

难降解混合化工废水预处理试验研究*

蓝 梅 张 蓓 周 琪 顾国维
(同济大学污染控制与资源化国家重点实验室,上海 200092)

摘要 对某化工开发区混合化工废水进行预处理试验研究。分别对铁还原后加中和混凝沉淀以及直接中和混凝沉淀两种预处理方法进行了试验,重点讨论了铁还原工艺的各种影响因素。研究了曝气与不曝气,加炭与不加炭以及不同 COD_{Cr}、不同 pH值对铁还原处理效果的影响,并考察了铁的消耗与废水中铁离子的作用及变化情况。

关键词 混合化工废水 铁还原 中和混凝沉淀

Study on mixed chemical industrial wastewater pretreatment Lan Mei, Zhang Bei, Zhou Qi, et al. State Key Lab. of Pollution Control and Resource Reuse, Shanghai 200092

Abstract The pretreatment of mixed chemical industrial wastewater in a development zone was carried out. Two methods—iron deoxidization plus neutralization flocculation precipitation and directly neutralization flocculation precipitation were used respectively. Several effect variants of iron deoxidization such as oxygen granule carbon COD_{Cr} and pH value were discussed. Iron consumption, the function and change of ferrous ion in wastewater were also studied.

Keywords Mixed chemical industrial wastewater Iron deoxidization Neutralization flocculation precipitation

近几年发展起来的一种新型工业污水预处理方法——铁曝气还原又称微电解法,对染料废水有很好的脱色、去除 COD_{Cr}、提高可生化性效果,其作用原理主要有电化学作用,铁刨花由纯铁和 FeC 构成,在含有酸性电解质的水溶液中铁屑和炭粒之间形成无数个微小原电池发生电化学反应生成 Fe²⁺和 [H],铁和新生的 Fe²⁺的还原作用^[1,2],铁离子的混凝作用即通过凝集、电中和、网捕和架桥等作用使水中比较细小的染料颗粒凝集成粒径比较大的颗粒,并吸附凝聚废水中原有的悬浮物和微电解反应产生的不溶物。另外还包括催化氧化反应、络合作用和电沉积作用。

1 试 验

1.1 废水的来源及特点

江苏省某市化工开发区内建有化工企业 30 余家,废水主要是有机化工、染料、医药中间体及其他精细化工产品生产过程中排放的工业废水,水量 4000 t/d。主要特征污染物有苯胺、硝基苯、氯化苯、硝基苯酚、酮类、蒽醌及其衍生物等。废水污染物浓度高、色度大、成分复杂、含有高浓度有毒、难降解有机物。该废水对生化反应有抑制和毒害作用,处理难度很大。故选择经济有效的预处理工艺就显得更加

重要。各厂混合水样取自进化工开发区原污水处理厂调节池,废水水质见表 1。

表 1 试验用水水质指标

项目	单位	范围
COD _{Cr}	mg/L	900~ 1200
BOD ₅	mg/L	200~ 400
总氮	mg/L	20~ 50
总磷	mg/L	< 20
Cl ⁻	mg/L	< 100
pH	/	3~ 9
SS	mg/L	100~ 200
色度	倍	12000~ 14000
TDS	mg/L	400~ 500

1.2 试验材料与方法

采用∅ 450 mm× 900 mm 容积约为 50 L 的塑料桶做反应器,底部设置与微型曝气器相连的砂芯曝气头(供气量 5~ 10 L/min),并在反应器内填充 5000 g 堆积体积约为 10 L 的铁刨花。

试验采用间歇式反应,试验装置见图 1。每次取废水 40 L 左右于反应器中,按不同反应时间取样测定 pH、COD_{Cr}、BOD₅、SS、色度等变化,确定最佳反应条件,之后按最佳反应时间取样置于烧杯中加硫酸亚铁、石灰搅拌,静置 2 h 取上清液测定 COD_{Cr}等指标。

分析方法与仪器^[3]: COD_{Cr},重铬酸钾快速法;

第一作者:蓝梅,女,1969 年出生,讲师,同济大学在读博士。主要从事水污染控制研究。

* “九五”国家重点科技攻关基金资助项目(96-909-03-03)

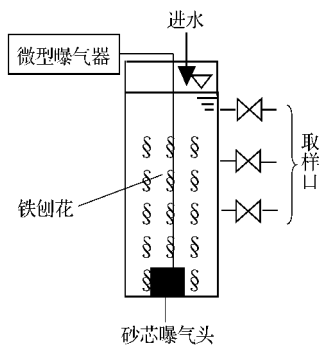


图 1 铁曝气还原装置

BO_D₅,标准稀释倍数法; pH,精密 pH试纸;色度,稀释倍数法;总铁离子,利用 ICP2070等离子体发射光谱仪

2 结果与讨论

2.1 铁还原影响因素试验

2.1.1 曝气与不曝气条件下铁还原处理效果对比
该试验对混合化工废水在曝气与不曝气两种情况下对 COD_{Cr}去除效果进行对比。在不曝气时通过水泵进行搅拌以增强废水与铁刨花的接触,在不同时间间隔内取水样,测 pH COD_{Cr},试验结果见表 2

表 2 曝气与不曝气条件下铁还原处理效果对比试验结果

序号	反应时间 /h	不曝气				曝 气			
		COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	COD _{Cr} 去除率 %	色度 倍	色度 去除率 %	COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	COD _{Cr} 去除率 %	色度 倍	色度 去除率 %
1	0	875	/	3200	/	857	/	1600	/
2	0.5	862	1.5	3200	0	827	3.5	800	50
3	1.0	846	3.3	3200	0	802	6.4	800	50
4	1.5	812	7.2	3200	0	784	8.5	400	75
5	2.0	799	8.7	1600	50	754	12.0	400	75
6	3.0	764	12.6	1600	50	737	14.0	200	87.5
7	4.0	720	17.7	1600	50	701	18.2	200	87.5
8	6.0	708	19.1	1600	50	652	23.9	200	87.5
9	8.0	682	22.0	800	75	600	33.0	160	90

从表 2可看出,当进水 COD_{Cr}平均在 875 mg/L,经 8 h 的运行,不曝气的 COD_{Cr}为 682 mg/L, COD_{Cr}去除率为 22%;而经 8 h曝气出水的 COD_{Cr}为 600 mg/L, COD_{Cr}去除率为 33%。试验证明了曝气去除 COD_{Cr}的效果更好。这一方面是由于充氧时电位差大,另一方面是由于曝气的搅动比水力搅拌更强烈。以下的试验均是在曝气条件下进行。

2.1.2 不同 COD_{Cr}浓度对处理效果的影响

当进水 COD_{Cr}在 800~ 1200 mg/L波动时,铁还原处理效果见图 2

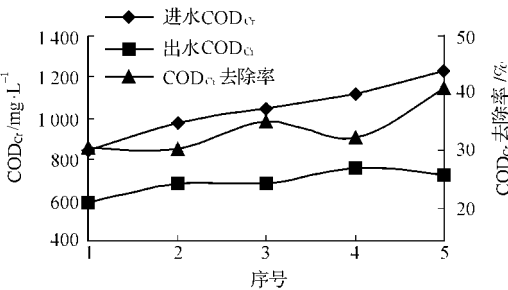


图 2 不同进水 COD_{Cr}浓度对处理效果的影响
进出水 pH分别为 4.5 6.0,反应时间为 8 h;水温为 20℃
由图 2可知,随着 COD_{Cr}浓度的增大,铁还原工

艺的处理效率增大,进水在 800~ 1200 mg/L左右波动时,均有 30%以上的去除率,说明铁还原具有一定的抗冲击负荷能力,适应范围较广。

2.1.3 加炭与不加炭对处理效果的影响

在铁刨花(属碳钢)中 FeC所占比例很小,投加炭粒相当在铁还原反应器中外加了阴极材料,使原电池反应扩展到铁刨花和炭粒之间,从而促进了电化学反应。反应时间在 2 4 6 8 h的条件下分别对加炭和不加炭铁还原处理效果做了对比试验。铁与炭粒的投加体积比为 10: 1,结果见图 3

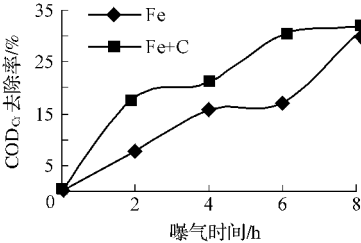


图 3 加炭与不加炭铁曝气还原 COD_{Cr}去除率的比较
铁还原处理 2 h,加炭条件下 COD_{Cr}去除率为 18.3%,色度去除率为 75%,而不加炭的去除率分别为 7.8%和 50%。由试验结果亦可看出,随反应时

间的延长,加炭铁还原的优势不再明显.当反应时间为 8 h时,两者 COD_{Cr} 色度去除率均为 30%和 87.5%左右.所以在以后的试验中均采用不加炭的铁还原反应.

2.1.4 pH对 COD_{Cr}去除效果的影响

混合化工废水的 pH在 3~ 9之间,大多数情况下为 3~ 6,所以有必要研究 pH值变化对铁还原工艺运行效果的影响.加硫酸调节 pH分别为 3.0 4.0 5.0 7.0 9.0,研究不同酸度下铁还原法的处理效果,试验结果见图 4.

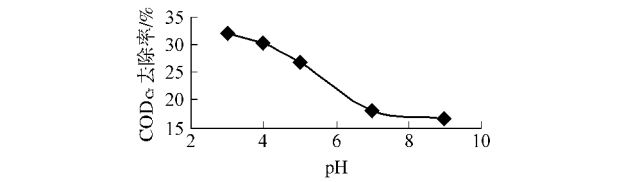


图 4 不同 pH对 COD_{Cr}去除效果的影响
 进水 COD_{Cr}为 975 mg/L,色度为 6400倍;
 反应时间为 8 h,水温为 18℃

试验结果表明,pH越低,COD_{Cr} 色度去除率越高,这是因为电极反应 O₂的标准电极电位在酸性介质中高于在中性介质中.当废水的 pH值低时,氧的电极电位提高,从而加大了原电池的电位差.

2.1.5 铁消耗与废水中铁离子的作用及变化情况
 在酸性充氧条件下铁曝气还原发生如下电化学反应:

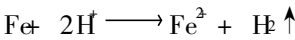


表 3 铁还原出水 FeSO₄最佳投药量试验

FeSO ₄ 投加量 /mg·L ⁻¹	石灰水用 量 /mL	处理后出水				COD _{Cr} 去除率 /%	色度 去除率 /%	SS 去除率 /%
		COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	色度 倍	pH	SS /mg·L ⁻¹			
50	5.0	703	800	6.5	186	5.2	0	17.0
100	5.0	663	400	6.5	121	10.7	50	46.0
150	5.0	641	400	6.5	103	13.6	50	54.0
200	5.0	624	400	6.5	94	15.9	50	58.0
250	5.0	614	200	6.5	89	17.2	75	60.3

注:铁还原出水 COD_{Cr}= 742 mg/L,pH= 5.5,色度= 800倍,SS= 224 mg/L,水温 T= 20℃.

试验结果表明,当 FeSO₄投加量为 150 mg/L时,COD_{Cr} 色度的去除率分别为 13.6%和 50%,之后增大混凝剂投加量,去除率增加不大,当 FeSO₄投加量为 100 mg/L时,COD_{Cr}的去除率亦有 10%,考虑到药剂成本,选择 FeSO₄的投加量为 100 mg/L.

2.2 原水直接混凝沉淀试验

该污水 pH变化范围较大且污水中溶解性

由上反应式可知,在反应过程中铁在不断地被消耗,通过对不同反应时间铁离子的测定,可以较准确地估计铁刨花的消耗量,为工程设计提供依据.不同反应时间出水中铁离子的含量见图 5.

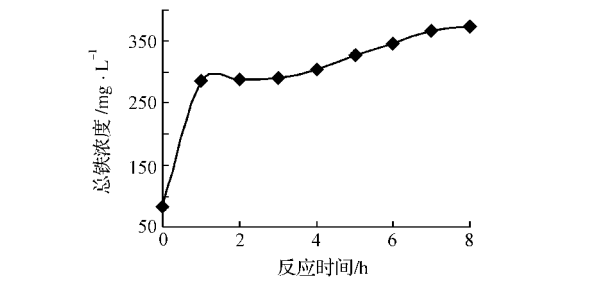


图 5 废水中总铁量与处理时间的关系
 计算得经过 8 h的铁还原处理总铁离子的消耗量约为 290 g/m³左右.

2.1.6 铁还原中和混凝沉淀试验

原水经铁还原后,废水的 pH由 3~ 4上升到 5~ 6,如图 6所示.尚需进行中和处理,中和作用加入的石灰除了可以调整废水的 pH,还起助凝剂的作用.试验结果见表 3.

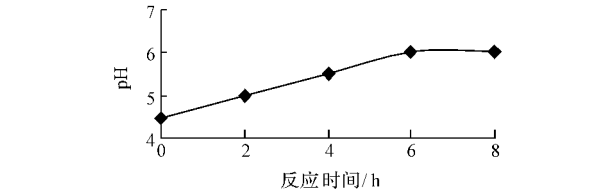


图 6 铁曝气还原反应时间与 pH变化关系

COD_{Cr}占其总量的 60%~ 80%,所以其部分色度和 COD_{Cr}是由于水中存在一定比例的悬浮物质和胶体物质,对于这种疏水性物质混凝沉淀较有效.采用硫酸亚铁加石灰混凝沉淀作为生化预处理工艺.混凝沉淀效果的好坏取决于 pH值和投药量,为此做了最佳投药量试验.试验步骤同铁还原出水混凝沉淀.试验结果见表 4.

表 4 硫酸亚铁投药量试验

FeSO ₄ 投加量 /mg·L ⁻¹	石灰水用 量 /mL	处理后出水				COD _{Cr} 去除率 %	色度 去除率 %	SS 去除率 %
		COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	色度 倍	pH	SS /mg·L ⁻¹			
50	200	960	6400	6.5	619	13.2	50	2.4
100	200	881	3200	6.5	130	20.3	87.5	79.5
150	200	837	3200	6.5	108	24.3	87.5	83.0
200	200	788	3200	6.5	135	28.7	87.5	78.7
250	200	802	3200	6.5	164	27.5	87.5	74.1
300	200	815	3200	6.5	52	26.3	87.5	91.8

注: 水样 COD_{Cr}= 1106 mg/L; pH= 5.5; 色度为 12800 倍; SS= 634 mg/L; t= 20℃。

由试验结果可知,原水直接混凝沉淀试验,当石灰水投加量为 200 mL, FeSO₄ 投加量为 200 mg/L 时, COD_{Cr}、色度的去除率分别为 28.7% 和 87.5%, 再增大混凝剂的投加量则处理效率有所降低,所以 FeSO₄ 的最佳投加量为 200 mg/L。当 FeSO₄ 投加量为 150 mg/L 时, COD_{Cr} 亦有 24.3% 的去除率,考虑成本时可采用 150 mg/L 作为投药量的值。

由以上试验还可得出,铁还原反应增大了废水中铁离子的含量,提高了废水的 pH 值,在以后的中和混凝沉淀中可减少混凝剂 FeSO₄ 的投加量和中和剂石灰的投加量,这在两种预处理方法的对比试验中得以证明。铁还原中和沉淀预处理工艺 COD_{Cr} 的去除率为 30%~40% 左右,而直接混凝沉淀其去除率为 20%~30% 左右,前者比后者的处理效果提高了 10% 左右。因此采用铁曝气还原作为该混合化工废水的预处理工艺是经济有效的。

3 结 论

通过铁曝气还原中和混凝沉淀预处理试验及其与原水直接混凝沉淀预处理试验的对比,可得出以下结论:

(1) 铁还原工艺作为混合化工废水预处理手段是行之有效的。废水经 8 h 铁曝气还原, COD_{Cr}、色度的去除率分别为 30% 以上和 87.5%。

(2) 曝气 2 h,投加炭粒的 COD_{Cr}、色度去除率明显高于不加炭粒的去除率。但曝气 8 h 后,两者相差不多。故本工艺采用不加炭粒的方法。

(3) 经 8 h 铁还原处理总铁消耗量约 290 g/t。

(4) 当进水 COD_{Cr} 浓度在 800~1200 mg/L, pH 在 3~9 范围内波动时, COD_{Cr}、色度的去除率随原水 pH 的降低而升高,同时随进水浓度的增加而升高,变化范围在 10% 左右。

(5) 在铁还原反应中, pH 由 4.5 上升到 6.0。铁曝气还原中产生铁离子,使总铁离子浓度升高 (在 300~400 mg/L),减少了混凝沉淀所需 FeSO₄ 的量。

参考文献

1 全 燮. 铁屑(粉)在处理工业废水中的应用. 工业水处理, 1989, 9(6): 7~10
2 瞿福平. 氯代芳香族化合物的生物降解性研究进展. 环境科学, 1997, 18(2): 74~77
3 陈若瞰. 环境监测实验. 上海: 同济大学大学出版社, 1993

责任编辑 陈泽军 (收到修改稿日期: 2001-12-10)

废电子产品处置问题引起更大关注

废电子产品回用业在世界发达国家正日益普及。其中荷兰、瑞士、挪威、德国和日本等国进展迅速,欧盟已在准备制订相应法规,美国目前已有 400 家电子产品处置商,由于电子废品增长速度极快,相对而言,美国废电子产品回用业仍显得滞后。据美国国家安全理事会估计,至 2004 年,将有 3.15 亿台计算机报废,这些废计算机含有 181 万 t 塑料、68 万 t 镉、54 万 t 铬、45 万 t 铅以及相当量的汞。美国国家电子产品服务倡议 (NEPSI) 于今年开始,旨在协调电子产品制造商、环保团体、州政府和联邦政府对废电子产品处置的立场,迅速改变废计算机回用率仅占 1% 的现状。

(未名)