7.5		8				6
调节池的 $\rho_{\text{BOD}}/\rho_{\text{COD}}$	0.33		0.42				0.40

1) 铜离子浓度为 $1.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2 废水预处理工艺的选择

2.1 合成樟脑废水的预处理

鉴于樟脑废水的特征,采用混凝气浮法去除难溶、难降解、对微生物有抑制性的樟脑等疏水性油类物质.混凝实验表明,聚合氯化铝(poly-aluminum-chloride,PAC)效果最好.其投加量及其对废水中有机物的处理效果见图 1.由图可见,PAC 的投加量在 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对樟脑的去除效果很好.本工艺采用混凝气浮预处理措施,经过处理,废水中的油、有机物、悬浮物大大降低.出水的 COD 质量浓度 ρ_{COD} 为

$1\,300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

经预处理后的废水中主要含溶解性可生物降解的物质,如醋酸钠、龙脑及异龙脑、小茴香醇等.龙脑、异龙脑为仲醇化合物,含 OH 基,可溶于水,较易被生物降解.

2.2 富马酸系列废水的预处理

2.2.1 废水中毒物的去除

富马酸系列废水除含富马酸、富马酸二甲酯外,还含有相当数量的反应催化剂硫脲及马来酸、马来酸酐、硫酸亚铁、酞酸、苯甲酸、甲醇等,有机物浓度很高,酸性强,毒性大,是 COD 的主要贡献者,必须进行预处理.有报道称^[5],这种废水通过电解氧化

处理, COD 可降低 85%;但在电解过程中,需经常交换电极的极性。

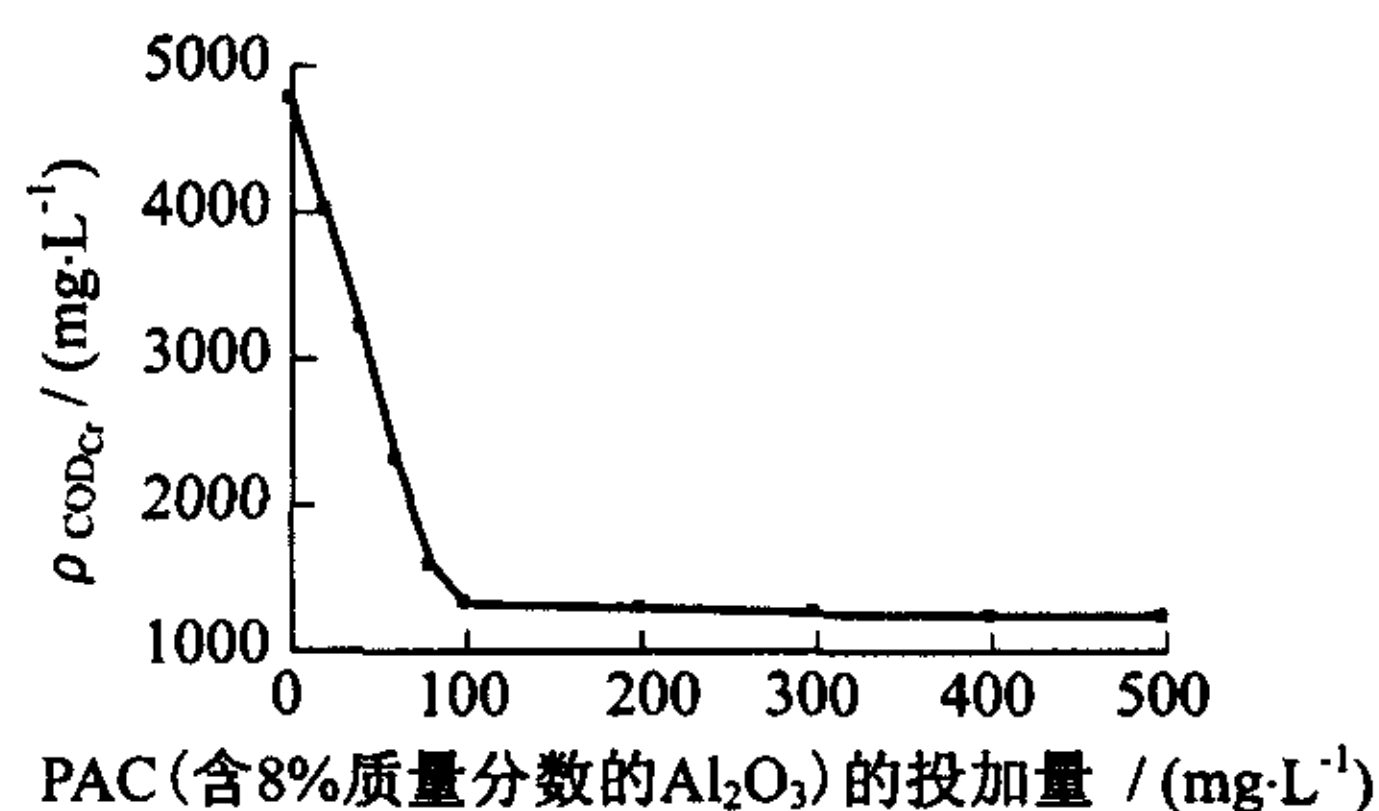
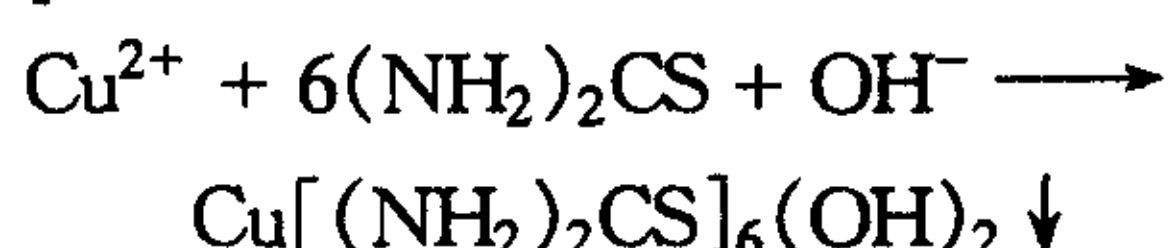


图 1 樟脑废水的混凝处理效果

Fig.1 Effect of the dose of coagulant on removal efficiency of COD

废水中硫脲的存在将极大地影响后期废水的厌氧生物处理的效果.在该厂的毗邻正好有一股含碳酸铜废水待处理,水量为 $62 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$,铜离子浓度为 $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.可利用其中铜离子与硫脲的作用使其生成硫脲铜络合物 $\text{Cu}[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_6^{2+}$,再以氢氧化钙调节废水的 pH 值至 8~10,将硫脲沉淀去除^[5],处理后的 pH 值为 8.其反应过程为



所加的铜离子浓度应控制,不可过量,铜离子与硫脲的化学计量比保持在小于 1:1,以免废水中的铜离子对后续的生物处理产生抑制作用.该方法可去除水中大量的硫脲有毒物质。

2.2.2 废水的生化性

近几年发展起来的一种新型工业污水预处理方法——铁曝气还原法,又称微电解法,对废水有很好的去除 COD、提高可生化性的效果.本工艺选择铁床微电解降解有机物^[6].铁床内铁屑经碱、热水、淀粉等清洗后加少量活性炭混装.铁屑/炭微电解反应一般在酸性条件下进行.本实验利用废水原有的酸性进行反应.酸性废水在微电解池内,通过内电解反应可以显著降低水中的 COD,并提高废水的可生化性.通过曝气管进行微曝气,主要起搅拌作用,同时使废水与微电解质充分接触,避免电解质表面反应产物产生积累.反应时间见图 2(所测值系铁床反应后,加碱中和沉淀后有机物的去除率).由图可知,微电解反应时间宜选择 6 h.

本工艺选择微电解及 Fenton 试剂氧化降解有机物^[7].废水经过铁床还原后,再投加 Fenton 试剂. Fenton 试剂是由 H_2O_2 和 Fe^{2+} 组成,因 Fe^{2+} 的催化而具有独特的氧化能力.在 $\text{pH}=3.5\sim 3.9$ 的范围,

其氧化能力可提高 10^6 倍. H_2O_2 的投加量对 COD 去除率的影响见图 3.从图中可知, H_2O_2 的投加量大于 $1800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, COD 的去除率较高.本试验取 H_2O_2 的投加量为 $1800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.废水中有大量 Fe^{2+} 存在,起催化氧化作用。

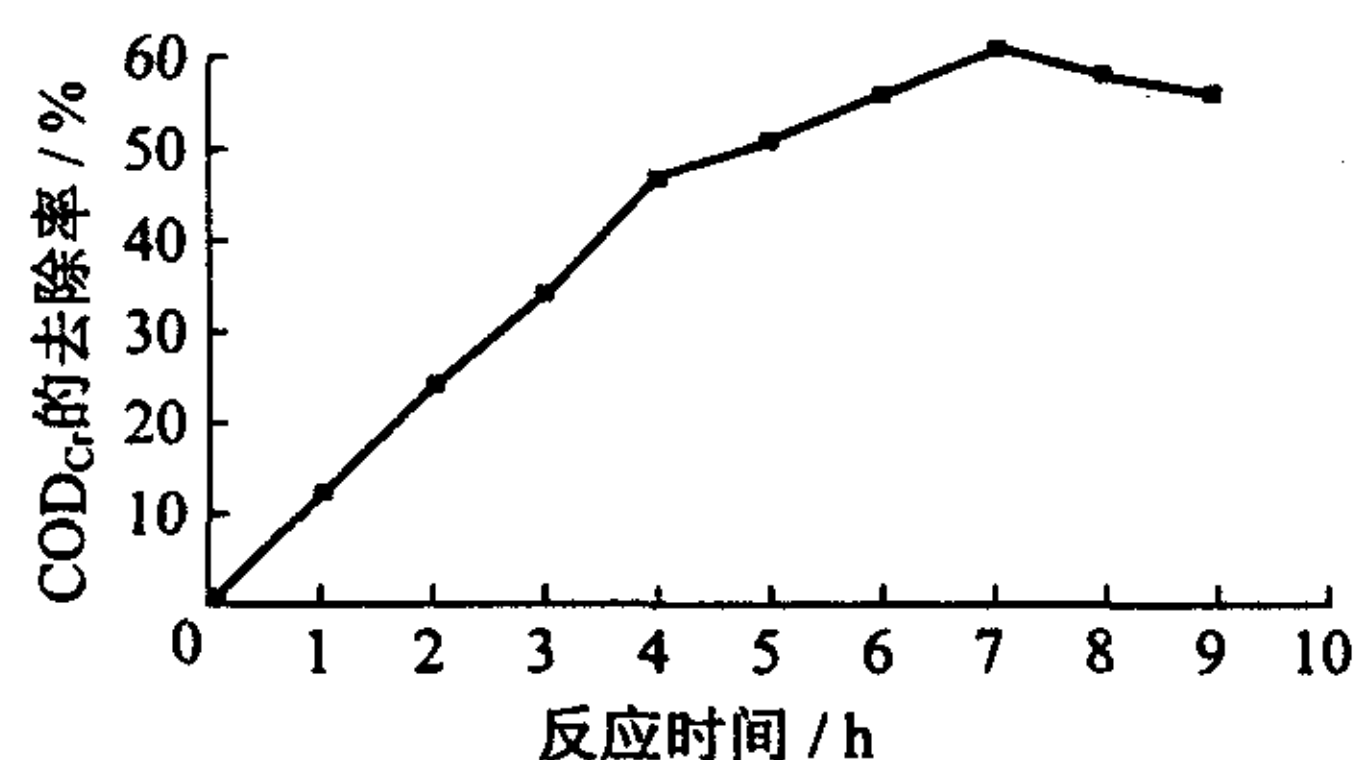


图 2 作用时间对 COD 去除率的影响

Fig.2 Effect of reaction time on removal efficiency of COD

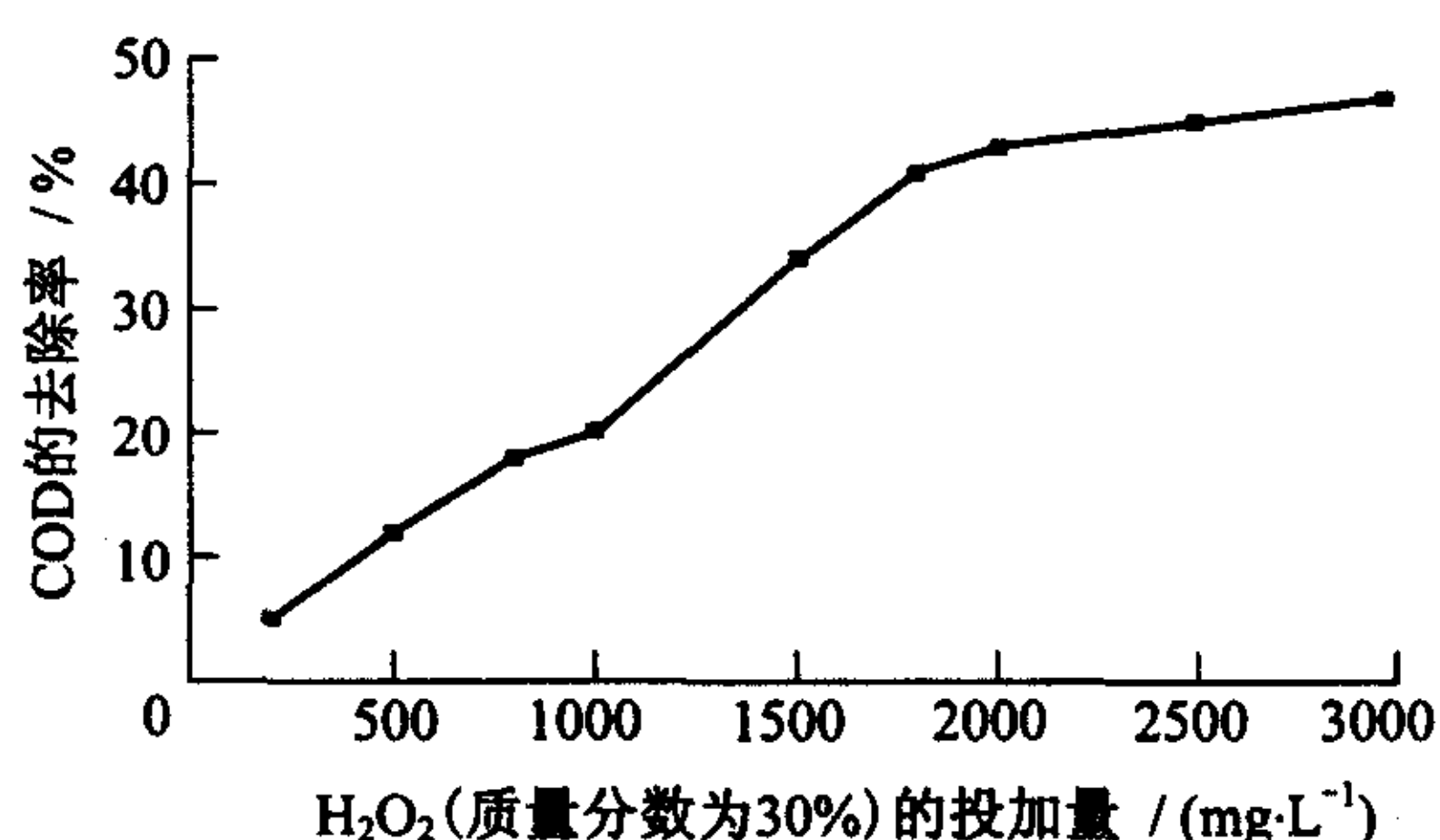


图 3 H_2O_2 的投加量对 COD 去除率的影响

Fig.3 Effect of H_2O_2 dose on removal efficiency of COD

富马酸系列废水经微电解和氧化剂氧化-还原作用后,产生大量的悬浮物,再经加碱中和、混凝沉淀后,废水中大量污染物得以去除.同时,废水中有机物质被降解为易生物处理的小分子物质,便于后续生物处理工艺顺利进行。

2.2.3 顺酐废水的预处理

车间排放的顺酐废水浓度很高,进废水处理站前通过蒸馏预处理回收,蒸出液的 COD 质量浓度在 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右.该废水可生化性能好,能直接进入生化处理系统。

2.3 废水预处理结果

化工厂各股废水经以上预处理后,出水水质见表 1。

3 预处理的经济分析

按 2003 年的市场价格,液体无机混凝剂聚合氯

化铝(PAC)为 $800 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 加药量为 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 助凝剂聚丙烯酰胺(PAM) $2 \text{ 万元} \cdot \text{t}^{-1}$, 加药量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 氢氧化钠 $1800 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 加药量为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 氧化剂 $3000 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 加药量为 $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 其处理药剂费是 $6.42 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$.

4 工艺流程

本工艺采用分别物化预处理的方式, 分解废水中难降解有机物, 改善废水的可生化性. 下一步, 可再联用生物处理工艺, 使废水最终达标排放. 见图4.

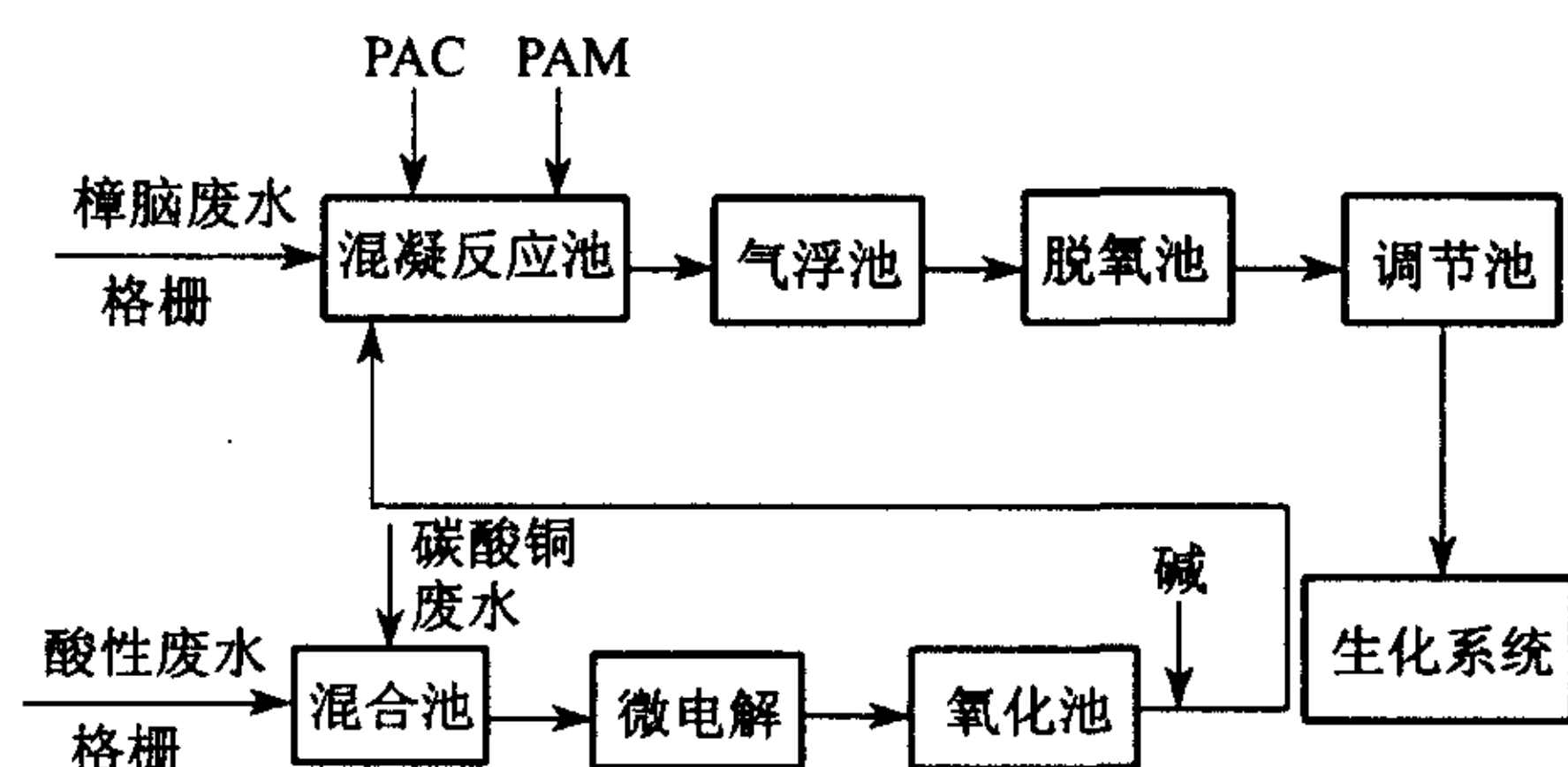


图4 废水预处理工艺流程图

Fig.4 Pretreatment flow chart of chemical wastewater

5 结论

合成樟脑系列废水变化大、酸性强, 污染物种类多、浓度高, 含较多的有毒、难生物降解的有机物, 可生化性差. 根据实际废水的水质, 采取高效的预处理措施来提高废水的可生化性, 再联用厌氧-好氧生化方法达到处理目的.

(1) 樟脑废水生物降解性能差, 含有一定量的油脂. 采用混凝气浮预处理措施去除难溶、难降解、对微生物有抑制性的樟脑等疏水性油类物质, 出水中的COD去除率可达70%以上, 同时废水的可生化性得以提高.

(2) 通过铁屑/炭床微电解和氧化剂氧化还原作用后, 可以显著降低废水的COD并提高废水的可

生化性. 经加碱中和、混凝沉淀后, 废水中大量污染物由于铁盐的混凝效果而得以去除.

(3) 利用废水中所含的铜离子与硫脲的作用, 使之生成硫脲铜络合物, 再以氢氧化钙调节废水的pH值, 将对生物厌氧菌具有毒副作用的硫脲沉淀去除, 达到以废治废的目的.

参考文献:

- [1] 黎阳, 孙世栋. 焚烧法处理高浓度有机废水[J]. 化学工程师, 2003, (1): 37, 56.
LI Yang, SUN Shi-dong. Treatment of high-concentration organic wastewater by burning[J]. Chemical Engineer, 2003, (1): 37, 56.
- [2] 孔杰, 李海燕, 左志军. 化工废水处理技术进展[J]. 武汉科技学院学报, 2001, 14(4): 7-10.
SUN Jie, LI Hai-yan, ZUO Zhi-jun. Process of treatment technology on chemical industry wastewater[J]. Journal of Wuhan Institute of Science and Technology, 2001, 14(4): 7-10.
- [3] 卢平. 内电解-接触氧化法处理松香及樟脑生产废水[J]. 西南给排水, 2002, 24(4): 19-21.
LU Ping. Treatment of rosin and camphor wastewater by internal electrolysis and contact oxidation[J]. Southwest Water and Wastewater, 2002, 24(4): 19-21.
- [4] 黄瑞敏, 吴宏海, 侯宝利, 等. 樟脑和龙脑等萜类化合物废水处理工艺[J]. 化工环保, 2002, 22(3): 158-160.
HUANG Rui-min, WU Hong-hai, HOU Bao-li, et al. A treatment process for wastewater containing terpenoids[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2002, 22(3): 158-160.
- [5] 乌锡康. 有机化工废水治理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
WU Xi-kang. The treatment technology for organic chemical wastewater[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [6] 孙华, 洪英, 高廷耀, 等. 铁炭床/复合生物反应器处理染料废水[J]. 中国给水排水, 2001, 17(5): 65-67.
SUN Hua, HONG Ying, GAO Ting-yao, et al. The treatment of dye wastewater by Fe-C packing material and hybrid bioreactor[J]. China Water and Wastewater, 2001, 17(5): 65-67.
- [7] Christoph K S, Fritz H F. Degradation of phenol and salicylic by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen[J]. Wat Res, 1995, 29(10): 2346-2352.

(编辑: 陶文文)