

电化学/水解/接触氧化/离子交换处理有机金属废水

吴楠^{1,2}, 王三反^{1,2}, 宋小三^{1,2}, 李乐卓^{1,2}, 张雪³

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 寒旱地区水资源综合利用教育部工程研究中心, 甘肃 兰州 730070; 3. 西北师范大学知行学院环境科学与工程系, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 针对高浓度有毒有机金属化合物废水和有机金属化合物固体危险废弃物危害大、难处理的特点,采用电化学/水解酸化/接触氧化/离子交换工艺处理,处理水量为 $2\text{ m}^3/\text{d}$ 。运行结果表明,该工艺对有机金属化合物废水具有较好的处理效果,对COD、Pb、Sn、Hg、Cu的去除率均达到99%,金属回收率达98%以上,出水水质满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996),可为类似废水的处理提供技术指导。

关键词: 有机重金属; 电化学; 水解酸化; 接触氧化; 离子交换; 危险废弃物

中图分类号: TU992.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)16-0094-04

Treatment of Organometallic Wastewater by Electrochemistry, Hydrolytic Acidification, Biological Contact Oxidation and Ion-exchange Process

WU Nan^{1,2}, WANG San-fan^{1,2}, SONG Xiao-san^{1,2}, LI Le-zhuo^{1,2}, ZHANG Xue³

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Engineering Research Center for Cold and Arid Regions Water Resource Comprehensive Utilization <Ministry of Education>, Lanzhou 730070, China; 3. Department of Environmental Science and Engineering, Zhixing College, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: According to the characteristics of high concentration poisonous organometallic wastewater and organometallic solid wastes, which were highly hazardous and difficult to treat, a combined process of electrochemistry, hydrolytic acidification, biological contact oxidation and ion-exchange was used with the treatment capacity of $2\text{ m}^3/\text{d}$. The operation result showed that the process had good performance on organometallic wastewater treatment. The removal rates of COD, Pb, Sn, Hg, and Cu were all above 99%, and the metal recovery rate was over 98%. The effluent quality could meet the requirements of *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978 - 1996), thus the project could provide technical guidance for similar wastewater treatment.

Key words: organometallic compounds; electrochemistry; hydrolytic acidification; biological contact oxidation; ion-exchange; hazardous waste

水中有机金属化合物指重金属与烷基结合或与碳元素配位结合形成的物质,种类繁多,基本可分为直链烷基类与芳香基类两种。与水中重金属离子相比,有机金属化合物具有种类多、成分复杂、毒性强

等特点,且大部分重金属在自然条件下会发生生物甲基化作用^[1]。有机金属化合物随着在工农业生产中的广泛应用已进入生态循环系统。对于固体有机金属化合物,目前主要采用填埋方式处理,易在降

水等条件下溶解进入地下水引发深层次污染^[2]。有机金属化合物多属于《危险化学品名录》中的危险或剧毒化学品,具有脂溶性,生物毒性强。

针对废水中有机金属化合物和有机金属化合物固体危险废弃物目前还没有成熟或适宜的无害化处置方法和设备的问题,采用电化学/水解酸化/接触氧化/离子交换处理废水中有机金属化合物,并设计了一种无害化处理装置,探索以电化学为核心无害化处理有机金属化合物并回收金属单质再利用的可能性,以此解决某危险废弃物处置中心内含有有机金属化合物固体危险废弃物的处理难题,为进一步的工程实践应用提供理论和技术支撑^[3]。

1 废水水质

某危险废弃物处置中心有机重金属处理工程设计处理量为 2 m³/d。与普通多种重金属混合废水不同,处置中心内有机重金属废水通常只含有单一金属,重金属质量分数为 4%~7%,有机物含量高, COD≥8 200 mg/L。出水水质执行《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)。

2 废水处理工艺

2.1 工艺流程

废水处理工艺流程见图 1。

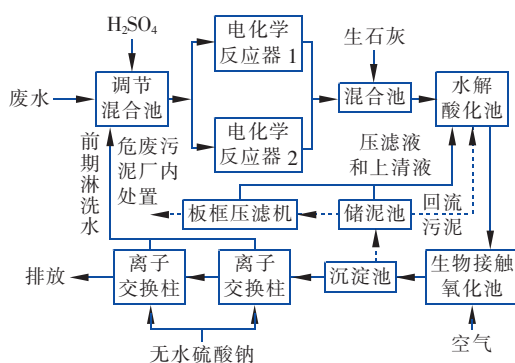


图1 废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

废水或有机金属化合物固体危险废弃物进入调节混合池与加入的硫酸混合、溶解,调节体系 pH 值,通过水泵提升至电化学反应器。在电化学作用下,阳极产生的大量·OH 将有机重金属化合物破坏,从而释放出重金属离子,在阴极还原沉积。利用电化学反应将复杂有毒有机化合物转化为无毒、简单有机物,为生物处理创造条件,解决了对生物系统的毒害问题,部分有机物被直接氧化为 CO₂、H₂O 而

直接去除。废水通过混合池调节 pH 值进入水解酸化池,利用兼氧、厌氧菌降低有机物浓度。经厌氧处理后进入生物接触氧化池,进一步去除有机物。沉淀池出水进入 2 套强酸性钠型离子交换柱,进一步去除残留重金属离子,经离子交换处理后达标排放。储泥池上清液和压滤液回流至水解酸化池,污泥作为危险废弃物运送厂内车间处置。前期淋洗液输送至调节混合池,与前端废水混合后进入电化学反应装置处理。

2.2 主要设备及参数

① 调节混合池。1 座,玻璃钢结构,有效容积为 1 m³。设有搅拌器 1 台,在调节废水水量、水质的同时,可使废水与所加药剂充分反应,提高后续电化学反应效率。调节混合池还可用于有机金属化合物固体危险废弃物的溶解处理,为有机金属化合物固体危险废弃物使用电化学处理创造条件。

② 电化学反应器。2 套,尺寸为 1.2 m×0.6 m×0.7 m,总处理能力为 2 m³/d。该电化学反应器为新型高效反应器,反应器内壁周边布置竖向导流挡板,设内循环系统,控制内部液体流动状态,可提高电解槽传质效果和电流效率。除可用于处理废水中有机金属化合物外,还可处理水中重金属离子、有机金属化合物固体危险废弃物。反应器内设置 9 张阳极板、8 张阴极板,极间距为 65 mm,其中阳极为 SnO₂/Ti 电极,阴极为不锈钢电极或拟定向回收金属电极。每套电化学反应器内部放置一台内循环泵,循环率为 40%,与竖向导流挡板相结合,传质效果好,负荷率高,减少了反应时间。

③ SnO₂/Ti 电极。涂覆二氧化锡钛基电极,单张尺寸为 500 mm×600 mm。与其他不溶性阳极相比,SnO₂/Ti 电极具有析氧电位和电催化活性高、对于有机物降解效率高、化学和电化学性能稳定的特点。

④ 整流器。2 套,最大输出功率为 10 kW。电压范围为 0~10 V,电流范围为 0~1 000 A。

⑤ 混合池。1 座,玻璃钢结构,有效容积为 1 m³。内置搅拌器 1 台,调节反应后出水 pH 值,满足进入生物处理单元的要求。

⑥ 水解酸化池。1 座,不锈钢结构,有效容积为 1 m³,HRT=12 h。内设推流装置 1 套,组合填料为 0.5 m³,低压聚乙烯材质。

⑦ 生物接触氧化池。1 座,不锈钢结构,有效

容积为 0.5 m^3 , $\text{HRT} = 6 \text{ h}$ 。采用穿孔曝气管曝气, ABS 材质, 主管管径 DN20, 曝气支管管径 DN15, 曝气孔径为 8 mm 。内置生物填料 0.16 m^3 , 低压聚乙烯材质。

⑧ 二沉池。1 座, 不锈钢结构, 采用竖流式沉淀池, 有效容积为 1 m^3 。

⑨ 污泥处理设施。储泥池 1 座, 不锈钢结构, 有效容积为 1 m^3 。设微型螺杆泵 1 台, $Q = 3 \text{ L/h}$, $H = 1.8 \text{ MPa}$, $P = 0.2 \text{ kW}$ 。微型板框压滤机 1 台, 有效容积为 6.4 L 。

⑩ 阳离子交换柱。2 座, 串联运行, 采用凝胶型强酸性钠型阳离子交换树脂。饱和工作周期为 24 h , 树脂层高度为 0.8 m 。采用无水硫酸钠为再生剂, 流速为 0.4 m/h 。

3 调试及运行效果

3.1 操作电流密度调试

电流密度直接影响电极反应类型及产物, 而电流效率、操作电压决定了反应的经济性。通过调试电化学反应器的操作电流密度, 得出如图 2 所示电流密度-电压-有机重金属残留率关系, 可确定操作电流密度为 50 A/m^2 , 相应操作电流为 240 A , 电压为 3.3 V 。

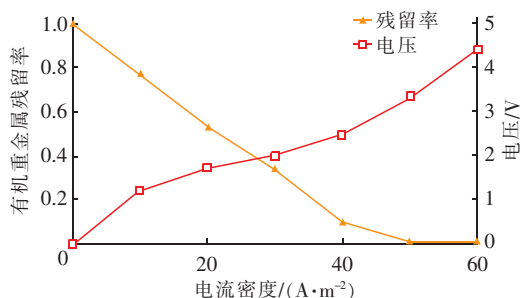


图2 电流密度对有机重金属残留率和电压的影响

Fig. 2 Influence of current density on residual rate and voltage

3.2 电化学处理体系 pH 值调试

溶液 pH 值对电化学处理重金属体系废水有着重要的影响, 低 pH 值导致阴极析氢反应增多, 影响电流效率和回收率, 高 pH 值则有可能超出金属溶度积发生沉淀现象减少回收。在调试过程中, 利用金属氢氧化物溶度积计算处理体系 pH 值, 经试验证明是可行的。以醋酸铅为例, 其 K_{sp} 为 1×10^{-16} , 计算处理体系 pH 值为 3, 通过试验得出处理体系 pH 值为 3~4, 如图 3 所示。

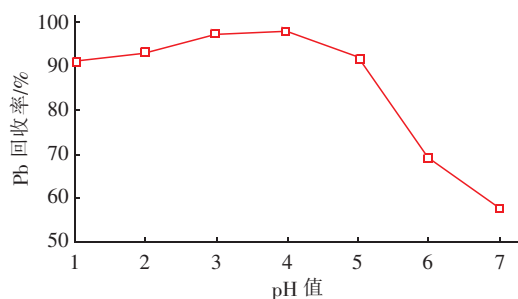


图3 溶液 pH 值对金属铅回收率的影响

Fig. 3 Influence of pH on the recovery of Pb

3.3 运行效果

该工程调试完成后运行稳定, 效果优良, 可处理回收多种有机重金属废水, 出水水质执行《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)。日常检测结果如表 1 所示。

表1 出水水质检测结果

Tab. 1 Monitoring results of effluent quality

项 目	COD	Pb	Sn	Hg	Cu
进水/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	8 200	67 254	41 258	25 487	58 970
出水/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	68	0.4	0.2	0.03	0.3
排放标准/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	100	1	0.5	0.05	0.5
金属回收率/%	—	98.24	98.31	98.74	98.89

4 经济分析

该工艺日常运行成本主要为电费、药剂费。废水处理能力为 $2 \text{ m}^3/\text{d}$, 直接运行费为 $6.58 \text{ 元}/\text{m}^3$, 其中电费为 $6.45 \text{ 元}/\text{m}^3$, 药剂费为 $0.13 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。

5 结论

① 采用电化学/水解酸化/接触氧化/离子交换工艺处理高浓度有机金属化合物废水, 运行稳定, 出水水质满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996), 同时可用于有机金属化合物固体危险废弃物的无害化处置, 效果良好。

② 该工艺解决了高浓度有机金属化合物废水和有机金属化合物固体危险废弃物无害化处置的难题, 同时贵金属单质回收率高, 经济效益良好, 可为类似废水的处理提供解决方案。

参考文献:

[1] 崔福义, 任刚. 饮用水的有机锡问题及对策[J]. 环境工程学报, 2007, 1(1): 1-6.

Cui Fuyi, Ren Gang. Organotin problem in potable water and its countermeasures[J]. Chinese Journal of

(下转第 102 页)