

多金属微电解法处理腈纶废水研究

王志伟¹ 赵朝成¹ 林丹丹¹ 杨朝湖²

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院; 2. 山东安纳科技有限公司)

摘 要 文章通过实验室废水处理实验,研究不同反应条件对纳米化处理的多金属微电解催化剂性能的影响。结果表明:催化剂散装、曝气强度中等、20℃、pH 为酸性条件下,反应效果较好,COD_{Cr} 去除率最高可达 60%,TOC 的去除率最高可达 50%,长时间反应有助于提高废水可生化性。催化剂使用一段时间后,比表面积下降,孔径增大;推测反应机理为污染物首先吸附在催化剂上,在多金属微电解的作用下污染物发生降解反应,长时间烘干有利于催化剂活性的恢复。

关键词 腈纶废水; 多金属; 微电解; 催化剂

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2013)06-0049-04

0 引 言

随着现代工业的高速发展,废水的排放量越来越大,对环境的污染日益严重,水体污染已成为威胁人类生存的重大问题。微电解法具有投资小,运行费用低,处理效果好等优点,但传统的微电解法也具有易结块、运行周期短、需调节酸碱度等问题,因此拟采用改进的多金属微电解法处理难降解的腈纶废水,探索不易结块、运行周期长、pH 值应用范围广的多金属微电解催化剂^[1-3]。

1 实 验

1.1 废水分析方法

实验过程所采用的水质分析方法见表 1。

表 1 水质分析方法

分析项目	分析方法
pH	玻璃电极法(GB 6920—1986)
COD _{Cr}	微波消解法
氨氮	纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)
TOC (总有机碳)	燃烧氧化-非分散红外吸收法 (HJ 501—2009)
BOD ₅	稀释与接种法(HJ 505—2009)

1.2 实验水质

实验废水取自齐鲁石化腈纶厂干法工艺产生的聚合废水。该废水是腈纶生产中聚合单元所排废水,

是腈纶企业产生的浓度最高,污染最严重的废水,其成分复杂^[4-7],含有油剂、二甲基甲酰胺、EDTA(乙二胺四乙酸)、盐类等添加剂以及不同聚合度的聚合物等多种污染物^[8],其水质指标见表 2。

表 2 腈纶废水水质指标分析 mg/L(pH 除外)

水质指标	聚合废水
COD _{Cr}	1 501.4
氨氮	45.67
TOC	554.5
pH	7.17
BOD ₅	286.53
悬浮物	4.00
B/C(BOD ₅ /COD _{Cr})	0.19

从表观看,聚合废水水质较清澈,有异味。由表 2 可看出废水悬浮物含量较低,水质为中性,属于难降解废水。

1.3 催化剂材料

实验采用经纳米化处理的多金属微电解催化剂,购自安纳科技有限公司。催化剂的成分除活性炭外,经原子吸收光谱法(AAS)分析,金属元素如表 3 所示。

1.4 实验装置与方法

在实验室内采用静态实验装置,如图 1 所示,采用一定体积的恒温装置,用水作为保温介质。反应器

为容积 1 L 的有机玻璃, 装入一定量废水, 置入催化剂和曝气头。采用气泵向反应器内曝气。

表 3 催化剂金属成分分析 mg/kg

成分	含量
Ni	76.84
Fe	95 630.8
Cu	28.97
V	162.9
Mn	18 965.8
合计	114 865.4

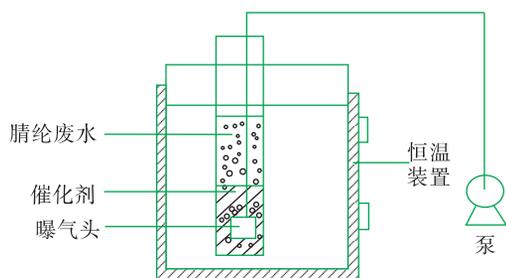


图 1 多金属微电解催化剂处理脞纶废水装置

取聚合废水 500 mL, 用盐酸和氢氧化钠溶液调节废水 pH 值至适宜值, 置于反应器中, 然后按照催化剂与废水的比例为 1 : 1.5, 即取 100 g 催化剂处理 150 mL 废水, 向反应器中加入微电解催化剂, 调整曝气量、恒温装置, 开始反应。反应一定时间, 测定出水指标。

由于催化剂粒径较小, 为防止流失, 采用滤布包裹的形式与废水接触, 进行反应。由于催化剂需要循环使用, 实验前将上一次反应完后的催化剂进行烘干处理, 烘干条件为恒温烘箱, 100℃, 2 h。

2 结果与讨论

2.1 催化剂与废水接触方式的影响

催化剂与废水接触形式分两种, 一种是催化剂与废水直接接触, 称散装; 一种是将催化剂用多孔滤布包裹, 避免其流失, 称包裹。原水 pH 值未调节, 控制反应温度为 20℃, 反应时间 40 min, 控制适宜的曝气强度, 结果见表 4。

进水 COD_{Cr} 1 501.4 mg/L, TOC 554.5 mg/L, 从表 4 可看出, 原废水经催化剂处理后, 废水指标都有明显的下降, 去除率都较高。催化剂反应效果较好, 散装催化剂的反应效果略优于包裹催化剂。

原水 pH 值为 7.71, 出水 pH 值分别为 9.87 和 9.3, 比进水高, 水质变为碱性, 可能的原因是催化剂上的金属溶于水后, 消耗水中的 H⁺, 溶液的 pH 提高, 水质显碱性。

表 4 催化剂与废水接触方式的比较

指标	散装	包裹
出水 COD _{Cr} /(mg/L)	536.04	661.39
出水 TOC/(mg/L)	208.9	289.0
出水氨氮/(mg/L)	2.18	3.86
出水 pH	9.87	9.3
COD _{Cr} 去除率/%	65.59	57.55
TOC 去除率/%	62.33	47.88
氨氮去除率/%	92.66	88.99

2.2 曝气形式的影响

催化剂采用散装方式, 固定聚合废水废水量、pH、反应温度等条件, 调节曝气量观察出水指标, 结果见图 2^[9-10]。

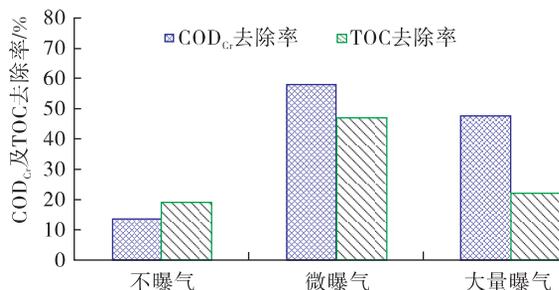


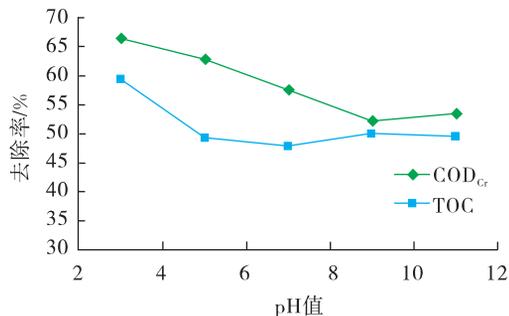
图 2 曝气对出水 COD_{Cr} 及 TOC 去除率的影响

由图 2 可看出, 不曝气, 出水指标去除效率均低于 20%; 微曝气时, COD_{Cr}、TOC 去除率分别约为 58%、47%; 大量曝气时, COD_{Cr}、TOC 去除率分别约为 50%、25%。因此曝气的效果优于不曝气的效果, 并且微曝气对 COD_{Cr} 和 TOC 的处理效果要比大量曝气的效果稍好, 原因可能是大量曝气会使吸附的有机物发生脱附, 并且由于氧的扩散速度控制着电极反应速率, 曝气使氧的扩散速度增加, 体系中气液固接触充分, 但当氧的浓度超过某个临界值后, 气泡的存在致使催化剂和废水的接触面积减少, 金属的电极反应速率反而降低, 同时, 合适的曝气量有利于避免物料结块和废水的沟流现象^[11]。

2.3 废水酸碱度的影响

调节进水 pH 值为 3, 5, 7, 9, 11 进行微曝气反应, 固定其它反应条件, 测定出水指标。根据出水 COD_{Cr} 及 TOC 变化作图, 如图 3 所示。

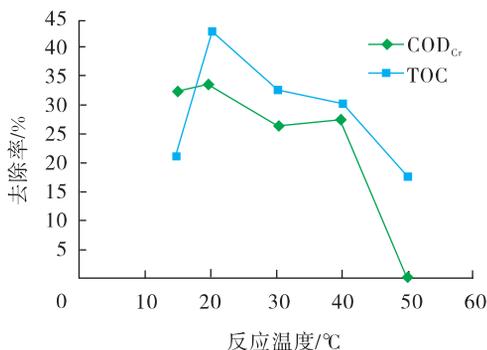
由图 3 可看出, 不同 pH 值下 COD_{Cr} 去除率基本都在 50% 以上, 酸性条件 COD_{Cr} 去除效果略优于中性及碱性条件; TOC 和 COD_{Cr} 去除率的变化规律基本相同, 只是变化幅度小一些。这可能是由于反应时间

图3 出水 COD_{Cr} 与 TOC 去除率随进水 pH 值变化趋势

较短,吸附起主要作用,使两者废水中含有 EDTA、聚丙烯腈低分子聚合物、盐类等极性物质,当改变废水酸碱性时,对水中污染物和催化剂的极性有所改变,因此可能在酸性条件下,物质极性增强,吸附量增大,废水 COD_{Cr}、TOC 下降。

2.4 反应温度的影响

调整恒温水浴的温度为 15, 20, 30, 40, 50℃, 固定其它反应条件, 结果见图 4。

图4 出水 COD_{Cr} 与 TOC 去除率随反应温度的变化趋势

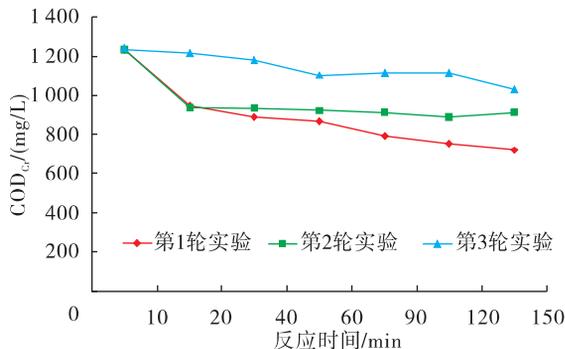
由图 4 可知,从 COD_{Cr} 去除效果来看,在 20℃ 时, COD_{Cr} 去除率最高 33.58%, TOC 去除效果整体变化趋势与 COD_{Cr} 相同,且去除率数值与 COD_{Cr} 去除率其数值有差别,可能反应初期,催化剂并未直接降解污染物,主要吸附了污水中的污染物。

50℃ 时 COD_{Cr} 去除率变为 0, 原因可能是此时水温高,吸附了污染物的催化剂发生脱附,这也表明在催化剂处理废水初期吸附反应明显。

2.5 反应时间的影响

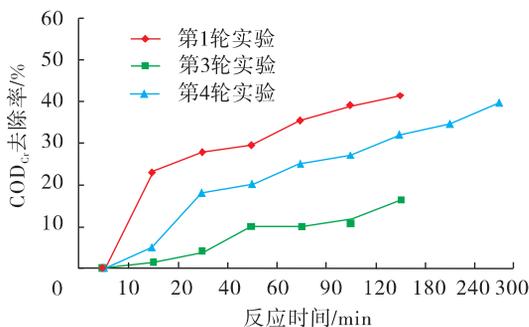
固定温度、pH 等反应条件,考察不同反应时间下水 COD_{Cr} 的变化,以及催化剂多次使用的效果。结果见图 5。

由图 5 可知,对于每次使用催化剂,随着反应时间的延长, COD_{Cr} 值呈下降趋势。且随着催化剂使用次数的增多,出水 COD_{Cr} 逐渐增大, COD_{Cr} 去除率不断降低,处理能力不断下降。

图5 出水 COD_{Cr} 随反应时间的变化规律

2.6 再生性考察

将第 3 轮实验所用的催化剂在 100℃ 条件下,连续进行长时间烘干,约 96 h,之后进行第 4 轮实验。并将第 3 轮、第 4 轮实验结果与第 1 轮结果进行比较,如图 6 所示。

图6 COD_{Cr} 去除率随反应时间的变化规律

由图 6 可看出,虽然第 4 轮实验比第 3 轮实验催化剂使用的次数多,但第 4 轮实验催化剂处理废水时, COD_{Cr} 去除率普遍高于第 3 轮实验的处理效果,说明长时间烘干有利于提高催化剂的处理性能,可以推证催化剂的反应机理存在吸附作用,长时间烘干则催化剂孔道中吸附的有机物可以分解或是挥发,提高脱附性能,并使催化剂表面的活性部位暴露出来。

第 4 轮实验效果较第 1 轮实验效果差,说明虽烘干有利于催化活性的恢复,但微电解反应过程使活性金属溶出,活性部位减少,导致催化剂烘干再生后效果难以恢复到初始状态。

2.7 可生化性的考察

截取催化剂处理 300 min 和 600 min 后的废水检测其出水指标,如表 5 所示。

在实验过程中催化剂表面有铁锈生成,有铁泥出现,这是发生了微电解反应的宏观表现。说明实验过程除了吸附过程外,还存在氧化还原反应。

表5 反应 300 min 和 600 min 后的出水指标

指标	原水	40 min	300 min	600 min
COD _{Cr} /(mg/L)	1 501.4	1 231.2	632.9	564.7
COD _{Cr} 去除率/%	0	18.0	43.7	46.9
BOD ₅ /(mg/L)	286.5	209.3	500.1	279.7
B/C	0.19	0.17	0.79	0.50

由表5可看出,经过长时间反应 COD_{Cr}去除率达到40%以上,且 BOD₅变化较大,B/C均达到了0.3以上,尤其是300 min时,B/C达到0.79,废水可生化性大大提高,在反应600 min后,B/C降低到0.50,说明适当延长反应时间可以提高废水的可生化性,时间过长,废水可生化性有所降低。物质降解是一个动态的过程,催化剂将有机物吸附后,将难降解的物质逐渐变成小分子可降解物质,然后将小分子物质再彻底降解为无机物,一定反应时间后易降解物质增多,可生化性提高。但时间过长时可降解物质逐渐减少,BOD₅有所降低。

2.8 催化剂表征结果

对催化剂进行 BET 比表面积测试,结果见表6。

表6 催化剂 BET 表征

催化剂性质	反应前	反应后
孔容/(cm ³ /g)	0.013 631	0.012 355
BET 比表面积/(m ² /g)	36.412 7	31.609 5
内孔比表面积/(m ² /g)	28.874 4	26.295
外部比表面积/(m ² /g)	7.538 3	5.314 5
孔径/nm	3.739 98	3.915 93

由表6可知,催化剂在反应前后内孔和外部比表面积均有降低,孔容也相应减小,证明催化剂很可能发生了吸附反应,由于污染物质在催化剂表面覆盖了催化剂的活性部位,这也可以解释催化剂在后期随着反应次数的增多,催化剂性能下降出水效果变差的现象,孔径增大,说明金属发生腐蚀现象,以离子状态进入水中,发生微电解反应。因此推测反应初期以吸附过程为主,反应后期以微电解反应为主。

3 结论

实验过程考察了多金属微电解催化剂与废水接触形式、曝气效果、废水酸碱性、反应温度、反应时间对处理效果的影响,得到如下结论:

◆ 多金属微电解催化剂以散装形式直接与废水接触

优于包裹的催化剂,微曝气优于不曝气和强曝气,废水酸性条件略优于中性和碱性条件,20℃条件下反应的效果较好,COD_{Cr}去除率最高可达到60%以上,TOC的去除率最高可达到50%左右。长时间反应有利于提高废水的可生化性,300 min时 B/C可由原水的0.19达到0.79。但随着反应时间的延续,反应效果变差。但长时间烘干有利于催化剂活性的恢复。

◆ 对催化剂进行 AAS 分析得知催化剂含有的金属元素有 Fe、Mn、Cu 等。催化剂比表面积测定发现,催化剂 BET 比表面积下降,对应孔径降低,表明催化剂可能发生了吸附反应。孔径增大,金属发生腐蚀现象,以离子状态进入水中,说明发生微电解反应。因此推测反应过程的初期以吸附作用为主,同时发生微电解反应。电解过程可将大分子有机物降解为小分子有机物,甚至彻底降解,反应时间废水可生化性提高,时间过长则可生化性有所降低。

参考文献

- [1] 杨双春,郭绍辉,闫光绪.干法腈纶废水处理技术研究进展[J].合成纤维,2010(7):7-10.
- [2] 李艳华,杨凤林,张捍民,等.内电解-Fenton氧化-膜生物反应器处理腈纶废水[J].中国环境科学,2008,28(3):220-224.
- [3] 许琳科,曹文平,张永明,等.利用 A²/O² 工艺处理中药类制药废水的研究[J].水处理技术,2010,36(12):71-73.
- [4] 曹红,郭栋,顾友江.三效蒸发-气浮-三维电解-兼氧-好氧-混凝对农药废水处理的研究[J].水处理技术,2010,36(7):108-110.
- [5] 陈双.印染项目环境影响评价中废水处理措施的选择[J].化学工程与装备,2010(11):157-158.
- [6] 杨崇臣,田智勇,宋永会,等.膜生物反应器(MBR)处理干法腈纶废水[J].环境科学研究,2010,23(7):912-917.
- [7] 蒋进元,李勇,王国威,等.Fenton法处理腈纶聚合废水[J].环境科学研究,2010,23(7):897-901.
- [8] 张玉海.丙烯腈低分子聚合物的研究[J].济南纺织化纤科技,2002(1):22-23.
- [9] 王俊钧.催化零价铁处理吉林化纤厂腈纶废水[D].北京:北京化工大学,2010.
- [10] 金大瑞,尤宏,吴东海,等.膜供氧催化氧化处理太空舱冷凝废水研究[J].无机化学学报,2010,26(2):197-202.
- [11] 赵振业,孙伟,张诗芳,等.活性炭对不同有机物吸附性能的影响[J].水处理技术,2005,31(1):23-25.

(收稿日期 2013-02-16)

(编辑 李娟)