

# “微电解 + A/O”法处理苯甲酸生产废水试验研究

马根朝<sup>1,2</sup>, 孙文全<sup>1,2\*</sup>, 徐楠<sup>1,2</sup>, 陆雪梅<sup>2</sup>

(1. 南京工业大学城市建设学院市政工程系, 江苏 南京 211816;  
2. 江苏省工业节水减排重点实验室, 江苏 南京 211816)

**摘要:**通过小试试验,研究了“微电解 + A/O”工艺处理苯甲酸生产废水的可行性,并对其工艺参数进行了较为系统的研究。试验结果证明,该工艺可有效处理苯甲酸生产废水。其最佳的工艺参数为:微电解反应最佳铁碳质量投加比为 2:1,反应时间宜为 3 h, COD 去除率约为 33%;厌氧处理的最佳容积负荷 3.0 kg/(m<sup>3</sup>·d),好氧处理的最佳容积负荷为 1.2 kg/(m<sup>3</sup>·d), A/O 工段 COD 去除率为 95% 以上。

**关键词:**微电解; A/O; 苯甲酸

**中图分类号:** X703.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)07-0135-03

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.07.033

## Treatment of benzoic acid wastewater by micro electrolysis-anaerobic-aerobic biological process

MA Gen-chao<sup>1,2</sup>, SUN Wen-quan<sup>1,2\*</sup>, XU Nan<sup>1,2</sup>, LU Xue-mei<sup>2</sup>

(1. Municipal Engineering Department, College of Urban Construction, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Industrial Water-Conservation and Emission Reduction, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** Micro electrolysis-anaerobic-aerobic biological process is used in the treatment of benzoic acid wastewater. The maximum COD removal rate can reach 33% with 2/1 of Fe/C ratio and 3 h of reaction time. By the acclimation of sludge and the improvement of the organic load, the best anaerobic influent volumetric loading is 3.0 kgCOD/(m<sup>3</sup>·d) and aerobic influent volumetric loading is 1.0 kgCOD/(m<sup>3</sup>·d). A better treatment effect is achieved in the end.

**Key words:** micro electrolysis; A/O; acclimation of sludge; organic loading

苯甲酸是重要的有机化工原料,在医药、食品、化工方面具有广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。苯甲酸是具有毒性、酸性、腐蚀性的化学物质,该废水传统的处理方法包括:萃取法和大孔树脂吸附法<sup>[3-5]</sup>。

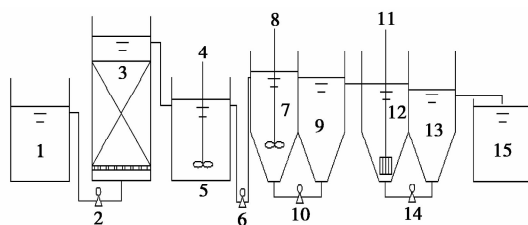
综合考虑废水的处理成本、处理效果等因素,本研究尝试采用“微电解 + A/O”法对苯甲酸生产废水进行处理,并对其相关运行参数进行了较为系统的研究。

## 1 试验装置及方法

### 1.1 试验装置

试验工艺流程如图 1 所示。

试验所选用的“微电解 + A/O”反应器采用有机玻璃加工而成, A/O 反应器包括反应区和沉淀区。在每个沉淀池靠近出水口处设有取样口,供取用。A/O 沉淀池内的污泥通过蠕动泵回流到反



1—进水桶; 2, 6, 10, 14—蠕动泵; 3—微电解反应器;  
4, 8—搅拌器; 5—混凝沉淀池; 7—厌氧池; 9, 13—沉淀池;  
11—曝气装置; 12—好氧池; 15—出水桶

图 1 工艺流程图

应区,以达到维持反应区污泥浓度的目的。

试验装置主要有进、出水桶各 1 个,微电解反应器,厌氧反应器,好氧反应器,混凝沉淀池,蠕动泵 4 台(产品型号: BT100-2J, 保定兰格恒流泵有限公司),搅拌器 2 台(JJ-精密增力电动搅拌器, 金坛市城东新瑞仪器厂),压缩空气、供气系统和多孔曝气

装置。

## 1.2 试验用水

试验用水来自某化工厂苯甲酸生产车间所产生的生产废水,原水水质如表1所示。

表1 试验水质

| 水质指标 | COD/<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | pH    | TDS/<br>( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 氯离子/<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) |
|------|---|-------|--|---|
| 进水水质 | 12000 ~ 13000                             | 2 ~ 3 | 10 ~ 20                                  | 100 ~ 300                                 |

## 1.3 接种污泥

接种污泥取自南京工业大学产业园污水处理厂污泥池中的污泥。将污泥进行活性恢复,筛选去除漂浮物和杂质后,接种到A/O反应器中。污泥接种量为 $20.11\text{ g/L}$ ,其VSS/SS为0.40。

## 1.4 分析项目与方法

COD:重铬酸钾法<sup>[6]</sup>;pH:pH计;氯离子:硝酸银滴定法<sup>[6]</sup>;SS,VSS:重量法。

## 2 试验过程

从反应器开始启动到稳定运行,整个试验运行时间为100 d。试验分为微电解试验、污泥驯化和负荷提升3个阶段。

### 2.1 微电解试验

该试验阶段研究了Fe/C质量比和反应时间对COD去除率的影响。在不调节原废水pH的情况下加入到不同Fe/C质量比的微电解反应器中,进行2 h的微电解反应。用NaOH调节出水pH到9~10,搅拌30 min,测出混凝沉淀后出水的COD。在最佳Fe/C质量比下,研究了不同反应时间对COD去除率的影响。

### 2.2 污泥驯化

在污泥驯化期,采用稀释原水的方法控制进入A/O系统的废水COD浓度,待出水水质稳定后,逐步减小稀释比,提高进水浓度,直至污泥驯化结束。

### 2.3 负荷提升

污泥驯化结束后,采用提高进水COD浓度和进水流量的方法逐步提高A/O系统的容积负荷。根据进水COD浓度高低,容积负荷提升可分为前、中、后期3个阶段,如表2所示。

表2 前、中、后期容积负荷

| 项目                                    | 前期阶段        | 中期阶段        | 后期阶段        |
|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| COD/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 3000 ~ 5000 | 5000 ~ 7000 | 7000 ~ 9000 |
| 时间/d                                  | 20          | 16          | 24          |

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 微电解试验

取一定量铁屑,先用NaOH溶液清洗铁屑几次,再用HCl进行浸泡达到活化铁屑的目的<sup>[7-8]</sup>。

在不调节原废水pH,反应时间定为2 h的条件下,考察Fe/C质量比对COD去除率的影响。结果如图2所示。

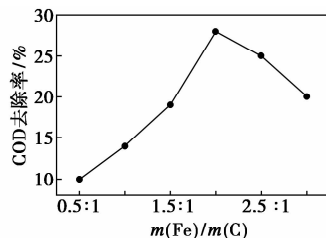


图2 Fe/C质量比对COD去除率的影响

由图2可知,随着Fe/C质量比的增加,COD去除率先升后降,在Fe/C质量比为2:1时,达到最佳的处理效果。这是由于当Fe/C质量比较小时,碳的相对含量过多,因此形成的微电池过少,致使电极反应速率下降,导致COD的去除率降低;Fe/C质量比过大时,由于碳含量不足,不能形成足够的微观原电池,过量的铁与 $\text{H}^+$ 直接反应生成 $\text{H}_2$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ ,使得COD的去除率下降<sup>[9-10]</sup>。故最终确定Fe/C质量比为2:1。

在不调节原水pH,Fe/C质量比为2:1的条件下,考察微电解反应时间对COD去除率的影响,结果如图3所示。

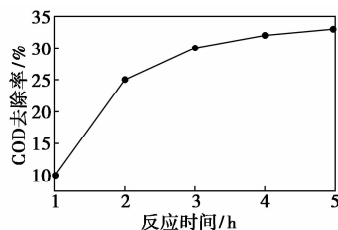


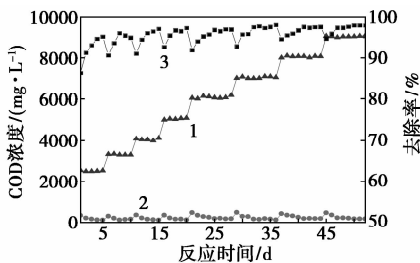
图3 反应时间对COD去除率的影响

由图3可知,随着微电解反应时间的增长,COD的去除率逐渐升高,但到3 h以后COD去除率变化很小。最高去除率为33%。这是因为刚开始时,废水的pH较低,溶液中所含的 $\text{H}^+$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 较多,氧化还原反应剧烈。随着反应时间的延长,pH不断升高,生成的 $\text{H}^+$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 逐渐减少,反应减慢甚至停止<sup>[11-13]</sup>。

### 3.2 污泥驯化试验

图4为污泥驯化试验结果,由图4可知,在污泥

驯化初期,以 COD 浓度为 400 mg/L 进稀释后废水时,初期的去除率在 40% 左右,这是由于在污泥驯化初期微生物还不能完全利用废水中的污染物质。随着污泥驯化时间的增长,虽然进水 COD 浓度在不断地升高,但去除率却平稳地增加至平均 95% 以上,出水 COD 浓度缓慢降至 50 mg/L 左右。说明微生物已经开始适应废水环境,能够降解利用目标污染物的微生物得到定向富集。进水 COD 浓度由 1 500 mg/L 突然增大到 2 000 mg/L 时,去除率从 97% 迅速降至 85%,但很快又恢复到原来的水平并保持稳定。这表明微生物已经完全适应了苯甲酸废水,能够以其中的污染物质为基质维持自身生长代谢,在较高的进水浓度下能够保持较好的去除效果<sup>[14-15]</sup>。此时污泥驯化阶段基本完成。

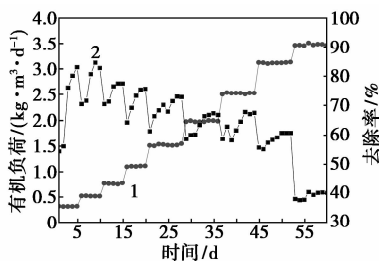


1—去除率;2—进水浓度;3—出水浓度

图4 污泥驯化试验结果

### 3.3 负荷提升试验

图5为容积负荷对厌氧反应 COD 去除的影响。由图5可知,最初的进水容积负荷为  $0.3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,随着进水浓度的不断增加,容积负荷得到了较为平稳的升高,COD 去除率维持在 80% 左右。为了继续提高系统的容积负荷,中期,改变进水浓度和进水流量的方式继续提高容积负荷,系统对 COD 的去除效果出现较小幅度下降,说明系统对苯甲酸废水具有一定抗负荷冲击的能力。后期,反应器的容积负荷有了几次较为明显的变化,从  $2.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  升至  $3.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  再升至  $3.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,从图5中可以看出,尽管第一次的容积负荷提升较大,

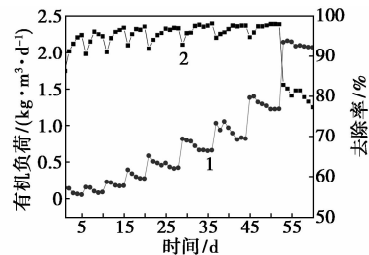


1—容积负荷;2—去除率

图5 容积负荷对厌氧 COD 去除率的影响

但 COD 去除率仍保持在 60% 左右,没有出现明显下降趋势。而容积负荷升至  $3.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  时,COD 去除率出现较大幅度下降,降至 40% 以下,此时说明厌氧反应系统已超过其最佳进水容积负荷。

图6为容积负荷对好氧反应 COD 去除率的影响。由图6可知,随着厌氧出水浓度的升高,好氧反应器容积负荷也得到逐步增加,从一开始的  $0.05 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  升至  $1.2 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,稳定后其对 COD 的去除率维持在 95% 以上,这说明好氧反应器对该容积负荷下的苯甲酸废水具有较好的处理效果。但随着厌氧反应器出水浓度的不断升高,当好氧容积负荷高于  $1.2 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  后,其对 COD 的去除率出现了较大幅度下降,降至 80% 以下,此时说明反应器受到的负荷冲击较大,失去了其最佳反应条件,出水将达不到预期效果。



1—容积负荷;2—去除率

图6 容积负荷对好氧 COD 去除率的影响

## 4 结论

采用“微电解+A/O”法处理苯甲酸生产废水,通过微电解试验、污泥驯化和负荷提升试验,得出 A/O 工段 COD 去除率在 95% 以上;最终可达到稳定出水效果,证明采用“微电解+A/O”法处理苯甲酸废水是可行的。

在不调节原苯甲酸废水 pH 的条件下,进行微电解反应,得到最佳 Fe/C 质量比为 2:1,最佳反应时间为 3 h,微电解对 COD 的最高去除率为 33%。通过微电解反应,大大提高了苯甲酸废水的可生化性,为后续的生化处理创造了有利条件。

试验过程中,随着不断增加进水浓度和进水量,从而提高容积负荷,找到了 A/O 工段处理苯甲酸废水的最佳厌氧容积负荷为  $3.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,最佳好氧容积负荷为  $1.2 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

## 参考文献

- [1] 秦炜,王升,梅帆,等. 苯甲酸生产废水的处理与资源化[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2004, 25(4): 78-81.

序),只发生如下反应:



## 1.2 进入 $\text{CaF}_2$ 沉淀工序的废水特点

进入沉淀工序的废水,  $\text{F}^-$  质量浓度通常在 5 ~ 10 g/L, 少量废水  $\text{F}^-$  质量浓度低于 2 g/L。U 含量通常要求控制在 0.1 mg/L 以下。该废水盐分简单, 可在实验室内简单模拟。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

使用的试剂有:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 国产分析纯; 氟化钠, 国产分析纯; 铀标准溶液, 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 购买标准物质, 使用时逐级稀释; 中速定性滤纸。

实验用水采用二级除盐水。

电子分析天平: BP221S 型, 德国 sartorius 生产, 感量 0.1 mg, 年检, 并在有效期内。

激光铀荧光测量仪: 型号 MUA, 北京羽纶科技有限公司, 年检, 并在有效期内, 用于滤液中微量 U 测定。

AES-OES: 型号 Optima 5300 DV, 用于氟化钙中铀的分析。

PXJ-1B 型数字式离子计: 江苏江分电分析仪器有限公司, 用于水相中  $\text{F}^-$  离子分析。

### 2.2 实验方案

#### 2.2.1 石灰乳沉淀除 F 效果验证实验

根据相关文献和实践经验, 加入过量的生石灰(石灰乳)或少量氯化钙等钙盐, 适当增加废水中的

钙离子浓度, 改变离子化学平衡, 有利于提高除 F 效率, 促进生成氟化钙沉淀。钙离子过剩量小于 40 mg/L 时, 氟离子浓度随钙离子浓度的增大而迅速降低, 而钙离子浓度大于 100 mg/L 时, 氟离子浓度随钙离子浓度变化缓慢<sup>[5]</sup>。也有研究认为, 当石灰用量比理论用量过量 8% ~ 10% 时, 氟离子残余量趋于稳定, 此时即使继续加大氧化钙用量, 残余量已变化不大, 而氧化钙过量太多, 会引起沉淀纯度降低<sup>[6]</sup>。因此, 本实验选择直接多加入 10% 反应质量 ( $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{F}^-$  的摩尔比为 0.55) 的石灰乳。

分别称取 11.05、5.53、2.16、1.38、0.69、0.35 g NaF 于 6 个烧杯中。用 400 mL 去离子水溶解后, 再加入少量分别含有 10.73、5.37、2.15、1.07、0.54、0.11 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的悬浊液, 边加边搅拌, 杯壁附着的石灰乳用烧杯中的悬浊液反复清洗。反应体系最终定容为 500 mL。搅拌沉淀 1 h 后过滤, 取滤液测定  $\text{F}^-$  浓度。

#### 2.2.2 U 共沉淀效果研究

分别称取 5.53 g NaF 于 6 个烧杯中, 加入不同体积的铀标准溶液, 使反应体系(最终 500 mL)中铀的最终质量浓度分别为 1.0、0.5、0.2、0.1、0.05、0.01 mg/L。加约 400 mL 去离子水溶解后, 加入少量含钙量为 5.37 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{F}^-$  的摩尔比为 0.55) 的悬浊液, 边加边搅拌, 杯壁附着的石灰乳则用烧杯中的悬浊液反复清洗, 反应体系最终定容为 500 mL。沉淀 1 h 后过滤, 取滤液测定 U 浓度。

(上接第 137 页)

[2] 吴鑫干, 陈舒伐. 苯甲酸的合成和精制[J]. 现代化工, 2000, 20(8): 10-14.

[3] 李振宇, 秦炜, 黄焱, 等. 溶剂萃取法对苯甲酸废水预处理的研究[J]. 环境科学, 2001, (5): 79-82.

[4] 朱桂琴, 赵娜, 郭芬芬. H-103 大孔吸附树脂处理废水中苯甲酸的研究[J]. 工业水处理, 2010, 30(4): 63-65.

[5] 李鸿江, 温致平, 赵由才. 大孔吸附树脂处理工业废水研究进展[J]. 安全与环境工程, 2010, 17(3): 21-24.

[6] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.

[7] 潘碌亭, 吴锦峰, 王键, 等. 铁炭微电解-解酸化-接触氧化法处理有机硅废水的研究[J]. 环境工程学报, 2010, (3): 595-598.

[8] 乔鹏, 张毅, 黄天寅, 等. 铁炭微电解预处理强酸高盐印染中间废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(10): 4717-4723.

[9] 任拥政, 章北平, 张晓昱, 等. 铁炭微电解对造纸黑液的脱色处理[J]. 水处理技术, 2006, 32(4): 68-70.

[10] 赖鹏, 赵华章, 王超, 等. 铁炭微电解深度处理焦化废水的研究[J]. 环境工程学报, 2007, (3): 15-20.

[11] 杨健, 吴云涛, 邢美燕. 微电解-Fenton 氧化处理难降解萘醌染整废水试验[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2005, 33(12): 1635-1640.

[12] 陆斌, 韦鹤平. 内电解强化处理腈纶废水的试验研究[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2004, 29(11): 1294-1298.

[13] 冯雅丽, 张茜, 李浩然, 等. 铁炭微电解预处理高浓度高盐制药废水[J]. 环境工程学报, 2012, (11): 3855-3860.

[14] 林海, 张国华, 陈月芳, 等. A/O 工艺处理高盐混合化工废水的启动研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(8): 179-185.

[15] Ferro Orozco A M, Lobo C C, Contreras E M, et al. Biodegradation of bisphenol-A (BPA) in activated sludge batch reactors; analysis of the acclimation process[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 85: 392-399. ■