

动态混合曝气-微电解预处理 维生素 B1 生产废水

谢 琴 孙力平 于静洁 陈修辉 安 莹

(天津城市建设学院环境与市政工程系, 天津 300384)

摘 要 维生素 B1 生产废水具有有机污染物浓度高、色度大、水量冲击大和可生化性差等特点。为了减轻后续生化处理的压力,提出了动态混合曝气-微电解工艺进行预处理,通过单因素对比试验考察了各因素对出水效果的影响,得出最佳控制参数为:进水 pH 值为 5,曝气时间为 2 h,铁碳体积比为 0.5,气水比为 200,充水比为 0.5,混凝体积比为 5。TOC(原水 52 120 mg/L)和色度(原水为 1 000 倍)去除率分别达到 34.9% 和 44%,为后续生化处理奠定了坚实的基础。

关键词 维生素 B1 制药废水 动态混合曝气-微电解 预处理

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)09-1185-04

Pretreatment of wastewater from vitamin B1 production by dynamic mixing aeration micro-electrolysis process

Xie Qin Sun Liping Yu Jingjie Chen Xiuhui An Ying

(Department of Environment and Municipal Engineering, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384)

Abstract Wastewater from vitamin B1 factory has characteristics of high concentration, bad biochemical degradability, many chrominance substance and hardly be biochemical treated. In order to reduce latter biochemical removal's pressure, dynamic mixing aeration micro-electrolysis process is proposed, kinds of effects are taken into account. The best controlling parameters are gained by contrasting effect factors one by one, these factors in separately are as follows: inlet pH is 5, aeration time is two hours, volume ratio of Fe and C, ratio of gas and water, water filling ratio and volume ratio of coagulating are 0.5, 200, 0.5, and 5 respectively. Removal rates of TOC (wastewater's TOC is 52 120 mg/L) and chromaticity (wastewater's chromaticity is 1 000 times) are 34.9% and 44% respectively, it lays a stable foundation for latter biochemical treatment.

Key words wastewater from vitamin B1 pharmaceutical factory; dynamic mixing aeration micro-electrolysis process; pretreatment

维生素 B1 制药废水具有有机污染物(COD)和 TOC 浓度高、色度大、可生化性差和水量冲击负荷大等特点,任意排放使得水体发黑、变臭,对环境造成极大的污染。由于其可生化性差,常规的水处理工艺很难使其出水达到国家排放标准,所以本试验采用动态混合曝气-微电解对维生素 B1 嘧啶废水进行预处理,为后续生化处理奠定了坚实的基础。

微电解(micro-electrolysis)法又称内电解法,被广泛研究与应用。它是利用铁屑中的铁和碳组分构成原电池,以各类废水为电解质溶液,通过电化学反应,集合多种去污作用,实现大分子有机污染物的断链、发色与助色基团脱色的一种水处理方法,用此法对生物难降解废水进行预处理可提高废水的生化性,同时具有良好的絮凝吸附作用,从而利于后续生

化反应的进行,达到“以废治废”的目的^[1,2]。

1 试验部分

1.1 试验水质

本试验所用废水取自我国北方某城市的维生素 B1 厂的嘧啶工序实际废水,稀释 1 倍后加入试验装置。稀释后的废水 COD 为 73 600 mg/L, TOC 为 26 060 mg/L。原水水质为: COD 147 200 mg/L, TOC 52 120 mg/L, NH_4^+-N 7 393 mg/L, 色度 1 000 倍, pH 为 10.2。

收稿日期: 2008-03-16; 修订日期: 2008-04-20

作者简介: 谢琴(1981~), 女, 硕士研究生, 主要从事污水资源化的研究工作。E-mail: xieqin1111@yahoo.com.cn

1.2 试验装置及流程

曝气微电解装置采用自制柱状反应器,有效容积为 2 L,采用间歇进水排水的方式反应,铁碳床由颗粒活性炭和刨铁花混合而成,在铁碳床下方放置曝气头,曝气量可调节。微电解出水加入石灰乳调节 pH 值到 10,并在烧杯中进行混凝沉淀试验。

1.3 试验方法

废水首先进入曝气-微电解反应器,经曝气-微电解最佳处理条件下的出水直接与原废水混合,进行混凝沉淀,此工艺叫动态混合曝气-微电解工艺,并将曝气-微电解反应的出水与原废水混合的体积成为混凝体积比。曝气-微电解工艺的出水与原废水混合时,将出水 pH 值用石灰乳调到 10, pH 值在此范围内的沉淀效果较好,并且在微生物出现的适宜的 pH 值范围内。该工艺得到了很好的处理效果,在提高可生化性的同时提高了处理效率,并且减小了嘧啶废水对调节池有较大的冲击。

1.4 动态混合曝气-微电解基本原理

动态混合曝气-微电解工艺建立在微电解的基础上。微电解反应基本原理为:(1)氧化还原反应;(2)原电池反应;(3)电化学附集作用;(4)物理吸附作用;(5)铁的混凝作用;(6)铁离子的沉淀作用^[1-4]。

曝气的作用是增加废水中的溶解氧,用以增加电子受体的数量,强化微电解的作用,加速铁的溶出,促进铁碳表面物质的去除。动态混合曝气-微电解工艺一方面充分利用了微电解反应产生的新生态 $[\text{OH}]$ 、 H 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,将其与原废水混合沉淀达到降低色度,去除污染物的目的。这样既充分利用了曝气-微电解的产物资源,又减轻了调节池的冲击负荷,同时提高了处理效率。

2 结果与讨论

2.1 铁碳体积比对处理效果的影响

在进行曝气-微电解试验前先用浓度为 1% 的稀盐酸浸泡铁屑,以去除铁屑表面的氧化物,再用清水洗净。试验中考察铁碳体积比分别为 0.25、0.5、1、1.5 和 2.5 时的出水效果。其他条件分别为:进水 pH 值 5,充水比(进水体积和反应器中填料体积比)0.5,曝气时间 2 h,气水比 200(曝气量为 $0.1 \text{ m}^3/\text{L}$),试验结果如图 1 所示。

由图 1 可知,铁碳体积比对 TOC 和色度去除率有较大影响。随着铁碳体积比的提高,废水中铁的

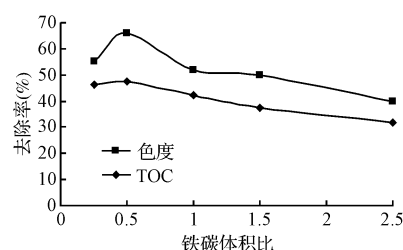


图1 铁碳体积比对 TOC 和色度去除率的影响

Fig.1 Influence of Fe and C volume ratio on removal rates of TOC and chromaticity

含量增多,废水的 TOC 和色度的去除率呈上升趋势,但是当铁碳体积比超过 0.5 时,TOC 和色度的去除率又呈下降趋势。只有当投加的铁碳体积合适时取得好的处理效果。其原因主要是体系中铁屑含量越多,形成的原电池数量越多,可提高对有机物等的去除率,铁屑过多时,反而抑制了原电池的电极反应,更多的表现为碳的吸附,而碳对有机物等的去除率影响不大,并且碳的成本较高。因此,从处理效果和经济因素考虑,最佳铁碳体积比为 0.5,此时 TOC 的去除率为 45.7%,色度的去除率为 64%。

2.2 进水 pH 值对处理效果的影响

试验过程中将进水 pH 值分别调至 2、3、4、5、7 和 10,考察不同 pH 值条件下出水的效果,其他试验条件分别控制为:铁碳体积比 0.5,充水比 0.5,曝气时间 2 h,气水比 200。试验结果如图 2 所示。

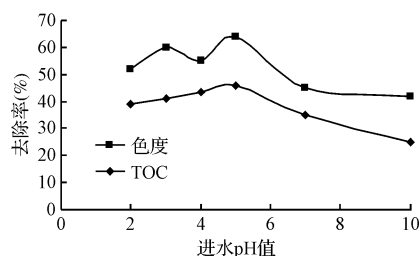


图2 进水 pH 值对 TOC 和色度去除率的影响

Fig.2 Influence of pH on removal rates of TOC and chromaticity

由图 2 可知,进水 pH 值对 TOC 和色度去除率的影响较大。当 pH 值低于 5 时 TOC 的去除率随着进水 pH 值的升高而提高, pH 值为 5 时去除率最大为 46.8%。当进水 pH 值大于 5 时随着进水 pH 值的升高反而引起 TOC 去除率的降低,而色度的去除率在进水 pH 值逐渐升高时有上下波动的趋势,但当 pH 值为 5 时色度的去除率最大为 45.8%,其主

要原因是进水 pH 值越低,体系中有大量的 H^+ ,原电池的电极反应进行得越快,越有利于微电解各种作用的实现。但当 pH 值越低,耗铁量将加大,低的 pH 值会改变产物的存在形式,如破坏反应后生成的絮体,并且水中溶解铁含量增高,出现出水色度升高的现象,并且试验表明,在偏酸性条件下的 pH 值范围内,废水的微电解处理效果较显著^[5]。

2.3 曝气时间对处理效果的影响

试验过程中,将曝气时间分别控制在 30、60、90、120、150 和 180 min 考察其对处理效果的影响。其他条件分别为:铁碳比 0.5,进水 pH 值 5,充水比 0.5,气水比为 200。试验结果如图 3 所示。

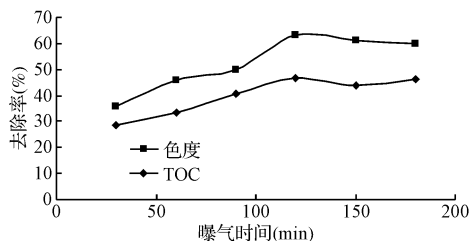


图 3 曝气时间对去除率的影响

Fig. 3 Influence of aeration time on removal rates of TOC and chromaticity

由图 3 可知,TOC 和色度的去除率随着曝气时间的增加而提高,曝气 120 min 时,TOC 和色度的去除率都达到峰值,分别为 46.5% 和 63%。曝气 2 h 后随着曝气时间的增加,TOC 和色度的去除率都有下降趋势。其主要原因:在铁屑微电解床中,产生了大量的 Fe^{2+} ,而 Fe^{2+} 的絮凝沉淀效果没有 Fe^{3+} 好,曝气正是起到氧化亚铁离子的作用,然后通过沉淀达到去除废水中污染物的目的。在酸性环境中随着曝气时间的增加,原电池的电位差增大,电解反应就更充分。曝气 120 min 时,TOC 和色度的去除率都达到最大值,之后再延长曝气时间对 TOC 和色度的去除效果作用不大,其原因可能是原电池的电位差增加有极限值,达到这个极限值之后再曝气原电池的电位差也不再增加,此时 Fe^{2+} 的生成量减少,导致铁离子的生成量也减少。

2.4 充水比对去除效果的影响

试验过程中将充水比(进水体积和反应器中填料体积比)分别控制为 0.5、1、1.5 和 2,其他条件分别控制为:铁碳比 0.5、进水 pH 值 5,充水比 0.5,曝气时间为 2 h,气水比为 200。试验结果如图 4 所示。

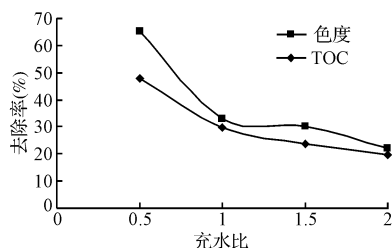


图 4 充水比对去除率的影响

Fig. 4 Influence of water filling ratio on removal rates of TOC and chromaticity

从图 4 中很明显能看出 TOC 和色度去除率都随着充水比的增加而降低,并且在充水比为 0.5 时 TOC 和色度的去除效率分别降至 19.7% 和 22%。其主要原因是因为通过曝气提供了充足的氧,促进了原电池阳极反应的进行,同时也起到了搅拌、振荡的作用,减弱浓差极化,加速电极反应的进行。另一方面随着进水的增加,反应器中的原电池数量不够,导致一部分废水还没和原电池接触充分便被排出反应器。此阶段进入反应器的废水不能太多,避免对后续的生物处理造成不利影响。综合考虑采用的充水比为 0.5。

2.5 气水比对去除效果的影响

试验过程中将气水比(曝气量与水的体积比)分别调为 100、200、400、600、800 和 1 000 以考察其对出水效果的影响。其他条件控制为:铁碳比 0.5,进水 pH 值 5,充水比 0.5,曝气时间 120 min。去除效果如图 5 所示。

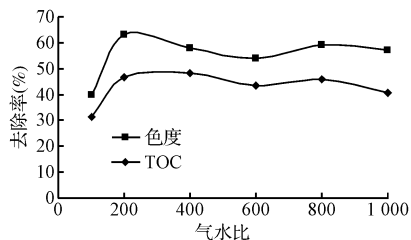


图 5 气水比对去除率的影响

Fig. 5 Influence of gas water ratio on removal rates of TOC and chromaticity

由图 5 可知,随着气水比的增加,TOC 和色度的去除率都呈现现上升再下降,随后又出现小幅度上升最后再次下降的趋势。气水比为 200 时,色度的去除率达到最大值为 63%,此时 TOC 的去除率为 46.5%,而 TOC 的去除率在气水比为 400 时达到最

大值 46.5%, 此时色度的去除率为 63%。其主要原因是随着气水比的增加, 曝气更有利于反应器中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 同时也增加了铁屑的搅动, 减少了结块的可能性, 从而提高了 TOC 和色度的去除率。但是当气水比大于 400 后, 过大的气量影响了铁屑和废水的接触时间, 降低了去除率。当气水比增大到 600 后可能使得废水和铁屑有更充分的摩擦, 有利于去除铁屑表面沉积的钝化膜, 出水的絮凝效果也略有增强, 从而使得出水 TOC 和色度的去除率有略微的上升。但是从出水效果兼顾经济原因考虑, 气水比为 200 时色度的去除率达到最大值为 63%, 同时 TOC 的去除率为 46.5%, 而气水比增加到 400 时 TOC 去除率为 48.2%, 色度去除率为 58%, TOC 去除率仅仅比气水比为 200 时略微高一点, 但是此时的曝气费用确高出不少, 因而综合考虑气水比取 200 (曝气量 $0.05 \text{ m}^3/\text{h}$)^[1,2,6,7]。

2.6 混凝体积比去除效果的影响

试验过程中, 将混凝体积比 (电解出水与原废水的体积比) 控制为 0.5、1、2、5 和 10, 以考察混凝体积比去除效果的影响。其他控制参数分别为: 进水 pH 值调到 5, 铁碳比 0.5, 充水比 0.5, 曝气时间 120 min, 气水比 200。去除效果如图 6 所示。

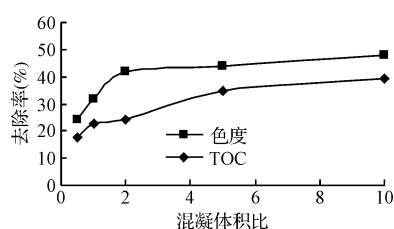


图 6 混凝体积比去除效果的影响

Fig. 6 Influence of volume ratio of coagulating on removal rates of TOC and chromaticity

电解出水和原废水混合时, 电解出水中存在新生态的 Fe^{2+} , 加入石灰乳后生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 此外电解出水中还有一定量的 Fe^{3+} , 加入石灰乳后生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 具有很好的沉降性, 原废水中的一些颗粒物等吸附在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 表面并且一块沉淀下来, 从而达到去除废水中一些颗粒物和发色基团等。从图中可看出随着混凝体积比的增加, 出水 TOC 和色度的去除率呈上升趋势。其主要原因是随着混凝体积比的增加, 在反应器中的电解出水占的比重增大, 混合液中的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 较多, 出水效果也较

好。但当混凝体积比过大, 去除率的提高有限, 而处理的原废水的量便减少。考虑经济有效性, 混凝体积比选为 5, 其中 TOC 去除率为 34.9%, 色度去除率为 44%。

3 结 论

(1) 通过单因素的对比试验得到动态混合曝气-微电解的最佳控制条件分别为: 进水 pH 5, 铁碳体积比 0.5, 曝气时间 120 min, 气水比 200 (曝气量 $0.05 \text{ m}^3/\text{h}$), 充水比 0.5, 进水比 200, 混凝体积比 5。投加石灰乳在烧杯中混凝沉淀后出水的 TOC (原水为 52120 mg/L) 和色度 (原水为 1 000 倍) 去除率分别达到 34.9% 和 44%, 去除的 TOC 和色度相当可观, 为后续生化处理奠定了坚实的基础。

(2) 电解过程中生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀很容易结块阻碍电解反应的进行, 因此, 试验过程中需很好地调节好曝气量, 对体系中的各种生成物进行搅拌作用以减少负面影响。另一方面电解出水加入了石灰乳进行混凝沉淀时也容易造成结垢的现象。

(3) 本试验所用铁屑为铁刨花, 有“变废为宝”的作用, 并且本试验针对维生素 B1 废水的浓度大、难降解等特点采用的动态混合曝气-微电解工艺具有操作简单、投资少、管理方便和可操作性强等特点。

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): 69~72
- [3] 陈郁, 全燮. 零价铁处理污水的机理及应用. 环境科学研究, 2000, 13(5): 24~26
- [4] 徐根良. 微电解处理分散染料废水的研究. 水处理技术, 1999, 25(4): 235~238
- [5] 张亚静, 应金英, 陈晓峰. 铁碳内电解法处理印染废水. 环境污染与防治, 2000, 22(5): 33~36
- [6] 叶亚平, 唐牧, 钱维兰, 等. 动态强化微电解法处理燃料废水及其机理的研究. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(6): 27~32
- [7] 邱丽君, 彭放, 廖海波. 水解酸化-SBR 处理生物制药废水. 工业水处理, 2005, 25(1): 58~61