

硫醇甲基锡毒性废水的处理新工艺优化研究

王欣^{1,2}, 彭金辉^{1,2}, 张利波^{1,2}

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 昆明理工大学非常规冶金省部共建教育部重点实验室, 云南 昆明 650093)

摘要:以云南某冶金企业硫醇甲基锡生产过程中产生的废水为研究对象,通过絮凝、蒸馏、半焦吸附3个阶段进行处理,研究了絮凝剂投加量、絮凝陈化时间、絮凝搅拌速度、絮凝pH、半焦加入量、半焦吸附时间、废水的最佳吸附pH等参数对该工艺运行效果的影响。得到最佳工艺参数:絮凝剂投加质量浓度5 g/L,絮凝陈化时间2 h,絮凝pH 6~8,絮凝搅拌强度600 r/min,半焦的投加质量浓度为50 g/L,半焦吸附时间100 min,半焦的吸附pH 5~7。硫醇甲基锡生产废水经处理后,出水达到污水综合排放标准(GB 8978—1996)的二级排放要求。

关键词:硫醇甲基锡废水;废水处理工艺;絮凝;蒸馏;半焦吸附
中图分类号:X703.1 文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)04-0075-04

Optimization study of new treatment process for industrial wastewater from methyltin mercaptide production

WANG Xin^{1,2}, PENG Jin-hui^{1,2}, ZHANG Li-bo^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Key Laboratory of Unconventional Metallurgy, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Wastewater from methyltin mercaptide production in a Yunnan metallurgical enterprise is used to study the influence of various parameters, such as flocculant dosage, flocculation aging time, stirring speed, flocculation pH, addition of carbocoal, carbocoal adsorption time and the best adsorption pH of wastewater, on the flocculation-distillation-carbocoal adsorption three-stage treatment process. The optimum parameters are shown as follows: flocculation dosage mass concentration of 5 g/L, aging time of 2 hours, flocculation pH of 6-8, flocculation stirring rate of 600 r/min, the dosage of carbocoal of 50 g/L, adsorption time of 100 minutes and adsorption pH of 5-7. The wastewater quality meets the secondary emission requirement of sewage discharge standards (GB 8978—1996) after treated with the present method.

Key words: methyltin mercaptide industrial wastewater; wastewater treatment; flocculation; distillation; carbocoal adsorption

有机锡类产品以其优良的热稳定性、良好的光稳定性和互溶性成为聚氯乙烯(PVC)一类制品中最重要稳定剂,其用途还包括杀虫剂、防附着生物油漆等^[1]。随着有机锡类产品应用范围的日益增加,有机锡生产过程产生的废水已经不可避免地进入到周边环境,使得生态环境受到严重威胁^[2]。据调查,有机锡化合物是迄今为止由人为活动引入水体环境毒性最强的化学物质之一,也是目前已知内分泌干扰物质中唯一的金属化合物^[3],因此由其造成的污染问题也渐渐引起人们的重视。

本实验研究的废水为生产硫醇甲基锡过程中产生的缩合废水^[4],水质复杂,有强烈刺激性气味,主要含氨氮、有机锡等有害物质,属于高浓度、有毒、难降解有机污水。由于直接采用生化处理则会引起微生物自溶和水体富营养化,直接影响生化装置的正常运行,所以目前国内主要采用预处理降低废水污

染物浓度后,再进行生物处理,但该方法工艺复杂,微生物驯化困难^[5]。该实验采用物理化学法直接对高浓度硫醇甲基锡废水进行处理,以预期获得一种工艺简单、去除率高的水处理工艺。

1 试验部分

1.1 水质情况

本研究所用废水水质情况见表1。

表1 硫醇甲基锡废水水质情况

参数	数值范围	平均值
温度/°C	15~20	18
pH	7.3~7.6	7.5
Cl ⁻ 质量浓度/mg·L ⁻¹	6550~7030	6840
COD质量浓度/mg·L ⁻¹	7120~7500	7280
NH ₄ ⁺ -N质量浓度/mg·L ⁻¹	26510~27320	26780

收稿日期:2010-11-25

基金项目:云南省科技厅国际合作项目(2006GH01);科技部国际合作项目(2008DFA91500)资助

作者简介:王欣(1984-),男,硕士生,研究方向为碳材料的综合利用及冶金废水的治理, wangxinwa84@163.com; 彭金辉(1964-),博士,教授,博士生导师,主要研究方向为材料制备新技术、冶金新技术、化工新技术。

1.2 实验的试剂、仪器及分析方法

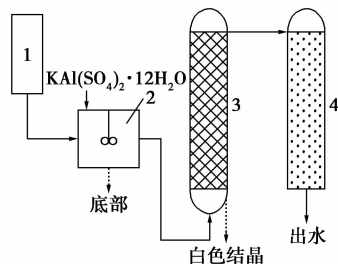
试剂:明矾,硫酸,氢氧化钠(以上试剂均为分析纯),半焦(褐煤 500℃时,1.5 h 干馏得到)。

仪器:pHS-3D 型 pH 计(上海雷磁仪器厂);全玻固氮装置;CTL-12 型化学需氧量 COD 速测仪(承德市华通环保仪器有限公司);数显控温 SXKW 型电热套(北京中兴伟业仪器有限公司);SHB-III 型真空泵(上海汗诺仪器有限公司);RHKT/C 加热磁力搅拌器(深圳市凯铭杰仪器有限公司)。

测试方法:氨氮测定用纳氏试剂比色法(GB 7478-87);COD 检测用 COD 快速测定仪,pH 测定用雷磁 pHS-3D 型 pH 计。

1.3 实验方法

如图 1 所示,原水经过 pH 调节后进入絮凝阶段;投加明矾絮凝剂,控制絮凝条件,待废水出现沉淀分层,沉淀物从底部抽出,并干燥回收有用物质;上清液继续进入蒸馏器,经蒸馏冷凝后废水继续进入半焦吸附柱,待吸附一定时间后出水。



1—原水箱;2—絮凝池;3—蒸馏器;4—半焦吸附柱

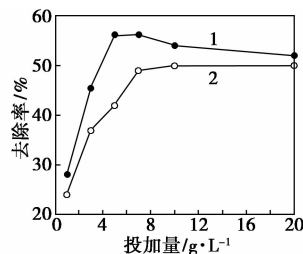
图 1 硫醇甲基锡毒性废水处理实验流程图

2 结果与讨论

2.1 絮凝沉淀

2.1.1 明矾投加量对絮凝效果的影响

在絮凝陈化时间 2 h,絮凝 pH 6~8,絮凝搅拌强度 600 r/min 的条件下,明矾投加量对废水中 COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率的影响如图 2 所示。



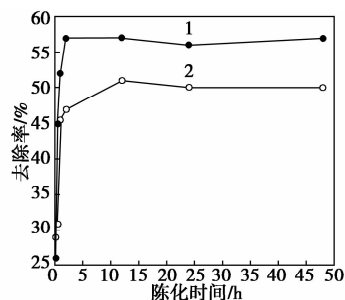
1— NH_4^+ ; 2—COD

图 2 明矾投加量对 COD 及 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率的影响

由图 2 可知,当明矾的投加量为 7 g/L 时,废水 COD 的处理效果较佳。当明矾的投加量在 5 g/L 时,氨氮的去除率最高,考虑到处理效果及成本因素,最优加入量取 5 g/L。根据絮凝机理,随着絮凝剂投加量的增加,废水中有机物及氨氮颗粒表面的负电荷被中和,双电层被压缩,颗粒间斥力逐渐减小,颗粒脱稳;但当絮凝剂投加量过大时,容易让颗粒重新带上正电荷,颗粒之间斥力也随之恢复,导致去除率下降^[6-7]。

2.1.2 陈化时间对絮凝效果的影响

在絮凝剂投加量 5 g/L,絮凝 pH 6~8,絮凝搅拌强度 600 r/min 的条件下,陈化时间对废水中 COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率的影响如图 3 所示。



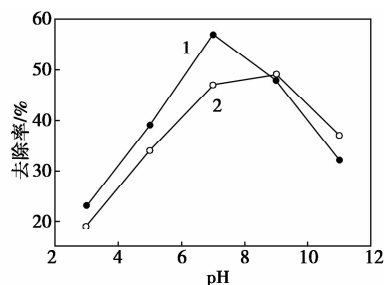
1— NH_4^+ ; 2—COD

图 3 陈化时间 COD 及 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率的影响

由图 3 可知,陈化时间是影响絮凝反应效果的重要因素,随着陈化时间的延长,COD 及 NH_4^+ 去除率均逐渐增加,但当陈化时间延长到一定程度时,COD 及 NH_4^+ 去除率趋于稳定在一定范围内甚至还有小幅度降低,这是因为沉淀时间过长会造成部分沉淀颗粒溶解。由于陈化时间超过 2 h 后污染物去除率趋于稳定,因此陈化时间取 2 h。

2.1.3 絮凝 pH 对絮凝效果的影响

在絮凝剂投加量 5 g/L,陈化时间 2 h,絮凝搅拌强度 600 r/min 的条件下,用硫酸和氢氧化钠调节废水 pH,絮凝 pH 对废水中 COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率的影响如图 4 所示。



1— NH_4^+ ; 2—COD

图 4 pH 对 COD 及 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率的影响

如图4可知,由于pH影响到有机物及 NH_4^+ 颗粒表面Zeta电位,从而影响到运行效果。图4表明,随着pH的增加,COD及 NH_4^+ -N去除率逐渐增加,这是因为当pH过低时,铝盐水解受到抑制,水中存在的主要为 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 形态,它对废水中带负电的有机物及 NH_4^+ -N颗粒起压缩双电层作用,但此时这种凝聚作用并不强,而且脱稳后的胶粒细小,故沉降性能并不好;当pH为6~8时处理效果较佳,此时水合铝离子就会发生配位水分子离解,生成各种羟基铝离子,各离子的羟基之间可能发生架桥连接,从而产生多核羟基络合物,如 $[\text{Al}_6(\text{OH})_{14}]^{4+}$ 、 $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$ 、 $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ 、 $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$ 等^[8],它们不仅可以中和胶粒表面所带的负电荷,还可以在其聚合度较高时,使胶体颗粒架桥连接起来,所以这时的处理效果较强;而当pH过高时,絮凝剂水解产物多带有负电荷,与颗粒表面负电荷不能起到电中和作用,且此时吸附架桥作用也很弱,所以COD及 NH_4^+ -N去除率明显下降。

2.1.4 搅拌强度对絮凝效果的影响

在絮凝剂投加量5 g/L,陈化时间2 h,絮凝pH 6~8的条件下,絮凝搅拌强度对废水中COD和 NH_4^+ -N去除率的影响如图5所示。

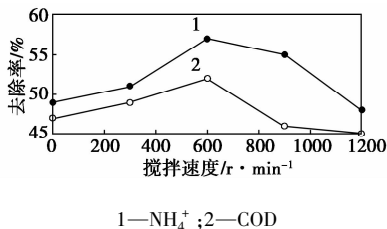


图5 搅拌速度对COD及 NH_4^+ -N去除率的影响

由图5可知,在絮凝池中进行搅拌可以加快絮凝反应速度,同时使得絮凝剂水解产物同有机物及 NH_4^+ -N颗粒充分接触,提高COD及 NH_4^+ -N的去除率,随着搅拌速度的增加,COD及 NH_4^+ -N的去除率随之增加,直到搅拌速度达到600 r/min时,其去除率开始下降,这是因为搅拌速度过快使得形成的絮凝体被破坏,导致COD及 NH_4^+ -N的去除率随之降低^[9-10]。

由以上结果可以看出,絮凝阶段处理的最佳工艺参数为絮凝剂投加量5 g/L,絮凝陈化时间2 h,絮凝pH 6~8,絮凝搅拌速度600 r/min,经实验验证在最佳工艺条件下,此阶段COD及 NH_4^+ -N的去除率达到51%和57%。

2.2 蒸馏结晶

废水经絮凝阶段处理后,用硫酸调节废水pH至6左右进行蒸馏,蒸馏阶段对COD、此阶段氨氮的去除率分别达到30%和95%左右。蒸馏器中所得的白色结晶,经X衍射分析为 NH_4Cl ,蒸馏产物的XRD图谱如6所示。其可回收作为氮肥,有较高的经济价值。

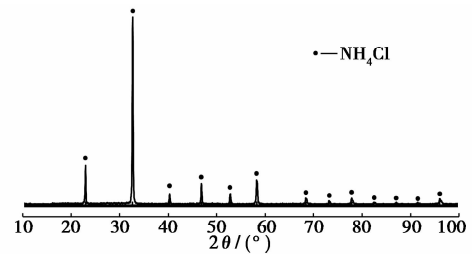


图6 蒸馏产物的X射线衍射图谱

2.3 半焦吸附

2.3.1 半焦用量对吸附效果的影响

经过试验研究发现,半焦对甲基锡废水中的有机物及 NH_4^+ -N有很强的吸附能力,这是因为半焦有很大的比表面积,并且孔径较大,适合吸附有机物类大分子物质^[11]。在半焦吸附时间100 min,半焦的吸附pH 5~7的条件下,半焦加入量对废水中COD和 NH_4^+ -N去除率的影响如图7所示。

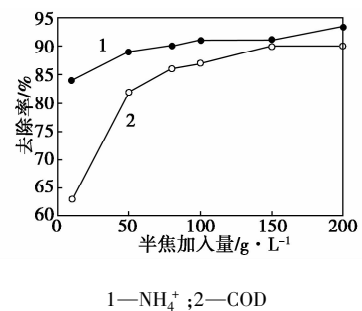


图7 半焦加入量对COD及 NH_4^+ -N去除率的影响

由图7可知,随着每升废水中半焦加入量的增加,COD及 NH_4^+ -N的去除率也逐渐增加,当用量达到50 g/L时,COD及 NH_4^+ -N的去除率均趋于稳定,这是由于达到了半焦的最大吸附量。

2.3.2 半焦吸附时间对吸附效果的影响

在半焦的投加量为50 g/L,半焦的吸附pH为5~7的条件下,半焦吸附时间对废水中COD和 NH_4^+ -N去除率的影响如图8所示。

从图8可知,随着半焦吸附时间的增加,COD及 NH_4^+ -N去除率逐渐增加,当吸附时间大于

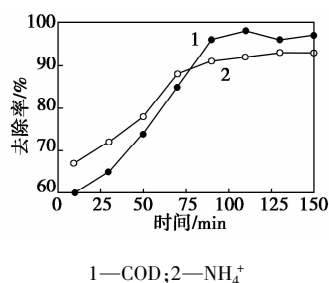


图8 吸附时间对COD及NH₄⁺-N去除率的影响

100 min后,COD及NH₄⁺-N的去除率稳定在一个固定范围内,随着吸附时间继续增加,COD去除率出现少许波动,这是由于半焦吸附能力饱和后,会有部分污染物脱附造成。

2.3.3 废水pH对半焦吸附效果的影响

在半焦的投加量为50 g/L,半焦吸附时间100 min的条件下,半焦吸附pH对废水中COD和NH₄⁺-N去除率的影响如图9所示。

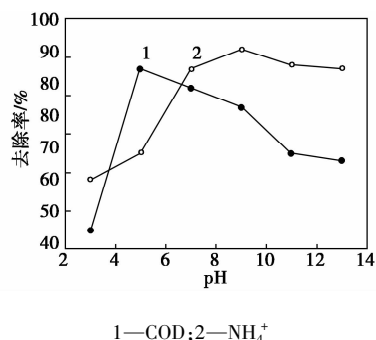


图9 吸附pH对COD及NH₄⁺-N去除率的影响

由图9可知,当pH在3~5时,半焦对废水中COD的吸附能力逐渐升高。当pH>5时,半焦对COD的吸附能力下降;而pH在3~7时,氨氮去除率随着pH的增大而增大,pH在7~13时,氨氮的去除率趋于稳定,所以氨氮的较佳吸附pH为7;所以最佳吸附pH取5~7。这是由于pH影响有机物及氨氮在水中的存在形式,当废水酸度或碱度过大时都不利于半焦对COD和氨氮的吸附。

由以上结果可以看出,半焦阶段处理的最佳工艺参数为半焦的投加量为50 g/L,半焦吸附时间100 min,半焦的吸附pH 5~7,经实验证实最佳工

艺条件下,此阶段COD及NH₄⁺-N的去除率达到此阶段的94%和91%。

3 结语

本研究通过絮凝沉淀、蒸馏冷凝、半焦吸附进行联合处理高浓度硫醇甲基锡废水,在絮凝阶段明矾的投加量为5 g/L,陈化时间为2 h,絮凝pH为6~8,搅拌速度为600 r/min,半焦吸附阶段半焦用量为50 g/L,吸附时间为100 min,吸附pH为5~7的条件下,经3个阶段的处理后,氨氮及COD的综合去除率分别为97.9%和99.8%,均达到污水综合排放标准(GB 8978—1996)的二级排放标准。同其他处理方法相比,此处理工艺具有流程短,有机物及氨氮去除率高等优点,适合工业推广。

参考文献

- [1] 胡晓斌,倪生良,唐海燕. 甲基硫醇锡生产废水的预处理实验[J]. 内蒙古石油化工,2005,31(1):7-10.
- [2] Cao Dandan, Jiang Guibin, Zhou Qunfang, et al. Organotin pollution in China: An overview of the current state and potential health risk [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 90(1): S16-S24.
- [3] 高俊敏,李百战,邹小兵,等. SPME技术在有机锡化合物分析中的应用[J]. 重庆建筑大学学报,2006,28(1):135-138.
- [4] 吕咏梅. 有机锡热稳定剂生产现状与研究进展[J]. 聚合物与助剂,2004,28(1):29-31.
- [5] 李华丽,金奇庭,贾新强,等. UV/O₃降解硫醇甲基锡生产废水中有机物的研究[J]. 环境保护科学,2008,34(5):10-12.
- [6] Shahin Ghafari, Hamidi Abdul Aziz, Mohamed Hasnain Isac, et al. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(1/2/3): 650-656.
- [7] Sajjad Haydar, Javed Anwar Aziz. Coagulation-flocculation studies of tannery wastewater using combination of alum with cationic and anionic polymers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2/3): 1035-1040.
- [8] 陈力丰,李明俊,万诗贵,等. 铝盐絮凝剂絮凝性能和机理研究[J]. 南昌航空工业学院学报,1995(2):33-40.
- [9] 马青山,贾慧,孙丽岷. 絮凝化学和絮凝剂[M]. 北京:中国环境科学出版社,1988.
- [10] 乔晋红,赵炜,谢克昌. 煤半焦吸附性的实验研究[J]. 太原理工大学学报,2003,34(6):635-637. ■
- [11] Mitchell S C. Hot gas cleanup of sulfur, nitrogen, minor and trace elements [M]. London: IEA Coal Research, 1998, CCC/12.
- [12] Benson S. Fuel cells: Use with coal and other solid fuels [M]. London: IEA Coal Research, 2001, CCC/47.
- [13] U S DOE. Clean Coal Technology (The Tampa Electric Integrated Gasification Combined 2 Cycle Project) [R]. Topical Report Number 6, 1996.
- [14] Mitchell S C. Hot gas cleanup of sulfur, nitrogen, minor and trace elements [M]. London: IEA Coal Research, 1998, CCC/12.
- [15] Benson S. Fuel cells: Use with coal and other solid fuels [M]. London: IEA Coal Research, 2001, CCC/47.
- [16] 段立强,林汝谋,蔡睿贤,等. CO₂零排放的整体煤气化联合循环系统研究进展[J]. 燃气轮机技术,2002,15(3):31-35. ■

(上接第74页)