

含硫染料中间体废水的预处理技术研究

李 轶,王 超,刘桂文

(河海大学水文水资源及环境学院,江苏 南京 210098)

摘要 采用铁屑还原-混凝法对含硫染料中间体废水进行预处理,试验结果表明,在最佳操作条件下,硫的去除率为 98.5%,出水清澈透明,无 S^{2-} 存在;COD_{Cr} 去除率为 65.0%,BOD₅/COD_{Cr} 由 0.085 提高到 0.15,可对废水进行生化处理;同时回收得到含量 56% 的 Na₂S 溶液,可直接用于染料中间体的再生产.此法将废水中的含硫化合物以 Na₂S 形式回收,为该类废水的综合治理开辟了一条新途径.

关键词 铁屑还原 混凝 脱硫 预处理

中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** 1000-1980(2001)06-0065-03

芳香族氨基类化合物是重要的染料中间体,它是制备各种染料不可缺少的原料.该类产品在生产过程中,有相当一部分使用 Na₂S 做还原剂.因此,生产中排出含有反应生成的 Na₂SO₃,Na₂S₂O₃,过量的 Na₂S 及溶解少量有机物的还原废水.该废水外观呈棕色,COD_{Cr} 值较高,盐度大,可生化性差,一般可称之为含硫染料中间体废水.废水中大量的不同形态的含硫化合物对微生物有强烈的抑制作用,要实现生化处理则必须将含硫化合物除去,为了减少资源的浪费,提高处理效益,通常要考虑回收利用废水中的硫.

该类废水中硫一般以 Na₂SO₄ 和 Na₂S₂O₃ 两种形式回收,分别用于造纸制浆和制作海波等行业^[1].考虑到中间体生产中需大量的 Na₂S 做还原剂,如能将废水中硫以 Na₂S 形式回收,则可直接用于再生产,节省大量成本.近年来国内外陆续报道了利用铁屑还原处理多种工业废水的研究^[2],本文在分析国内外研究的基础上采用铁屑还原-混凝法对废水中含硫化合物进行了回收性试验研究,取得了较好的结果,为该类废水的综合治理开辟了一条新途径.

1 实 验 部 分

1.1 废水水质

某染料厂排放的染料中间体废水,含有的有机物主要为对位酯(对-氨基苯-β-羟乙基砒硫酸酯)及其生产过程中携带出的副产物,无机盐主要为 Na₂SO₄,Na₂S₂O₃,Na₂S,其水质见表 1.

表 1 废水水质

Table 1 Quality of wastewater

COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	总 S /(g·L ⁻¹)	Na ₂ SO ₄ /(g·L ⁻¹)	Na ₂ S ₂ O ₃ /(g·L ⁻¹)	Na ₂ S /(g·L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	pH 值	色度
88 765.8	17.25	7.17	121.56	7.78	7545.1	13.5	800 倍

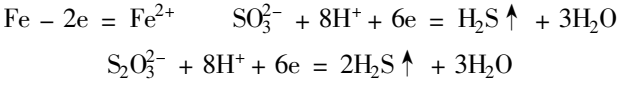
1.2 试验装置及方法

原水加浓硫酸酸化后,由高位槽进入装有铁屑和石墨的反应器,在搅拌作用下充分反应,释放出的气体用 30% 的 NaOH 二级吸收,出水用石灰中和,取中和水测定 COD_{Cr},S,pH 等项目.试验所用铁屑和石墨大小为 16~40 目,搅拌器为普通的电动搅拌器,使用时转速为 100 r/min,反应器为内径 80 mm 的玻璃柱,处理时间歇进水.

2 反 应 原 理

反应是利用铁屑中的铁、碳之间形成的无数微电池以及铁屑和石墨之间形成的大原电池所引起的电化

反应和化学反应而起作用的,电极反应的产物和铁屑表面新裸露出的铁原子均具有较高的化学活性,可与废水中的 $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} 及有机物发生氧化还原、沉淀、絮凝等作用,从而得到 H_2S 并达到去除污染物的目的.主要反应如下:



3 结果与讨论

3.1 废水处理结果的影响因素

3.1.1 填料比的影响

实验结果表明,反应器中铁、碳填料体积比对处理结果有明显影响.废水加酸后,在填料不同体积比的反应器中搅拌反应 20min,出水中和后硫去除率如图 2 所示.由图 2 可知,铁碳比小于 1:1 时,铁量较少,反应不完全;当铁碳比为 1:1 时,硫脱除率最高,继续增加铁屑含量,铁屑易结块,不利于硫的脱除,故填料比为 1:1 较合适.

3.1.2 加酸量的影响

加入相对原水不同体积比的浓硫酸,搅拌反应,中和后其 COD_{Cr} 和硫去除率如图 3 所示.图 3 表明,随着加酸量的增加, COD_{Cr} 和 S 的去除率逐渐增加,但超过 10% 后,去除增加趋势平缓.试验中发现,加酸量小于 12%,部分脱除的 S 以单质硫形式存在,不利 S 的回收,因此,从回收 Na_2S 的角度来说,加酸量以 12% 较合适.

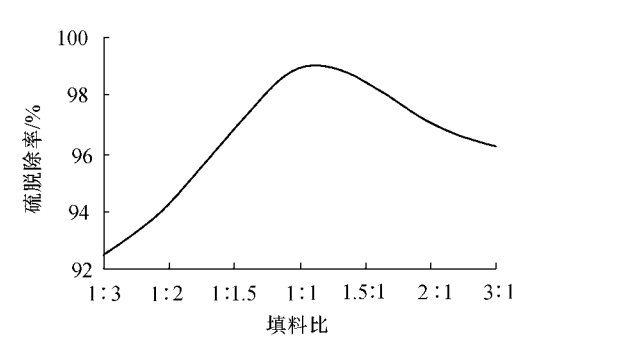


图 2 铁、碳填料体积比对处理结果的影响

Fig.2 Influence of volume ratio of iron to carbon on treatment result

3.1.3 停留时间的影响

考察废水在反应器中的停留时间对处理结果的影响,结果如图 4 所示.由图 4 可知,随着反应时间的增加,S 去除率逐渐升高,pH 也逐渐升高,反应 15 min 后,S 去除率达最大值,继续反应去除率变化缓慢,pH 值升高,铁屑消耗量增加,因此,反应 15 min 为宜.

3.1.4 搅拌作用影响

由于废水中含硫较高,反应生成的大量 H_2S 来不及扩散,易与铁屑反应生成 FeS ,使反应难以进行.因此,试验采用搅拌的形式,便铁屑处于不停的运动中,以获得更好的处理效果.搅拌与静止两种状态下处理结果如表 2 所示.

由表 2 数据可以看出,在搅拌作用下,反应时间由 30 min 减至 15 min,且各项指标都有明显提高,搅拌作用主要体现在以下屑处于运动两点:(a)在搅拌作用下,铁电得以充分散发,减少了 FeS 的生成,铁屑不易结块,同时由于更多的 H_2S 被吸收,提高了 S 回收率.(b)搅拌使反应物

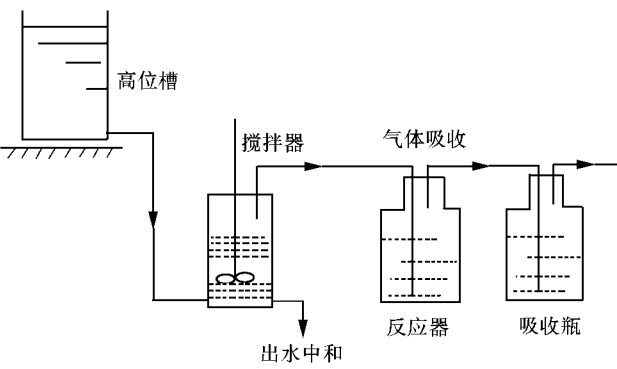


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Sketch of experimental equipment

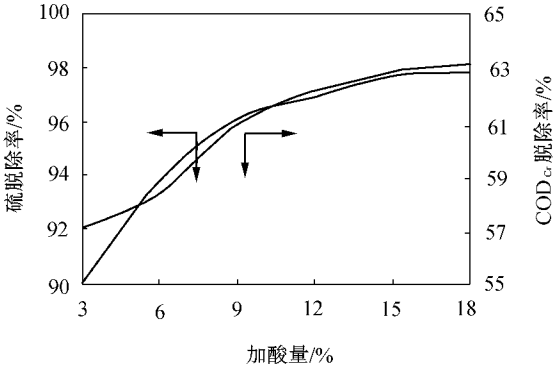


图 3 加酸量对处理结果的影响

Fig.3 Influence of acid volume on treatment result

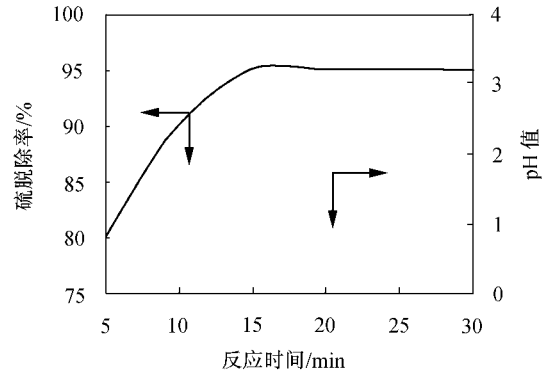


图 4 反应时间对去除效果的影响

Fig.4 Influence of reaction time on treatment result

充分接触,从而可加快反应速度,减少废水停留时间.

3.2 最佳条件下试验结果

3.2.1 废水处理结果

向废水中加入其体积 12% 的浓硫酸,稍停留,通入装有铁屑和石墨 (1:1) 的反应器中,搅拌反应 15 min,气体用 30% 的 NaOH 溶液吸收,出水用石灰中和至 pH = 9 左右,沉淀取上层清液分析,处理结果见表 3.

废水经处理后,硫的去除率为 98.5%,无 S²⁻ 存在,COD_{Cr} 的去除率为 65.2%,中和水清澈透明,BOD₅/COD_{Cr} 值由 0.085 上升至 0.15,可进一步进行生化处理.

3.2.2 Na₂S 回收结果

用 NaOH 溶液吸收生成的气体,可得到含量 56% 的 Na₂S 溶液,溶液中 Na₂S 含量占总硫的 90% 以上,硫回收率为 66.0%.

4 结 论

- a. 用铁屑还原-混凝法处理含硫染料中间体废水,影响因素包括填料比、加酸量、停留时间和搅拌作用. 最佳反应条件为 填料比 1:1、加酸量 12%、停留时间 15 min、搅拌反应. 此时硫的去除率为 98.5%,COD_{Cr} 的总去除率为 65.2%,BOD₅/COD_{Cr} 值由 0.085 上升至 0.15,可进行生化处理,NaOH 吸收液中 Na₂S 含量占总硫的 90% 以上,S 回收率为 66.0%.
- b. 铁屑在搅拌状态下发生反应,可使生成的 H₂S 得以充分释放,提高了硫回收率. 同时避免了铁屑结块,缩短了反应时间.
- c. 用铁屑还原-混凝法处理含硫染料中间体废水,流程简单,操作方便,为该类废水的处理开辟了新途径,值得进一步推广使用.

参考文献:

[1] 杜永家. 含硫废水处理综述[J]. 染料工业,1993,30(1) 21~24.
[2] 全曼. 铁屑在处理工业废水中的应用[J]. 工业水处理,1989,9(6) 9~12.

Pretreatment of Sulfide Loaded Dye Intermediate Wastewater

LI Yi, WANG Chao,LIU Gui-wen

(College of Water Resources and Environment, Hohai Univ., Nanjing 210098, China)

Abstract: Pretreatment of sulfide loaded dye intermediate wastewater is performed based on the iron reduction-coagulation method. Experimental results show that, under the optimal operation conditions, the removal efficiency of COD_{Cr} and sulfur can reach 65.0% and 98.5% respectively, and the ratio of BOD₅ to COD_{Cr} can be increased from 0.085 to 0.15. After the treatment, the water is limpid and can be further treated with biological method. At the same time, Na₂S solution can be recovered for the reproduction of dye intermediate. Sulfur in wastewater can be recovered in the form of Na₂S with this method.

Key words: iron reduction ; coagulation ; sulfur removal ; pretreatment