

微电解法预处理大蒜废水试验研究

王娟

范迪

(青岛理工大学环境与市政工程学院, 青岛 266033)

(青岛赛尔环境保护有限公司, 青岛 266101)

摘要 分析了大蒜废水的特点,探讨了微电解法预处理大蒜废水的可行性,并采用微电解-接触氧化工艺分别对大蒜废水和大蒜蔬菜混合废水进行了试验研究。结果表明,微电解法预处理大蒜废水是可行的,提高了废水的可生化性,微电解最佳停留时间为 20 min,微电解-接触氧化工艺处理出水水质为 $\text{COD} \leq 100 \text{ mg/L}$ 。

关键词 微电解 接触氧化 大蒜废水

中图分类号 X703.1;X792 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)07-0951-04

Experimental research on micro-electrolysis pre-treatment of wastewater from garlic manufacturing

Wang Juan¹ Fan Di²

(1. College of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033;

2. Qingdao Saier Environmental Protection Co. Ltd., Qingdao 266101)

Abstract The characteristics of wastewater from garlic manufacturing were analyzed and the possibility of micro-electrolysis pre-treatment method was discussed. In the meantime, the treatment process of micro-electrolysis plus contact oxidation method was examined by the experiments of wastewater of garlic manufacturing and mixed wastewater from garlic and vegetables manufacturing. The result indicated that the process is viable and the optimum retention time from micro-electrolysis pre-treatment is about 20 min, and the COD value of the effluent from the whole process is less than 100 mg/L.

Key words micro-electrolysis; contact oxidation pond; wastewater from garlic manufacturing

随着我国的进一步对外开放,农副产品加工业的出口量越来越大,出口品种越来越多,因此,蔬菜加工企业也不断增加。在蔬菜加工过程中,需要对蔬菜进行洗切、烘干和包装等,每个生产工段都会产生废水,因此蔬菜加工废水的处理是一个不可忽视的问题。尤其是大蒜废水,因其有机物含量高、COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、SS 高、臭味大、废水呈酸性,对环境危害严重,必须加以治理。

山东某外资企业为出口蔬菜加工企业,主营产品为生姜、洋葱和大蒜,其工艺过程主要是清洗、切片、烘干、装袋后出口外销。由于加工产品是随季节而变化的,因此所产生的废水也随之变化。该企业在建厂的同时建成了一套污水处理设施,其处理工艺为:预曝气调节池→酸化池→气浮池→二段接触氧化池→二沉池→出水,其进水水质为: $\text{COD} = 1500 \sim 2000 \text{ mg/L}$,出水水质要求 $\text{COD} \leq 100 \text{ mg/L}$ 。污水处理工程经过运行发现,在加工大蒜季节出水很难达标排放,而其他加工季节出水很稳定且达标排

放,为此需对原处理工艺加以改进。经过分析,决定对大蒜废水进行预处理。

微电解法是利用金属腐蚀原理,形成原电池对废水进行处理的良好工艺,又称内电解法、铁屑过滤法等。该法具有适用范围广、处理效果好、使用寿命长、成本低廉及操作维护方便等优点,并使用废铁屑为原料,也不需消耗电力资源,具有“以废治废”的意义^[1-3],使得该工艺技术自诞生开始,即在美、苏、日等国家引起广泛重视,已有很多的专利,并取得了一些实用性的成果。该工艺是在 20 世纪 70 年代应用到废水治理中的,而我国从 20 世纪 80 年代开始这一领域的研究,也已有不少文献报道。特别是近几年来,进展较快,在印染废水、造纸废水、电镀废水和石油化工废水等废水的治理方面相继有研究报道,有的已投入实际运行^[2-10]。因此,作者采用微

收稿日期:2008-01-02; 修订日期:2008-02-14

作者简介:王娟(1965~),女,高级实验师,主要从事环境工程污染治理及研究工作。E-mail: wjfine@126.com

电解法对大蒜废水进行预处理。

1 大蒜废水特点

大蒜含有水分、蛋白质、碳水化合物、还原糖、粗纤维、灰分、维生素 C 及微量元素,其成分含量为:水 63% ~ 69%,蛋白质 4.4% ~ 7.7%,脂肪 0.2% ~ 0.4%,碳水化合物 23.6% ~ 28.3%,还原糖 6.4% ~ 8.9%,粗纤维 0.7% ~ 1.3%,灰分 1.1% ~ 1.4%,维生素 C 及微量元素 0.78% ~ 0.117%。因其加工过程中需进行清洗、脱皮、切片或切段等,会有部分成分进入生产废水中,因此造成大蒜废水有机物含量高,废水呈酸性。

大蒜素具有杀菌能力、具有挥发性、并散发臭气。大蒜本身并不含大蒜素,但在加工时,由于大蒜酶的作用而产生大蒜素。大蒜素独特的分子结构使它具有浓烈的大蒜气味。大蒜素的杀菌作用主要是因为其中的二烯丙基硫醚具有独特的生理活性。烯丙基是共轭结构基团,它的电负性较高,可部分地给毗邻的硫原子提供电子,使硫的缺电子性减小,活性增大。因此,当大蒜素被吸收后,能产生一定量的具生理活性的含硫基团,而许多含硫基团是已知的有效杀菌剂,能破坏细菌的蛋白质合成等生理过程,从而对生化处理法造成干扰和破坏。为此,在进入生化处理单元之前必须进行预处理。

2 试验

2.1 试验水质

COD = 2 113.9 ~ 2 822 mg/L, pH = 5 ~ 6。

2.2 试验设备装置

(1) 微电解柱: 尺寸为 50 mm × 800 mm ($D \times H$), 材质为有机玻璃;

(2) 接触氧化池: 尺寸为 100 mm × 2200 mm ($D \times H$), 材质为有机玻璃, 内置组合填料, 设曝气器;

(3) 水箱: 尺寸为 800 mm × 500 mm × 650 mm, PVC 板制作;

(4) 污水泵;

(5) 微型曝气机。

2.3 试验结果及机理分析

2.3.1 试验结果

(1) 微电解停留时间对 COD 去除率的影响

试验结果如图 1 所示。由图 1 可知, 微电解对 COD 的去除率随停留时间的增加而增加, 但在 10 min 内增加幅度很小, 说明微电解处理大蒜废水

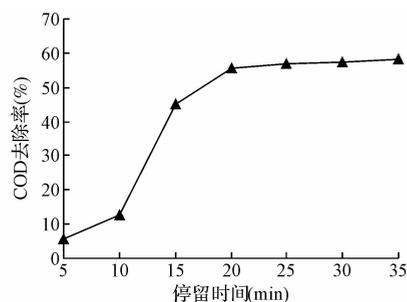


图 1 微电解柱停留时间对 COD 去除率的影响

Fig. 1 Effect of retention time of micro-electrolysis on COD removal rate

需要足够的时间进行反应, 当停留时间为 15 min 时, COD 的去除率有了大幅度的提高, 20 min 时可达 55.7%。由此可见, 微电解法对大蒜废水的处理是有效的。若再延长停留时间, 虽然 COD 的去除率也会有所增加, 但增加的幅度越来越小, 因在实际工程中, 停留时间的增加会引起投资及运行费用的增加, 故选停留时间为 20 min 为宜。

(2) 微电解-接触氧化处理大蒜废水

将微电解预处理 20 min 后的废水接入接触氧化池, 测试其对 COD 的去除效果, 试验结果如表 1 所示。

表 1 微电解-接触氧化处理大蒜废水 COD 去除结果

Table 1 Result of COD removal of wastewater from garlic manufacturing by process of micro-electrolysis-contact oxidation (mg/L)

试验号	原水	微电解	氧化 2 h	氧化 4 h	氧化 6 h	氧化 12 h
1	2 491.8	1 154.4	509.2	230.8	170.1	92.7
2	2 822.0	1 293.9	512.9	224.9	161.2	90.6
3	2 714.1	1 302.6	519.2	219.8	159.5	87.7
4	2 479.2	1 193.2	492.1	215.1	145.9	80.3
5	2 575.5	1 203.2	508.6	220.3	148.9	77.9
6	2 164.5	987.6	486.4	205.4	155.8	81.2
7	2 113.9	981.1	478.3	201.7	157.4	90.9
平均	2 480.1	1 159.4	501.0	216.9	157.0	85.9

由表 1 可知, 原水 COD = 2 113.9 ~ 2 822 mg/L 时, 经过微电解法处理 20 min 后, 出水 COD 在 980 ~ 1 300 mg/L, COD 的平均去除率为 53.3%, 微电解后的出水进入接触氧化柱, 试验结果表明, 随着接触氧化时间的延长, 出水 COD 越来越低, 这说明微电解后废水的可生化性很好, 有利于生物氧化的进行。从试验结果还可看出, 当接触氧化时间为 2 h 时, COD 的去除率相对较低, 当接触氧化时间增加到 6 h 时, COD 的平均去除率可达 86.5%, 当接触

氧化时间增加到 12 h 时,出水 COD 可达到 100 mg/L 以下,出水水质较好。

将微电解预处理 20 min 后的大蒜废水与蔬菜废水混合接入接触氧化池,试验结果如表 2 和表 3。

(3) 微电解-接触氧化处理大蒜蔬菜混合废水

表 2 微电解-接触氧化处理大蒜蔬菜混合废水 COD 去除结果

Table 2 Results of COD removal of wastewater from garlic and vegetables manufacturing by process of micro-electrolysis-contact oxidation

(mg/L)

试验号	大蒜废水微电解出水	混合废水	氧化 1 h	氧化 2 h	氧化 3 h	氧化 4 h	氧化 5 h
1	1 254.4	942.4	498.5	341.7	229.2	159.7	98.9
2	1 113.9	923.6	413.5	229.9	188.5	130.2	95.9
3	1 315.6	993.3	504.9	325.2	194.1	122.4	91.2
4	1 273.2	955.8	422.2	219.6	132.4	92.3	81.3
5	993.2	852.6	452.9	289.0	148.2	99.1	85.5
6	977.6	873.2	463.6	296.4	156.8	105.6	89.7
7	1 002.7	867.2	458.8	288.7	133.3	98.9	83.4
平均	1 132.5	915.4	459.2	284.4	168.9	115.5	89.4

表 3 微电解-接触氧化处理大蒜蔬菜混合废水 NH₃-N 去除结果

Table 3 Results of NH₃-N removal of wastewater from garlic and vegetables manufacturing by process of micro-electrolysis-contact oxidation

(mg/L)

试验号	大蒜废水微电解出水	混合废水	氧化 1 h	氧化 2 h	氧化 3 h	氧化 4 h	氧化 5 h
1	61.17	36.81	19.13	9.43	5.29	3.20	3.81
2	69.28	39.76	22.44	12.89	7.60	4.27	4.76
3	46.24	24.31	18.05	11.49	8.72	3.10	3.78
4	40.98	25.60	13.25	6.24	3.07	2.52	3.57
5	46.46	29.02	13.25	11.83	8.86	4.06	3.09
6	49.71	27.43	19.04	12.5	8.70	6.65	4.65
7	50.84	30.52	19.75	10.90	7.91	5.05	3.19

由表 2 可知, COD 的去除率随接触氧化时间的增加而增加,而且接触氧化时间为 5 h 时, COD 的平均去除率可达 90.2%,这说明微电解预处理 20 min 后的大蒜废水与蔬菜废水混合后的混合废水的可生化效果依然很好。由表 3 可以看出, NH₃-N 去除结果与 COD 有些不同, 1、2、3 和 4 号样的 NH₃-N 去除率在前 4 h 内随时间的延长而增长,且速度较快,但 5 h 时出现反弹,而 5、6 和 7 号样在 5 h 内均是随时间的延长而增长,但速度较慢,原因可能是由于蔬菜废水中所含的蔬菜种类及比例不同造成的,但这并不影响总的去除效果,且均在达标范围之内。这再一次证明微电解是大蒜废水预处理的可靠工艺。

2.3.2 机理分析

铁屑中含有碳和铁 2 种元素,铁屑与废水接触时,碳的电位高为阴极,铁的电位低为阳极,它们之间形成一个小的原电池,将在其周围产生一个电场,分散在废水中的胶体粒子、极性分子和细小污染物在电场下会产生电泳,通过静电力、表面能的作用而

被凝聚和附集。由于大蒜废水呈酸性,偏酸性条件下电极反应产生的新生态的 [H] 和 Fe²⁺ 均具有较高的化学活性,同时铁本身也具有较强的还原作用,可与大蒜素中的共轭结构基团烯丙基、硫原子等发生氧化还原反应。并且,在酸性条件下微电解产生的 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 是很好的絮凝剂,随着溶液 pH 值的升高会形成 Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃ 絮凝沉淀。新生成的 Fe(OH)₃ 是一种很好的胶体絮凝剂,它的吸附能力高于一般药剂水解得到的 Fe(OH)₃。这样,废水中原有的悬浮物及通过微电池反应产生的不溶物等均可被其吸附凝聚。电极反应和由此所引起的一系列作用,改变了大蒜废水中污染物的性质,使大蒜废水中的蛋白质、脂肪和大蒜素等大分子物质被吸附或转化,微电解作用改善了混凝吸附的效果,这种混凝吸附的结果使废水中的可生物降解有机物和难生物降解有机物的比例发生变化,此消彼长,使废水的可生化性明显提高。另外,铁是生物氧化酶系中细胞色素的重要组成部分,通过 Fe³⁺ 与 Fe²⁺ 之间的

氧化还原反应进行电子传递。生物氧化反应大都是去氢氧化,有机物不是直接把氢原子交给氧原子,而是在脱氢酶和各种辅酶作用下,经过一系列载氢体进行传递,再把氢原子传递给细胞色素,细胞色素与铁离子配合反应,作为质子和电子的传递体最终把质子和电子交给分子氧,达到完全氧化。微电解产生的新生态铁离子参与这种电子传递,促进细菌对有机物的降解,提高了生化反应速度,从而使生化处理效率明显提高。

3 结论

(1) 由于大蒜废水中有机物浓度较高,大蒜素属大分子物质且具有较强的杀菌作用,因此,直接采用生化法进行处理无法达到理想效果,必须进行预处理。

(2) 试验结果表明,用微电解法作为大蒜废水的预处理工艺是实际可行的。它既解决了大蒜素对生化系统中微生物的杀死或抑制问题,也达到了除臭的目的,同时可使预处理后的废水可生化性明显提高,使出水水质得到保障。试验结果得出微电解预处理大蒜废水的较佳停留时间为 20 min。

(3) 微电解-生物接触氧化法处理大蒜废水试验和微电解-生物接触氧化法处理大蒜蔬菜混合废水的试验结果表明,微电解预处理使废水的可生化性和生化处理效率明显提高,由此可得出,只要在原有大蒜废水处理工艺前加上铁屑微电解工艺,就可保证在大蒜加工季节整套污水处理工艺达标排放。

(4) 原处理工艺中,调节 pH 需加碱,为了去除大蒜素的臭味而加大调节池曝气量,而用微电解预

处理后,由于微电解的电极反应消耗 H^+ ,可减少碱的投加量。同时,由于微电解的预处理作用,可减少调节池的曝气量,从而降低运行费用。

(5) 微电解法使用废铁屑为原料,也不需消耗电力资源,具有“以废治废”的意义,具有适用范围广、处理效果好、使用寿命长、成本低廉及操作维护方便等优点,是具有发展前景的处理工艺。

参考文献

- [1] 周培国,傅大放. 微电解工艺研究进展. 环境污染治理技术与设备,2001,2(4):18~24
- [2] 王永广,杨剑锋. 微电解技术在工业废水处理中的研究与应用. 环境污染治理技术与设备,2002,3(4):69~73
- [3] 汤心虎,甘复兴,乔淑玉. 铁屑腐蚀电池在工业废水处理中的应用. 工业水处理,1998,(6):4~6
- [4] 赵永才,孙又山. 微电解法脱除水溶性染料废水色度的研究. 环境污染与防治,1994,16(1):18~21
- [5] 王娟,范迪. 造纸中段废水预处理工艺研究. 工业水处理,2007,27(7):27~30
- [6] 肖羽堂,王继徽,张盼月. 电化学腐蚀法预处理难生化的染料中间体废水研究. 工业水处理,1997,17(5):27~29
- [7] 陈水平. 铁屑内电解法处理船舶含油废水的研究. 水处理技术,1999,25(5):303~306
- [8] 韩洪军,杜冰,刘彦忠. 铁屑-炭粒法处理纺织印染废水. 工业水处理,1997,17(6):15~17
- [9] 陆斌,韦鹤平. 内电解强化处理腈纶废水的试验研究. 同济大学学报(自然科学版),2001,29(11):1294~1298
- [10] 唐光临,徐楚韶,董凌燕,等. 铁屑法与瓦斯泥+铁屑法预处理焦化废水. 重庆大学学报(自然科学版),2001,24(6):85~87