

# 电渗析+铁碳+生化组合法处理苯酚丙酮废水

肖萍<sup>1</sup>, 丁昀<sup>1\*</sup>, 陈存凯<sup>1</sup>, 丁洁<sup>1</sup>, 杨庆<sup>1,2</sup>

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 甘肃兰州 730070;

2. 兰州交通大学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)

**摘要:**采用电渗析+铁碳+生化组合法对实际苯酚丙酮废水的处理效果和影响因素进行实验研究。结果表明,电渗析汲盐液浓度及膜堆电压对废水脱盐效率及能耗有显著影响,在汲盐液初始质量浓度为 20 g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、电压为 14 V 条件下,经 210 min 废水盐质量浓度从 66.7 g/L 降到 8 g/L 左右,脱盐率达到 88%,具有较高的效率和经济性;脱盐后的废水经 1.5 h 铁碳微电解处理,  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  提高到 0.31,最后生化处理出水 COD 约为 130 mg/L,组合处理法的 COD 总去除率达到 96.7%。

**关键词:**高盐高浓度有机废水;苯酚丙酮废水;电渗析;铁碳微电解;生化法;组合处理

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)06-0150-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.035

## Treatment of phenol acetone wastewater by combination of electro dialysis, iron carbon and biochemistry

XIAO Ping<sup>1</sup>, DING Yun<sup>1\*</sup>, CHEN Cun-kai<sup>1</sup>, DING Jie<sup>1</sup>, YANG Qing<sup>1,2</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;

2. The Engineering Research Center of Ministry Education of Water Resources Comprehensive Utilization in Cold and Arid Areas, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** The treatment effect and influence factors of the combining treatment method containing electro dialysis, iron carbon and biochemistry on actual phenol acetone wastewater treatment effect and influence factors are studied. The condition experiment results indicate that initial concentration of electro dialysis swabbing solution and membrane reactor voltage have significant influences on desalting efficiency and energy consumption. When the voltage is 14 V and the initial mass concentration of electro dialysis swabbing solution is 20 g/L of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , then the salinity in wastewater decreases from 66.7 g/L to around 8 g/L after 210 min, indicating a desalination rate of 88%. The wastewater after desalination is then treated by iron carbon micro-electrolysis for 1.5 h,  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  increases to 0.31. After the final biochemical treatment, the effluent COD is around 130 mg/L. In a sum, the COD removal rate can reach 96.7% by using the combining treatment method.

**Key words:** high salinity and high concentration organic wastewater; phenol acetone wastewater; electro dialysis; iron carbon microelectrolysis; biochemistry; combining treatment

苯酚、丙酮是重要的化工原料,目前其生产工艺主要是异丙苯法<sup>[1]</sup>,丙酮是苯酚的伴生产物,生产工艺中的酸洗与碱洗阶段会产生苯酚丙酮废水。该废水具有如下特点:①含盐量高,溶解性总固体(TDS)在 40~70 g/L;②有机物浓度高,COD 在 4 000 mg/L 左右;③有机污染物组成成分复杂,含有异丙苯、苯酚等多种有毒有机物,可生化性差<sup>[2]</sup>。目前对该废水的处理方法主要有萃取、化学氧化、吸附、高级氧化和生物法等<sup>[3-7]</sup>。其中萃取法工艺流程长,萃取效率不高且易产生二次污染;化学氧化法成本过高;吸附法存在吸附剂性能差强人意、再生困难、成本高等问题;高级氧化由于其高含盐量导致处理效果不好,如臭氧、光催化等都难以对其进行有效处理。

污水生化处理法具有处理成本低、无二次污染的特点。但在高盐浓度环境中,由于环境渗透压过大造成微生物细胞膜破裂<sup>[8]</sup>,以及微生物酶活性

失效,从而导致生化处理效果急剧恶化甚至丧失。有研究表明,生化方法可以处理高盐废水<sup>[9-10]</sup>,但对于高盐高浓度难降解复杂的有机工业废水,直接生化处理效果不理想。

基于以上问题,本文中提出利用电渗析脱盐技术降低苯酚丙酮废水盐浓度,然后再进行生化处理。研究考察电渗析脱盐过程中电压、汲盐液初始浓度等因素对脱盐效率和能耗的影响;实验中发现脱盐后的废水生化性仍然不好,故在电渗析脱盐后增加了铁碳微电解工艺,利用其内芬顿效应提高废水的可生化性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验水质

水样取自某化工厂异丙苯法生产苯酚丙酮实际废水,水质主要指标见表 1。

表1 苯酚丙酮废水主要指标

成分	苯酚/(mg·L <sup>-1</sup> )	TDS/(mg·L <sup>-1</sup> )	COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	pH
数据	168	66701	3922	5.5~8.5

## 1.2 实验装置与方法

试验所用电渗析装置为实验室自行设计加工,构造如图1所示。电渗析膜堆由5个膜对构成,并在实验中分别作为间隔排列的脱盐室和汲盐室;离子交换膜采用的是杭州凯尔膜科技公司非均相阴阳离子膜,有效尺寸为70 mm×100 mm,装置阴阳极皆为石墨电极。

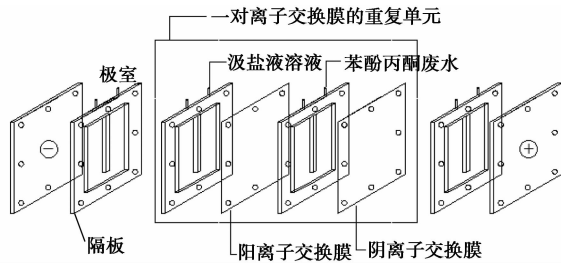


图1 电渗析装置图

每次试验取1 L苯酚丙酮废水用全循环运行方式脱盐。分别控制电渗析操作电压为8、11、14、17 V,并以0、10、20 g/L不同浓度的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液作为汲盐室溶液考察电压和汲盐液浓度对脱盐效率和能耗的影响。通电前先将处理废水和汲盐液在电渗析器中循环10 min,以使电渗析处于良好工作状态。根据文献研究,废水含盐量小于8 g/L时对生化处理效果影响较小<sup>[11-12]</sup>。因此,实验中连续测定废水电导率,当废水电导率降到对应的8 g/L含盐量时停止电渗析脱盐实验。

## 1.3 分析方法

COD采用快速密闭催化消解法测定;BOD<sub>5</sub>采用稀释接种法测定;苯酚采用4-氨基安替比林直接光度法测定;pH采用pHS-3C型pH计测定;电导率采用便携式DDS-307A型电导率仪测定。

## 1.4 脱盐率和能耗计算

电渗析的脱盐效果用脱盐率 $F$ 表示,其公式为:

$$F = (C_0 - C_t) / C_0 \quad (1)$$

式中, $C_0$ 为初始脱盐室进水浓度,g/L; $C_t$ 为经过操作时间 $t$ 后的溶液浓度,g/L。

耗电量用 $P$ (W·h/L)表示,其公式为:

$$P = \int (UI/V) dt \quad (2)$$

式中, $U$ 为膜堆电压,V; $I$ 为在 $t$ 时刻的电流,A; $V$ 为

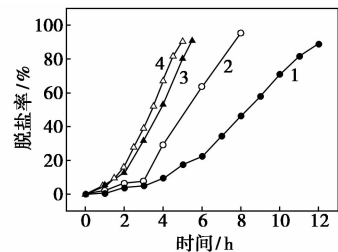
脱盐水体积,L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 操作电压对电渗析过程的影响

不同电压下苯酚丙酮废水脱盐率随时间变化以及对能耗和脱盐速率的影响分别如图2、图3所示。

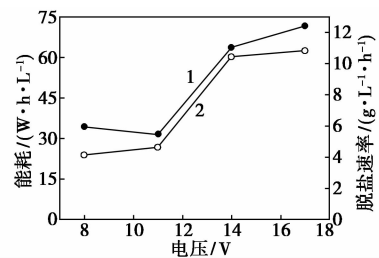
由图2可知,不同操作电压下,脱盐率都可达到86%以上,对应废水含盐量降到8 g/L左右。废水脱盐速率随操作电压增加而增快,脱盐率随时间延长而增加。这是由于电压较小时(8、11 V),当膜堆两侧的电位梯度越高时,离子电迁移速度越快,脱盐率相同时所用时间就越短。当实验电压调整到较高时(14、17 V)时,废水脱盐率和脱盐速度已无明显差异,由于当膜堆两侧的电位梯度达到某一定值以后,离子在溶液中的扩散传质过程是电渗析脱盐过程的控制步骤,当流量不变时,脱盐速率几乎不变。



1—8 V;2—11 V;3—14 V;4—17 V

图2 电压脱盐率的影响

从图3看出,随着操作电压的增大,脱盐速率和能耗均增大。这是因为电压较低时,耗时长,循环泵能耗大;而电压过高会导致严重的浓差极化,离子在膜表面上浓度几近耗竭,造成水的解离,增大了电渗析能耗;并且浓差极化严重时,膜两侧产生液体界面电位会增加,引起能耗增加;还有高电压引起的热效应也会进一步导致电渗析能耗的增加。



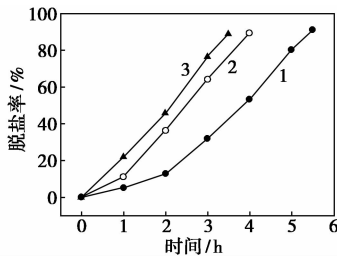
1—能耗;2—脱盐速率

图3 电压对能耗和脱盐速率的影响

### 2.2 汲盐液浓度对电渗析过程的影响

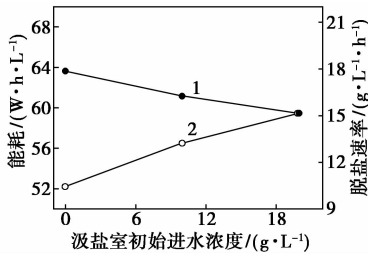
为了考察汲盐液初始浓度对脱盐效果的影响,采用14 V恒压,用0、10、20 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3种初始浓

度汲盐液对比废水脱盐率随时间变化以及对能耗和脱盐速率的影响,结果分别如图 4、图 5 所示。由图 4 可知,不同操作电压下,苯酚丙酮废水脱盐速率随初始进水浓度增加而增快,脱盐率随时间延长而增加。当进水浓度为纯水时,离子迁移推动力较小,膜堆阻力大,电流上升速率较慢,脱盐时间为 5.5 h。而当汲盐液换为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液时,汲盐室可导电离子增多,膜堆阻力小,电流上升速度较快,则脱盐时间明显缩短。但从影响程度看,10、20 g/L 2 种汲盐液浓度的脱盐时间接近,可能由于在很高离子浓度的情况下脱盐速率不再受到离子浓度的影响;另一方面可能是因为在离子浓度很高的情况下,汲盐室中溶液的离子浓度也不断升高,当汲盐液中离子浓度较高时,形成的反向渗透压将降低盐分的脱除速率。



$\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 1—0; 2—10 g/L; 3—20 g/L

图 4 汲盐室浓度对脱盐率的影响



1—能耗; 2—脱盐速率

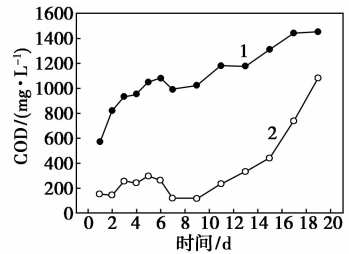
图 5 汲盐室浓度对脱盐率和能耗的影响

从图 5 可看出,随着初始进水溶液浓度的增大,脱盐速率增加,而耗电量逐渐减小。初始浓度越大,膜堆电阻越小,电流越高,能耗越低;在恒定电压下,初始进水溶液越高,膜与液面扩散层的离子得到有效补充,浓差极化减小,液体接电电位减小,能耗降低。

### 2.3 脱盐废水污泥驯化与培养

用 2 L 塑料容器作为实验废水生化反应器,以本市某污水厂二沉池污泥作为接种活性污泥。污泥驯化开始时,将生活污水与脱盐废水以 5:1 混合作为生化反应器进水对污泥进行培养,以后逐渐提高脱盐废水的比例,直至进水全部为脱盐废水。

污泥驯化过程中,进水和出水 COD 浓度随时间变化如 6 所示。由图 6 可知,在污泥驯化前 10 d,出水 COD 较稳定,但在 10 d 以后,出水 COD 持续上升,表明反应器内活性污泥微生物受到明显的毒性抑制,污泥活性降低。苯酚丙酮废水是高盐有机浓度难降解废水,脱盐后废水的  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  比为 0.19,可生化性仍不高,难降解有机物种类复杂,包含异丙苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、苯酚、苯乙酮、 $\alpha$ - $\alpha$ -二甲基苯甲醇、过氧化氢异丙苯(CHP)等活性污泥毒性物质,随着废水比例的增加,有毒物质浓度增加,微生物活性降低。



1—进水 COD; 2—出水 COD

图 6 脱盐废水污泥驯化进水 COD 和出水 COD 的变化

### 2.4 铁碳微电解协同脱盐废水污泥驯化

#### 2.4.1 铁碳微电解

铁碳微电解处理废水包含零价铁的还原作用、氢的还原作用、电场作用、铁离子的混凝作用与吸附作用等,实现大分子有机污染物的断链<sup>[13]</sup>,同时还具有适用范围广、成本低廉等优点,所以选择铁碳微电解提升脱盐后苯酚丙酮废水的可生化性。

采用铁碳微电解处理脱盐后废水,每次取 500 mL 废水,  $V(\text{Fe}) : V(\text{C}) = 1 : 2$ ,  $V(\text{水样}) : V(\text{Fe} + \text{C}) = 2 : 1$ ,进水 pH 为 3,控制反应时间为 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h,脱盐废水 COD 去除率随时间变化如图 7 所示。从图 7 可知,在反应 1.5 h 内,COD 的去除率随时间延长逐渐增加到 13%,在 1.5 h 以后,COD 去除率持续稳定。随着反应的进行,释放出的  $\text{H}^+$  已大量减少,参与原电池反应的数目减少,使处

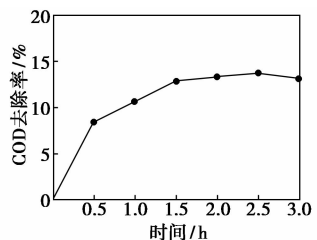
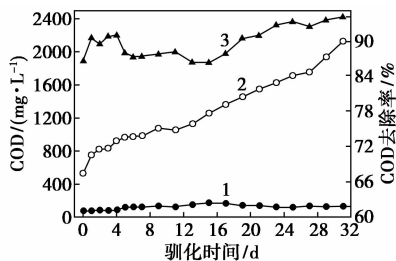


图 7 铁碳微电解随反应时间 COD 的去除率

理效果趋缓。反应时间是影响处理效果的重要因素,反应时间过短则反应不充分,有机物降解不彻底;反应时间过长则会带来铁消耗量大、返色等不利因素,所以选取铁碳微电解处理脱盐后苯酚丙酮废水的最佳反应时间为 1.5 h。此时废水的  $BOD_5/COD$  为 0.31,可生化性有所提高。

#### 2.4.2 污泥驯化培养

苯酚丙酮废水经过电渗析脱盐,铁碳微电解提高可生化性后,污泥驯化进水 COD、出水 COD 以及 COD 去除率随驯化时间变化如图 8 所示。试验结果表明,逐步提高进水 COD 浓度,可以驯化出具有良好降解性能的活性污泥。在驯化周期内,出水 COD 维持在 100 mg/L 左右,去除率在 90% 左右,说明在此期间活性污泥微生物的生长情况较好。当进水 COD 2 200 mg/L 时,出水 COD 为 130 mg/L,去除率为 94.9%,达到 GB 8978—1996 污水综合排放标准。



1—进水 COD;2—出水 COD;3—COD 去除率

图 8 铁碳后微生物驯化进水 COD、出水 COD、COD 去除率的变化

对比图 7、图 8 可知,对苯酚丙酮废水脱盐废水污泥驯化和电铁碳微电解协同脱盐废水污泥驯化结果表明,铁碳微电解处理后废水的可生化性提高,降低了废水的活性污泥毒性。

CHP 对微生物毒性抑制作用较强,是苯酚丙酮废水中主要的活性污泥毒性物质,CHP 属于强氧化剂,在酸性条件下, $Fe^{2+}$  离子能催化分解 CHP,且降解速度较快<sup>[14]</sup>。而铁碳微电解在酸性条件下,可产生大量的  $Fe^{2+}$ ,快速分解 CHP,降低废水的活性污泥毒性;同时铁碳微电解反应生成的·OH 自由基的氧化作用将废水中的难降解有机分子氧化分解为易生化的有机分子,提高废水的生化性。

### 3 结论

(1)电渗析法能够对苯酚丙酮废水进行有效脱盐,操作电压和汲盐液浓度对脱盐效率和能耗有较大影响。

(2)苯酚丙酮废水脱盐速率随操作电压增大而增加,随时间延长总脱盐率不断增加;增加汲盐液浓度可增大脱盐速率,降低能耗。

(3)由于苯酚丙酮废水成分较复杂, $BOD_5/COD$  比值低,废水含盐量降到 8 g/L 时依然难以进行污泥培养与驯化。铁碳处理可以有效提升其可生化性,经 1.5 h 反应后, $BOD_5/COD$  从 0.19 提升到 0.31。

(4)通过电渗析-铁碳-生化组合法处理苯酚丙酮废水,废水含盐量从 66.7 g/L 降到 8 g/L 左右,COD 去除率为 96.7%,COD 从 3 922 mg/L 降到 130 mg/L,达到 GB 8978—1996 污水综合排放标准。

(5)应用于工程尚需进一步详细考察离子选择性透过膜、电极材料、汲盐液种类、适合流量及适合设备的最佳操作电压等因素对电渗析脱盐率和能耗的影响。

### 参考文献

- [1] 邹彬,胡焱,黄鑫江,等.苯酚生产工艺的研究进展[J].石油化工,2009,38(5):575-580.
- [2] 戴本慧.苯酚丙酮废水中有机污染物组分解析及分析方法研究[D].天津:河北工程大学,2013.
- [3] 许磊,焦庆周,翁世兵,等.萃取-催化氧化处理工业苯酚废水[J].合肥工业大学学报:自然科学版,2013,36(3):357-360.
- [4] Abdelwahab O, Amin N K, Elasztoukhy E S. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(2/3):711-716.
- [5] Li C, Xu M, Sun X, et al. Chemical modification of amberlite XAD-4 by carbonyl groups for phenol adsorption from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 229(8):20-26.
- [6] Shet A, Vidya S K. Solar light mediated photocatalytic degradation of phenol using Ag core-TiO<sub>2</sub>, shell (Ag@TiO<sub>2</sub>) nanoparticles in batch and fluidized bed reactor[J]. Solar Energy, 2016, 127:67-78.
- [7] 杨婧晖.曝气生物流化床处理高负荷含酚废水的研究[D].西安:长安大学,2009.
- [8] 李耀辰,鲍建国,周旋,等.高盐度有机废水对生物处理系统的影响研究进展[J].环境科学与技术,2006,29(6):109-111.
- [9] 王新刚,关卫省,吕锡武.水解酸化-生物接触氧化处理高盐含油废水研究[J].工业水处理,2006,26(10):43-45.
- [10] 康群,马文臣,许建民,等.高盐浓度对工业废水生化处理的影响研究[J].环境工程学报,2005,6(8):42-45.
- [11] 高蕾.水产品加工废水含盐量对接触氧化工艺处理效果的影响研究[D].青岛:青岛理工大学,2013.
- [12] 冯叶成,占新民,文湘华,等.活性污泥处理系统耐含盐废水冲击负荷性能[J].环境科学,2000,21(1):106-108.
- [13] 陈润华.铁炭微电解法处理 EDTA-Cu 配合废水工艺研究[D].长沙:中南大学,2010.
- [14] 吕倩倩.苯酚丙酮废水活性污泥毒性物质识别与去除技术研究[D].天津:河北工程大学,2014. ■