

混凝—微电解预处理维生素 B₁ 生产废水

贾仁勇, 孙力平, 王 妍

(天津城市建设学院环境与市政工程系, 天津 300384)

[摘要] 针对维生素 B₁ 生产废水成分复杂、难于生化降解、水质不稳定、固体悬浮颗粒含量高的特点, 采用混凝—微电解法进行预处理。当混凝剂三氯化铁的投加质量浓度为 150 mg/L, 微电解反应器内 pH 为 4.2, 反应时间为 50 min 时, 出水 TOC 和 COD 的去除率分别达到 77.4% 和 82.3%, 对 SS 的去除率也达 95%, 同时有效提高了废水的可生化性。

[关键词] 维生素 B₁ 生产废水; 混凝; 微电解; 预处理

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2008)01-0050-04

Pretreating of wastewater from vitamin B₁ production by coagulation—micro-electrolysis process

Jia Renyong, Sun Liping, Wang Yan

(Dept. of Municipal and Environmental Engineering, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384, China)

Abstract: Coagulation—micro-electrolysis process has been used for pretreating the wastewater from vitamin B₁ production, which is characterized by complicated composition, refractory, unstable quality and high suspended solids. When the coagulant, ferric chloride, dosage is 150 mg/L, the pH in the micro-electrolytic reactor is 4.2, and reacting time is 50 min, the removal rates of TOC and COD are 77.4% and 82.3% respectively, the SS removal rate gets to 95%, and at the same time the biodegradability of wastewater is improved distinctly.

Key words: wastewater from vitamin B₁ production; coagulation; micro-electrolysis; pretreatment

维生素 B₁ 生产废水具有有机物浓度高、色度深、浊度高、可生化性差、水量及水质波动大等特点, 是一种难生物降解的工业废水^[1]。若未经处理大量排放, 易使水体缺氧变黑、变臭, 出现水生动植物致畸、致突变等现象。天津某制药公司是以生产维生素 B₁ 为主的企业, 所排废水主要为维生素 B₁ 生产废水, 废水排量为 250 t/d, 设计排量 750 t/d。该公司原采用催化氧化—水解酸化—好氧—UASB—SBR—后硝化的工艺处理该废水, 出水始终难以达标。笔者采用混凝—微电解法对维生素 B₁ 生产

废水进行预处理, 出水 COD、色度等得到了有效去除, 可生化性提高, 取得了良好的处理效果。

1 试验部分

1.1 原水水质

试验用水水质见表 1。其中, TOC 数据由于仪器需要, 为废水过滤后测定结果。

表 1 试验废水水质

| 项目 | COD | BOD | NH ₃ -N | TP | TOC | 色度 | pH | SS |
|----|------------------|---------------|--------------------|-------------|-------------|------------|-------------|-----------------|
| 数据 | 1 000~ 10 000 | 160~ 1 200 | 20~ 45 | 0.2~ 0.5 | 190~ 250 | 40~ 100 | 8.2~ 8.9 | 1 500~ 3 150 |

注: 各项目单位除 pH 和色度(倍)外, 其余为 mg/L。

[参考文献]

- [1] 胡大镛. 柑桔罐头废水处理工程的设计及运行[J]. 中国给水排水, 2004, 20(5): 80-82.
- [2] 罗贵民. 酶工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 3-5.
- [3] 任静波, 王玉, 刘民, 等. 山楂片中果胶含量的测定[J]. 锦州师范学院学报(自然科学版), 2003, 24(2): 11-13.
- [4] 贾素云, 王香梅, 高建峰. 果胶工艺废水处理方法研究[J]. 山西化工, 2002, 27(1): 11-13.

- [5] 贾素云, 曹霞, 高建峰. 混凝—吸附法处理果胶废水工艺试验[J]. 水处理技术, 2001, 27(5): 293-295.
- [6] 杨辉, 陈合, 石振海. 果胶酶在苹果酒生产中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2003, 29(12): 110-112.

[作者简介] 王方园(1966—), 浙江大学在读硕士, 副教授, 高级工程师, 主要从事环境保护与治理的教学、科研及“三废”治理工程项目的设计、调试运行等工作。电话: 0579-82473021, 13064646880, E-mail: jhwfy1188@126.com。

[收稿日期] 2007-07-03(修改稿)

1.2 试剂和仪器

测定原水水质所用方法均按文献[2]规定的方法进行,试验所用试剂依测定方法中所要求的试剂选用,均为分析纯。试验仪器:中润 ZR4-6 混凝实验搅拌机,752 型紫外可见分光光度计,HACH-2100N 型浊度仪,雷磁 pHs-25 型酸度计,日本岛津 TOC-V_{CPH}(TNM-1),恒温生化培养箱,温度计。

2 废水预处理流程及原理

2.1 预处理流程

原水中由于含有大量黑色固体悬浮物,因此可采用混凝法有效去除其中的悬浮固体颗粒。微电解工序根据废水 B/C 为 0.18~0.23、含盐量高的特点,以水中的盐为电解质,利用原电池原理降解了水中硝基苯等含苯环的难降解物质,从而提高了废水的可生化性。微电解法省时、处理水量大,受温度、水质变化的影响小。废水预处理工艺流程及装置见图 1。

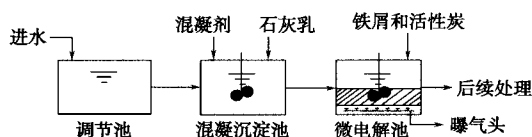
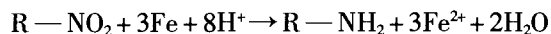


图 1 废水预处理流程

废水排入调节池经水质调节后进入混凝沉淀池,在适宜的 pH 条件下加入混凝剂,采用机械搅拌机快速搅拌 5 min,慢速搅拌 1 h 后静置,取上清液调节 pH 为 3~5,泵入微电解池,在酸性条件下进行微电解反应。微电解池底部铺设微孔曝气系统,中部由自制承托层承托 2/5 池容积的铁炭混合物,曝气的同时进行机械搅拌。通过改变 pH、铁炭比和水力停留时间,确定微电解池的最佳工况。微电解池出水经过投加石灰乳共沉淀后进入后续处理单元。试验中各反应池的有效容积均为 3 L。在试验过程中还考察了直接对废水进行微电解处理的效果,由于废水中存在大量的黑色固体悬浮物质,反应开始后铁炭材料表面很快即被固体覆盖,处理效果较差,所以采用混凝—微电解的预处理工艺能更好地处理该废水。

2.2 微电解反应机理

微电解法是利用金属腐蚀原理,以 Fe、C 形成原电池对废水进行处理的方法,又称内电解法、铁屑过滤法。其基本原理一般可以简单概括为以下几个方面:(1)原电池反应。具体到维生素 B₁ 含硝基废水的处理,铁对有机物的还原反应式为^[3]:



微电解产生新生态[OH]、[H]、Fe²⁺等,可与废水中许多组分发生氧化还原反应,破坏废水中有机物质的结构,将大分子分解为小分子,使废水的可生化性大幅度提高。(2)电化学富集。原电池周围产生了电场,而许多废水中都存在着稳定的胶体,当这些胶体处于电场下时将通过电泳作用而被富集。(3)物理吸附。在中性和弱酸性环境中,铁刨花和活性炭的较大的比表面积显出较高的表面活性,能吸附废水中的有机污染物,净化废水。微电解出水中还含有大量还原性铁离子,铁离子起到了络合、混凝、氧化和还原的作用,用石灰乳混凝后强化了反应的去除效果。

3 结果与讨论

3.1 混凝剂的筛选

试验研究了硫酸铁、三氯化铁、碱式氯化铝、硫酸铝等 4 种混凝剂对维生素 B₁ 生产废水的混凝效果。铝盐混凝剂的投加量不易控制,当铝盐投加量超过一定限度时,会产生“胶体保护”作用,使脱稳胶粒电荷变性或使胶粒被包卷而重新稳定^[4]。试验表明,当产生以上现象时出水呈乳浊色,出水 COD 波动大,水质开始恶化。为解决这一问题可在投加混凝剂前加入适量助凝剂,如聚丙烯酰胺,但这无疑又增加了处理水的成本。鉴于以上原因,在同等条件下,对两种铁盐混凝剂的混凝效果进行分析,结果见图 2。

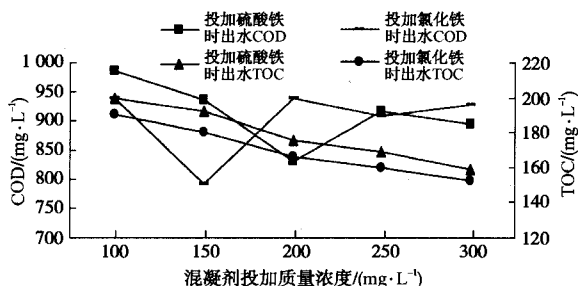


图 2 不同铁盐混凝剂对 COD 去除效果的影响

由图 2 可知,铁盐混凝剂的混凝效果比较稳定,出水 COD 波动范围小。三氯化铁投加质量浓度为 150 mg/L, pH 为中性时达到最佳混凝效果,出水 COD 为 792 mg/L,去除率为 64.0%,出水 TOC 为 180.6 mg/L,去除率为 16%,固体悬浮物的去除率为 95%。而硫酸铁的投加质量浓度为 200 mg/L 时,COD 去除率为 62.2%,TOC 去除率为 14%,且在同等条件下,投加硫酸铁的混凝出水色度高于投加三

氯化铁的出水色度。考虑以上因素,选择三氯化铁对维生素 B₁ 废水进行混凝处理。

3.2 pH 的影响

通常 pH 是一个比较关键的因素,它直接影响微电解对废水的处理效果,而且在 pH 范围不同时,其反应的机理及产物的形式都有很大不同^[5]。在运行时间为 60 min 的条件下,实验考察了 pH 对微电解出水中 COD 和 TOC 的影响,结果见图 3。

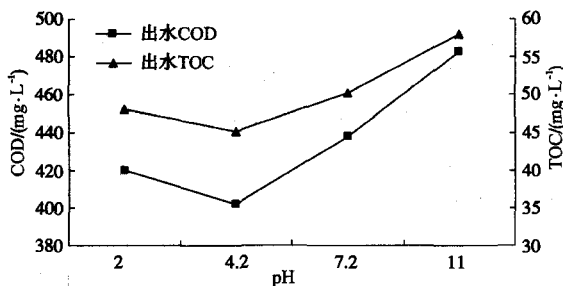


图 3 pH 对微电解处理效果的影响

由图 3 可见,pH 对微电解处理效果的影响很大,在 pH 为 4.2 的条件下,其处理效果最好,此时微电解对维生素 B₁ 废水 COD 的去除率达到 49.2%,出水 COD 为 402 mg/L,出水 TOC 为 45.15 mg/L,去除率为 75%。在试验中发现,维生素 B₁ 废水微电解脱色效果随 pH 升高而降低,这表明在酸性条件下有利于该废水的脱色。究其原因可归结为:(1)酸性环境下有利于阴极反应的进行,对废水中的硝基苯类有机物以及显色基团的去除效果较好,所以其 COD 和 TOC 以及色度的去除率较高;(2)在铁炭微电解体系中,阳极生成的 Fe²⁺将会部分发生水解反应生成具有较强吸附能力的 Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃,当反应体系中 H⁺的浓度过高时,不利于此反应的进行,使 Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃ 的产生量下降,因而当反应体系的 pH<4 时,COD 的去除率下降。所以,微电解反应的最佳 pH 为 4.2。

3.3 铁炭比的影响

在进行微电解实验前对铁屑进行处理,去掉其表面的氧化物。在微电解反应中,活性炭起到两个作用:一是与铁屑形成原电池;二是吸附反应产生的小分子有机物。合适的铁炭比可以充分利用铁炭,形成充足的原电池。当炭含量过高时,更多地表现为吸附;而当铁含量过高时,部分铁刨花未得到充分的应用。所以铁炭比也应该有一个合适值。实验考察了 V(铁):V(炭)为 1:1、1:2、1:4 和 2:1 时微电解池的运行效果。结果表明,随着活性炭投加

比例的增加,废水 COD 和 TOC 以及色度的去除率升高,当 V(铁):V(炭)=1:1 时,出水 COD 和 TOC 的去除率分别为 50% 和 76%,继续增加活性炭的含量,水质参数的去除率增加缓慢。考虑活性炭的价格较高,确定 V(铁):V(炭)=1:1 为宜。

3.4 微电解方式及水力停留时间的影响

试验中分别考察了曝气+搅拌、只曝气和只搅拌 3 种微电解方式在不同停留时间下的处理效果。同时监测出水 TOC 和 COD 值,结果见图 4、图 5。

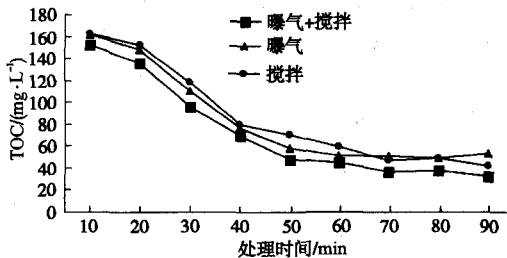


图 4 微电解方式对出水 TOC 的影响

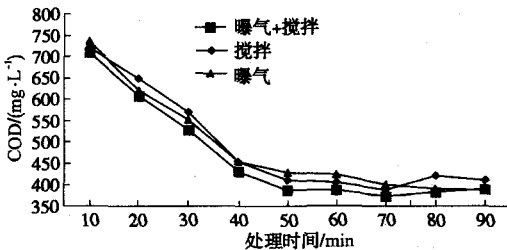


图 5 微电解方式对出水 COD 的影响

试验过程中,只曝气的微电解反应中,铁屑一直处于反应器底部,不能和活性炭充分混合,且反应产生的铁离子化合物易附着在铁屑表面,使铁屑板结,降低了反应的活性。而只搅拌无曝气的微电解反应产生的 Fe³⁺很少,影响了铁屑的还原作用,同时使后续加入的石灰乳产生的混凝效果变差。曝气+搅拌微电解的方式效果最好,曝气一方面提供充足的氧气,促进阳极反应的进行,另一方面减弱了浓差极化,加速了电极反应的进行,很好地解决了其他方式存在的问题,而且由图 4 和图 5 可知,曝气+搅拌微电解方式的出水在处理 50 min 后,投加石灰乳进行二次混凝沉淀,出水 TOC 为 48.5 mg/L,去除率为 73.1%,出水 COD 为 388.6 mg/L,去除率为 50.9%。结合混凝反应,工艺组合对废水 COD 的总去除率为 82.3%,对 TOC 的总去除率为 77.4%,色度去除率 98%。为保证出水水质,微电解在曝气+搅拌的运行方式下处理维生素 B₁ 生产废水,时间以控制在 50

min为宜。

3.5 微电解对出水可生化性的影响

在偏酸性溶液中,微电解反应产生的新生态[OH]能与废水中的许多组分发生氧化还原作用,使难生物降解的硝基苯转化为易生物降解的苯胺,提高了废水的可生化性。为考察微电解反应对维生素B₁生产废水可生化性的影响,试验采用稀释接种法对微电解出水的BOD做了测定,检测其B/C的变化情况,结果表明,原水的B/C为0.18,测定五次出水的B/C平均值为0.41,说明微电解处理工艺很好地提高了废水的可生化性,使预处理出水较未处理前更适于进行活性污泥法处理,为后续处理工艺提供了良好的条件。

4 结论

(1)对维生素B₁生产废水进行混凝处理,当三氯化铁的投加质量浓度为150 mg/L时效果最好,TOC去除率达到16%,COD去除率达到64.0%,固体悬浮物的去除率为95%。

(2)曝气+搅拌的铁炭微电解运行方式有效地排除了只曝气和只搅拌的微电解运行方式中存在的问题,在V(铁):V(炭)=1:1,pH为4.2,反应时间为50 min时出水水质最佳,有效提高了废水的可生

化性。微电解反应可降解废水中的含苯环有机物及显色基团,降低废水的色度。

(3)采用混凝+微电解工艺预处理维生素B₁生产废水针对性强、效果良好,能有效去除污水中的TOC、COD和色度。

(4)在实际生产中应注意铁盐混凝剂对反应器的腐蚀,以及微电解反应中的铁屑板结等现象,要及时清洗反应器并适时更换铁屑和炭。

[参考文献]

- [1]冯雷雨,孙力平.生物铁法处理维生素B₁生产废水[J].中国给水排水,2005,21(12):41-43.
- [2]国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].第4版.北京:中国环境科学出版社,2002:210-236.
- [3]左生龙,朱艳芝,刘亚奇,等.内电解-厌氧-好氧工艺处理垃圾渗滤液的研究[J].工业水处理,2002,22(10):35-37.
- [4]严熙世,范谨初.给水工程[M].北京:中国建筑工业出版社,1999:254-260.
- [5]周培国,傅大放.微电解工艺研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2001,2(4):18-24.

[作者简介] 贾仁勇(1981—),天津城市建设学院硕士研究生,研究方向:污水资源化.电话:13622150221,E-mail:jiaren Yong@126.com.

[收稿日期] 2007-07-17(修改稿)

·国内外水处理技术信息·

利用谷氨酸发酵废水制取生物絮凝剂的方法——哈尔滨工业大学. CN 1911824

利用谷氨酸发酵废水制取生物絮凝剂的方法,涉及一种絮凝剂的发酵工艺。为了彻底消除水系污染,取代以石油为原料的合成高分子絮凝剂,本发明采用复合型生物絮凝剂二段式发酵方法制备生物絮凝剂,其核心部分在于配制培养液时,在培养液中加入谷氨酸发酵废水,直至培养液pH为7.0~7.5。通过本发明所述方法,利用农业废弃物秸秆和味精生产谷氨酸废水“以废治污”,以促进农、工业生产良性循环,减少燃烧秸秆和废水排放给环境带来的负面影响。

水下灌浆用改性甲基纤维絮凝剂及制造方法——中国石油天然气集团公司, 中国石油集团工程技术研究院. CN 1911850

本发明涉及一种水下灌浆用改性甲基纤维絮凝剂及制造方法,用于水下浇注砂浆、净浆及混凝土。由甲基纤维素与丙烯酰胺单体经通入氮气、加入过硫酸钾、氯化亚铁或过硫酸铵进行聚合制成甲基纤维素-丙烯酰胺共聚物或再混合氨基磺酸盐甲醛缩合物、聚羧酸系硫化剂、三聚氰胺甲醛缩合物,制成改性甲基纤维素絮凝剂,可使水下灌浆拌和物具有优良的抗分散性,可减少施工的水质污染,降低因灌浆拌和

物分散造成的强度损失。

复合型生物絮凝剂——哈尔滨工业大学. CN 1911825

复合型生物絮凝剂,涉及一种生物絮凝剂。为了解决采用单一菌种和高价值的培养基成本偏高且生物质能源转化率和利用率较低、制约生物絮凝剂工业化生产和大规模应用的问题发明的复合型生物絮凝剂,由质量分数3%~5%的秸秆类纤维素发酵残体、10%~15%的菌体细胞及其溶出物、80%~87%的细菌分泌的高分子絮凝活性物质组成。其絮凝活性成分远远大于一般天然多糖类絮凝剂。

一种磁絮凝分离废水处理工艺方法——四川德美环境技术有限责任公司. CN 1911823

一种磁絮凝分离废水处理的工艺方法,它主要由漩流井、静态管道混合器、磁分离设备、调节池、冷却塔、冷水池等工序(设备)构成,在磁分离设备前设有加药装置,通过投加絮凝剂和助凝剂或者复合絮凝剂,以及采用静态管道混合器混合,使废水中的分散油、乳化油破乳,将油、微细的非磁性颗粒与磁性絮凝结合在一起,再通过磁分离设备分离净化,无后续过滤工序,出水水质达到SS≤20 mg/L,油≤5 mg/L,无色透明,可直接回用。

(以上由张淑云供稿)