研究报告　酯化废水铁还原预处理的研究

曹微寰　周　琪
(同济大学*,上海　200092)

摘要　用铁还原-中和-混凝沉淀法进行酯化废水预处理试验,原废水不稀释,铁还原处理在曝气条件下运行,还原时间为 7~8h,处理过程中的耗铁量为每升废水 120mg左右,全过程 COD去除率可达 30%以上,BOD_5去除率可达 40%以上,色度降低 50%。

关键词　糖精生产酯化废水　预处理　铁还原-中和-混凝沉淀

0　前言

酯化废水是糖精生产过程中排出的主要废水,成分复杂,色度深,pH低,COD、BOD_5及盐含量都相当高,且有机物多为芳香族化合物,是处理难度较大的废水,目前尚无处理成功的实例。据华东理工大学吴凤英[1]对糖精废水处理的研究,采用硫酸铝(投加量为 3.2g/L)和聚丙烯酰胺(投加量为 8mg/L)配合混凝处理,pH为 6时废水 COD可从 41300mg/L降至 16800mg/L,去除率达 61%,且提高了 BOD_5/COD值。该方法 COD去除率较高,但混凝剂投加量大,调节 pH的耗碱量也相当大。

近年来,国内外有许多关于铁还原法处理工业废水的报道[2]。该法成功地应用于电镀、石化、印染和染料废水的处理。尤其对印染和染料废水,不仅 COD去除率可达 50%~90%,而且具有很明显的脱色功能[3~8]。铁还原法一般选用铁刨花作为基本材料。铁刨花是机械厂的下脚料,来源广,价格便宜,用于废水处理不会出现铁屑粉那样的结块和沟流现象,便于工程实施。本试验针对酯化废水呈酸性的特点,对铁刨花曝气还原-中和-混凝沉淀的预处理工艺进行研究。通过曝气与不曝气、稀释与不稀释、不同 pH的对比试验,确定 COD的最佳去除条件以及经济合理的铁还原接触时间,为酯化废水的预处理提供了设计依据。

1　试验装置和方法

1.1　试验装置

采用 ϕ100mm×400mm的有机玻璃柱作为反应器,底部设置与微型曝气器相连的曝气头,并于柱内填充堆积体积约为 2L的铁刨花(取自同济大学机械厂)。装置如图 1所示。

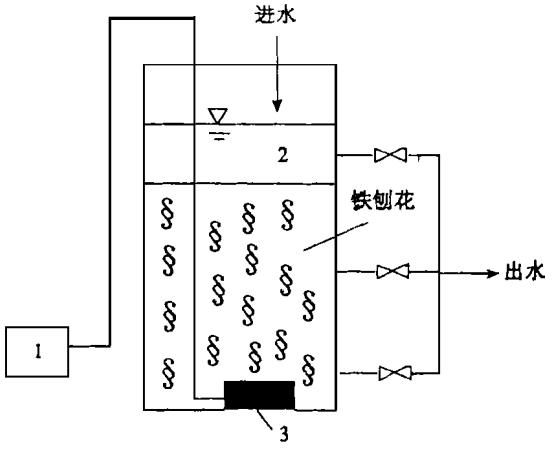


图 1　铁还原间歇试验装置
1.微型曝气器;2.反应器;3.曝气头。

1998-07-11收到初稿,1998-09-26收到修改稿。
* 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

1.2 试验用废水

试验用废水为某糖精厂的酯化废水。根据该厂生产工艺推断,废水中应含有苯酐、邻甲酰胺苯甲酸钠、邻氨基苯甲酸甲酯、甲醇及少量邻亚磺酸苯甲酸甲酯、邻亚磺酰氯苯甲酸甲酯、邻磺酸苯甲酸甲酯、邻氯苯甲酸甲酯、邻磺酰氯苯甲酸甲酯、甲苯等有机物,氨氮、氯化钠、硫酸钠、次氯酸钠及少量亚硫酸氢钠、亚硝酸钠、硫酸、盐酸、硫酸铜、氯化铜等无机物。其水质测定数据见表 1。

表 1 废水水质测定数据

项目	COD /(mg·L^{-1})	BOD_5 /(mg·L^{-1})	ρ(氨氮) /(mg·L^{-1})	ρ(总溶解性固体) /(g·L^{-1})	pH	ρ(SS) /(mg·L^{-1})	色度 /倍
数据	22836~31000	10929~12657	402	146.6	3.0~4.0	7720	1600

注 ρ为质量浓度的符号,下同。

1.3 分析方法

COD:重铬酸钾快速测定法;BOD_5:标准稀释法;氨氮:蒸馏-酸滴定法;总溶解性固体:水浴蒸发-灼烧称重法;pH:用 PHS-3型精密数显酸度计测定;SS:烘干称重法;色度:稀释倍数法;过滤性铁:用 A6501原子吸收分光光度仪测定。

1.4 试验方法

采用间歇式试验法。每次取废水 2.5 L左右于反应器中,以 5~10 L/min的气量进行曝气(或用水泵进行搅拌),按不同的反应时间取水样测定 COD、BOD_5、pH等。将铁刨花还原出水置于烧杯中,一边搅拌,一边加碱调节 pH至中性,搅拌 5min,沉淀 0.5~1.0 h后,取上清液测定 COD、BOD_5、SS、色度等。

2 基本原理

铁曝气还原-中和-混凝沉淀预处理工艺主要是通过电化学作用、还原作用和混凝作用对废水进行处理。

2.1 电化学作用

铁刨花由铁素体(纯铁)和碳渗体(FeC)构成,而 pH低、含盐量高的废水正是一种良好的电解质。当铁刨花浸没在废水中时,铁素体电位低成为阳极,碳渗体电位高成为阴极,从而形成无数个微小的原电池,在偏酸性的条件下发生以下电极反应:

阳极(Fe):

$$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+} \quad (1)$$

$$E^{\theta}(Fe^{2+}/Fe) = -0.44V$$

阴极(C):

酸性条件下:

$$2H^{+} + 2e \rightarrow 2[H] \rightarrow H_2\uparrow \quad (2)$$

$$E^{\theta}(H^{+}/H_2) = 0V$$

酸性充氧条件下:

$$O_2 + 4H^{+} + 4e \rightarrow 2H_2O \quad (3)$$

$$E^{\theta}(O_2) = 1.23V$$

中性条件下:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^{-} \quad (4)$$

$$E^{\theta}(O_2/OH^{-}) = 0.40V$$

由上述反应的标准电极电位 E^{θ}可知,酸性充氧条件下电极反应的 E^{θ}最大,此反应进行得最快。该反应使废水的 pH上升,并且由于电场效应能使水中胶体脱稳、沉积下来,从而降低 COD。

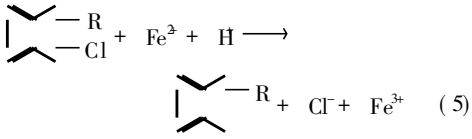
2.2 还原作用

上述电化学反应形成了较好的还原条件,在酸性条件下,铁和新生的 Fe^{2+}都具有较强的还原能力,在酯化废水中可发生多种还原反应,例如:

(1)使废水中氯代芳香族有机物还原脱氯[9]

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

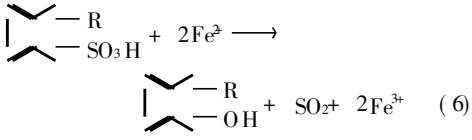
反应式如下:



(5)

(2)使废水中含磺酸基的芳香族有机物还原成酚类有机物

反应式如下:



(6)

这些反应使生物难降解的有机物转化为易降解的物质,从而可提高废水的可生化性。

2.3 混凝沉淀-吸附作用

电化学反应过程中产生的大量 Fe^{2+} 是较好的混凝剂。在有氧条件下,Fe^{2+} 很容易发生下列反应[10]:

$$4Fe^{2+} + 8OH^- + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 \quad (7)$$

由部分 Fe^{2+} 氧化而成的 Fe^{3+},当加碱调节废水的 pH达中性时,也生成 $Fe(OH)_3$ 絮状物。这些絮状物具有很强的混凝和吸附作用,能使废水中微小的分散颗粒及脱稳胶体有机物絮凝沉淀,使废水进一步得到净化。

3 试验结果与讨论

3.1 曝气对 COD去除率的影响

酯化废水在铁还原过程中曝气与不曝气对比试验的试验条件见第 1.4节(不曝气时用水泵进行搅拌),试验结果见图 2和图 3。

由图 2和图 3可见,当进水 COD平均为 20462mg/L时,处理 8h后(处理时间按废水在反应器中的停留时间计,下文同),不曝气者沉淀出水 COD为 16229mg/L,COD去除率为 21%;曝气者沉淀出水 COD为 14213mg/L,COD去除率为 31%。试验证明,曝气时 COD去除效果更佳。这一方面由于充氧时有利于前述反应(3)和反应(7)的进行;另一方面曝气造成的搅动比用水泵循环造成的搅动更强烈,也有利于上述各反应的进行。

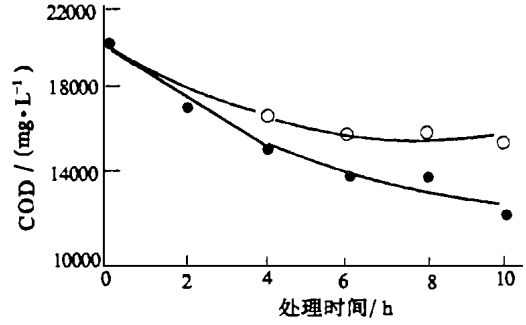


图 2　曝气与不曝气条件下出水 COD随处理时间的变化

○—— 不曝气　● —— 曝气。

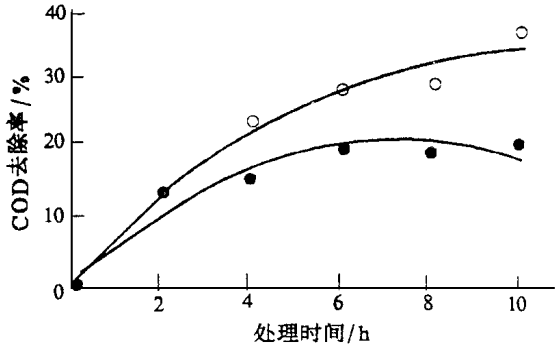


图 3　曝气与不曝气条件下 COD去除率随处理时间的变化

○—— 曝气　● —— 不曝气。

3.2 稀释对 COD去除率的影响

在曝气条件下,进行原废水处理与稀释液(废水加自来水稀释 2倍)处理对比试验,结果见图 4和图 5。

由图 4可见,处理时间为 0~8h时,原废水 pH从 4.0上升到 5.8,而稀释液 pH从 4.0上升到 6.0。由图 5可见,处理时间为 10h时,原废水的 COD去除率可达 38%,而稀释液的 COD去除率仅为 18%。这主要是由于原废水较稀释液的 H^+ 浓度高,反应推动力大。为了使反应器有更高的处理效果、较经济的投资及运行成本,COD为 20000mg/L左右的废水可不经稀释而

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

直接进行铁还原处理。

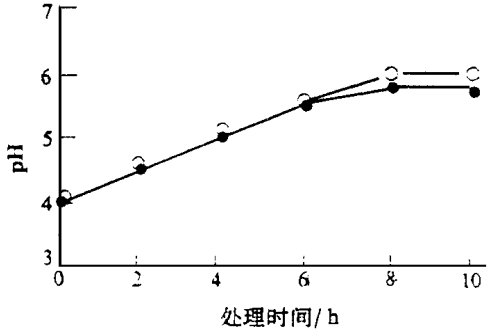


图 4 原废水和稀释液的 pH与处理时间的关系

○—— 稀释液;● —— 原废水。

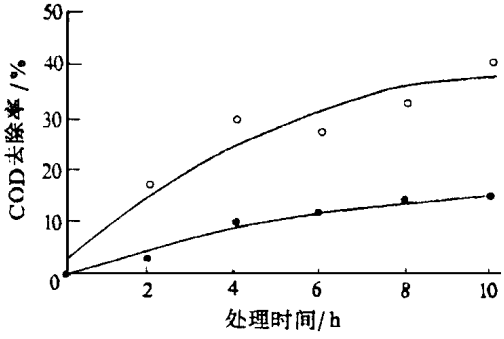


图 5 原废水和稀释液的 COD去除率与处理时间的关系

○—— 原废水;● —— 稀释液。

3.3 pH对 COD去除率的影响

在曝气和不稀释的条件下,通过加酸调节废水的 pH,研究不同酸度对铁还原处理酯化废水的影响,结果见图 6和图 7。

试验表明,酸度越大 COD去除速度越快。由图 6和图 7可见,当进水 COD为 22000mg/L、pH分别为 1.0、2.0和 3.0时,处理 8h后沉淀出水 COD分别为 11323mg/L、13000mg/L和 13898mg/L,去除率分别为 44.7%、36.5%和 32.0%。

从电极反应可以得知,氧的标准电极电位在酸性介质中高而在中性介质中低。降低废水的 pH可以提高氧的电极电位,加大微电池的电位差,促进电极反应的进行,从而提高 COD去除率。但 pH低,水中溶解性铁含量高,造成出水颜色深,同时铁耗量大。酯化废水的 pH为 3左右时 COD的处理效果比较满意。

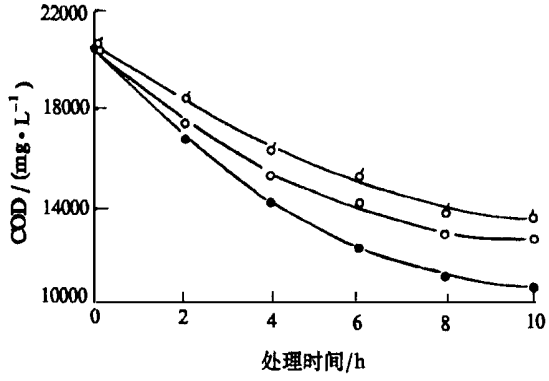


图 6 不同 pH条件下出水 COD随处理时间的变化

○—— pH为 3.0;○—— pH为 2.0;

● —— pH为 1.0

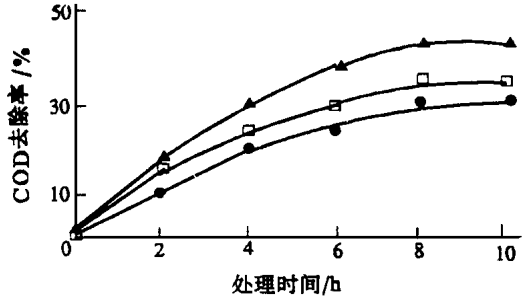


图 7 不同 pH条件下 COD去除率随处理时间的变化

● —— pH为 3.0;□—— pH为 2.0;

▲—— pH为 1.0

3.4 BOD_5、SS、色度的处理效果与铁耗量

出水 BOD_5、出水中过滤性铁浓度与处理时间的关系见图 8、图 9。

由图 8可见,经 8h铁还原处理并经中和沉淀后,BOD_5可从 10929mg/L降至 6001mg/L,去除率达 45.1%。由图 9可见,随着处理时间

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

的延长,出水中过滤性铁浓度上升,处理时间为 8h 时铁在沉淀出水中的损耗量为每 m^3 水 120g 左右。

在不稀释和进水 pH为 3.0 铁还原时间为 7h 的条件下,经铁还原-中和沉淀后, SS 色度的处理效果见表 2

表 2　SS 色度去除效果

项目	ρ(SS)/(mg·L^{-1})	色度/倍	pH
进水	7720	1600	3.0
还原出水	8120	1600	5.8
中和沉淀出水	4720	800	7.0
总去除率	38.9*	50.0*	

注　中和药剂为 NaOH;* 单位为%。

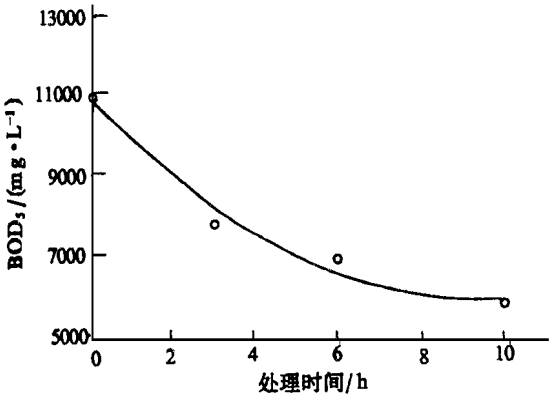


图 8　出水 BOD_5 与处理时间的关系

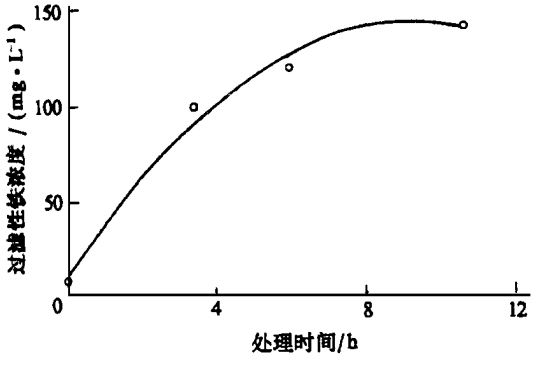


图 9　出水中过滤性铁浓度与处理时间的关系

试验表明, SS去除率为 38.9%,色度去除率为 50%,废水预处理效果比较满意。

4　结论

用铁还原-中和-混凝沉淀法对糖精酯化废水进行预处理,原废水不用稀释,进水 pH以 3 左右为宜。进行铁还原处理时,曝气较不曝气 COD去除率高,反应速度明显加快。废水在铁还原反应器中的停留时间以 7~8h为宜。全过程 COD去除率可达 30%以上, BOD_5 去除率可达 40%以上,色度可降低 50%。

酯化废水经铁还原-中和-混凝沉淀预处理后, COD 降至 13780mg/L, BOD_5 降至 6001mg/L, BOD_5/COD为 0.44, pH为中性,有利于进行后续的物化或生化处理。

参　考　文　献

1　吴凤英等.混凝法预处理糖精钠废水研究.上海环境科学, 1997, 16(4): 33.
2　全燮等.铁屑(粉)在处理工业废水中的应用.工业水处理, 1989, 9(6): 7.
3　祁梦兰等.铁屑电化学反应-絮凝沉淀-砂滤组合工艺处理经编染色废水.化工环保, 1994, 14(1): 20.
4　田钟荃等.微电解-接触氧化法处理染化废水.中国给水排水, 1991, 7(3): 4.
5　张宗恩等.废铁屑净化偶氮染料废水及机理研究.上海环境科学, 1995, 14(10): 25.
6　肖宇堂等.铁屑强化传统工艺处理难降解印染废水实践.给水排水, 1998, 24(4): 37.
7　李凤仙等.腐蚀电池法处理印染废水.化工环保, 1995, 15(3): 157.
8　赵建夫.染料化工废水的内电解混凝处理研究.同济大学学报, 1993, 9(3): 339.
9　瞿福平等.氯代芳香化合物的生物降解性研究进展.环境科学, 1997, 18(2): 74.

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n