

糖蜜除氯树脂再生废液脱色研究

叶恒朋¹, 蓝际荣¹, 梁明松¹, 余文秀², 王杰¹, 刘熾元¹

(1 中南民族大学 资源与环境学院 武汉 430074; 2 中南民族大学 经济学院 武汉 430074)

摘要 为研究糖蜜除氯树脂的再生废液脱色, 采用40 mg/L 硫酸铝和5 mg/L 聚丙烯酰胺处理100 mL 再生废液10~15 min, 在酸化条件下用6 g/L 活性炭沉淀吸附4 h, 在少量亚铁离子下用1.0 mL 双氧水氧化2 h, 使用铂钴比色法测量了脱色前和脱色后溶液的色度, 比较了各种脱色工艺的脱色率。研究结果表明: 混凝沉淀-吸附剂吸附-物理化学催化氧化脱色的组合工艺脱色率较高, 成本低且不会造成二次污染。

关键词 糖蜜废液; 色度; 脱色

中图分类号 TQ032.4 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2017)02-0011-04

Research on De-coloration of Molasses De-chlorination Resin Regenerated Wastewater

Ye Hengpeng¹, Lan Jirong¹, Liang Mingsong¹, Yu Wenxiu², Wang Jie¹, Liu Xiyuan¹

(1 College of Resources and Environment Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

2 College of Economics, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract In this study, the decoloration of wastewater regenerated by dechlorinated molasses resin was studied. 100 mL of the regenerated wastewater was treated with 40 mg/L aluminum sulfate and 5 mg/L polyacrylamide (coagulation process) for 10~15 min, in combination with acidification precipitation with 6 g/L activated carbon adsorption for 4 h, and then with 1.0 mL hydrogen peroxide oxidation under trace ferrous ion for 2 h. The de-coloration rates were compared by measuring the color scale of the wastewater before and after de-coloration using chromium-cobalt colorimetry. The results showed that by a combination of coagulation precipitation, adsorbent adsorption, physical and chemical catalytic oxidation de-colorization processes, high de-colorization rate could be obtained. This process was also of low cost and did not cause secondary pollution.

Keywords molasses wastewater; chroma; de-coloration

我国锰矿资源丰富,但其中90%为贫矿^[1]。为有效利用低品位的氧化锰矿资源,以糖蜜为代表的湿法二氧化锰还原技术受到了高度关注^[2]。但在锰矿的浸取过程中,糖蜜中的Cl⁻进入电解槽并在新液富集,对电解工艺造成较大危害,引起电解锰工艺中阳极板的腐蚀和断裂^[3]。

广西某电解锰公司尝试用离子交换树脂法预去除糖蜜中的氯离子,取得了较好的结果,但糖蜜脱氯树脂再生废液色度较高,达不到环保要求;废液含有大量的残糖、色素、无机盐等,COD高,颜色深,排入江河造成水体富营养化、缺氧、鱼虾绝迹、河水发臭,

严重污染环境。因此如何高效地去除树脂再生废液色度,是采用离子交换树脂法去除糖蜜中的氯离子的关键之一。

有机类废水呈现不同的颜色,主要是其含有致色官能团——多酚类化合物、氨基氮化物等致色物质,因此国内外研究者一般采用混凝、吸附、氧化等工艺对其进行处理^[4-9]。本研究采用混凝沉淀预处理、吸附剂吸附和物理化学催化氧化脱色的组合工艺,对糖蜜除氯树脂再生废液进行脱色技术研究,探讨了最佳的工艺技术参数,使废液色度达到国家规定的排放标准,且脱色的成本企业能接受。

收稿日期 2015-04-23

作者简介 叶恒朋(1977-)男,副教授,博士,研究方向:工业废水处理研究,E-mail: yehengpeng@126.com

基金项目 国家科技支撑计划资助项目(2015BAB01B01, 2015BAB01B03);国家级中南民族大学大学生创新计划项目(GCX15016)

1 实验部分

1.1 材料和仪器

实验用废糖蜜由中信大锰矿有限公司提供,其他主要试剂 H_2O_2 、NaOH、浓 H_2SO_4 、 $FeSO_4$ 、浓 HCl、 K_2PtCl_6 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、聚丙烯酰胺、NaClO 购于国药集团化学试剂有限公司,AR 级。

Sartorius 普及型 pH 计(PB-10)、精密电子天平(北京赛多利斯仪器)85-2 型恒温磁力加热搅拌器(江苏省金坛市宏华仪器厂),DHG-9030 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备),SHA-C 恒温振荡器(国华企业)。

1.2 硫酸铝和聚丙烯酰胺混凝沉淀

分别取 100 mL 再生液于 6 个 150 mL 锥形瓶中,再分别加入 0,30,40,50,60,70,80,90,100 mg/L $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 固体且每份中加入 5.0 mg/L 聚丙烯酰胺凝胶,将锥形瓶放置于磁力搅拌器上,搅拌 10~15 min,沉淀 1.5 h 取上清液,用铂钴比色法测量各溶液的颜色。

1.3 吸附剂吸附

1.3.1 最佳效果投药量

分别取 100 mL 混凝后废液于 8 个 150 mL 锥形瓶中,再分别加入 0,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6,0.7,0.8 g 粉末活性炭,将锥形瓶放置于磁力搅拌器上,搅拌 5 h,沉淀 1.5 h 取上清液,用铂钴比色法测量各溶液的颜色。

1.3.2 吸附平衡时间和 pH 值对吸附的影响

分别取 100 mL 混凝后废液于 10 个 150 mL 锥形瓶中记 A 组,再分别取 100 mL 混凝后废液于 10 个 150 mL 锥形瓶记 B 组,分别编号 1~10。两组分别加入 0.6 g 粉末活性炭,A 组滴加硫酸调 pH 为 3.5~4.0,B 组保持不变,测 pH 约为 7.0。将锥形瓶放置于磁力搅拌器上,每组分别搅拌 1,2,3,5,6,7,8,9,10 h,沉淀 1.5 h 取上清液,用铂钴比色法测量各溶液的颜色。

1.3.3 混凝和吸附剂吸附

分别取 100 mL 色度为 500 度废液于 10 只 150 mL 锥形瓶中,再分别加入 40 mg/L 硫酸铝、5 mg/L 聚丙烯酰胺凝胶和 0.6 g 粉末活性炭,pH 调为 3.5~4.0,将锥形瓶放置于磁力搅拌器上,分别搅拌 1,2,3,5,6,7,8,9,10 h,沉淀 1.5 h 取上清液,用铂钴比色法测量各溶液的颜色。

1.4 氧化脱色

1.4.1 过氧化氢脱色

分别取 20 mL 再生液于 8 个 150 mL 锥形瓶中,再分别加入 0,0.2,0.5,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0 mL H_2O_2 溶液,此时溶液 pH 约为 4.0。将锥形瓶放置于磁力搅拌器上,搅拌 3 h,曝气 2 h 后,用铂钴比色法测量各溶液的颜色。

1.4.2 芬顿反应脱色

分别取 20 mL 再生液于 12 只 150 mL 锥形瓶中并编 A、B 组,调节溶液 pH 约为 4.0,再分别加入 0,0.2,0.5,1.0,1.5,2.0 mL H_2O_2 溶液后,向 A 组每个锥形瓶中加入 0.1 mL,1.0 mmol/L $FeSO_4$ 溶液,向 B 组每个锥形瓶中加入 0.2 mL,1.0 mmol/L $FeSO_4$ 溶液置于磁力搅拌器上,搅拌 2 h 后,用铂钴比色法测量各溶液的颜色并记录。

1.4.3 硫酸锰催化过氧化氢脱色

分别取 20 mL 再生液于 6 个 150 mL 锥形瓶中,溶液 pH 约为 4.0,再分别加入 0,0.2,0.5,1.0,1.5,2.0 mL H_2O_2 溶液后,向每个锥形瓶中加入 0.2 mL 1.0 mmol/L $MnSO_4$ 溶液,置于磁力搅拌器上,搅拌 3 h,用铂钴比色法测量各溶液的颜色。

1.4.4 次氯酸钠脱色

分别取 20 mL 再生液于 8 个 150 mL 锥形瓶中,分别加入 0,0.2,0.4,0.5,1.0,1.5,2.0,2.5 mL NaClO 溶液,将锥形瓶放置于磁力搅拌器上,搅拌 2 h 后,用铂钴比色法测量各溶液的颜色。

1.4.5 紫外光脱色

量取 50 mL 再生液于玻璃反应器中,通光源冷却水,确保光源箱的挡板挡光的前提下,打开紫外光源,将反应器置于磁力搅拌器中,通反应器冷却水,并打开磁力搅拌。先取样 5.0 mL 至离心管中,此时反应时间计为 0 min。待光源预热约 15 min 后,打开挡板,开始光催化反应。分别在 5,15,30,60 min 取样 5 mL 至离心管中,待所有的样品取样完毕后,离心取上清液进行铂钴比色法测定各溶液的颜色。

1.5 色度的测定

采用铂钴比色法^[10,11]测定色度。

2 结果与讨论

2.1 混凝沉淀

硫酸铝和聚丙烯酰胺(PAM)混合絮凝处理印染废水,对废液进行混凝处理其脱色效果见图 1。由图 1 可见:单一的硫酸铝和聚丙烯酰胺凝胶的脱色效果有一定作用,但效果不明显;仅为 20% 的色度

去除率说明,只有少部分物质能够被絮凝沉淀。

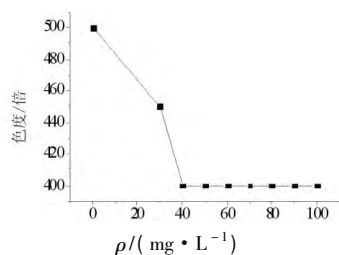


图1 硫酸铝和PAM混凝溶液色度曲线

Fig.1 Chromaticity curve of aluminum sulfate solution and PAM coagulation

2.2 吸附剂吸附

2.2.1 最佳效果投药量

对废液进行物理吸附处理,其脱色效果随活性炭变化见图2。由图2可见:使用活性炭吸附脱色率仅为37.5%,它对色度的去除有一定效果但远不及国家标准,且耗时较长,由于废液中的大量大分子或胶体物质在一定程度上影响了活性炭的吸附。

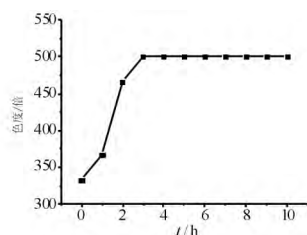


图2 活性炭吸附溶液色度曲线

Fig.2 Chromaticity curve of activated carbon adsorption solution

2.2.2 吸附平衡时间和pH值对吸附的影响

溶液pH值对活性炭吸附的影响结果见图3。由图3可见:在酸性条件下脱色效果更好。当pH为4.0时色度的去除率可达到45%,由于活性炭具有芳香环式的结构,最善于吸附芳香族有机物和碳链较长的其他有机物,对不带电分子的吸附优于带电者,而对后者的吸附则在酸性和中性溶液中优于碱性溶液。弱酸性物质在低pH下带电较少,较易被吸附;高pH下电荷较强对吸附作用不利。糖蜜废液中大多为碳链较差的有机物,在酸性条件下色度的去除效果更佳。

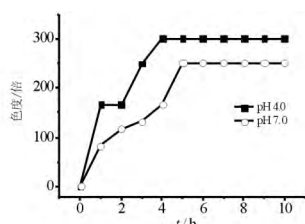


图3 不同pH值下活性炭吸附溶液色度曲线

Fig.3 Chromaticity curve of activated carbon adsorption solution under different pH values

2.2.3 混凝和吸附剂吸附

pH 4.0下混凝和吸附的同步处理,其脱色效果随时间变化见图4。由图4可见:其脱色效果较混凝和吸附相分开的工艺效果更佳,可使废液色度从500降到200,脱色率达到60%。

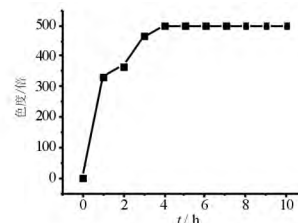


图4 混凝和活性炭吸附同步处理溶液色度曲线

Fig.4 Chromaticity curve of coagulation and activated carbon adsorption solution by synchronous processing

2.3 过氧化氢脱色及pH值影响

对混凝、吸附后的废液进行氧化脱色研究,采用过氧化氢处理及在不同pH值下添加硫酸亚铁、硫酸锰作催化剂下的脱色效果,结果见图5。由图5可见:在酸性和硫酸亚铁作催化剂条件下,脱色效果较好并达到了国家排放要求。在酸性条件下防止 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 生成沉淀,促进羟基自由基的生成对糖蜜废液的氧化效果更好。

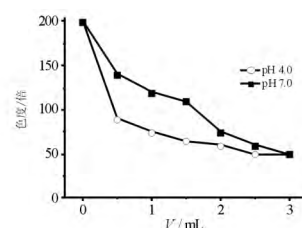


图5 过氧化氢脱色溶液色度曲线

Fig.5 Chromaticity curve of hydrogen peroxide bleaching solution

2.4 芬顿反应脱色

芬顿反应具有去除难降解有机污染物的高能力,在印染废水、含油废水、含酚废水、焦化废水、含硝基苯废水、二苯胺废水等废水处理中应用广泛,去除糖蜜废液的色度效果较好,芬顿反应脱色结果见图6。由图6可见:仅需要1.5 mg/L的过氧化氢和相应比例的硫酸亚铁,便可以使色度为200的废液降至50并到达国家排放标准,说明芬顿反应在该体系中具有一定的高效性。

2.5 硫酸锰催化过氧化氢脱色

硫酸锰和过氧化氢共存对糖蜜废液进行氧化脱色,结果见图7。由图7可见:色度去除率可达75%,处理后色度为50,达到国家排放标准。因为过氧化氢在锰离子存在的情况下促进形成氧-氢自由基,增强了对糖蜜废液的氧化效果达到色度去除的目的。

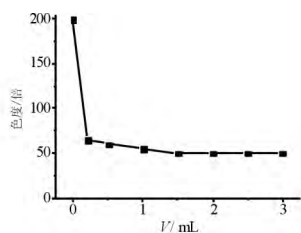


图6 芬顿脱色溶液色度曲线

Fig. 6 Chromaticity curve of fenton decoloring solution

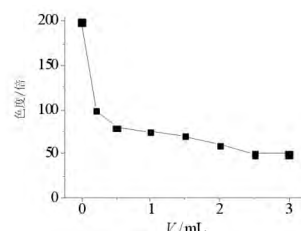


图7 硫酸锰催化过氧化氢脱色溶液色度曲线

Fig. 7 Chromaticity curve of manganese sulfate catalytic hydrogen peroxide bleaching solution

2.6 次氯酸钠脱色

pH 4.0 下对混凝、吸附后的废液,采用次氯酸钠处理其脱色效果如图 8。由图 8 可见:次氯酸钠对该废液脱色效果极好并达到了国家排放要求,但由于次氯酸钠将带来新的污染物——氯离子,对后续处理增加了成本。

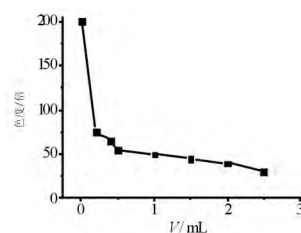


图8 次氯酸钠脱色溶液色度变化曲线

Fig. 8 Chromaticity curve of sodium hypochlorite bleaching solution

2.7 UV 脱色

臭氧脱色溶液色度随时间的变化曲线见图 9。由图 9 可见:溶液的色度随着反应时间的增加而降低,即脱色效果随着反应时间的延长而逐渐显著,当反应时间达到 30 min 时,溶液的色度为 45,即达到国家的排放标准。

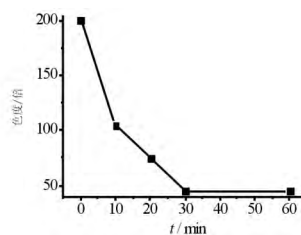


图9 臭氧脱色溶液色度变化曲线

Fig. 9 Chromaticity curve of UV decolorization solution

3 结语

采用混凝沉淀-吸附剂吸附-物理化学催化氧化脱色的组合工艺,处理糖蜜除氯树脂再生废液,脱色率教高。双氧水是一种公认的绿色环保氧化剂,氧化部分使用双氧水氧化可取。

采用 40 mg/L 硫酸铝和 5 mg/L 聚丙烯酰胺处理 100 mL 该废液 10 ~ 15 min,在酸化条件下用 6 g/L 活性炭沉淀吸附 4 h,在少量亚铁离子下用 1.0 mL 双氧水氧化 2 h,脱色率为 90% 以上,色度达到排放标准。

参 考 文 献

- [1] 吴宦善. 锰矿入炉前水洗过筛[J]. 铁合金, 1981 (3): 22-25.
- [2] 孙英云. 废糖蜜还原浸出低品位软锰矿的工艺及动力学研究[D]. 南宁: 广西大学, 2008.
- [3] 孟丹. 去除还原软锰矿的废糖蜜中氯离子的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [4] Li Q M, Qi Y S, Gao C Z. Chemical regeneration of spent powered activated carbon used in decolorization of sodium salicylate for the pharmaceutical industry [J]. J Clean Prod, 2015, 86: 424-431.
- [5] Wing Y, Qin J, Zhou S, et al. Identification of the function of extracellular polymeric substances (ERS) in denitrifying phosphorus removal sludge in the presence of copper ion [J]. Water Res, 2015, 50(7): 252-264.
- [6] 吴桂萍, 吕琳, 崔龙哲. 柚子皮对亚甲基蓝吸附性能的研究[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2014, 33(3): 14-16
- [7] 唐和清, 张海燕. 氧化石墨烯和石墨烯对离子型染料不同吸附性能研究[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2014, 33(2): 6-9.
- [8] 孙杰, 彭巧丽, 莫文艳. 电芬顿降解 X_3B 中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 催化循环行为[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2012, 31(3): 20-22.
- [9] Yuan S, Fan Y, Zhang Y, et al. Pb-catalytic in situ generation of H_2O_2 from H_2 and O_2 produced by water electrolysis for the efficient electro-fenton degradation of rhodamine B [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(19): 8514-8520.
- [10] 洪林, 肖中新. 水质监测与评价[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2009.
- [11] 奚旦立, 孙裕生. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.