

基于羟基催化氧化法处理紫胶生产废水工艺研究

万博¹, 纪桂霞¹, 张金平²

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 江苏大学 水环境研究所, 江苏 镇江 212013)

摘要:以紫胶生产废水为研究对象,研究了羟基催化氧化法+微生物絮凝作为紫胶废水生化处理工艺前的预处理工艺的可行性和有效性。结果表明:羟基催化氧化法可有效降解紫胶废水中的污染物,并提高可生化性,B/C由0.23提高至0.51,同时降低氯离子浓度,经过40 min羟基催化氧化处理COD_{Cr}去除率达到46.7%,结合微生物絮凝处理COD_{Cr}去除率达到72%,同时降低氯离子浓度32%,为解决紫胶生产企业废水的达标排放提供了一种新途径。

关键词:紫胶废水;羟基催化氧化;微生物絮凝

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2013)02-0129-03

Treatment of wastewater from LAC production by electro-catalytic oxidation process and microbial flocculation

WAN Bo¹, JI Guixia¹, ZHANG Jinping²

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. Institute of Water Environment, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The paper focuses on the treatment of wastewater from Lac production by electro-catalytic oxidation process combined with microbial flocculation. The results indicated that advanced oxidation process can effectively remove pollutants in wastewater from Lac production, increase biodegradability and reduce the chloride ion concentration in the meantime. After 40min electro-catalytic oxidation process, COD_{Cr} removal rate reached 46.7%, COD_{Cr} removal rate combined with flocculation reached 72% while reducing the chloride concentration of 32%. The method can provide a new way for Lac production enterprise to solve the discharge of wastewater.

Key words: wastewater from LAC production; electro-catalytic oxidation; microbial flocculation

0 引言

紫胶是由紫胶虫寄生在树上所分泌的一种天然树脂,主要由羟基脂肪酸、倍半萜烯酸组成。被广泛应用于日用化工、国防军工、电子电器、食品医药、油漆涂料、塑料橡胶、出版印刷等行业和部门,具有重要的经济价值^[1]。

紫胶生产废水来源于对粗粒胶进行深加工过程中所产生的废水,主要污染物是加工过程中带入溶液中的高分子有机树脂(紫胶)和另外的一些有机污染物;漂白紫胶生产的基本工序是先将颗粒胶溶于碱性水溶液中,过滤、除去杂质并冷却后,用次氯酸钠溶液漂白,然后用稀酸酸化,析出的漂白胶经过水洗后脱水干燥得到产品;加工工艺使废水中含有大量的盐,且可能含有微量NaClO强氧化剂。

目前,国内外关于紫胶废水处理的研究鲜有报

道,工程中主要以酸碱中和、混凝沉淀等简单预处理为主。经调查,曾有单位取中和沉淀后压滤出水进行A²/O工艺实验,仅能将COD_{Cr}由2300 mg/L降解至800 mg/L,去除率65.2%,依旧无法达到排放标准。

本次实验是应中国最大紫胶生产厂之邀,在厂区内进行的小试实验,目的是为了最终实现废水达标排放。该厂此前曾经邀请过多家单位对其生产废水设计治理方案。但至今仍无技术能够解决生产废水达标排放问题,该公司目前只能尽量降低生产废水污染物含量,并继续寻找解决排放问题的出路。

1 紫胶废水特点

紫胶生产废水处理难点是:①漂白紫胶生产废水中污染物浓度较高;②水中含有少量的NaClO,NaClO具有非常强的氧化性,也是一种消毒剂,对微生物有强烈的杀灭作用;③废水中含盐量较高,原水

收稿日期:2012-09-10; 修回日期:2012-10-21

作者简介:万博(1985-),男,内蒙古人,在读硕士研究生,研究方向为污水处理技术。

通讯作者:纪桂霞(1966-),女,山东人,硕士生导师,副教授,主要从事雨、污水处理与资源化利用方向的教学与研究。

含盐量已超过 10 000 mg/L,破坏细胞壁内外渗透压平衡,抑制微生物正常的新陈代谢;④生产废水含盐量有一定的变化。

该厂现有主要污水处理工艺:

生产废水 → 一次沉淀 → 石灰中和 → 二次沉淀 → 压滤液外排

2 材料与方法

2.1 试验装置

羟基催化氧化装置主要由反应器、电极板、颗粒性电极、曝气设备及开关电源组成。羟基催化氧化反应在反应器中完成,电极板为不锈钢板,颗粒性电极由沸石、活性炭及催化剂颗粒组成。

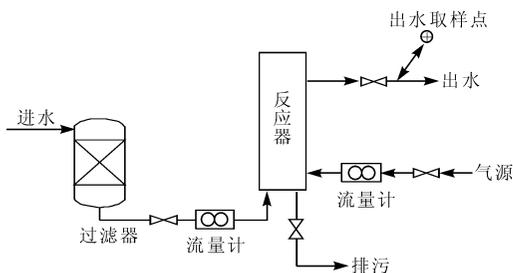


图1 羟基催化氧化装置示意图

2.2 试验药剂

纽森特-VPG 高效耐盐生物酶(上海裕胜环保科技有限公司);杰威 高效复合生物酶(上海裕胜环保科技有限公司);ZL 微生物絮凝剂(自制)。

2.3 试验水质

通过对厂区现有污水处理工艺分析,选择了3种水样进行试验:分别是生产工艺产生的原水、原水经初沉石灰中和后的上清液,以及压滤后外排水,试验水质见表1。

表1 试验水质 mg/L

	COD _{Cr}	Cl ⁻	pH
原水	2333	11322	3
中和水上清液	2333	8322	6
压滤后外排水	2702	4533	6

3 结果与讨论

3.1 生化试验

取 5 mg 纽森特-VPG 高效耐盐生物酶溶于 500 mL 蒸馏水中曝气 1 h 激活,配制浓度为 10 mg/L 生物酶溶液。将激活后生物酶溶液按 5、10、15 mg/L 浓度投入紫胶废水原水进行可生化性实验分

析。COD_{Cr}检测结果见表2。

表2 原水耐盐生物酶曝气试验 h, mg/L

曝气时间	0	1	2	8	12	24
COD _{Cr}	2333	2167	2200	2200	2300	2250

COD_{Cr}实测最佳数据为 2 333 mg/L 降至 2 167 mg/L。实验证明,紫胶废水原水对生物酶催化反应具有很强的抑制性,分析原因主要为两点:

(1)废水中高盐分及 ClO⁻ 离子抑制酶的活性,使生物酶无法发挥降解有机物的作用;

(2)废水中的高分子有机物降解键能高于酶促反应活化能。

3.2 羟基催化氧化实验

(1)羟基催化氧化原理。羟基自由基·OH 是迄今为止唯一能对各种有机污染物实现无选择氧化,而且可以完全矿化为二氧化碳和水的超强氧化剂。其氧化电位高达 2.80,其电子亲和能为 569.3 kJ。催化羟基氧化技术选择各类非均相高效复合催化剂作为反应槽主体,在气、电、磁复合场强及催化剂颗粒的作用下迅速调动羟基自由基·OH 的生成。羟基自由基·OH 在直接氧化有机物的同时,过程中不断激发的·O、·HOO、·O₂ 等高活性自由基,这些高活性自由基进一步参与有机物降解反应,形成一连串深度氧化环节即链式反应^[2-5]。

(2)羟基催化氧化实验。经过对原水、中和水上清液、压滤外排水进行分析,压滤外排水悬浮物、沉淀物指标最低,最适宜作为羟基催化氧化装置进水。选择压滤外排水进行羟基催化氧化试验。

恒定电压 30 V,初始电流 27.6 A,运行 40 min,重复试验 2 次。电流随时间变化趋势见图 2,分别在 10、20、30、40 min 取样分析 COD_{Cr},结果见图 3。

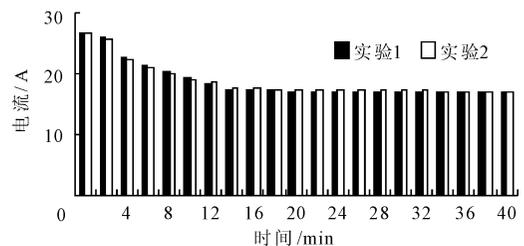


图2 反应器电流随时间变化情况

综合分析图2、图3,反应前 20 min 电流变化明显,同时 COD_{Cr} 去除量占整个反应总量的 86%;后 20 min 电流几乎无变化,COD_{Cr} 去除量也只有总量的 14%。说明紫胶废水的羟基催化氧化作用在 20 min 内基本完成,使用羟基催化氧化技术处理紫胶废水,

最佳停留时间应在 20 min 左右,增加停留时间对提高 COD_{Cr} 去除率并不明显,并且会提高系统能耗。

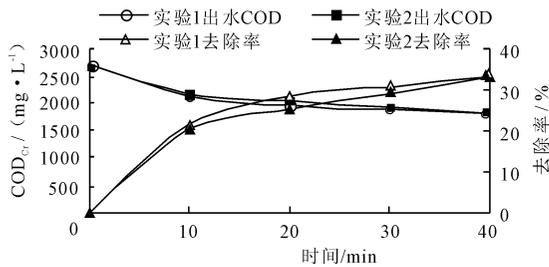


图3 羟基氧化出水 COD_{Cr} 分析

3.3 微生物絮凝试验

羟基催化氧化反应出水进一步进行微生物絮凝试验,发现絮凝效果很好;絮凝沉淀后上清液色度、浊度指标已接近清水但由于现场试验条件限制,未作色度、浊度指标检测。结合原水絮凝沉淀试验,证明羟基催化氧化处理后废水的可絮凝性大大提高^[6-7]。但现场实测 COD_{Cr} 数据显示絮凝前后 COD_{Cr} 去除率小于预期效果。经综合分析实验环节及检测环节问题发现,由于紫胶废水含盐量过高,导致投加硫酸汞无法将 Cl⁻ 被完全掩蔽,使得 Cl⁻ 对 COD_{Cr} 测定造成了干扰,使得 COD_{Cr} 检测结果偏高^[8]。

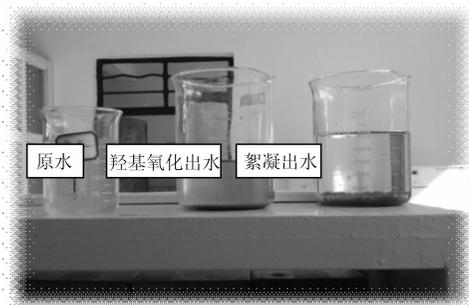


图4 羟基催化氧化法+微生物絮凝处理后出水情况

对压滤外排水、羟基出水及絮凝出水水样进行硝酸银滴定法检测 Cl⁻, 针对投加、不投加掩蔽剂进行 COD_{Cr} 检测,检测数据如表 3。

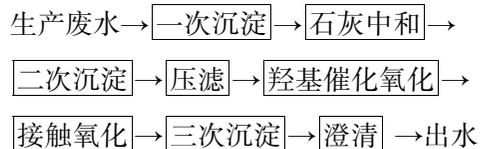
表3 各工段出水 COD_{Cr} 结果校正分析 mg/L

项 目	压滤外排水	羟基催化氧化出水	絮凝出水
Cl ⁻ 浓度	4533	3483	3057
未加掩蔽剂	3050	1866	1257
添加掩蔽剂	2702	1813	1193
回归计算真实 COD _{Cr}	2026	1079	566

4 结论及建议

基于尽量不改变企业原系统流程实现达标改造的原则,可以从原系统中后压滤出水着手。经过一级羟基催化氧化+微生物絮凝沉淀处理,经校正分析 COD_{Cr} 可从 2 000 mg/L 左右降至 600 mg/L 左右,组合去除率达到 65%,重复试验亦证明去除效果较稳定。虽已有效降低大多数水质指标, COD_{Cr} 指标仍不能达到国家二级排放标准 (GB8978 - 1996)。但由于羟基催化氧化处理具有提高废水可生化性的作用, B/C 从 0.12 提升至 0.39, 同时去除 32% 盐分。

建议在原工艺后添加羟基催化氧化及好氧生物降解工艺,并添加沉淀池以保证达标出水。改造工艺流程为:



参考文献:

- [1] 陈又青,姚万军. 世界紫胶资源现状与利用[J]. 世界林业研究,2007,20(1),61-65.
- [2] Cheng S A, Fung W K, Chan K Y, et al. Optimizing electron spin resonance detection of hydroxyl radical in water [J]. Chemosphere,2003,52:1797-1805.
- [3] Oturan M A. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000,30:475-482.
- [4] 孙华锋,杜俊琪. 羟基自由基活性氧在高浓度有机废水处理中的应用[J]. 现代化工,2010,30(1):102-105.
- [5] 何春,安太成,熊亚,等. 三维电极电化学反应器对有机废水的降解研究[J]. 电化学,2002,8(3):327-332.
- [6] 王宏,郑一新,钱彪. 电解絮凝法处理高盐度有机废水的实验研究[J]. 环境科学研究,2001,14(2):50-53.
- [7] 黄俊,栾兴社. 水质净化微生物絮凝剂研究进展[J]. 山东师范大学学报(自然科学版),2008,23(4):122-124.
- [8] 孙健,代小华. 含氯废水 COD 测定的氯耗氧曲线校正法[J]. 四川环境,2006,25(2):45-47.