

催化铁/混凝法预处理酸性化工废水 pH 变化规律 及混凝最佳工况研究

丰 凯^{1a}, 顾颖颖^{1b}, 马鲁铭²

(1. 上海理工大学 a. 环境与建筑学院; b. 理学院, 上海 200093;

2. 同济大学 城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092)

摘 要: pH 值是催化铁法预处理酸性化工废水主要考察指标, 是 Fe^{2+} 产生量和混凝效果的控制因素, 为此进行了催化铁预处理化工废水 pH 值变化和 Fe^{2+} 产生规律及后继混凝效果的研究。结果表明: 催化铁反应最适初始 pH 为 2.75, 反应时间为 1 h; 混凝反应最佳条件为: Fe^{2+} 浓度为 120 mg/L, pH 控制在 8.0 ~ 8.5; 系统 COD 去除率为 56.8%, 色度去除率为 92%; 催化铁处理后的化工废水与印染废水混合进行混凝反应的最适宜 pH 为 8.0 ~ 8.5。

关键词: 化工废水; 催化铁; 混凝法; pH

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2013)03-0050-04

Research on optimum coagulation conditions and pH variation of acidic chemical wastewater pretreated by catalyzed iron and coagulation process

FENG Kai^{1a}, GU Yingying^{1b}, MA Luming²

(1a. School of Environment and Architecture; 1b. College of Science, University of Shanghai for

Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. National Engineering Research Center for

Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The value of pH is the main indicator of catalyzed iron pretreatment of acidic wastewater and is also the controlling factor of Fe^{2+} generation and coagulation effect. Therefore, the change of value of pH, Fe^{2+} concentration and subsequent coagulation of chemical wastewater pretreated by catalyzed iron were studied. The optimum conditions of the pretreatment are 2.75 of initial pH and 1 hour of reaction time. The best conditions of coagulation reaction are 120 mg/L of Fe^{2+} concentration, 8.0 ~ 8.5 of pH value. The removal rates of COD and colority are 56.8% and 92% respectively. When the pretreated chemical wastewater and printing and dyeing wastewater after being catalyzed are mixed, the optimum coagulation value of pH is 8.0 ~ 8.5.

Key words: chemical wastewater; catalyzed iron; coagulation method; pH

浙江某工业区污水处理厂化工废水进水 pH 低, 以有机污染物为主, 可生化性差, 预处理难度很大。该处理厂原预处理工艺为亚铁盐混凝, 投加石灰中和, 该方法不仅产污泥量大, 容易造成管道堵塞, 而且可生化性并没有得到改善。

催化铁内电解法以铁刨花为阳极发生氧化反应产生铁离子, 在阴极铜屑表面发生还原反应还原转化毒害有机物, 降低其生物毒性^[1-3]。该方法已得到工程化应用^[4-6]。当废水酸性过大时, 零价铁还可大量还原 H^+ , 废水有所中和。本研究根据该原理, 考察催

化铁预处理酸性化工废水时 pH 值变化和亚铁离子产生规律, 并利用产生的铁离子进行单独混凝和混合碱性印染废水进行混凝处理的研究, 以期同时达到提高处理效果与降低处理费用的目的。

1 试验部分

1.1 实验材料

铁刨花, 铜片, 试验前进行表面清洗去除表面铁锈和油脂^[7]。

试验水样取自浙江某污水处理厂化工区进水管

收稿日期: 2013-01-28; 修回日期: 2013-03-25

基金项目: 国家高技术研究发展计划 863 项目 (2009AA063902)

作者简介: 丰 凯 (1987-), 男, 河南新野人, 硕士研究生, 研究方向为水处理技术。

线。废水水质:COD 为 500~800 mg/L,pH 为 1~3,色度 200~400 倍。

1.2 试验方法

摇床试验:在 500 mL 广口试剂瓶中,加入铁刨花 200 g,铜片 10 g,加入化工废水 500 mL,加盖密封,以 120 r/min 摇床震荡,反应相应时间测指标。

混凝试验:将经过催化铁处理后的化工废水,调节至相应的 pH,进行混凝反应。混凝条件:200 r/min 快速搅拌 2 min,100 r/min 慢速搅拌 20 min,静置沉淀 30 min,取上清液测指标。

1.3 分析方法

COD:快速消解分光光度法;色度:稀释倍数法;pH:雷磁 PHS-3C pH 计;铁:邻菲罗啉分光光度法。

2 结果与讨论

2.1 催化铁处理化工废水试验

2.1.1 反应时间对 pH 值变化和 Fe^{2+} 产生的影响

化工废水初始 pH 为 2.0,反应 22 h,为研究反应时间对处理效果的影响,设置 9 个取样点:0.5,1,2,3,4,6,8,11,22 h。化工废水为:COD 为 566

mg/L,亚铁离子浓度为 6 mg/L。实验结果如图 1 和图 2。

由图 1 可以看出,随着反应时间的延长,反应体系的 pH 和产生的 Fe^{2+} 量都呈逐渐上升趋势,当反应 6 h 后,pH 和产生的 Fe^{2+} 趋于平缓。当 pH < 5.9,由于较多氢离子的存在,铁刨花的析氢腐蚀能够较快进行,产生的 Fe^{2+} 较快;当 pH > 5.9, Fe^{2+} 的产生趋于平缓。最终反应 22 h 后,pH 达到中性偏酸性, Fe^{2+} 浓度达到 735 mg/L。

由图 2 可以看出,随着反应时间的延长,COD 去除效果上升。当 pH < 5.9,COD 降低较为平缓,主要由于没能产生混凝作用;当 pH > 5.9,由于部分亚铁离子被氧化为铁离子,部分污染物得到混凝去除,最终 COD 为 409 mg/L。

2.1.2 废水初始 pH 的影响 为研究反应初始 pH 对处理效果的影响,做平行试验,分别调整化工废水 pH 为 1.25,2,2.5,3,3.5,4,5,6.5,于 2、4 h 取样,测相应指标。化工废水水质:pH 为 2.2,COD 为 516 mg/L,亚铁离子浓度为 4 mg/L。实验结果如图 3 和图 4。

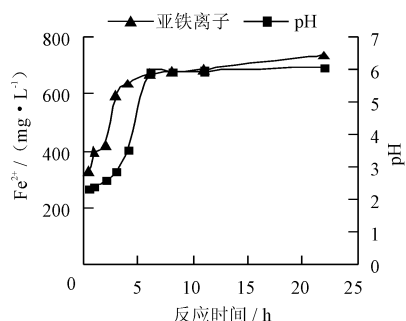


图1 pH 和亚铁离子浓度变化趋势图

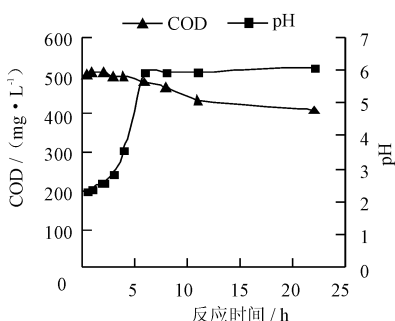


图2 COD 和 pH 变化趋势图

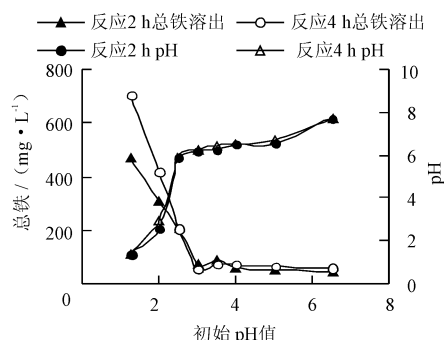


图3 总铁浓度和 pH 变化趋势图

由图 3 可以看出,随反应初始 pH 的升高,反应体系产生的总铁逐渐下降,反应 2、4 h 后的 pH 呈上升趋势。当 pH 为 1.25 时,经过 4 h 反应 pH 仍小于 1.5;当 pH 为 2.0 时,经过 4 h 反应 pH 上升至 3.0;当 pH > 2.5,经过 2 h 反应,pH 即可升至 6 以上。当 pH 较小时,反应时间对铁离子产生量有显著的影响;当反应 pH 较大时,反应时间对 pH 和铁离子量影响微弱,产生的铁离子量趋于稳定,这是由于经过 2 h 反应后,反应体系的 pH 接近中性,析氢反应进行缓慢。

由图 4 可以看出,随着反应初始 pH 的升高,化工废水 COD 的去除率呈上升趋势,当 pH > 4,COD 去除率趋于稳定,反应时间对 COD 去除贡献不大。

当 pH < 2.5 时,对 COD 的去除效果不佳,这是由于经过催化铁处理后废水 pH 仍较低,未发生混凝作用。随着反应初始 pH 的升高,COD 去除率升高,这是由于较高 pH 条件下铁离子容易发生水解反应,形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,混凝去除废水中的部分有机物。当 pH > 4,处理效果趋于稳定,这是由于反应最终 pH 都趋于中性,混凝效果相差不大,可见 COD 处理效果与处理后 pH 有关。

2.1.3 适宜催化铁/混凝处理的废水 pH 范围 由 2.1.2 可知,当初始 pH 值小于 2.0 时,经催化铁反应后仍然酸性(pH 值小于 2.5);当初始 pH 为 2.5~3.0 时,催化铁反应 2 h,pH 值可以上升至 5.9 以上,铁离子产生量的浓度为 50~200 mg/L。为后续混凝反应做准备,选取合适的亚铁离子浓度,对反应

初始 pH 为 2.4,2.6,2.8,3.0,3.2;反应时间为0.5, 5 和图 6 所示。
1.0,1.5,2.0,2.5 h 的处理效果做了研究,结果如图

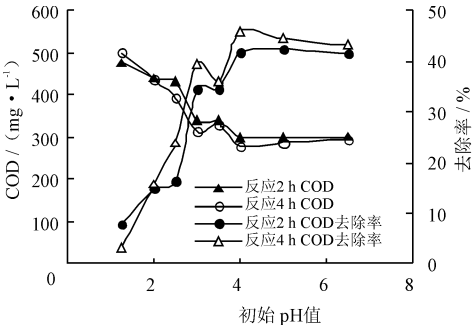


图4 反应 2、4 h 后 COD 去除率

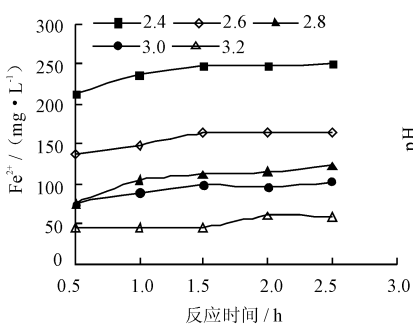


图5 亚铁离子浓度的变化趋势图

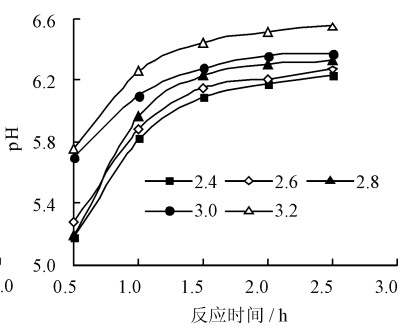


图6 pH 的变化趋势

反应初始 pH 越高,反应结束后体系的 pH 也越高,反应时间对溶铁量影响不显著。经过 0.5 h 反应,反应体系的 pH 都可上升至 5.0 以上;反应 1.5 h, pH 都可上升至 6.0 以上,有利于后续的混凝反应。

2.2 酸性化工废水的混凝试验

2.2.1 混凝 pH 的选择 pH 是影响混凝处理效果的一个重要因素^[8]。pH 对水溶液中的胶体表面电荷的电位、铁离子水解平衡及水解产物的形态和数量都有很大影响,是影响混凝处理效果重要因素。不同的水解产物之间有一定的平衡分布关系;不同的 pH 值,有不同的平衡分布关系;这些不同形态的化合物,对混凝的效果是不一样的。因此调节 pH 值,就是要调节出能产生最佳的混凝效果的混凝剂水解产物形态^[9]。为研究经过催化铁处理后化工废水混凝反应的最适宜 pH 值,调整反应体系进入慢速反应后的 pH 分别为 6.5,7.0,7.5,8.0,8.5,9.0。废水水质:COD 为 812 mg/L, pH = 6.1,亚铁离子浓度为 120 mg/L。结果如图 7 所示。

由图 7 可以看出,混凝效果随着混凝 pH 的升高而逐渐升高。当 pH 较小时,溶液中的氢离子抑制了亚铁离子的水解,混凝效果较差,COD 去除率在 25% 以下。当 pH > 8 时,水中的 Fe²⁺ 水解反应能快速进行,生成 Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃,能起到良好的混凝作用,COD 去除率可以达到 40%。当继续提高混凝 pH,效果不明显,混凝 pH 选取 8.0 ~ 8.5。

2.2.2 混凝亚铁离子浓度的选择 亚铁离子浓度也是影响混凝处理效果的重要因素。为选取适宜的混凝亚铁离子浓度,分别选取了经过催化铁处理后亚铁离子浓度约为 40,80,120,160,200,240 mg/L 的化工废水,调节废水 pH 为 8.5,进行混凝反应。结果如图 8 所示。

由图 8 可以看出,当亚铁离子浓度在 40 ~ 120

mg/L 内,增加亚铁离子浓度可以有效提高有机物的去除效果。当亚铁离子浓度为 120 mg/L 时,混凝效果最好;当亚铁离子浓度继续升高,处理效果略有下降。这是由于当投加量过少时,对胶体颗粒的粘附、架桥、交联作用都不充分,胶粒不能充分地发生凝聚;当投加量过大时,单个胶粒表面都达到饱和,无法再与其它胶粒发生交联作用,使胶体颗粒处于再稳定状态不易凝聚,因此影响到废水中有机物的去除^[10]。

2.2.3 催化铁/混凝处理酸性化工废水最适宜 pH 和反应时间的选择 由 2.2.1 可知,化工废水要达到最好的混凝效果,亚铁离子浓度为 120 mg/L, pH 为 8.0 ~ 8.5。由 2.1 可知,要达到催化铁出水亚铁离子浓度为 120 mg/L,催化铁处理化工废水的反应初始 pH 在 2.6 ~ 2.8 之间。为此进行了反应初始 pH 为 2.75,反应时间 1 h,混凝 pH 为 8.5 的序批式试验。

表 1 进、出水水质变化				mg/L
指标	COD	pH	色度	亚铁浓度
进水	602	2.75	红褐色 250	4
催化铁出水	538	6.02	红褐色 200	121
混凝出水	261	8.42	淡黄色 20	5

当催化铁处理化工废水反应初始 pH 为 2.75,反应时间为 1 h,产生的亚铁离子浓度达到 121 mg/L,出水 pH 也达到了 6.0;调节混凝 pH 为 8.5,废水可以达到良好的处理效果,总体 COD 去除率为 56.8%,色度去除率为 92%。

2.3 催化铁出水与印染废水混合共同混凝试验

由于经过催化铁处理后的酸性化工废水,出水 pH 值仍然达不到混凝的要求,考虑到该厂废水中有大量的碱性印染废水,经催化铁处理后的酸性废水

加入适量的印染废水,可以起到调节 pH 值,达到共同混凝处理的效果。既充分利用了催化铁预处理产生的大量铁离子,节省了乳石灰的投加量,又实现了化工废水和印染废水的综合处理。

为研究经过催化铁处理后化工废水与碱性印染

废水混凝反应的最适宜 pH 值,调整反应体系进入慢速反应后的 pH 分别为 6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0。混合废水(化工废水与印染废水为 1:6)水样 COD 为 830 mg/L,总铁离子浓度为 116 mg/L。结果如图 9 所示。

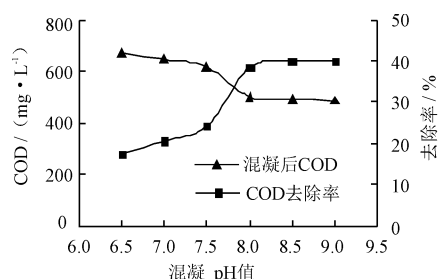


图7 pH对混凝效果的影响

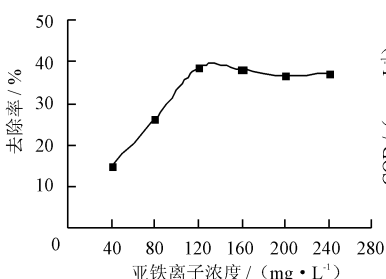


图8 亚铁离子浓度对混凝效果的影响

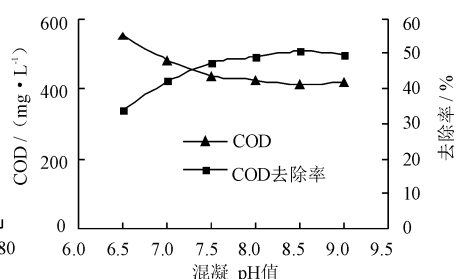


图9 pH值对混凝效果的影响

由图9可以看出,混凝效果随 pH 的升高呈上升趋势。实验过程中可以看出随着 pH 提高,矾花迅速出现,经过静置沉淀后,上部含有的颗粒也较少。当 pH < 7.5 处理效果较差,但仍然有一定处理效果是由于印染废水中也含有一部分铁离子,起到了混凝作用;当 pH > 8.0 处理效果较好,趋于稳定。

3 结 语

(1) pH 值是催化铁预处理酸性化工废水的主要考察因素,是铁离子产生量、COD 去除的控制因素。pH 的调节与亚铁离子的产生源于催化铁内电解反应;COD 的去除依靠亚铁离子水解产生的混凝作用。当反应初始 pH 值过小时,pH 调节作用微弱;当 pH > 2.5,经过两小时反应,pH 即可升至 6 以上。当 pH 值较小时,反应时间对亚铁离子的产生量有显著的影响;当反应 pH 较大时,反应时间对 pH 和亚铁离子的产生量影响微弱。

(2) 混凝反应的最适宜条件为:亚铁离子浓度为 120 mg/L,pH 为 8.0 ~ 8.5。

(3) 催化铁/混凝法预处理化工废水的最适宜条件为:催化铁反应初始 pH 为 2.75,反应时间为 1 h,混凝 pH 为 8.5,总体 COD 去除率为 56.8%,色度去除率为 92%;催化铁处理后的化工废水与印染废水混合进行混凝反应的最佳 pH 为 8.0 ~ 8.5。

参考文献:

- [1] Lai P, Zhao H Z, Wang C, et al. Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero valent iron processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(1-2): 232-239.
- [2] Lin C J, Lo S L, Liou Y H. Dechlorination of trichloroethylene in aqueous solution by noble metal-modified iron[J]. J Hazard Mater, 2004, 16(3): 219-228.
- [3] Cwierny D M, Bransfield S J, Livi K J T. Exploring the influence of granular iron additives on trichloroethane reduction[J]. Environ. Sci. Technol., 2006, 40(21): 6837-6843.
- [4] 王红武, 闵乐, 马鲁铭, 等. DO 对催化铁内电解预处理混合化工废水的影响[J]. 中国给水排水, 2006, 22(19): 26-28, 33.
- [5] 刘霞, 樊金红, 马鲁铭. 催化铁内电解工艺预处理混合化工废水的工程应用[J]. 中国给水排水, 2007, 23(24): 27-29.
- [6] 曾小勇, 王红武, 马鲁铭. 微曝气催化铁内电解法预处理化工废水[J]. 中国给水排水, 2005, 21(12): 1-4.
- [7] 韩冰, 王红武, 王子, 等. 催化铁应用于草甘膦废水处理工艺改造的可行性研究[J]. 四川环境, 2011, 30(6): 1-6.
- [8] 张自杰. 废水处理理论与设计[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003: 123-125.
- [9] 梁聪, 邓慧萍, 苏宇, 等. 聚合硫酸铁、硫酸铝强化混凝去除腐殖酸[J]. 净水技术, 2006, 25(2): 27-31.
- [10] 姚毅, 陈学民. 混凝法处理马铃薯淀粉废水的研究[J]. 广东化工, 2008, 35(179): 56-58.