

破乳+Fenton 试剂法处理高浓度废乳化液的研究

王浪, 师绍琪, 蒋展鹏, 王根凤, 杨宏伟

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

[摘要] 采用破乳-Fenton 试剂法对机械厂磨床车间废乳化液进行处理(原水 COD_{Cr} = 290 000 mg/L, BOD_5 = 28 000 mg/L)。结果表明:使用合适的破乳药剂,破乳后废水的 COD_{Cr} 去除率达到 97.8%;之后投加适量的 Fenton 试剂进行氧化处理,最终出水 COD_{Cr} 为 684 mg/L; BOD_5/COD 由 0.094 增至 0.47,可生化性大大提高。

[关键词] 废乳化液; 破乳; Fenton 试剂

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2003)09-0058-03

Study on the demulsification-Fenton oxidation of high strength emulsifying wastewater

Wang Lang, Shi Shaoqi, Jiang Zhanpeng, Wang Genfeng, Yang Hongwei

(Department of Environment Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The demulsification-Fenton oxidation process for the treatment of emulsifying wastewater is reported (The original wastewater COD_{Cr} is 290 000 mg/L, BOD_5 is 28 000 mg/L). The results show that 97.8% of COD_{Cr} removal rate could be achieved after emulsion breaking and then 89.4% of COD_{Cr} removal rate could be achieved after Fenton oxidation. The final COD_{Cr} is 684 mg/L. BOD_5/COD is improved from 0.094 to 0.47, and biodegradability is improved greatly.

Key words: emulsifying wastewater; demulsification; Fenton's reagent

机械加工行业产生的废乳化液含有乳化剂、矿物油、防腐剂以及金属屑等,是一种高浓度难降解的有机废水。国内外对 COD 质量浓度范围在 1 000 ~ 50 000 mg/L 的废乳化液,常用化学药剂、破乳、电解、超滤等方法进行处理^[1-4]。

笔者所处理的废乳化液是清华大学机械厂磨床车间的冷却废液,含有阴离子型乳化剂,属于水包油(o/w)型, COD 质量浓度高达 200 000 ~ 500 000 mg/L。针对该乳化液的特点,我们采用先药剂破乳,后再用 Fenton 试剂处理的处理方案。

1 实验废水

实验用废水为灰白色,含有较多棕黑色机油和铁屑, pH 在 8 左右, COD 为 290 000 mg/L, BOD_5 为 28 000 mg/L。

2 实验方法

2.1 破乳

取废水 100 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,调节 pH ,加入不同的絮凝剂,快搅(200 r/min)5 min,慢搅(50 r/min)25 min,静置 12 h,测定 COD 。从中选择合适的破乳药剂。

2.2 Fenton 试剂氧化

取破乳后出水 100 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,投加不同量的 H_2O_2 和绿矾,反应完成后调节 pH 至 6.5,测定 COD 。根据结果确定 H_2O_2 和绿矾的最佳投加量。

3 实验结果与分析

3.1 破乳实验

对于含有离子型乳化剂的乳化液,可选用有相反电性的离子的无机盐类进行盐析破乳,也可以选用凝聚剂破乳^[5]。另外,在乳化液中加入酸,可使乳化液中的皂类乳化剂转变成不溶于水的脂肪酸类,由于脂肪酸是比皂类乳化效果差的乳化剂,故在乳化液中加入酸可达到破乳的效果。根据实验所用废乳化液情况,选择常用的无机盐 $CaCl_2$ 及凝聚剂明矾 [$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$] 和聚合氯化铝(PAC)研究破乳效果。由于明矾及 PAC 溶于水时也能电离出阳离子 Al^{3+} ,故明矾及 PAC 具有盐析和凝聚的两重作用。实验中也采用多种破乳药剂混合使用的方法,并调节酸度,以加强破乳效果,选择适宜的破乳药剂。

根据探索性实验结果,单独药剂(明矾、 $CaCl_2$ 、

PAC)投加质量浓度为6 g/L,组合药剂投加比例为1:1,总投加量6 g/L,同时用硝酸调节至不同的pH值。另外单独使用硝酸作为破乳药剂,调节至不同的pH值,考察其破乳效果。破乳实验结果如表1、表2所列。

表1 单独药剂处理的出水 COD 和去除率

药剂	pH=3		pH=5		pH=8	
	COD/ (mg·L ⁻¹)	去除率/ %	COD/ (mg·L ⁻¹)	去除率/ %	COD/ (mg·L ⁻¹)	去除率/ %
明矾	6 012	97.96	6 553	97.78	88 205	70.07
CaCl ₂	7 802	97.35	26 582	90.98	42 025	85.74
PAC	8 285	97.19	39 432	86.62	71 849	75.62
硝酸	6 484	97.80	41 859	85.80	294 705	0

从表1可以看出,各种药剂在加入酸调节后,破乳效果有所加强,在用硝酸调节pH至5后,明矾的破乳效果最好,COD去除率可达97%以上,COD值可下降至7 000 mg/L以下。而CaCl₂和PAC加入酸或者单独使用酸调节pH值至5~6后,出水COD仍较高,均在20 000 mg/L以上。当pH值调节至3后,四种药剂的COD去除率均在97%以上,处理效果相差不大。

表2 组合药剂处理的出水 COD 和去除率

药剂	pH=3		pH=5		pH=8	
	COD/ (mg·L ⁻¹)	去除率/ %	COD/ (mg·L ⁻¹)	去除率/ %	COD/ (mg·L ⁻¹)	去除率/ %
PAC + CaCl ₂	8 293	97.19	19 637	93.34	55 639	81.12
CaCl ₂ + 明矾	6 811	97.69	11 287	96.17	38 738	86.86
PAC + 明矾	7 139	97.58	11 523	96.09	42 172	85.69

比较表1和表2可知,对于CaCl₂和PAC,在不调节酸度时(即pH=8),加入明矾后破乳效果无明显提高;pH=5时,CaCl₂和PAC加入明矾后比单独使用时COD去除率分别由90.98%和86.62%提高至96.17%和96.09%,破乳效果有较大的提高。单独使用明矾,调节pH至5后也有很好的破乳效果。这是由于明矾溶于水可以离解出K⁺和Al³⁺,Al³⁺对破坏乳化液的双电层有较好的效果,故加入酸后,明矾可起到促进乳化液絮凝和凝聚的双重效果。

对于各种药剂组合,调节pH至3后破乳效果均可达到97%以上,比不加酸有明显的提高。其原因是由于该乳化液中使用了较多的皂类乳化剂。加入盐类(CaCl₂,MgSO₄)主要起到破坏乳化液膜双电层的作用,加入凝聚剂(PAC或明矾)可起到促进凝聚的作用,两者均为物理作用,而加入酸则可使皂类

反应生成乳化作用较小的脂肪酸,为化学作用,其效果远大于物理作用的效果。故加入酸后破乳效果有明显的提高。

在表1和表2中,pH值调到3后,各种药剂无论单独使用或者组合使用,处理效果差不多,破乳出水COD大致都在6 000~8 000 mg/L之间;明矾在pH=5时,破乳出水COD能达到7 000 mg/L以下。因此从经济方面考虑,选用明矾调节pH至5和单独使用硝酸调节pH至3进行对比。结果列于表3、表4。

表3 pH=5时明矾不同投加量的处理效果

加药质量浓度/(g·L ⁻¹)	3	4.5	6	7.5
COD/(mg·L ⁻¹)	7 003	6 879	6 553	6 422
去除率/%	97.62	97.67	97.78	97.82

表4 单独使用硝酸不同的出水 COD 和去除率

pH	2	3	4	5	6
COD/(mg·L ⁻¹)	7 234	6 484	7 851	41 859	75 576
去除率/%	97.54	97.80	97.34	85.80	74.36

从表3和表4中,选择COD去除率高且两者较接近的点(明矾投加量6 g/L,pH=5;单独使用硝酸,pH=3)进行药耗的经济评价对比。表5列出了以上两种方法处理废乳化液的经济评价(所用药剂均为实验室用分析纯药剂)。

表5 经济评价分析

药剂	投加量	费用/(元·L ⁻¹)	总价/(元·L ⁻¹)
明矾,pH=5	明矾 6 g/L	0.18	0.24
	硝酸 3 mL/L	0.06	
硝酸,pH=3	硝酸 6 mL/L	0.12	0.12

从经济性方面看,并考虑到后续Fenton试剂处理的适宜pH条件,选择单独加硝酸至pH=3作为破乳条件。

3.2 Fenton 试剂实验

Fenton试剂是过氧化氢与亚铁离子的混合液,H₂O₂被亚铁离子催化分解生成羟基自由基(HO·),并引发产生链式反应^[6],其反应产生的羟基自由基是一种很强的氧化剂,其氧化电极电位为2.80 V,适用于难降解有机废水的处理。Fenton试剂处理有机物的实质就是羟基自由基与有机物发生反应。

Fenton试剂处理废水的效果主要受pH、亚铁离子浓度、H₂O₂用量、温度等因素的影响。Fenton试剂作用的最佳pH为2~3。由于破乳后的废水pH为3,所以本实验着重于研究Fe²⁺和H₂O₂的投加量。

3.2.1 H₂O₂ 投加量的确定

根据文献[7]报道,高浓度的 COD 与 Fe²⁺投加量的比例不应高于 10:1,这样才能得到最佳结果。因此,选定 Fe²⁺投加质量浓度为 1 000 mg/L,在此条件下进行双氧水投加量的实验。

Fe²⁺投加质量浓度 1 000 mg/L, pH = 3 时,质量分数 30% 的双氧水(H₂O₂),不同投加量时 COD 去除率的结果如图 1 所示。

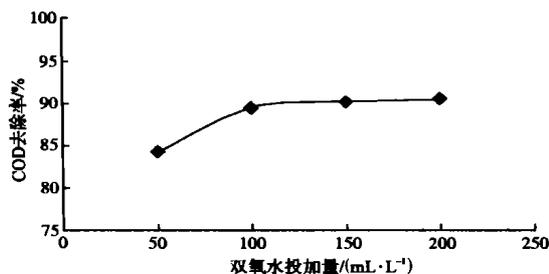


图 1 双氧水投加量对 COD 去除率的影响

随着双氧水投加量的增加,COD去除率呈上升趋势,但在投加量超过100 mL/L后,COD去除率增加很少。因为当H₂O₂量过多时,在亚铁离子的催化作用下产生的羟基自由基浓度较高,易发生自分解而变成水和氧,未被充分利用,浪费了大量H₂O₂。因此从经济角度考虑,确定双氧水投加量为100 mL/L。

3.2.2 Fe²⁺投加量的确定

双氧水投加量 100 mL/L, pH = 3 时,亚铁不同投加量时的 COD 去除率结果如图 2 所示。

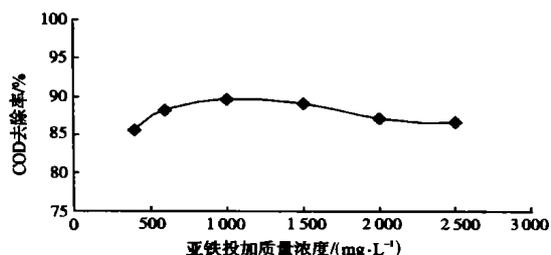


图 2 亚铁投加量对 COD 去除的影响

在 Fenton 反应过程中,Fe²⁺是催化产生自由基的必要条件,在无 Fe²⁺条件下,H₂O₂难以分解产生自由基,当 Fe²⁺浓度过低时,自由基的产生速度很小,有机物的降解受到抑制;当 Fe²⁺过量时,它还原 H₂O₂且自身氧化为 Fe³⁺,消耗药剂的同时增加出水色度。

从图 2 可以看出,Fe²⁺的质量浓度小于 1 000 mg/L 时,COD 的去除率随 Fe²⁺的质量浓度增加而增加,Fe²⁺大于 1 000 mg/L 后,COD 的去除率随 Fe²⁺增加而略有下降。因此,Fe²⁺的质量浓度为 1 000 mg/L 较好。

废乳化液经破乳-Fenton 试剂处理后,出水 COD 降至 684 mg/L, BOD₅ 降至 322 mg/L, BOD₅/COD 从原废水的 0.094 增至 0.47。由于废水量小且可生化性高,可以与生活污水混合处理。

4 结论

(1) 利用 HNO₃ 对废乳化液进行处理, COD 去除率可达 97.80%, 浮油体积较小, 效果良好, 且为后续的 Fenton 试剂处理提供了适宜的 pH 条件。

(2) 利用破乳实验中所创造的破乳出水 pH 值在 3 左右的条件, 使用 Fenton 试剂进行后续处理, 双氧水和 Fe²⁺ 的投加量分别为 100 mL/L, 1 000 mg/L, 最终处理出水 COD 仅为 684 mg/L, 总去除率达 99.76%, 且生化性大大提高, BOD₅/COD 从 0.094 提高到 0.47, 可与生活污水混合处理。

本研究结果为高浓度难降解的废乳化液的处理提供了一种简单、方便、经济可行的方法。

[参考文献]

- [1] Kenneth J Lissant. Demulsification: industrial applications[M]. New York: M. Dekker, 1983. 89-97
- [2] 于峰,等. 废乳化液处理工艺的研究和应用[J]. 环境保护科学, 2000, 26(98): 27-28
- [3] 孙永,等. 一种新型膜法破乳技术[J]. 现代化工, 2000, 20(3): 16-18
- [4] 刘宏. 电解质破乳特性研究[J]. 江苏理工大学学报(自然科学版), 2000, 21(2): 27-29
- [5] 梁文平. 乳状液科学与技术基础[M]. 北京: 科学技术出版社, 2001. 116-125
- [6] 王罗春,等. Fenton 试剂处理难降解有机废水及其应用[J]. 水污染防治, 2001, 27(105): 11-14
- [7] Keating Edward J, Brown Richard A, Greenberg Edward S. Phenolic Problems Solved with Hydrogen Peroxide Oxidation[J]. Industrial Water Engineering, 1978, 15(7): 22-27

[作者简介] 王浪(1979—), 2000 年于清华大学本科毕业, 现在清华大学攻读硕士学位。联系电话: 010-62772987, E-mail: wanglang00@mails.tsinghua.edu.cn。

[收稿日期] 2002-12-18

水处理动态

用电脉冲系统处理冷却塔控制微生物——DENNIS OPHEIM, 等. IWC-2001-54

介绍了用电脉冲技术对三座冷却塔的处理效果。提供了 16 个月的生物数据, 其中包括从化学处理向非化学处理过渡时期的数据。讨论了电脉冲工艺对生物膜、浊度、结垢和腐蚀的影响。

(纪永亮供稿)