

铁炭微电解法深度处理燃料乙醇生产废水

李涛¹, 鲍锦磊^{1,2}, 于森³, 袁先艳⁴, 任保增¹

(1. 郑州大学化工与能源学院, 郑州450001; 2. 河南工程学院资源与环境工程系, 郑州451191; 3. 河南化工技师学院, 开封475002; 4. 杭州市城乡建设设计院有限公司, 杭州310012)

摘要: 采用铁炭微电解法深度处理燃料乙醇生产废水, 考察了初始pH、水力停留时间、铁炭质量比和曝气量对废水处理效果的影响, 并对该技术应用于燃料乙醇废水深度处理的经济性进行了评价。结果表明, 在初始pH值3.5、水力停留时间40min、铁炭质量比2:1、曝气量为1m³/h时, 获得了较好的处理效果, 废水经处理后, COD均值为37.8mg/L, BOD₅为13.9mg/L, 色度为10.1倍, 浊度为1.2NTU, 达到工业用水回用的标准(GB/T19923-2005)。将此工艺应用于燃料乙醇生产废水的处理, 处理费用约为1.46元/t, 具有较好的社会、经济和环保效益。

随着我国工业化进程的加快, 燃料乙醇作为一种可再生的替代能源, 其工业发展迅速。相关生产单位产生的废水成分复杂, 水质、水量变化大, 毒性大, 是一种含有难降解物质、处理难度较大的有机废水。传统的酒精类工业废水的处理方法主要为厌氧-好氧法, 该方法很难直接将废水处理达标排放或回用。

随着大家环保意识的逐渐增强, 我国污水排放标准要求日益严格, 以传统厌氧-好氧为主体的工艺难以满足新的排放标准要求, 如何实现燃料乙醇废水处理达标排放和资源化回用, 对于环境保护和燃料乙醇行业的可持续发展显得尤为重要。铁炭微电解法的基本原理是: 以铁为阳极, 惰性碳(如石墨、焦炭、活性炭和煤炭)作为阴极, 废水中的离子作为电解质, 而形成微电池反应。

该方法不仅可以去除废水中部分难降解物质, 大幅度降低色度、浊度, 还可以改变部分有机物的形态和结构, 提高废水的可生化性。铁炭微电解法因其具有处理效果好、使用范围广、使用寿命长、操作维护方便及成本低廉等优点, 被广泛应用于制药废水、染料生产废水、电镀废水和造纸废水等难处理废水的综合治理。铁炭微电解法在酒精类废水的处理上也有应用, 主要是用于废水的预处理, 部分降解废水的COD、BOD₅和色度等指标, 对于经生化处理后废水的深度处理及资源化回用方面的研究, 目前还未见报道。

某燃料乙醇厂的UASB出水主要指标达不到新排放标准的要求, 也无法实现回用。针对该废水的特点, 采用铁炭微电解法对其进行深度处理, 实现对废水的资源化回用。在预实验的基础上, 研究了影响过程处理效果的关键因素, 并对该技术的生产应用的经济性进行评价。

1 实验部分

1.1 废水水质

实验废水取自某燃料乙醇生产厂的UASB出水, 其主要水质指标为: COD101.5~133.8mg/L, BOD₅550.3~65.5mg/L, pH7.0~8.0, 色度158~236倍; 浊度9.6~15.9NTU。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 主要仪器

COD采用微波闭式CODTNTP消解仪(WXJ- /WMX-III-B)测定; BOD₅采用哈希BODTrak 测量仪测定; pH采用HANNApH211数显pH计测定; 色度采用岛津UV-1750紫外分光光度计测定; 浊度采用WGZ-800型浊度计测定; 仪器清洗采用KQ5200DE超声波清洗器等。

1.2.2 主要试剂

铁屑取自某金工实习

车间, 用5%的NaOH碱洗15min, 用去离子水冲

洗干净, 再用5%的稀H₂SO₄

酸洗15min, 最后用去离子水冲洗干净备用; 活性炭为颗粒状, 直径3mm, 高5mm, 实验前用燃料乙醇废水浸泡48h,

消除活性炭的吸附作用对实验的影响；

氢氧化钠（NaOH），AR；浓硫酸（ H_2SO_4 ），AR；重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ），AR；硫酸亚铁铵[（ NH_4 ） $_2\text{Fe}$ （ SO_4 ） $_2$ （ $6\text{H}_2\text{O}$ ）]，AR；盐酸（HCl），AR；硫酸银（ Ag_2SO_4 ），AR；氧化钙（CaO），AR等。

1.3实验装置

实验所用装置为自制的圆柱形微电解反应器，材质为有机玻璃。反应器内径为300mm，有效高度1000mm，按一定比例向其中添加铁屑和活性炭颗粒，加入填料总体积为 0.57m^3 ，采用空气压缩机从装置底部鼓入空气实现曝气。

1.4实验方法

常温下，取某燃料乙醇厂UASB出水，加入稀酸调节pH为一定值后，通入铁炭微电解反应装置，进行处理。实验时，改变废水的初始pH、水力停留时间、铁炭比和曝气量等处理条件，考察对反应的影响。取处理后的废水静置1h，取上清液过滤后测定废水指标。待取完试样后，向处理后的废水中加生石灰，调节至可循环回用的pH值范围。

2结果讨论

2.1初始pH对废水微电解效果的影响

微电解反应中，阴极反应需要大量的 H^+ ， H^+ 的量直接决定了反应的快慢。因此，pH值是过程的关键因素之一，它能够直接影响过程的处理效果。

实验取燃料乙醇厂UASB出水，各项指标分别为COD111.9mg/L，BOD556.5mg/L，pH7.5，色度208倍，浊度11.6NTU，在水力停留时间为60min、铁炭比为3:1、曝气量为 $1.5\text{m}^3/\text{h}$ 下，调节废水的初始pH，考察不同初始pH对废水处理效果的影响，结果如图1所示。

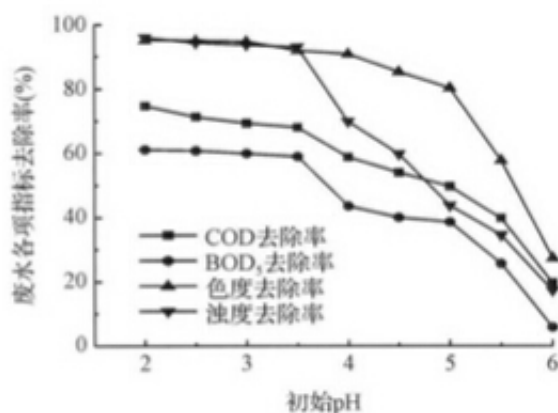


图1 初始 pH 对废水各项指标去除率的影响

Fig. 1 Effect of initial pH on wastewater indicators removal rates

由图1可知，随着初始pH的增大，在其他条件不变下，废水经处理后的COD、BOD₅、色度和浊度的去除率呈下降的趋势。pH值在3~5的范围内，废水各项指标的去除率均较高。分析造成这种现象的主要原因是：在pH值较小时， H^+ 浓度较大，能够起到加速微电池反应的进行和 Fe^{2+} 的溶出，增强了对有机物与发色物质的去除作用。综合考虑废水处理要求、反应装置和过程产业化的经济性，选择适宜的初始pH范围为3~4，在pH为3.5下废水经处理后，废水的降解率为COD68.03%，BOD558.99%，色度91.86%，浊度92.95%。

2.2水力停留时间对废水微电解效果的影响

实验使用上述废水，在初始pH为3.5，铁炭比为3:1、曝气量为 $1.5\text{m}^3/\text{h}$ 时，改变废水处理的水力停留时间，考察不同水力停留时间对废水的处理效果的影响，实验结果如图2所示。

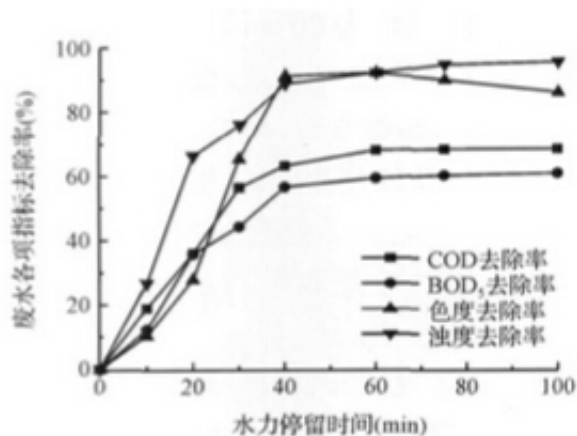


图2 水力停留时间对废水各项指标去除率的影响

Fig. 2 Effect of hydraulic retention time on wastewater indicators removal rates

由图2可知，在其他条件不变的情况下，随着水力停留时间的延长，废水经处理后的COD、BOD₅、色度和浊度逐渐下降，水力停留时间由0延长至40min，废水各项指标的去除率提高很快，这是由于随着时间的延长，体系电解反应进行得越彻底。继续延长水力停留时间，废水的COD、BOD₅和浊度的去除率稍有提高但不明显，废水的色度去除率反而有所降低，推测原因为停留时间过长会使铁的消耗量增加，从而使溶出的 Fe^{2+} 增加，随之氧化成为 Fe^{3+} ，造成色度的略微增加。因此，实验得到适宜的水力停留时间范围为35~45min。在水力停留时间为40min下，处理后的废水各项指标去除率分别为：COD63.26%，BOD₅55.63%，色度90.25%，浊度为80.79%。具体操作时，可根据废水的水质适当调整时间。

2.3铁炭质量比对废水微电解效果的影响

铁炭质量比也是影响铁炭微电解效果的一个因素。实验使用上述废水，在初始pH为3.5、曝气量为 $1.5\text{m}^3/\text{h}$ 炭水力停留时间为40min时，改变铁炭比，考察不同的铁炭比对废水的处理效果的影响，实验结果如图3所示。

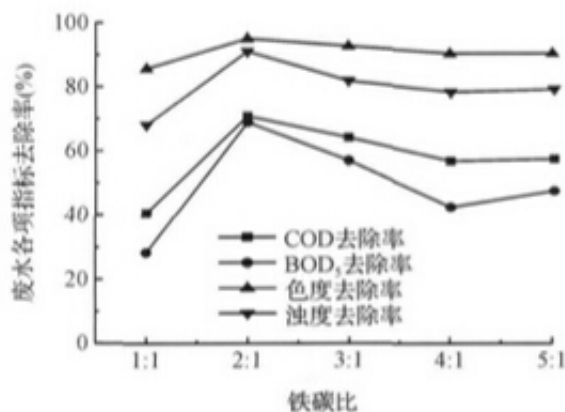


图3 铁炭质量比对废水各项指标去除率的影响

Fig. 3 Effect of Fe/C quality rate on wastewater indicators removal rates

由图3可知，铁炭比对铁炭微电解效果有一定的影响，但是没有前两个因素的影响明显。在其他条件不变时，随着铁炭比的增大，废水处理各项指标的去除率先增大后减小，在铁炭比为2:1时，废水的各项指标去除率均较高。原因是体系中的铁炭在一定的比例下构成原电池并发生反应，随着铁含量的增加，单位体积内原电池数量增多，反应效率也相应提高。但是，继续增大铁炭质量比，由于体系碳相对量的减少，单位体积内原电池不会增加，还会导致部分铁屑难以与废水接触，反而降低体系的反应效率。因此，实验得到适宜的铁炭质量比为2:1。该条件下废水经处理后的指标去除率分别为：COD70.84%，BOD₅56.91%，色度95.14%，浊度91.06%。

2.4曝气量对废水微电解效果的影响

根据铁炭微电解的原理，曝气强度的提高能够促进酸性水体内氧的溶解，提高微电池阴阳极的电位差，同时促进铁离子的合成，进而提高铁氢氧化物的絮体含量和絮凝作用，有利于难降解有机物的性质转化和去除。在前期实验的基础上，进一步考察曝气量对废水微电解效果的影响。实验使用上述废水，在初始pH为3.5、水力停留时间为40min、铁炭比为2:1时，改变曝气量的大小，考察在不同的曝气量下废水的处理效果，实验结果如图4所示。

由图4可知，曝气量对铁炭微电解效果有显著的影响。随着曝气量的增加，废水处理各项指标的去除率呈现上升的趋势。在没有曝气时，废水经处

理后，各项指标的去除率均较低，曝气量由0.2m³/h升至1.0m³

/h，废水各项指标的去除率上升较快，继续增大曝气量，废水各项指标的去除率仍有上升的趋势，但是幅度较小且去除率趋于稳定，这与Liu等的报道的结论一致。

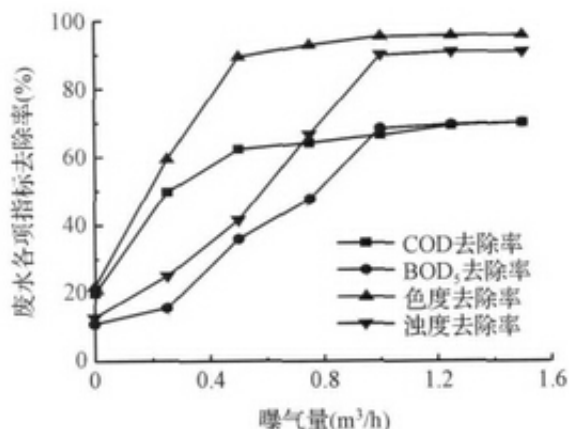


图4 曝气量对废水各项指标去除率的影响

Fig. 4 Effect of aeration rate on wastewater indicators removal rates

综上所述，得到适宜的曝气量为 $1.0\text{m}^3/\text{h}$

该条件下处理后的废水指标去除率分别为：COD66.26%，BOD₅56.19%，色度95.14%，浊度89.66%。具体指标为：COD37.8mg/L，BOD₅17.9mg/L，色度10.1倍，浊度为1.2NTU，处理后的水符合《城市污水再生利用工业用水水质》（GB/T 19923-2005）中再生水用作冷却水的水质控制标准，达到了燃料乙醇厂冷却循环用水的要求。

3过程经济性评价

3.1过程基本设计及运行情况

将实验所得到适宜的工艺参数应用于某燃料乙醇厂废水的深度处理。按照生产要求，每小时处理废水量100t，采用填料塔作为反应设备，填料铁炭比为2:1，废水初始pH为3.5，处理级数为2级（各级的水力停留时间均为20min），各级曝气量为 $196\text{m}^3/\text{h}$

，采取连续操作运行，2套处理装置并联。反应设备直径2.4m，高度6m，填料高度为4.6m，填料量为24t。设备设计使用年限为10年，每年工作日为300d。该装置运行后处理效果稳定，对几个不同批次UASB出水的处理效果均达到了实验的水平，所得结果如表1所示。

由表1可知，生产运行的处理效果与实验所得到的运行效果基本一致，达到了预期的目标。在UASB出水水质指标波动的情况下，经铁炭微电解工段处理后，处理效果均较理想，表明本技术的稳定可靠性。同时，处理后的水各项指标均达到了回用标准的要求。

表1 实际生产效果与实验效果的对照

Table 1 Effect comparison between practical production and test

	COD (mg/L)		BOD ₅ (mg/L)		色度 (倍)		浊度 (NTU)	
	处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后
实验	111.9	37.8	56.5	17.9	208	10.1	11.6	1.2
生产1	125.3	38.5	62.8	18.0	221.5	12.3	15.1	1.4
生产2	107.9	36.3	52.4	17.9	179.2	9.8	11.0	1.3
生产3	113.8	37.2	55.8	18.3	210.0	10.6	12.5	1.0

3.2过程投资及成本核算

本研究还对过程投资及成本进行了简要核算，结果如表2所示。

表 2 燃料乙醇生产废水回用技术经济性分析

Table 2 Economic analysis of reuse technology for
fuel ethanol production wastewater

项 目	数 量	费用 (万元)	吨处理成本 (元)
反应设备 (台)	4	76.00	0.11
辅助设备 (套)	4	8.00	0.02
铁炭填料 (t)	96	28.16	0.20
药剂 (生石灰) (kg/t)	3	—	0.60
药剂 (浓硫酸) (L/t)	0.3	—	0.34
动力费			0.05
人工费			0.04
其他费用			0.10
合 计			1.46

由表2可知，燃料乙醇生产废水的UASB出水回用处理费用约为1.46元/t，处理后能够作为该厂循环回用水，当地工业水的价格为2.00元/t，经计算，每年可为该厂节约用水费用38.90万元。同时，该技术的实施还减少了该厂的排污量，保护了周边的环境。本技术的实施为企业带来了较好的社会、经济和环保效益。

4结论

(1) 利用铁炭微电解法对燃料乙醇厂二沉池出水进行处理，有效去除了其中的COD、BOD₅、色度和浊度，实现了对废水的深度处理和循环回用。

(2) 实验得

到适宜的工艺条件为：初始pH

值3.5、水力停留时间40min、铁炭比2:1、曝气量为1m³

/h，废水在该条件下处理后各项指标为：COD37.8mg/L，BOD₅17.9mg/L，色度10.1倍，浊度为1.2NTU，达到了《城市污水再生利用工业用水水质》(GB/T 19923-2005)中再生水用作冷却水的水质控制标准。

(3) 将实验所得工艺应用于某燃料乙醇厂二沉池出水的深度处理，效果稳定可靠，处理后的水循环回用，每年为该厂节约费用约38.90万元，具有很好的社会、经济和环保效益。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/97529.html>