微电解法预处理高浓度阴离子表面活性剂废水

文善雄[1],梁宝锋[1],徐　静[2],荣树茂[1]
(1.中国石油兰州化工研究中心,甘肃兰州 730060;2.中国石油兰州石化公司合成橡胶厂,甘肃兰州 730060)

[摘要] 考察了不同微电解方式对含高浓度阴离子表面活性剂(AS)废水的预处理效果,结果表明,在铁炭填料分别为 F3(铁屑,规格 3 mm×10 mm)、C3(活性炭,规格 D 2 mm×3 mm),进水 pH 为 3.5,停留时间为 30 min 的相同条件下,当 m(F3):m(C3)=2:1 时,二元微电解法对废水 AS 及 COD 的平均去除率分别为 51.32%、48.9%;当 m(F3):m(Cu):m(C3)=60:60:40 时,三元微电解法对废水 AS 及 COD 的平均去除率分别为 54.14%、49.0%。从处理效果和实际工程应用综合考虑,选用二元微电解法预处理该废水。

[关键词] 微电解;阴离子表面活性剂;废水处理
[中图分类号] X703.1　[文献标识码] B　[文章编号] 1005-829X(2011)11-0038-04

Pretreatment of wastewater containing highly concentrated anionic surfactant by micro-electrolysis

Wen Shanxiong[1], Liang Baofeng[1], Xu Jing[2], Rong Shumao[1]
(1. *Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochina, Lanzhou* 730060, *China*;
2. *Synthetic Rubber Factory of Lanzhou Petrochemical Co., Petrochina, Lanzhou* 730060, *China*)

Abstract: The pretreatment effect of the wastewater containing highly concentrated anionic surfactant (AS) by different micro-electrolysis modes has been investigated. The results show that under the same conditions: the mass ratio of F3 (iron, size 3 mm×10 mm) and C3 (activated carbon, size D 2 mm×3 mm) is 2:1, pH 3.5 and retention time 30 min, the average removing rates of AS and COD are 51.32% and 48.9%, respectively by binary micro-electrolysis. When the mass ratio of F3、Cu and C3 is 60:60:40, the average removing rates of AS and COD are 54.14% and 49.0%, respectively by ternary micro-electrolysis. Out of consideration for the treatment effectiveness and actual application, the binary micro-electrolysis should be selected for the pretreatment of such wastewater.

Key words: micro-electrolysis; anionic surfactant; wastewater treatment

由于具有良好的洗涤、润湿、乳化及增溶等特性,表面活性剂几乎在所有的工业领域都有应用。目前国内外生产的表面活性剂多属于阴离子表面活性剂(Anionic Surfactants, AS)。阴离子表面活性剂可通过多种渠道进入环境并造成严重的生态危害[1]。因此,对含阴离子表面活性剂废水的处理已成为当前水处理中极为重要的研究课题。

处理含阴离子表面活性剂废水的方法主要有物理化学法、生物法及联合处理法,其中物理化学法包括近几年兴起的微电解法。微电解法基于金属腐蚀溶解的电化学原理,依靠在废水中形成微电池的电极反应,废水中的污染物便会发生诸如催化氧化分解、混凝、吸附、络合及置换等反应,使废水中的污染物迅速被去除。目前对采用微电解法处理含直链烷基苯磺酸钠类表面活性剂废水的研究较多,但对将其用于含萘磺酸盐类表面活性剂废水的处理的研究鲜有报道[2]。李亚峰等[3]对采用微电解-混凝沉淀法处理高浓度直链烷基苯磺酸钠(LAS)废水进行了研究,结果表明,COD 去除率>90%,LAS 去除率达 97%,出水中的 LAS、COD 和 pH 均达到排放标准。郭玉凤等[4]对以三维电极电解法处理含 LAS 废水进行了研究,结果表明,当极间距为 2 cm、槽压为 8 V、电解时间为 40 min 时,其对 LAS、COD、TOC 的去除率分别在 94.5%、66.2%和 58.7%以上。笔者考察了不同微电解方式对含萘磺酸盐阴离子表面活性剂废水的预处理效果,以确定最佳微电解方式,为相关的

[基金项目] 中国石油天然气股份有限公司科技管理部资助项目(2008 D-4707)

试验研究提供参考。

1 试验部分

1.1 试验用水

试验用含高浓度阴离子表面活性剂废水取自某橡胶生产装置，废水呈红棕色，有刺激性气味,其COD为2 000~4 000 mg/L,AS为1 800~2 500 mg/L(AS为带有取代基的萘磺酸盐),SS为200~400 mg/L,pH为6~8。

1.2 主要原材料

活性炭(以C表示):C1,破碎型,粒径为1 mm;C2,破碎型,粒径为2 mm;C3,*D* 2 mm×3 mm;C4,*D* 3 mm×5 mm。铁屑(以F表示):F1,3 mm×3 mm;F2,3 mm×5 mm;F3,3 mm×10 mm;F4,3 mm×20 mm。浓硫酸,质量分数为98%,工业级。

1.3 试验方法

1.3.1 填料预处理

微电解试验反应器结构如图1所示,反应器底部装有曝气头,基础填料有活性炭、铁屑。试验前,用清水将活性炭冲洗干净后,再反复用原水浸泡至饱和,备用;用质量分数为3%的稀硫酸将铁屑浸泡30 min,去除表面铁氧化物,然后用清水冲洗至中性。

1.3.2 微电解试验

二元微电解法:先将曝气头插入有机玻璃反应器中,加入预处理后的铁屑与活性炭混合物,将废水调至酸性后倒入反应器中,通入空气反应一定时间,取上清液,测定其AS浓度和COD,反应器结构如图1(a)所示;三元微电解法[5]:在二元微电解法的基础上,在填料中添加铜作催化剂,考察铜的加入对微电解处理效果的影响,反应器结构如图1(b)所示。

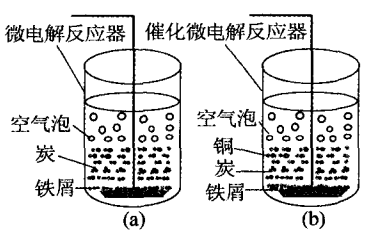

图1 微电解试验反应器结构

1.4 分析方法

COD:重铬酸钾法(GB 11914—1989);阴离子表面活性剂:《水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法》(GB 7494—1987);pH:玻璃电极法(GB 6920—1986)。

2 结果与讨论

2.1 二元微电解法处理含AS废水试验

影响二元微电解法处理效果的因素很多，主要考察了填料的填装方式、进水pH、停留时间(HRT)及铁炭比等对阴离子表面活性剂和COD去除率的影响。

2.1.1 填料的影响

二元微电解反应器内的填料包括两种：一种为单纯的铁屑(包括铸铁或碳钢),另一种为惰性炭颗粒(如石墨、活性炭、焦炭、无烟煤等)。试验用活性炭按粒径大小分为4种:C1<C2<C3<C4；试验用铁屑按颗粒大小分为4种:F1<F2<F3<F4。试验结果表明，当活性炭粒径一定时，铁屑颗粒越小,AS和COD的去除率越高;同样,当铁屑颗粒大小一定时,AS和COD的去除率随活性炭粒径的变化规律也是如此。因为填料颗粒越小,颗粒间的接触面越大,单位质量填料中所含的铁屑和活性炭颗粒数越多,颗粒的比表面积越大,微电池数量也越多,从而提高了对AS和COD的去除率。但颗粒过小,填料间接触会更加紧密,易产生堵塞、结块等不利影响。综合考虑处理效果及填料的堵塞、结块情况,选择活性炭为C3,铁屑为F3。

2.1.2 进水pH的影响

在以C3、F3为填料,停留时间为30 min的条件下,改变进水pH,通过试验考察进水pH对铁炭微电解处理效果的影响,结果见图2。

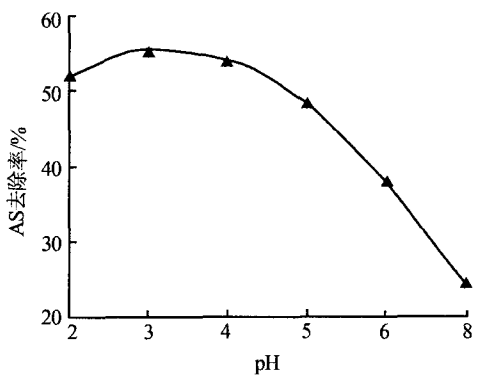

图2 进水pH对处理效果的影响

由图2可知，当pH≥3时,AS去除率随pH的增大而减小。当pH=3时,AS去除率最高。再降低pH会改变产物的存在形式,如破坏反应后生成的絮体,产生有色的Fe^{2+},使处理效果变差;同时pH过低会增大加酸量，增加运行成本，造成设备及管线腐蚀。因此选择最佳进水pH为3左右。

2.1.3　停留时间的影响

停留时间是微电解工艺设计的一个主要影响因素,不仅决定了氧化还原等的作用时间,还反映了铁屑用量。在以 C3、F3 为填料，进水 pH 为 3.5,HRT 分别为 15、30、45、60 min 的条件下进行试验，考察停留时间对微电解处理效果的影响,结果见图 3。

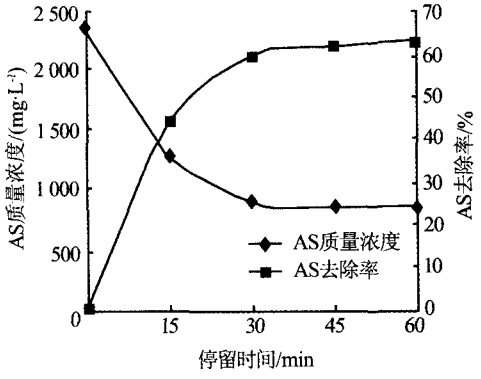

图 3　停留时间对处理效果的影响

由图 3 可知，随着 HRT 的延长,AS 去除率增加,但当 HRT>30 min 后,AS 去除率提高幅度不大,同时 HRT 增大,反应器容积必须相应加大。综合考虑设备投资、运行费用及后处理等因素，选择最佳 HRT 为 30 min。

2.1.4　铁炭比的影响

加入炭是为了与铁组成宏观电池，当铁中炭量低时,增加炭,可使体系中的原电池阴极表面增多,提高对有机物等的去除效果。但当炭过量时,铁、炭电极表面失去平衡,处理效果反而变差[6]。在以 C3、F3 为填料，进水 pH 为 3.5,HRT 为 30 min 的条件下,通过试验考察铁炭比对处理效果的影响,结果见图 4。

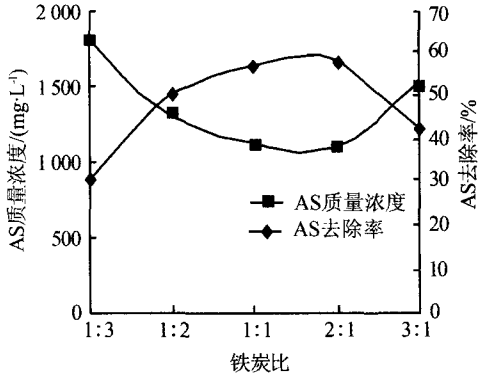

图 4　铁炭比对处理效果的影响

由图 4 可知,当铁炭比在 1:2~2:1 的范围时,AS 去除率相对较高，铁炭比为 2:1 时 AS 去除率最高。因此,选择最佳铁炭比为 2:1。

通过以上试验，得出二元微电解法的适宜条件为:铁屑为 F3,炭为 C3;进水 pH 在 3 左右;HRT 为 30 min;铁炭比为 2:1。

2.2　三元微电解法处理含 AS 废水试验

以 F3、C3、Cu 的加入量及进水 pH 为影响因素,对三元微电解法处理含 AS 废水进行 4 因素 3 水平正交试验,其他条件同二元微电解试验,正交试验结果如表 1 所示。

表 1　三元微电解法正交试验结果及分析

编号	因素				出水 pH	AS/(mg·L⁻¹)	AS 去除率/%
	pH	F3 加入量/g	C3 加入量/g	Cu 加入量/g			
1	5	20	20	20	7.14	1 549	29.41
2	5	40	40	40	7.12	1 417	35.29
3	5	60	60	60	7.10	1 496	31.76
4	4	20	40	60	5.72	1 020	52.94
5	4	40	60	20	6.35	1 285	41.18
6	4	60	20	40	6.67	1 152	47.06
7	3	20	60	40	4.94	1 232	43.53
8	3	40	20	60	5.20	1 152	47.06
9	3	60	40	20	5.60	1 020	52.94
K_1	96.46	125.88	123.53	123.53			
K_2	141.18	123.53	141.17	125.88			
K_3	143.53	131.76	116.47	131.76			
最佳值	3	60	40	60			
R	47.07	8.23	24.70	8.23			

由表 1 可知,在4 种影响因素中,各因素的影响大小依次为 pH>C3 加入量>F3、Cu 加入量。其中关键因素是进水 pH,pH 越低,处理效果越好,而在 pH 为 3、4 时,结果差异不大;另外随着 F3、Cu 加入量的增加,AS 去除率有增加趋势,C3 加入量存在最佳值,因此选择三元微电解法的适宜条件为:进水 pH 为 3.5,F3、Cu 加入量均为 60 g,C3 加入量为 40 g,HRT 与二元微电解法相同,取 30 min。

2.3　微电解处理方式对比试验

在分别确定了二元微电解法及三元微电解法的最佳试验条件后,对 2 种处理方式进行了对比试验,考察不同方式对含 AS 废水的预处理效果，以确定最终处理方法,结果见表 2。

表 2　微电解处理方式对比试验

分析项目		试验编号					平均值
		1#	2#	3#	4#	5#	
AS 去除率/%	二元微电解法	48.5	52.4	55.8	50.1	49.8	51.32
	三元微电解法	50.5	56.1	56.6	54.8	52.7	54.14
COD 去除率/%	二元微电解法	51.3	45.6	49.8	50.1	47.5	48.9
	三元微电解法	52.0	45.0	48.7	51.2	48.1	49.0

注:1# 至 5# 为 5 组平行试验。

由表 2 可知，含 AS 废水经过三元微电解方式

处理后的 AS 平均去除率比二元微电解处理方式仅增加 2.82%,两者 COD 平均去除率几乎相同。此外,从实际工程应用考虑,三元微电解法涉及 3 种填料的混合问题,且铜的密度大,易沉底,较难均匀混合,而二元微电解填料只有 2 种,混合较容易,且操作简单,工程实用性强。因此,宜选用二元微电解法预处理含高浓度 AS 废水。

3 结论

(1)当填料 $m(F3):m(C3)=2:1$、pH 为 3.5、HRT 为 30 min 时,二元微电解法预处理效果最好,其AS、COD 的平均去除率分别为 51.32%、48.9%;当 $m(F3):m(Cu):m(C3)=60:60:40$、pH 为 3.5、HRT 为 30 min 时,三元微电解法预处理效果最好,其 AS、COD 的平均去除率分别为 54.14%、49.0%。

(2)从处理效果和实际工程应用考虑,宜选用二元微电解法预处理含高浓度 AS 废水。

[参考文献]

[1] 尹静,李君文,晁福寰. 阴离子表面活性剂废水处理技术研究进展[J]. 解放军预防医学杂志,2004,22(5):396-398.

[2] 崔励,王雅娜. 表面活性剂废水处理研究现状与展望[J]. 工业水处理,2008,28(2):9-12.

[3] 李亚峰,张晓颖,班福忱. 微电解-混凝法处理 LAS 废水的研究[J]. 工业安全与环保,2006,32(1):14-15.

[4] 郭玉凤,王振川,李景印,等. 三维电极电解阴离子表面活性剂废水的研究[J]. 水处理技术,2006,32(5):20-22.

[5] 李天鹏,荆国华,周作明. 微电解技术处理工业废水的研究进展及应用[J]. 工业水处理,2009,29(10):9-13.

[6] Yao Peizheng, Yue Beibei, Chang Xiaoxin, et al. Study on micro-electrolysis process for treating wastewater[J]. Research of Environmental Sciences, 1994, 7(3):54-59.

[作者简介] 文善雄(1978—),2001 年毕业于江汉石油学院,工程师。电话:13919134649,E-mail:wenshanxiong@petrochina.com.cn。

[收稿日期] 2011-07-18(修改稿)

·征订启事·

欢迎订阅 2012 年《工业水处理》杂志

《工业水处理》杂志 1981 年创刊,是经国家科委和国家新闻出版署批准,由中海油天津化工研究设计院主办的专业性科技刊物。专门报道国内外循环冷却水、锅炉水、工艺用水及工业废水的水处理技术动态、科研成果、实践经验及科学管理等内容,设有专论与综述、试验研究、分析与监测、经验交流、水处理工程、油田水处理、计算机应用、科学管理等栏目。涵盖领域广阔、内容丰富严谨、信息反应快捷,是反映当代水处理技术面貌的权威性杂志,深受水处理工作者的喜爱。适于从事工业水处理领域科研、设计、生产、教学等工作的单位及个人订阅。

《工业水处理》杂志是全国中文核心期刊、中国科技论文统计源期刊(核心期刊)、中国期刊方阵双效期刊。连续多年获全国石油化工行业优秀期刊一等奖及天津市优秀期刊奖,并被中国科学文献数据库、中国科技期刊光盘版、中国化学文献数据库、中国化工文摘、中国知识资源总库、美国化学文摘、俄罗斯《文摘杂志》、美国剑桥科学文摘等收录。

《工业水处理》杂志具有广告经营资格,30 年来为国内外同行提供了大量的产品信息,是企业树立形象、开拓市场的理想窗口。

《工业水处理》杂志为月刊,大 16 开,每期 96 页,国内外公开发行,全国各地邮局均可订阅,错过征订期的读者可与本编辑部直接联系,办理补订手续。

刊号:ISSN 1005-829X / CN 12-1087/X

邮发代号:6-61　国外代号:4515MO

每册定价:10 元　全年价:120 元

地址:天津市红桥区丁字沽三号路 85 号　邮编:300131

电话:022-26512112 26678212

传真:022-26512112

http://www.iwt.cn

·简讯·

天航院与天津大学研制成功"一体式微污染膜处理装置"

中交天津航道局设计研究院与天津大学前不久合作研制成功"一体式微污染膜处理装置",用于环保疏浚现场絮凝工艺加药用水的处理。

中交天津航道局设计研究院与天津大学研制成功的"一体式微污染膜处理装置"是环保疏浚余水处理工艺的一个重要环节,施工现场余水处理配药水来源于周边污染河水,水质较差,严重影响了余水的处理效果。中交天津航道局和天津大学科技人员针对污染河水水质特点,采用"混凝+活性炭吸附+膜过滤处理"工艺,可有效去除水中的污染物。该装置具有出水效果好、占地面积小、操作简单、自动化程度高等优点。采用该装置,对配药污染水进行净化处置,完善了余水处置的工艺环节,对余水处理效果的提高具有一定的实际意义。

(通讯员沈镇平供稿)