

糖精生产中高浓度酸性废水预处理工艺研究^{*}

李 刚,张 静,蔡 晔,魏永前,刘德启

(苏州大学 化学化工学院,江苏 苏州 215123)

摘 要:提出了糖精合成酸性含铜废水资源回收与预处理的工艺路线,并对加温、曝气和金属置换与废水 COD、 Cu^{2+} 浓度、酸度、色度变化之间的关系进行了深入的研究,提出最佳曝气温度为 80 ℃,时间为 1 h,此时铜置换率达 80%,COD 去除率 50%,酸度去除 13%。

关键词:糖精酸性含铜废水;资源回收;预处理

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2006)02-0038-04

糖精合成过程产生的含铜高酸度废水是一种铜离子含量高、COD 高、酸度高且含有复杂有机成分的难降解有机废水,目前全部采用先与生产过程的其他废水进行中和、稀释,然后再进行综合处理的方法,主要有铁曝气还原^[1,2]、混凝沉淀^[3,4]、Fenton 试剂氧化-絮凝^[5]等,这不仅会对后续废水处理工艺带来严重的冲击负荷,而且其中大量的铜离子、 H^+ 等资源也无法进行回收与再利用。为此,本文提出首先单独对该种废水进行资源回收,然后再并入全厂综合废水中进行处理

的工艺路线,并对加温、曝气、金属置换与废水中铜离子、 H^+ 和 COD 之间的关系进行了深入研究,以探讨曝气和金属还原过程对 COD、铜离子浓度及酸度变化的影响规律,为建立糖精废水的生态工程处理技术提出依据。

1 实验部分

1.1 废水水质

本实验所用的废水取自苏州某糖精厂的生产车间,其水质特征见表 1。

表 1 糖精废水水质特征

Table1 physical mechanics parameter of every soil layer

项目	酸度(HCl)	COD	铜离子浓度	氨氮	Cl^- 浓度	SO_4^{2-}	废水量
	/g · L ⁻¹	/mg · L ⁻¹	/mg · L ⁻¹	/mg · L ⁻¹	/mg · L ⁻¹	/mg · L ⁻¹	/m ³ · d ⁻¹
数值	295.17	11 429	12 000	375	116 000	2 855	50

1.2 实验方法与指标分析

1.2.1 实验方法

糖精废水处理与资源回收实验是在 800 mL 的吸收瓶中进行。实验采用曝气、加热、置换及模拟废水实验对比的方法。实验时以 5 ℃ 为一个温度梯度,并在每一温度下连续曝气 2.5 h,每 0.5 h 取样一次,进行水样分析。实验装置由曝气泵、控温装置、尾气吸收器组成,见图 1。

1.2.2 分析方法

(1) COD 测定采用重铬酸钾法;

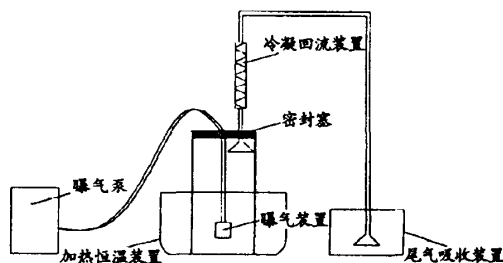


图 1 曝气实验装置

Fig.1 The experimental equipments

• 收稿日期:2006-03-11

作者简介:李 刚(1981-),男,江苏盐城市人,苏州大学在读硕士研究生,主要研究方向为水污染与控制。

(2) Cu^{2+} 测定采用二乙氨基二硫代甲酸钠萃取光度法; Cu^+ 测定采用差减法, 用盐酸羟胺还原测定后, 与未还原测定值相减。

(3) 酸度采用标准酸碱滴定法, pH 采用酸度计法。

2 结果与讨论

2.1 曝气对废水 COD 及酸度的影响

曝气过程对废水水质的影响是在调整水温变化的背景下体现出来的, 参见图 2、图 3。实验发现, 当温度低于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 曝气对废水 COD、酸度的影响不明显。当温度超过 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 废水中的 COD 与 $[\text{H}^+]$ 都随着温度的升高而升高; 当水温达到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, COD 与 $[\text{H}^+]$ 的升幅最大。同时也可以发现在每一组实验温度中, 曝气 1 h 处 COD 与 $[\text{H}^+]$ 都有一个最大值, 这一曝气时间与常海荣^[1]等在 $\text{pH}=3.6$ 时、铁-炭还原体系的最佳曝气时间完全吻合, 其认为是废水中难降解有机物在曝气过程中被氧化降解的结果。但在 $[\text{H}^+]=10\text{ mol/L}$ 左右, 出现 COD 与 $[\text{H}^+]$ 随着曝气时间而增加的现象却与有机物降解不相符, 这一现象值得深入研究。同时, 实验过程也发现在尾气吸收装置中有部分含有 $-\text{NH}_2$ 的易挥发的碱性有机气体逸出, 这可能是引起酸度值升高的原因。

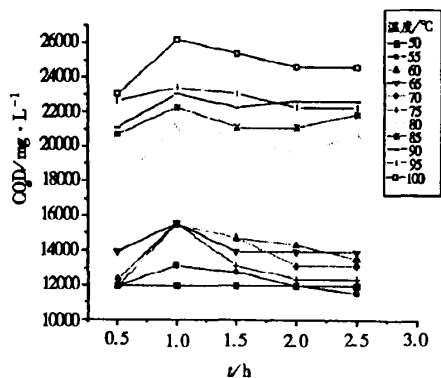


图2 曝气与 COD 的关系

Fig.2 The relationship between oxygenation and COD

2.2 COD 与 Cu 在曝气过程中的变化

为进一步探讨曝气对废水中 COD、 $[\text{H}^+]$ 的影响, 以 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为例, 继续对废水进行曝气, 并同时分析 COD、 Cu^+ 、 Cu^{2+} , 结果见图 4。从图上可以看出, COD 与 Cu^{2+} 的含量存在明显的负相关关系。随着曝气时间的延长, Cu^{2+} 含量呈现先缓慢

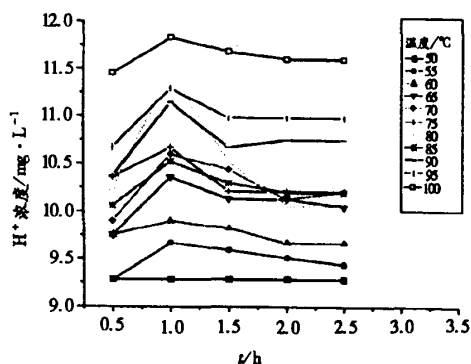


图3 曝气与 H^+ 浓度的关系

Fig.3 The relationship between oxygenation and $[\text{H}^+]$

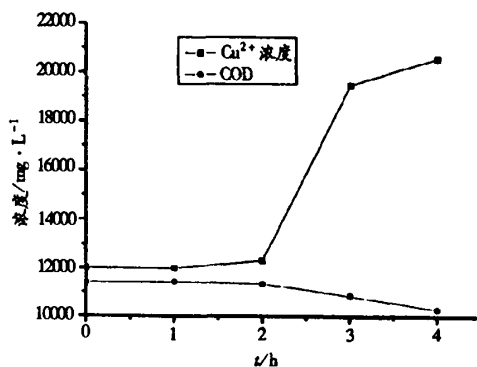


图4 废水中 COD、 Cu^{2+} 与曝气时间的关系

Fig.4 The relationship among COD, Cu^{2+} and the time of oxygenation

下降而后快速上升的现象; 而 COD 的变化则恰恰相反。这可能与曝气引起废水中 $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ 的相互转化密切相关。从资源回收角度来看, 在曝气 1 h 时 Cu^+ 的含量趋向于最大, 这最有利于采用置换的方法回收铜, 且能尽可能的节省置换剂。

2.3 置换反应对铜、COD 及酸度的影响

在回收铜的过程中, 常采用铁置换法, 但由于反应后废水中 Fe^{2+} 的存在不利于 COD 的精确测定, 所以本实验采用投加铝 (分析纯), 并用盐酸和硫酸铜按废水中的含量配制模拟废水, 同时进行对比实验。结果参见图 5、图 6。实验发现, 随着铝的不断加入, 废水中 Cu^{2+} 的含量开始下降。但与相同 Cu^{2+} 浓度的模拟废水相比, Cu^{2+} 在反应初期, 下降的速率较为缓慢, 并且废水中 Cu^{2+} 的残存量一直比模拟废水中的要高许多, 直到在接

近 7 倍理论置换量(1gAl 能够置换 1.1gCu^{2+})时,二者的去除率才达到一致,此时铜离子的回收率可达 80%。

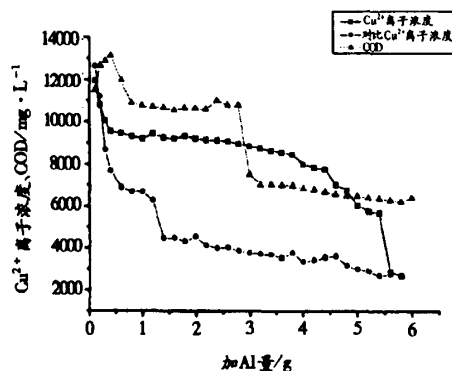


图 5 Al 加量对 COD、 Cu^{2+} 的影响

Fig. 5 Effect of the quantity of Al on COD and Cu^{2+}

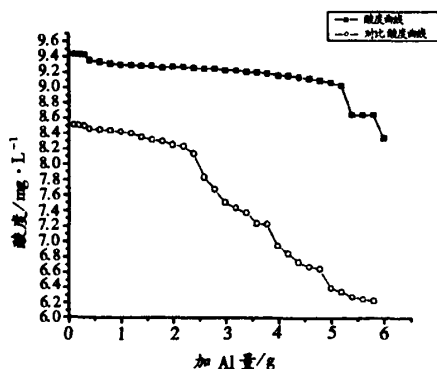


图 6 Al 加量对 H^+ 浓度的影响

Fig. 6 Effect of the quantity of Al on $[\text{H}^+]$

随着铝的不断加入, COD 也呈下降趋势。在 200mL 废水中投加 6gAl 时, COD 去除率可达 50%。这主要是因为 Al 在置换铜的过程中, 首先是还原态 Cu^+ 被置换; 随着废水中大量 Al^{3+} 的生成, Al^{3+} 过饱和析出, 也会卷带有机物一同沉淀。

从废水中 H^+ 浓度的变化来看, 随着铝的不断加入, 废水中 H^+ 浓度也呈现缓慢下降趋势, 这是由于废水的强酸性导致置换剂与 H^+ 反应产生 H_2 , 当 Cu^{2+} 浓度很高时, 以置换铜为主导反应, 故 H^+ 浓度下降缓慢, 当铝加入量为 7 倍理论置换量时 H^+ 浓度开始快速下降, 最终 H^+ 浓度的置换率达到 13%。这与模拟废水相比, 下降的速度要慢的多, 此时模拟废水中 H^+ 浓度的置换率已达到 30%。造成废水酸度下降缓慢的原因也与废水中 Cu^+ 的大量存在密切相关。

3 结论

(1) 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以下单纯的曝气对废水中 COD、酸度、色度的去除效果不起作用, 只有在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的条件下曝气的效果才能够体现出来, 最佳的曝气温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 曝气时间为 1h 。

(2) 在置换铜的过程中, 对 COD、酸度、铜离子和色度有良好的去除效果。在铜的回收率达到 80% 时, 废水中的 COD 去除率也可达 50%、酸度去除率为 13%。这对降低废水的生物毒性, 提高其可生化性很为有利, 同时也获得了很好的经济效益。

(3) 采用置换法回收铜时, 在反应的后期采用少量分批投加金属铁或铝, 并及时收集置换出的铜, 对提高铜回收率及其纯度非常有利。

参考文献:

- [1] 常海荣. 铁屑还原法预处理糖精钠废水[J]. 中国给水排水, 2004, 20(2): 51-53.
- [2] 吴慧芳. 糖精钠生产废水的铁氧体法除铜研究[J]. 城市环境与城市生态, 1998, 11(1): 14-16.
- [3] 李德亮. 糖精生产废水的混凝-生化处理方法研究[J]. 河南大学学报: 自然科学版, 2003, 33(1): 48-51.
- [4] 曹微寰. 糖精酯化废水的处理工艺研究[J]. 给排水, 2000, 26(11): 40-42.
- [5] 吴慧芳. Fenton 氧化-絮凝预处理糖精钠生产废水[J]. 工业安全与环保, 2004, 30(3): 14-15.

A Study of Pretreatment Technology of High Acidity Waste Water in the Glucide Production

LI Gang, ZHANG Jing, CAI Hua, WEI Yong - qian, LIU De - qi

(School of Chemical Engineering, Suzhou University, Jiangsu Suzhou 215123, China)

Abstract: This article focused on the pretreatment of the waste water engendered by the production process of glucide. The waste water includes high concentration of Cu^{2+} and acidity. This study researched the effects of three main factors: temperature, oxygenation and metalline replacement reaction, and also discussed the relationship among COD, Cu^{2+} , acidity and chroma. In the end, we put forward the appropriate condition of pretreatment, including the best aerate temperature at 80°C for 1h and so on. The ratio of copper displacement reached 80%, COD was wiped off by 50%, acidity was removed by 13%.

Keywords: glucide waste water; resource recycle; pretreatment

(上接第34页)

- [13] 褚良银, 陈文梅, 李晓钟, 等. 水力旋流器结构与分离性能研究(四)——底流管结构[J]. 化工装备技术, 1998, 6(19): 12-14.
- [14] Wills B A. Factors affecting hydrocyclones performance[J]. Mining Magazine, 1980 (2): 142-146.
- [15] ПоВаровВ.И. 选矿厂水力旋流器[M]. 王永嘉 译. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- [16] 褚良银. 固液分离用水力旋流器的设计[J]. 化工装备技术, 1995, 16(1): 10-13.
- [17] 刘一横. 分离用水力旋流器性能研究[D]. 成都: 成都科技大学, 1989.
- [18] 《选矿设计手册》编委会. 选矿设计手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
- [19] 苏晓东. 旋流器分离性能研究[D]. 成都: 成都科技大学, 1992.
- [20] 张鉴, 陈炳辰, 刘其瑞. 水力旋流器倾角变化对其分级指标影响的研究[J]. 金属矿山, 1990(2): 42-46.
- [21] 刘家祥, 金冠璋, 张治元. 水力旋流器安装倾角和部分参数对其分级指标的影响[J]. 西安冶金建筑学院学报, 1992, 24(4): 22-27.

Investigation of Performance Parameter of Hydrocyclone for Making CaCO_3 Serosity of Desulfurizing from Smoking

CAO Wei, FANG Ying

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Jiangsu Nanjing 210009, China)

Abstract: The paper introduces systematically the important impact of structure and operation parameters along with substance parameter to separate performance of hydrocyclone as well as to investigate its parameters which makes further optimization of hydrocyclone. At the same time the previous achievements were briefly reviewed and a prospect for development tendency is outlined.

Keywords: hydrocyclone; parameter; separation performance