

含高浓度有机物及重金属的废水 处理方法研究*

田由芸 袁 璟[†]

(工业水回用技术研究所, [†]水产学院, 青岛海洋大学, 青岛 266003)

提要 采用铁屑综合处理含高浓度有机物及重金属的废水。经处理后的废水, 重金属和 COD 均达到国家排放标准。研究了铁屑用量、作用时间等的最佳值, 并对作用机理做了解释。

关键词 废水处理 高浓度有机废水 重金属废水 铸铁铁屑

本文所研究的废水是一种特殊的工业废水, 其中既含高浓度的有机物, 又含重金属。重金属主要是铬、铅、铜、锡等; 有机物主要是合成洗涤剂、肥皂、油污等。此类废水主要来自珠宝首饰制造行业。本文所研究的对象是采自某首饰厂排放的工业废水。这类废水排入河流、湖泊和海洋后, 会造成严重污染。这些重金属进入水体, 首先会造成鱼类中毒、减产或死亡, 进一步通过食物链浓缩进入人体引起慢性中毒, 损害人体健康; 大量有机物进入水体, 消耗水中溶解氧, 而且洗涤剂会产生泡沫, 降低水的充氧程度, 使水体缺氧变坏; 洗涤剂中还含磷酸盐, 会引起水体富营养化, 致使鱼类及水生生物缺氧而死亡(王连生, 1991; 崔志微等, 1989; Грушко, 1972)。对于单一的重金属废水和单一的有机废水的处理方法报道很多(张应中, 1992; 张天胜等, 1993; 秦永生等, 1991; 傅斯贤等, 1993; James et al., 1981; Wesley Eckenfelder, 1989)。但同时对含有两者的废水处理方法, 目前尚未见报道。本文针对这类废水的特点, 采用了铁屑处理废水中的有机物及重金属的综合治理方案, 取得了满意的效果。经处理后的废水达到国家排放标准(GB-8978-88)。

1 实验材料和方法

1.1 主要仪器及实验材料

仪器: 电磁搅拌器、pH计、烧杯。

材料: 铸铁铁屑、石灰膏、炉渣。

1.2 废水处理实验方法

废水与铁屑反应: 在 1L 废水中加入一定量铁屑, 搅拌一定时间。

沉淀重金属及凝聚吸附有机物: 废水与铁屑反应后, 在不断搅拌下加入石灰膏调 pH, 继续搅拌 10min, 静置 30min, 取上清液分析重金属和 COD 含量。

* 国际合作项目。田由芸, 女, 出生于1937年9月, 副教授。

收稿日期: 1996年6月13日, 接受日期: 1996年12月11日。

铁屑处理:在烧杯中,加入铁屑和上述清液静态反应一定时间。分析溶液的 COD 值。

炉渣吸附:在烧杯中加入炉渣和经铁屑处理后的废水,静态吸附 60min,分析出水的 COD 和重金属含量。

1.3 分析方法

COD_{Cr}:重铬酸钾法。

重金属:原子发射光谱法(Plasama-200 ICP-AES)。

2 实验结果与讨论

2.1 铁屑还原六价铬与沉淀重金属

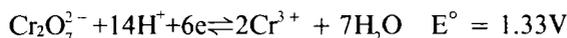
取 1L 废水,加入一定量铁屑,搅拌一定时间,使 Cr(VI)得到充分还原。然后加石灰膏调 pH 至 9.5 ± 0.4 ,使重金属沉淀完全。处理结果列入表 1。

表1 铁屑还原Cr(VI)和沉淀处理重金属的结果(mg/L)

Tab.1 The results of reducing Cr(VI) with iron detritus and precipitating heavy metals

处 理 条 件	铜	总铬	铅	锡	COD	pH
原废水水质	474	105	50	50	434 6.2	0.88
加铁屑 1.4g/L(实际消耗 0.6g/L), 反应 60min, 沉淀后	0.39	<0.05	<0.5	<0.5		
加铁屑 3.0g/L(实际消耗 0.8g/L), 反应 90min, 沉淀后	0.37	<0.05	<0.5	<0.5		

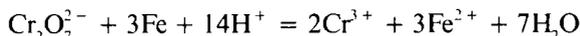
废水中的铬是以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Cr^{3+} 的形式存在。把 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 完全还原为 Cr^{3+} ,才能以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀的形式从废水中分离出去。重铬酸盐在酸性溶液中是强氧化剂,它与还原剂作用时, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被还原为 Cr^{3+} :



铁屑可作为还原剂,它与氧化剂作用时,Fe 被氧化为 Fe^{2+} 。

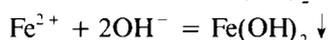
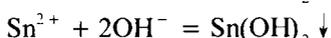
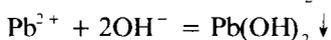
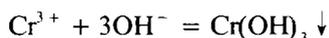


本文所研究的废水属强酸性, pH 在 1 以下。在废水中加入铁屑后,则发生如下反应:



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被还原为 Cr^{3+} 。

废水中的 Cr(III), Cu(II), Pb(II), Sn(II), 在一定的 pH 条件下,都可以形成不溶的金属氢氧化物沉淀。所以在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被完全还原为 Cr(III)后,向废水中加石灰膏调 pH 至 9.5 ± 0.4 ,则 Cr(III), Cu(II), Pb(II), Sn(II)和新生成的 Fe(II)都分别以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的沉淀形式从废水中分离出去,其反应式如下:



由表 1 可见, (1)沉淀后上清液中总铬的含量 < 0.05 , 说明在该废水的酸度下, 用铁屑还原六价铬是可行的 Wesley Eckenfelder, 1991报道, 二价铁离子与六价铬产生氧化还原反应, 将铬还原成三价, 本身被氧化成三价。在 pH 为 3.0 以下时反应进行得很迅速。(2)沉淀后总铬、铜、铅和锡的含量都低于国家排放标准, 说明用石灰膏调 pH 为 9.5 ± 0.4 , Cr(III)、Cu(II)、Pb(II)和 Sn(II)是可以沉淀完全的。本文还做了不同铁屑加入量和不同反应时间的试验。由表 1 可看出, 废水的 pH 为 1 左右, 选用加铁屑 1.4g/L , 反应 60min, 即可使六价铬完全还原为三价铬。

2.2 铁屑-凝聚吸附去除废水中有机物的结果与机理

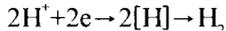
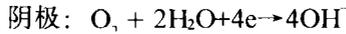
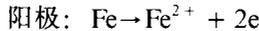
废水与铁屑反应后, 加石灰膏沉淀重金属的同时, 也凝聚吸附了废水中的有机物, 对 COD 的去除结果列入表 2。

表2 铁屑-凝聚吸附对废水中COD的处理结果(mg/L)

Tab.2 The results of condensing and adsorbing of iron detritus to COD in waste water

处 理 条 件	COD	去除率(%)
原废水水质	4 346.2	
1L废水加铁屑1.4g(实际消耗0.35g), 反应30min, 调pH为9.5, 沉淀后	1 464.7	66.30
1L废水加铁屑1.4g(实际消耗0.6g), 反应60min, 调pH为9.5, 沉淀后	822.2	81.08
1L废水加铁屑3.0g(实际消耗0.8g), 反应90min, 调pH为9.5, 沉淀后	667.3	84.65
1L废水加铁屑3.0g(实际消耗1.0g), 反应120min, 调pH为9.5, 沉淀后	660.6	84.80
1L废水加铁屑3.0g(实际消耗1.2g), 反应180min, 调pH为9.5, 沉淀后	658.5	84.85

废水中加铁屑不仅产生上述铁与六价铬的氧化还原反应, 而且还可处理废水中的有机物。其原理是, 铸铁铁屑是由铁和碳组成的, 在电解质溶液中形成了无数微小原电池。在铁阳极上, 铁失去电子变成 Fe^{2+} 进入溶液中, 电子流向碳阴极。在阴极附近, 溶液中的溶解氧吸收流来的电子生成 OH^- 。在酸性溶液中, 在阴极附近, H^+ 吸收流来的电子产生新生态 $[\text{H}]$, 进而生成氢气逸出。其电化学反应如下:



在酸性溶液中, 阴极反应所产生的新生态 $[\text{H}]$, 具有很高的化学活性, 能与废水中的有机物发生氧化还原反应, 破坏其结构, 使其有利于被凝聚吸附。阳极反应生成的 Fe^{2+} 大量进入溶液, 这些新生态的二价铁离子具有强活性, 是一具有较高凝聚吸附活性的凝聚剂, 能有效地去除废水中的有机物和杂质。废水与铁屑反应后, 再加入石灰膏则发生凝聚沉淀, 凝聚吸附废水中的有机物和杂质。所以铁屑处理废水的机理, 应是通过氧化还原和凝聚吸附等综合作用的结果。同时, 新生态的铬、铜、铅、锡等的氢氧化物沉淀, 对废水中的有机物也具有凝聚吸附作用, 从而进一步提高了对 COD 的去除率。由以上几种因素作用的结果, 使对废水 COD 的去除率达到 81.08%—84.80%。

本文做了铁屑不同加入量和不同反应时间的试验。其处理结果与反应时间的关系以及处理结果与铁屑消耗量之间的关系如图 1 所示。

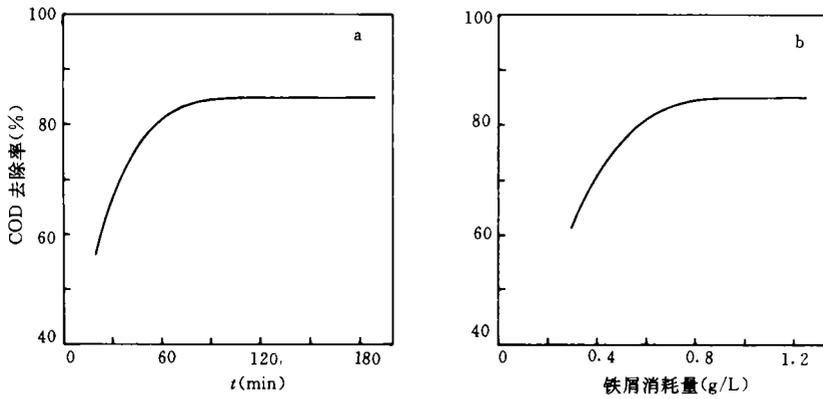


图1 COD去除率与反应时间(a)和与铁屑消耗量的关系(b)

Fig.1 The relationship between rate of COD removing and reaction time (a) and iron detritus consumption (b)

由图 1a 可见,随着废水与铁屑反应时间的延长,COD 的去除率明显增加。但超过一定时间后,随反应时间的延长,COD 的去除率不再明显增加。由图 1b 可见,随着铁屑消耗量的增加,COD 的去除率显著增加。但铁屑消耗量增加到一定量后,随着铁屑消耗量的增加,COD 的去除率增加不明显。由此可见,当废水与铁屑反应一定时间后,虽然随着反应时间的延长,铁屑消耗量增加,但 COD 的去除率不再明显增加。

由图 1 和表 2 综合分析,对本文所研究的废水,铁屑与其反应的时间控制在 60—90min,铁屑的消耗量控制在每升废水 0.6—0.8 克即可。

2.3 铁屑对经凝聚沉淀后废水中 COD 的去除作用

经凝聚沉淀处理后的废水已呈碱性,尚含一定量的 COD,如表 2 所示。继续用铁屑

表3 铁屑对经凝聚沉淀处理后废水中COD的去除结果(mg/L)

Tab.3 The results of iron detritus removing COD in waste water that has been condensed and precipitated

处理条件			
凝聚沉淀处理后的废水	822.2	667.3	658.5
加铁屑浸泡30min	192.6(76.58)	171.2(74.34)	155.3(76.42)
加铁屑浸泡60min	151.8(81.54)	145.8(78.15)	96.7(85.31)

注:括号内为去除率(%)。

对其再做一次处理,即将凝聚沉淀后的废水,再加入到铁屑中浸泡,处理结果列入表 3。

做了废水在铁屑中浸泡不同时间的试验。由表 3 可见,经铁屑浸泡 30min,对 COD 的去除率可达到 74.34%—76.58%;经铁屑浸泡 60min,对 COD 的去除率可达到 78.15%—85.31%。随着废水在铁屑中浸泡时间的增加,COD 的去除率增加。在铁屑中浸泡 60min 与浸泡 30min 相比较,增加值为 3.81%—8.89%。由表 3 说明,凝聚沉淀后的废水再通过铁屑进一步去除有机物是可行的。废水在铁屑中的停留时间可选择在 30—60min。

由表 3 可以看出,铁屑亦可去除碱性废水中的有机物。张天胜等(1993)曾报道,用铁屑处理废水中的有机物,受 pH 值的影响不大。本文采用铁屑处理碱性废水中剩余的

有机物, 得到满意的结果。这与张天胜等(1993)报道的结果一致。其机理可认为, 废水在铁屑中, 铁碳原电池阳极反应生成的 Fe^{2+} 与废水中的 OH^- 作用生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 在 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 凝聚过程中, 吸附了废水中的有机物, 使 COD 值进一步降低。

2.4 炉渣对 COD 的去除作用

炉渣为工业废弃物, 来源极为广泛。其表面积大, 具有很强的吸附性能。经铁屑床处理后的废水, 再经炉渣吸附, 能进一步提高处理效果, 结果见表 4。

表4 炉渣吸附的结果(mg/L)

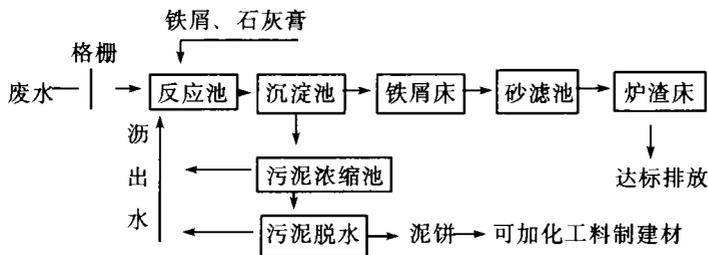
Tab.4 The results of cinder absorption

炉渣吸附前		炉渣 吸 附 后			
COD	COD	总铬	铜	铅	锡
171.2	97.5	<0.05	0.35	<0.5	<0.5
145.8	86.7	<0.05	0.33	<0.5	<0.5
155.3	93.4	<0.05	0.32	<0.5	<0.5
96.7	77.4	<0.05	0.32	<0.5	<0.5

由表 4 可见, 铁屑床处理后的废水经炉渣吸附后, 出水的 COD<100mg/L; 总铬 <0.05mg/L; 铜 <0.5mg/L; 铅 <0.5mg/L; 锡 <0.5mg/L; 均低于国家排放标准。

2.5 废水处理工艺流程

本方法处理废水的工艺为, 废水与铁屑反应后, 加石灰膏凝聚沉淀, 同时去除废水中的重金属和有机物, 凝聚沉淀后的废水通过铁屑床进一步去除有机物, 最后附以炉渣吸附, 出水即可达到国家排放标准。工艺流程方框图如下:



3 结论

3.1 本文采用铁屑可同时去除废水中高浓度有机物和重金属。为此类废水提出了一种可行的处理方法。

3.2 用本方法处理后的废水, COD、铬、铜、铅、锡等均可达到国家排放标准。

3.3 本文用铁屑对废水先后进行了两次处理。第一次废水与铁屑反应后, 加石灰膏调节废水的 pH 为 9.5 ± 0.4 , 此时, 一方面 Cr(III), Cu(II), Pb(II), Sn(II) 等均以氢氧化物的形式沉淀, 使废水中上述重金属含量已达到低于国家排放标准; 另一方面, 废水中所含有机物随二价铁及重金属的沉淀而被凝聚吸附, 从而由废水中去除。COD 的去除率达到 81.08%—84.80%。经第一次处理后的废水再通过铁屑床, 并停留 30—60min, 有机物进一步被去除, COD 的去除率达到 78.15%—85.31%。

3.4 本技术工艺组合合理, 工艺简单, 操作方便, 运行成本低, 工程投资少, 处理效

果好。

3.5 铁屑和炉渣都是工业废弃物，以废治废。

参 考 文 献

- 王连生, 1991, 有机污染物化学, 科学出版社(北京), 74—96.
- 张应中, 1992, 环境工程, **10**(6): 9—11.
- 张天胜、张军燕、黎谋, 1993, 环境科学研究, **6**(3): 56—59.
- 秦永生、韩秀钧、夏恒霞, 1991, 环境保护, **12**: 114—116.
- 崔志徽、何为庆, 1989, 工业废水处理, 冶金工业出版社(北京), 3—5.
- 傅斯贤、王家源, 1993, 环境保护, **5**: 33—35.
- James. W. et al., 1975, 化工部化工设计院译, 1981, 废水处理技术, 化学工业出版社(北京), 41—132.
- Wesley Eckenfelder, W. Jr. 1989, 姚重华等译, 1991, 工业水污染控制, 华东化工学院出版社(上海), 99—107.
- Грушко, Я. М. 著, 1972, 钟祥浩译, 1979, 工业污水中的有毒金属及其无机化合物, 科学出版社(北京), 108—195.

STUDY ON TREATMENT OF WASTE WATER WITH HIGH CONCENTRATION OF ORGANIC COMPOUNDS AND HEAVY METALS

Tian Youyun, Yuan Jing[†]

(*Institute of reusing the industrial water*, [†]*College of Fisheries, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003*)

Abstract This paper gives a feasible treatment for waste water with high concentration of organic matter and heavy metals.

It is possible to remove heavy metals and organic compounds at the same time when they are in high concentration and treated with cast iron chippings. The waste water was made to react with the iron chippings and then its pH adjusted to 9.5 ± 0.4 , the precipitation would occur by coagulation. Let the supernatant flow through an iron chippings bed and then adsorbed by cinder. After this treatment, all the indexes of heavy metals and COD could reach the national discharge standard (i. e. COD < 10mg / L, total chromium < 0.05mg / L, copper < 0.5mg / L, lead < 0.5mg / L and tin < 0.5mg / L).

The waste water was treated twice with iron chippings. At first time the reaction time of waste water with iron chippings was controlled within 60—90min; the consumption amount of iron chippings was controlled within 0.6—0.8g / L and pH was adjusted to 9.5 ± 0.4 with lime. Then all the Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Sn^{2+} were precipitated in hydroxides, so that the concentration of heavy metals was lower than the national discharge standard. Besides, the organic compounds in waste water were also absorbed on the particles of hydroxides of Fe^{2+} and heavy metals and removed. The removing extent of COD could come to 81.08%—84.80%. The waste water which had passed the first processing was again passed through an iron chippings bed, and allowed to stay there for 30—60min, After that the content of organic compounds was reduced further; the removing extent of COD could reach 78.5%—85.31%.

The characteristics of this treatment are simple technology, reasonable combination, convenient operation, low material cost, less investment for engineering, and good disposal effect. Iron chippings and cinder are all waste of industry, so according to this method to control waste by waste is achieved.

The optimum amount of iron chippings to be used and the reaction time were studied. The mechanism was also explained.

Key words waste water treatment Waste water of organic compounds with high concentration Waste water of heavy metals Cast iron chippings