

甲萘胺生产废水处理技术研究

罗德春 皇甫浩

(西安公路交通大学建筑与环境工程系 710064)

摘要 根据实验研究,提出了治理硝基萘废水的酸化回收、氧化絮凝法和治理甲萘胺废水的聚铁化学沉降及生化法

关键词 硝基萘; 甲萘胺; 氧化絮凝; 聚铁化学沉降

中国图书资料分类号 X703

甲萘胺是重要的染料中间体,亦是橡胶防老剂和农药生产的原料。在甲萘胺的生产过程中,产生高色度、高浓度、难以处理的硝基萘废水,甲萘胺本身亦是难以处理的有毒致癌物。由于甲萘胺的生产会造成严重的环境污染问题,在有些发达国家已禁止生产^[1]。作者在某厂工程实践中,对甲萘胺生产废水的处理进行了实验研究

1 废水水质、水量情况

该厂日排硝基萘废水 15 t, 甲萘胺废水 18 t。硝基萘废水在排放前,用纯碱调 pH 值至 6.0, 然后与甲萘胺废水一并排入废水调节池中,混合时水温约为 40~50℃。两股水相遇后,反应生成黑色粘稠状的固体物质,浮在调节池水面上。对混合废水及混合前的两股废水采样分析,测得废水水质情况如表 1 所示

表 1 甲萘胺生产废水的水质情况

水质	pH	色度/倍	$\rho_{\text{COD}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\rho_{\text{BOD}_5}/\rho_{\text{COD}}$
硝基萘废水	3.4	2 740	14 327	0.25
甲萘胺废水	9.5	250	3 564	0.39
混合废水	6.5	2 130	12 113	0.10

注:混合废水的 ρ_{BOD_5} 值小于单一废水的 ρ_{BOD_5} 值,这与常理不符。这是否因为两股水混合后发生化学反应生成了更难生化的物质呢? 这有待于进一步的研究

由表 1 可知,所有废水均难生化处理。特别是混合废水,尽管在混合时,反应产生了大量的黑色粘稠状浮渣,但废水的 ρ_{COD} 仍然很高,且极难生化。采用硫酸铝、硫酸亚铁、聚合硫酸铁、氢氧化钙、碱式氯化铝等药剂对上述废水进行混凝处理,对 COD 均无明显的去除作用。由于混合废水难以处理,故以下对两股水的处理分别进行实验研究

收稿日期: 1999-01-17

第一作者: 男, 1963 年生, 讲师

2 硝基萘废水处理实验研究及分析

2.1 硝基萘的酸化回收

硝基萘与强氧化剂作用, 并被完全氧化的化学反应结果可用下式表示^[2]:



由反应可知, 1 g 硝基萘的理论 COD 值为 2.66 g, 废水的 COD 浓度为 14 327 mg/L, 故废水含硝基萘约为 6.32 kg/t。当用硫酸将废水的 pH 值调至 2.0 时, 有大量的黄色硝基萘沉淀析出。取上清液分析, 测得废水的色度为 2 100 倍, ρ_{COD} 为 2 450 mg/L, COD 的去除率达 82.8%, 每吨废水去除的 COD 部分相当于 5.23 kg 硝基萘。硝基萘的价值约为 6 元/kg, 故每吨废水所回收硝基萘的价值约为 31 元。

2.2 硝基萘的化学氧化法处理实验

取酸化回收后的硝基萘废水, 投加聚合硫酸铁和过氧化氢对废水进行化学氧化和絮凝处理。30% 的 H_2O_2 按 10 g/L 投加后, 再投加聚合硫酸铁, 混合反应 1 h 后, 加石灰调 pH 至 7.0, 过滤混合液, 取滤液分析。实验结果如表 2 所示。

表 2 最佳投药比实验结果

项 目	聚合硫酸铁/ H_2O_2				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
进水 $\rho_{\text{COD}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2 450	2 450	2 450	2 450	2 450
出水 $\rho_{\text{COD}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	723	351	254	243	237
进水色度/倍	2 100	2 100	2 100	2 100	2 100
出水色度/倍	670	310	200	200	200

由表 2 可知: 在 H_2O_2 投量一定的条件下, 当投药比大于等于 0.3 时, 处理水的 COD 和色度都比较稳定。故最佳投药比可取 0.3。按此投药比提高药剂投加量时, 实验结果见表 3。

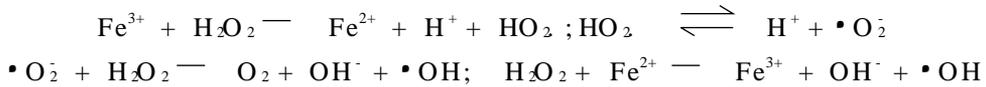
表 3 废水氧化絮凝的投药量实验结果

项 目	投药量组合 (聚合硫酸铁: H_2O_2) / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$			
	3 000; 10 000	3 600; 12 000	3 900; 13 000	4 200; 14 000
进水 $\rho_{\text{COD}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2 450	2 450	2 450	2 450
出水 $\rho_{\text{COD}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	254	103	84	69
进水色度/倍	2 100	2 100	2 100	2 100
出水色度/倍	200	50	20	15

由表 3 可知, 硝基萘废水经酸化回收后, 当投加聚合硫酸铁为 3 900 mg/L, H_2O_2 为 13 000 mg/L 时, 废水经氧化和絮凝处理后, 其 COD 和色度均可达到排放标准。

2.3 实验分析

当过氧化氢和聚合硫酸铁投加到废水中时, 药剂间将发生以下反应^[3]。



铁离子在上述反应中起到了催化剂的作用 硝基萘被 $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 , O_2 所氧化, 结构发生变化而脱色, 同时去除 COD. 在投药量足够时, 可使废水的 COD 和色度均能达到排放标准 在这些氧化性物质中, 以羟基游离基 $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力最强 各种氧化剂的氧化能力见表 4 (注意, 氯的相对氧化能力定为 1).

表 4 各种氧化剂的氧化能力

氧化剂种类	氟	羟基	原子氧	过氧化氢	高锰酸盐	次溴酸	二氧化氯	次氯酸	次碘酸	氯
相对氧化能力	2.23	2.06	1.78	1.31	1.24	1.17	1.15	1.10	1.07	1.00

除了化学氧化作用之外, 铁盐的絮凝作用也对脱色和 COD 去除产生了效果

3 甲萘胺废水的化学法处理实验研究

向甲萘胺废水中投加聚合硫酸铁, 并用硫酸酸化至 $\text{pH} = 2.5$ 搅拌混合液, 发现有兰紫色沉淀物生成, 此沉淀物随着 pH 值的提高, 其溶解度增大 取甲萘胺废水, 按 2.000 mg/L 投加聚合硫酸铁, 调混合液的 pH 至 2.5 , 混合反应 反应至设定时间后, 过滤混合液, 取滤液分析 实验结果如表 5 所示

表 5 COD 去除与反应时间的实验结果

项 目	反应时间/h					
	8	12	16	20	24	28
进水 $\rho_{\text{COD}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3.564	3.564	3.564	3.564	3.564	3.564
出水 $\rho_{\text{COD}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2.839	2.682	2.359	2.146	1.921	1.874
去除率/%	20.3	24.7	33.8	39.8	46.1	47.4
投药量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000

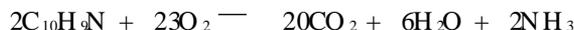
当反应时间为 24 h 时, 出水的 COD 值已比较稳定, 故反应时间可取 24 h (表 5). 另取甲萘胺废水, 按不同剂量投加聚铁, 混合反应 24 h 实验结果见表 6

表 6 最佳投药量实验结果

项 目	投药量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$					
	1.000	1.500	2.000	2.500	3.000	3.500
进水 $\rho_{\text{COD}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3.564	3.564	3.564	3.564	3.564	3.564
出水 $\rho_{\text{COD}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2.762	2.357	1.835	1.631	1.523	1.492
去除率/%	22.5	33.9	48.5	54.2	57.3	58.1

当投药量为 3.000 mg/L 时, 在给定的反应条件下, 出水的 COD 值已比较稳定

甲萘胺与强氧化剂作用并被完全氧化的化学反应结果可用下式表示^[2]:



由以上反应可知, 1 g 甲萘胺相当于 2.57g 的 COD. 故当废水的 $\rho_{\text{COD}} = 3.564 \text{ mg/L}$ 时, 其浓度约为 9.69 mol/L . 固体聚合硫酸铁的含铁量为 18.5%, $\rho_{\text{聚铁}} = 3.000 \text{ mg/L}$ 的聚铁溶液, 其浓度约为 9.91 mol/L . 故最佳投药量大致为等摩尔数的情况 尽管对于一次性反应而

言, 在最佳反应时间及投药量条件下, 可获得较稳定的 COD 处理结果, 但若用处理的水再重复以上实验过程, 则可得到更好的处理水质。两次酸化、聚铁沉降的 COD 总去除率可达 79%。即出水浓度可达 748 mg/L。将经过两次酸化、聚铁沉降分离后的废水, 加石灰调 pH 至 7.5, 借助废水中铁盐的混凝作用, 沉淀后的上清液, 其 ρ_{COD} 可达 624 mg/L。

4 甲萘胺废水生化处理实验研究

用经过以上预处理后的甲萘胺废水作为碳源, 在一间歇流反应器中, 对污泥进行驯化培养液的组成及反应器的操作情况分别如表 7 和表 8 所示

表 7 培养液的组成

名 称	甲萘胺 (以 COD 计)	NH ₄ Cl (以 N 计)	MgSO ₄ · 7H ₂ O	KH ₂ PO ₄	K ₂ HPO ₄
质量浓度	250	12.5	10	10	20

mg/L

* 驯化初期(约 20 d), 有一半的 COD 来自葡萄糖

表 8 反应器的操作情况

项 目	量 值	项 目	量 值
反应器有效容积	2.0 L	排泥量(排混合液)	0.05 L/d
排上清液	0.75 L/d	水温	25 ± 1
日投料次数	1.08 次/d	pH	7~8
投料量	0.80 L/次	β_{bo}	4~6 mg · L ⁻¹

* 驯化初期为不定期排泥

生化处理单元经过约 40 d 驯化后, 运行状况趋于稳定, 出水的 $\rho_{\text{COD}} = 110 \sim 115 \text{ mg/L}$, COD 的去除率约为 55%, 但出水仍呈粉红色。按 200 mg/L 投加硫酸亚铁, 对生化处理出水进行混凝后, 出水的 COD 和色度均可达到排放标准

5 结 语

1) 高浓度硝基萘废水($\rho_{\text{COD}} = 14327 \text{ mg/L}$)可以投加硫酸, 在 pH = 2.0 的条件下进行回收, 回收率可达 82.8%。

2) 硝基萘废水经酸化回收后, ρ_{COD} 降至 2450 mg/L。当按 3900 mg/L 投加聚合硫酸铁和 13000 mg/L 投加 H₂O₂ (30%), 对废水进行 1 h 的氧化后, 加石灰调 pH 至 7.0, 处理后的上清液, 其 $\rho_{\text{COD}} < 100 \text{ mg/L}$, 色度 < 50 倍

3) 按与甲萘胺等摩尔浓度的量投加聚合硫酸铁, 在 pH = 2.5 条件下, 反应 24 h 后, 将析出物分离。甲萘胺废水经两次酸性条件下的聚铁反应分离后, 总的 COD 去除率达 79%。

4) 甲萘胺废水经过预处理后, 再加入适量的氮、磷、镁营养元素, 将废水 ρ_{COD} 稀释至 250 mg/L (约稀释 2.5 倍), 在水力停留时间为 2.5 d 的间歇流反应器中, 经好氧生物处理, 出水的 COD 去除率约为 55%, 其值在 110~115 mg/L 之间

(5) 经生化处理后的出水, 按 200 mg/L 投加硫酸亚铁进行混凝处理, 处理水的 $\rho_{\text{COD}} < 100 \text{ mg/L}$, 色度 < 50 倍

参 考 文 献

- 1 中国化工产品大全编委会. 中国化工产品大全. 北京: 化学工业出版社, 1998
- 2 黄彩海, 李合义, 魏学东. 不同类型有机化合物理论化学耗氧量的数学计算模型. 中国环境科学, 1997, 17(2): 131~ 137
- 3 李家珍. 染料、染色工业废水处理. 北京: 化学工业出版社, 1996

Study on the Treatment Process of 1-naphthylam in e W astew ater

L uo D echun H uang F uha o

(Department of A rchitectural and E nvironmental E ngineering, X i 'a n H ighw ay U niversity)

Abstract : Based on the experimental research, the methods of acidulation recovery, oxidation coagulation for the treatment of nitronaphthalene wastew ater and the processes of chemical precipitation with ferrus polysulfate, activated sludge for the treatment of 1-naphthylam in e w astew ater are put forward

Key words: nitronaphthalene; 1-naphthylam in e; oxidation coagulation; chemical precipitation with ferrous polysulfate

(上接第 65 页)

Trip to Y i and She County of Anhui

——E xploration of Characteristics of W annan T raditional Residence

G uo J ie

(Department of A rchitecture)

Abstract The traditional residence is one of the most numerous and most abundant of Chinese traditional architecture, different region and natural environment and living style produce variety of residence styles By analyzing the geographical conditions and social background, the settlement formation, space, decoration style and courtyard etc is expounded

Key words: traditional residence; settlement; banking fire wall; atrium; courtyard