

试验研究

氟化物生产废水高级氧化处理试验研究

闫伶¹,王坤²

(1.绍兴市环境保护局柯桥区分局,浙江 绍兴 312000;
2.煤科集团杭州环保研究院有限公司,浙江 杭州 311201)

摘要:考察了以微电解+催化氧化为主的高级氧化工艺对氟化物生产废水的处理效果,利用高铁酸钾对该类废水的 COD 及氯离子实现了同步脱除。实验结果表明:通过对有机氯的强化脱除,微电解+催化氧化对 COD 去除率达到 50% 以上;废水 TOC 的去除效果不显著,少量的高铁酸盐对废水的氯离子去除率可达 30%。

关键词:高氯盐;氯代甲烷;高级氧化;脱氯;微电解

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2018)05-0034-03

A STUDY OF ADVANCED OXIDATION PROCESS TREATING ORGANIC FLUORIDE PRODUCING WASTEWATER

YAN Ling¹,WANG Kun²

(1. Keqiao Branch of the Environmental Protection Bureau of Shaoxing City, Shaoxing 312000, China, 2. Hangzhou Environmental Protection Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China)

Abstract:The effectiveness of one advanced oxidation process (microelectrolysis + catalysis oxidation) was studied to treat fluoride producing wastewater. COD and chlorine was synchronously removed by adding potassium ferrate (K₂FeO₄). The results showed that the COD removal rate of "microelectrolysis + catalysis oxidation" process was over 50% because organochlorine was removed. However, total organic carbon (TOC) was little eliminated. The addition of a small amount of ferrate resulted in a 30% removal of chlorine ion.

Key words: High chloride salt; Chloromethane, Advanced oxidation, Dechlorination, Microelectrolysis.

在制冷剂、聚合材料、农药、化肥等化工产品生产过程中,经常用到氟化物以及甲烷氯化物等卤代类有机物,且这些物质容易混入排放出来的废水中。其中氟化物摄入过多容易引起人体器官、神经系统和细胞膜受损,严重的会导致甲状腺功能失调、肾功能障碍,诱发肿瘤^[1];甲烷氯化物能麻醉热体中枢神经,损害肝肾,摄入过高浓度可致人死亡^[2]。此类化学物质的键能强,很难在环境中被微生物降解,同时,废水中通常含有较高的盐分,

一旦流入环境中,将造成极大的环境风险,危害人体健康。

通常,水中的氟离子可以通过化学沉淀法去除,利用钙离子与氟离子反应生成不溶于水的 CaF₂^[3,4];甲烷氯化物由于其对微生物有毒害作用,化学性质稳定,可生化性差,因此很少直接利用生化法进行处理,更多的是通过吸附、氧化、化学还原等方法进行处理。目前,最为有效的当属高级氧化手段,该方法主要是利用高级氧化取代有机物中的-Cl,降低污染物生物毒性,提升可生化性,然后再采用生化方法进行去除。但是经高级氧化后

的甲烷氯化物废水中,氯离子含量又升高,从而进一步提升了废水的盐分,对后续的生化产生了不利的影响。因此,本研究拟采用新型微电解、催化氧化与高铁酸盐氧化技术对高氯盐含氟氯有机物进行处理,同时考察其对氯离子的去除效果。

1 材料与方方法

1.1 废水来源及水质指标

高氯盐含氟氯有机废水取自浙江某氟化厂生产废水,水中污染物以甲烷氯化物为主,水质指标如表1所示。由检测数据可知,这两股废水呈酸性,盐度均很大,尤其是氯离子的量;氟离子含量较高;COD也较高;废水有机污染来源广、成份复杂,有机负荷和水量的波动较大;废水中含有大量的难生物降解、对微生物有一定的抑制和毒性的污染物质。

表1 实验废水水质情况

水样编号	外观	pH	盐度(g/L)	COD(mg/L)	氯离子(g/L)
V-4601A	微黄	2.3	>40	3296	>20
V-4601C	黄褐色	2.1	>40	2623	>25

1.2 实验方法

废水COD采用国标法(GB11914-89)测定,pH采用pH计测定,盐分采用重量法测定,TOC采用TOC仪进行测定,氯离子、氟离子采用离子色谱法测定。所有数据均为多测测定数据的平均值。

实验所用填料为煤科院研发的新型多元微电解填料,填料填充比为0.6~0.7,进水pH为2~3,停留时间2h,反应过程中进行微曝气。

该研究选择了以下两种工艺为主。

工艺1:



工艺2:



(注:氧化剂为高铁酸盐,添加量为50~100 mg/L)

2 结果与讨论

2.1 微电解协同催化氧化技术处理高氯盐有机废水

在处理该类废水中,微电解+多相催化氧化工艺相对其他预处理工艺更有优势,在微电解反应和催化氧化反应中生成大量羟基自由基,羟基自由基是仅次于氟的氧化剂,能氧化大部分有机物,并降低废水的生物毒性,提高B/C比,对色度的脱除效果好。本实验所采用的微电解填料为新型多元微电解填料,空隙率大,具有反应速率快,不易板结,投加方便,运行稳定等特点。

经工艺1预处理后的废水指标如表2所示。

表2 氟化物生产废水经工艺1处理后水质变化

编号	样品名称	COD(mg/L)	盐度(g/L)	氯离子(g/L)	外观	pH
V-4601A	原水	3296			微黄	2.3
	微电解后	1880	59.72	>20	微黄	3.1
	微电解+催化氧化	900			清澈	3.4
V-4601C	原水	2632			黄褐	2.1
	微电解后	2092	40.38	>25	清澈	2.8
	微电解+催化氧化	1332			清澈	3.6

根据表2数据可知,工艺1对两种废水COD去除和色度的脱出均有较好的效果,但是由于COD的测定是基于国标法,其中规定废水中氯离子含量不超过1000 mg/L,而实验废水的氯离子浓度均高于20000 mg/L,因此测定前采用硝酸银沉淀法去除了大部分氯离子后,将水样进行稀释后测定。单从实验结果看,微电解及催化氧化工艺对此类废水具有良好的COD去除作用,两种水样经处理后,COD的去除率分别达到了72%和50%。但是由于该废水氯离子含量过高,经硝酸银沉淀后依然不能确保有效降低氯离子的干扰程度,因此该数据仅供参考。

2.2 高铁酸盐对高氯盐有机废水中氯离子的去除

为了解决氯离子干扰问题,我们在工艺1的基础上增加了氧化剂高铁酸盐的添加步骤,形成工艺2,并在工艺2中对TOC(总有机碳)和氯离子含量进行了测定(TOC测定采用TOC仪,氯离子测定采用离子色谱仪),实验结果如表3所示。

表3 氟化物生产废水经工艺2处理后水质变化

编号	样品名称	TOC mg/L	氯离子 g/L	外观
V-4601A	原水	457.05	49.7	黄色
	工艺2	376.6	32.9	清澈
V-4601C	原水	436.65	24.5	微黄
	工艺2	484.35	15.9	清澈

实验表明,废水中 TOC 含量均较低实际有机物的含量较低,通过氧化剂的添加,对有机物的去除效率较低,但对两股废水的氯离子均有 30 % 以上的去除,这对后续的生化反应减轻了一定的负荷。同时,高铁酸盐的添加量仅需 100 mg 每升废水,即每吨废水添加 0.05~0.1 kg,用量小,成本低,能有效缓解废水后续生化处理的压力。

2.3 微电解催化氧化与高铁酸盐处理高氯盐有机废水机理分析

根据以上实验结果,可以分析得出微电解+催化氧化技术能够起到废水中氯代甲烷污染物的脱氯作用,从而降低了废水 COD,而该氧化对 TOC 的去除率贡献极小,主要起到了改变有机污染物的性质,提升废水的可生化性。同时,经微电解+催化氧化工艺处理后的废水,再投加高铁酸盐,高铁酸钾的强氧化性能够使得水中的氯离子以氯气的形式释放,从而一定程度上降低了废水的盐分和

生物毒性,使其具有了生化处理的可能。

3 结论

通过上述试验研究,采用多元微电解+催化氧化处理氟化厂有机废水,具有较高的 COD 去除效率和氯甲烷脱氯效果,而该工艺配合高铁酸盐复合氧化后,能进一步起到脱除废水中氯离子的作用,去除率在 30%左右,吨水高铁酸盐投加量仅需 0.05~0.1 kg。

参考文献

- [1] 刘志青,吕文明,柴超,含氟废水的处理研究[J],河北化工,2010,33(6): 72-74
- [2] 高菲,脱氯菌的筛选固定化及其降解甲烷氯化物废水机理研究[D],武汉工程大学,2016.
- [3] 姜华,刘佳,苏国栋,含氟废水的处理[J],化工生产与技术,2012,19(6):21-24.
- [4] 周武超,付权峰,张运武,麻宝娟,含氟废水处理技术的研究进展[J],化学推进剂与高分子材料,2013,11(11): 45-50.