

天然锰矿物催化氧化法处理含硫废水研究

陈天虎 汪家权

(合肥工业大学资环系, 合肥 230009)

摘要 利用廉价天然锰矿物作催化剂,在常温常压下进行催化氧化法去除硫化物的实验研究。在所研究的浓度 100—400mg/L 范围内,使用的反应器为 10L,控制气量 0.1m³/h,曝气时间 4h,催化剂加量 100—150mg/L,pH 值 9—10 时,硫化物去除率达 94%—98%。和未加催化剂相比减少了曝气量和曝气时间,可以使能耗降低 30%,处理成本降低 20%。

关键词 天然锰矿物,催化氧化法,含硫废水。

在石油化工厂、石油炼厂、煤气厂、焦化厂、硫化染料厂、制革厂等工业排水中,含有大量硫化物。若不经处理直接排入下水系统,会形成严重的环境污染。近几年,国内对含硫化物废水处理,在原有氯氧化法、生物氧化法、化学沉淀法、吹脱法、高温湿式氧化法的基础上,研究了催化氧化法。由于催化氧化法适应于各种性质的废水,处理效率高,能耗低,催化剂使用方便,因而受到广泛重视。但是,目前所用催化剂都是人工合成的有机或无机过渡金属盐类。价格高,来源不足,不利于催化氧化法的推广应用。经研究发现某些天然矿物对硫化物的氧化有一定的催化活性。本文对软锰矿催化氧化含硫废水的技术进行了实验研究。

1 实验

1.1 试验材料和试剂

软锰矿:取自某锰矿,MnO₂ 含量 28%。主要矿物为水锰矿[MnO、MnO(OH)₂]、软锰矿(α-MnO₂)、针铁矿[α-FeO(OH)]、纤铁矿[γ-FeO(OH)],少量伴生粘土矿物。经粉碎加工成 200 目以下的粉末,作为催化剂材料直接使用。催化剂量以每 L 水中投加这种粉状物的 ml 数计。

人工配水:用化学纯 Na₂S 和自来水配制。

制革废水:取自合肥市制革厂综合排水。

pH 值 8—9,S²⁻ 100—200mg/L。

焦化含硫废水:取自合肥钢铁公司焦化厂排

出的含硫废水。pH 值为 9,S²⁻ 241mg/L。

化学分析试剂:除重铬酸钾为优级纯外,其余为分析纯。

1.2 实验和分析方法

试验采用间歇方式。在容积为 10L 的圆柱形反应器中加入废水和催化剂,调整 pH 值。然后鼓入空气。用湿式气体流量计测量通气量。定时测定反应器中硫化物浓度。硫化物浓度和硫代硫酸盐测试用碘量法,硫酸盐测试用重量法。

2 实验结果

2.1 人工配水实验

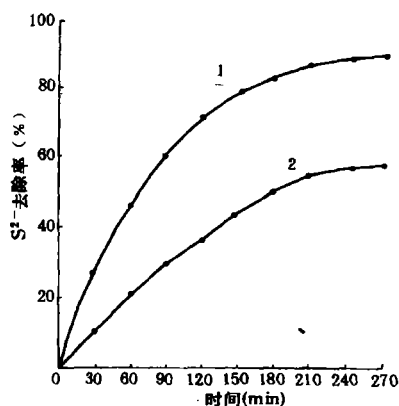
根据探索实验确定,常温、常压下催化氧化硫化物的主要影响因素为催化反应时间、催化剂加量,pH 值和空气量。在探索实验分析结果基础上,进一步作最优条件实验。为了消除干扰因素,首先用 Na₂S 配水实验。

2.1.1 硫化物去除率和反应时间的关系

实验条件:硫化物浓度 305mg/L,空气量 0.1m³/h,催化剂加量 100mg/L,温度 20℃,pH 值为 8,反应器中水量为 8L。结果见图 1。

实验结果表明锰矿物作催化剂能大幅度提高硫化物氧化速率和去除效率。反应时间 4h 后曲线趋于平缓,因此最佳反应时间取 4h。

2.1.2 硫化物去除率和催化剂浓度的关系

图1 S^{2-} 去除率与时间的关系(Na_2S 配制废水)

1. 催化剂加量为100mg/L时反应曲线
2. 不加催化剂时反应曲线

实验条件:硫化物浓度 350mg/L,反应温度 20℃,反应时间 4h,空气量 0.1m³/h,废水量 8L, pH 值为 9。结果见图 2。

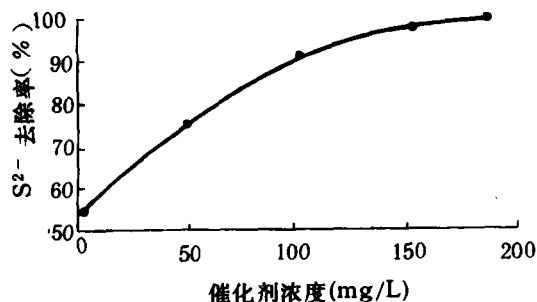
图2 硫化物去除率与催化剂浓度的关系
(Na_2S 配制废水)

图2曲线表明,催化剂用量越大去除效率越高。但到125mg/L以上时曲线趋于平缓。因此最佳的催化剂加量应为125mg/L。

2.1.3 pH值对硫化物去除率的影响

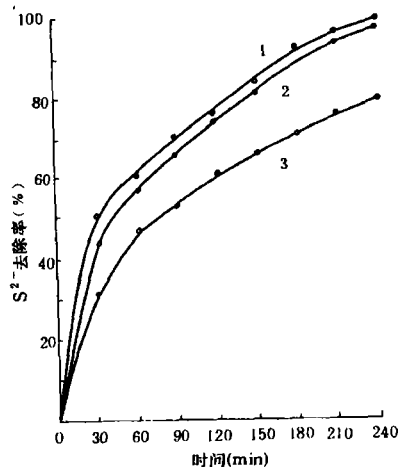
实验条件:硫化物浓度 400mg/L,催化剂浓度 125mg/L,反应器中废水量 8L,反应温度 20℃,通气量 0.1m³/h。结果见图 3。

图3表明,在其它条件相同时,pH值越高,硫化物去除率越高。但是,pH值9和10的两条反应曲线比较一致。在pH值为9以上时都能达到处理要求。

2.1.4 硫化物去除率与空气量的关系

实验条件:硫化物浓度 400mg/L,反应温度 20℃,催化剂浓度 125mg/L,反应时间 2.5h,pH

值为 9。结果见图 4。

图3 pH值对 S^{2-} 去除率的影响

1. pH=10 2. pH=9 3. pH=8

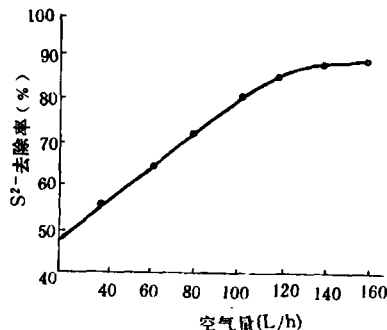


图4 硫化物去除率与空气量的关系

从图4可以看出,空气量越大硫化物去除率越高。当空气量小于100L/h时,空气量和去除率成线性关系。当空气量大于100L/h后,曲线变得平缓,随空气量增大,去除率增加很小。所以最佳的空气量为0.1m³/h。

2.2 软锰矿催化氧化法去除制革废水中硫化物实验

2.2.1 催化剂浓度对硫化物去除率的影响

实验条件:硫化物浓度 127mg/L,pH值为 9,反应温度 20℃,气量 0.1m³/h,反应器水量 8L。结果见图 5。

结果表明,软锰矿作催化剂应用于制革废水的处理,能大幅度提高硫化物氧化速率和去除效率。催化剂加量 100mg/L,曝气反应 4h,即可达到处理要求。

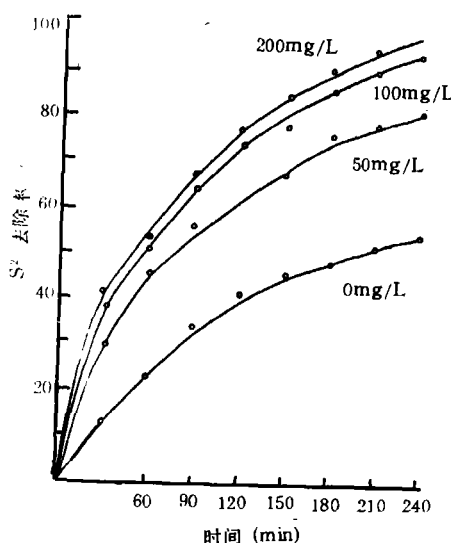


图5 硫化物去除率和催化剂浓度、反应时间的关系

2.2.2 pH 值对制革废水中硫化物去除率的影响(图6)

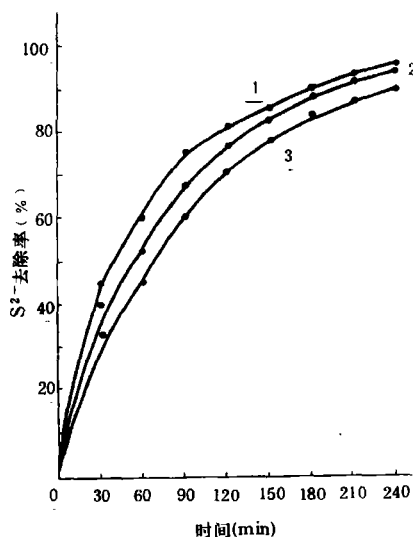


图6 pH 值对硫化物去除率的影响

1. pH=10 2. pH=9 3. pH=8

实验条件:硫化物浓度 141mg/L,反应温度 20℃,气量 0.1m³/h,催化剂浓度 100mg/L,反应器水量 8L。

实验结果表明,对制革废水,pH 值越高,硫化物去除率越高。pH 值大于 8 时,都有很好的处理效果。制革厂的综合排水 pH 值一般大于 8,因此可在不调整 pH 值的情况下催化氧化。

2.3 处理焦化厂含硫废水的实验

实验条件:硫化物浓度 241mg/L,pH 值为 9,反应温度 20℃,气量 0.1m³/h,反应器中水量 8L。结果见图 7。

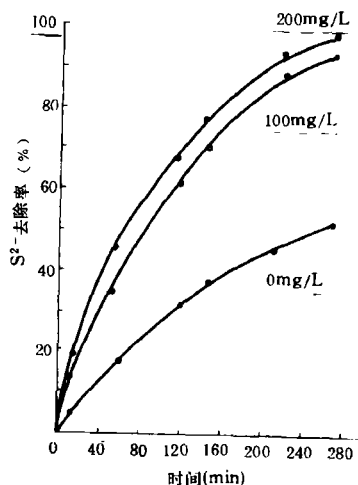


图7 硫化物去除率和催化剂浓度、反应时间的关系。

结果表明,软锰矿催化剂对焦化厂含硫废水的处理有很好的催化作用。同样可以大幅度提高硫化物氧化速率和去除效率。催化剂加量 100mg/L,曝气 280min,硫化物去除率可达 95%,未加催化剂时,去除率只 52%,相比之下,可提高去除率 43%。

3 讨论

3.1 硫化物催化氧化产物的检测和分析

目前,已有一些研究者对硫化物催化氧化进行了研究。但对于硫化物催化氧化的产物及氧化过程、反应方程认识不一。为此笔者专门对硫化物催化氧化的产物进行了定性检测和定量分析。分析结果见表 1。

从表 1 可以看出,主要产物是硫代硫酸盐,其次是硫酸盐,基本上没有单质硫和亚硫酸盐存在。生成硫代硫酸盐和硫酸盐的比例受 pH 值影响,废水 pH 值越高,硫酸盐的产率越高。在曝气过程中,以硫化氢形式挥发的流量较少,小于 3%,并且挥发所占的比例是受 pH 值控制的。碱性的含硫废水经曝气,既氧化了硫化物,又降低了 pH 值,这对于进一步用生化法去除废水中 BOD 等污染物具有重要意义。

硫代硫酸盐是硫化物催化氧化的主要产物之一。它是一种不稳定的物质。有些研究^[1]认为,形成硫代硫酸盐的反应是可逆的,当 pH 值为 8.5—9.0 时,反应逆向进行,硫化物重新生成。笔者针对这一问题进行了实验,实验方法是把经曝气氧化的废水调整到各种 pH 值,定性和定量检测各种状态硫的浓度变化。实验结果发现,在碱性条件下,生成硫代硫酸盐的反应是不可逆的,它不会再转变成硫化物。在碱性条件下缓慢地进一步氧化成硫酸盐。但在酸性条件下很快分解,生成单质硫和二氧化硫。二氧化硫溶于水形成亚硫酸,并进一步氧化成硫酸。

3.2 锰矿物催化氧化法的运用及二次污染问题

对于中、低浓度的含硫废水,其废水中污染物不仅是硫化物,还会有较高的 BOD、酚等有机污染物和毒物。去除硫化物不是废水处理的唯一目的。但是把催化氧化法运用到污水处理系统中,对于整个系统具有重要意义。

焦化厂含硫废水既含有硫化物,又含有酚、等污染物,pH 值偏高。在预曝气池内投加锰矿物催化剂可以提高硫化物去除率,减少曝气量和曝气时间。硫化物大部分在预曝气池内被去除,减少硫化物对微生物的毒性,降低废水的 pH 值,使水质更适宜生物处理。

制革废水中既含有较高的硫化物,又含有较高的有机污染物。实验已经证实,对于这种废水,首先预曝气催化氧化、再进行絮凝沉淀,可使出水的 S^{2-} 、COD、BOD 达到回用要求。

在所研究的硫化物浓度范围内,天然锰矿物催化剂的加量为 100—150mg/L,换算成 Mn^{2+} 的浓度为 17—25.5mg/L。废水处理前后,pH 值是偏碱性的。所以投入的催化剂中的锰不是以溶解离子状存在,而是以 $MnO(OH)_2$ 和 $Mn(OH)_2$ 胶体状态存在。这些胶体状态的锰在废水进一步用生化法或絮凝沉淀处理中基本去除掉,出水中锰的浓度很低,能够达到排放标准。由于催化剂加量较少,进入到残渣中去的锰量较少,而且锰不是有毒的重金属离子,不会造成二次污染。

另外,软锰矿催化剂经粉碎加工价格约 150 元/t,投加催化剂的费用仅为 0.015 元/ m^3 。使用催化剂后,减少了曝气量和曝气时间。可使能耗降低 30%,处理成本降低 20%,经济效益是明显的。

4 结 论

(1)对于浓度在 100—400mg/L 范围内的含硫废水,催化剂软锰矿的投加量在 100—150mg/L 之间。

表 1 不同 pH 值条件下硫化物催化氧化反应产物¹⁾

实验 编号	初始 pH	结束 pH	曝气 时间 (h)	催化剂 浓度 (mg/L)	初始 S^{2-} 浓度 (mg/L)	残存 S^{2-} 浓度 (mg/L)	曝气挥发 硫量 (mg/L)	硫酸盐 硫量 (mg/L)	硫代硫酸盐 硫量 (mg/L)	单质硫 硫量 (mg/L)	亚硫酸盐 硫量 (mg/L)
1	8.5	7.5	3.5	100	259.2	13.6 (5.2%)	7.0 (2.7%)	24.6 (9.5%)	214 (82.6%)	0	0
2	9.5	8	3.5	100	250.5	5.6 (2.2%)	1.6 (0.6%)	68.9 (27.5%)	174.4 (69.7%)	0	0
3	10	8	2.5	100	302.6	44.9 (14.8%)	1.3 (0.4%)	96.2 (31.8%)	160.2 (53%)	0	0

1)括号内数字为各种产物所占的百分比

(2)pH 值越高去除率越高,硫化氢的挥发也越少。但是,只要 pH 值大于 8,硫化物去除都比较高。应用时不必调整废水的 pH 值。

(3)在所研究的硫化物浓度范围内,催化氧化反应的主要产物是硫代硫酸盐和硫酸盐。它们的产率和 pH 值有关。硫代硫酸盐在进一步生化

处理中或排放进入水体时不会因 pH 值的变化再转化成为硫化物。

参 考 文 献

- 1 陈硕. 环境污染与防治. 1991,13(2):14
- 2 苏宏. 工业水处理. 1989,9(5):26
- 3 孙凤翔. 工业水处理. 1989,9(4):34
- 4 张占顺. 工业水处理. 1989,9(1):18

Based on the property of the banknote printing effluent studied, the polysulfone blend hollow fiber membrane with single skin was chosen. The technical parameters of ultrafiltration, such as operating pressure, current velocity, temperature and cleaning reagent, procedure were determined. The results show that when the process operated at an enter pressure of 0.17MPa, recycle feed temperature of about 40°C and a current velocity of about 2.7m/s, the flux could be 50-60L/m²·h. Normally the permeate rate can be restored better only through a simple cleaning with the permeate. When the permeate rate was declined significantly, a chemical cleaning would be necessary to be taken at a temperature below 70°C. The cleaning period was at least 7 days.

Key words: hollow fiber membrane, printing banknote effluent, ultrafiltration, wastewater recycle.

Treatment of High Concentration Copper-COD Wastewater. Zhang Zhongyan et al. (Shanghai University of Technology); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(4), 1993, pp. 37-41

A combined chemical coagulation-biological fluidized bed process has been used to investigate the treatment of wastewater in which the concentrations of copper and COD are 1700-3800mg/L and 3900-5400 mg/L, respectively. The relations between the copper and COD removal rates and the technical conditions of the process, such as retention time, load in influent water, the ratio of gas to water etc. for the fluidized bed, pH and coagulant dosages etc. for coagulation process, have been determined. The results show that the above combined process is the effective one for high concentration copper-COD wastewater. Under the optimum conditions, the copper and COD concentrations in the effluent can be less than 0.82 mg/L and 180 mg/L respectively, and the total removal rates can be obtained of up to 99.97% for copper and 95% for COD.

Key words: chemical coagulation, fluidized bed, copper, organic wastewater, wastewater treatment.

Observation and Analysis on the Radiative Effects of the Lanzhou Winter Urban Smog Layer. Su Wenying et al. (Department of Atmospheric Science, Lanzhou University, Lanzhou 730001); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(4), 1993, pp. 42-47

In winter, there is a dense smog layer over Lanzhou city. In this paper, use the radiative and sonde data obtained in December 1990 at Lanzhou University and at the top of the South-mountain which is 625 m high to analyse and calculate the radiative effects of the smog layer. The Lanzhou urban smog layer is characterized by a high turbidity coefficient and a low wave length exponent, and decreases the solar radiation significantly. The average heating rate of the smog layer is 6.16 °C/d with maximum turbidity coefficient. The smog layer has different extinction to different wave intervals and has a strongest extinction to the visible part. The smog layer causes the counter radiation reaching Lanzhou surface 5.2% more than that of the South-mountain, total incoming radiation is 5.6% less than that of the South-mountain, and surface radiation balance is 67.8% less than that of the South-mountain. The existence of the smog layer increases the stability of the urban boundary layer.

Key words: urban smog layer, short-wave heating, long-wave cooling rate, extinction coefficient, surface radiation balance.

Application of the Face Graph and Geo-accumulation Index

Method to the Comprehensive Assessment of Pollution by Heavy Metals in Sediment. Zhao Zhijie et al. (Department of City and Environmental Science, Peking University, Beijing 100087); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(4), 1993, pp. 48-52

Based on the sedimentation principles and environmentally chemical characteristics of heavy metal, and using internationally new methods on heavy metal pollution assessment with multi-variable graph expression—face graph, a synthetical assessment study has been made on the state of heavy metal pollution and geo-accumulation of heavy metals in Taizi river sediment in Benxi reach. The results indicated that the state of heavy metal pollution of Taizi river in Benxi reach is very serious, and appropriate counter measures should be taken.

Key words: multi-variable graph—face graph, heavy metal pollution, geo-accumulation index.

Study on Arsenic Speciation in the environment. Wang Chunxu, Li Shengzhi et al. (Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(4), 1993, pp. 53-57

Different arsenic species in soils, sea waters, marine organisms and urine are determined by using the hydride generation-electrothermal quartz furnace-atomic absorption spectrometry. The results indicate that the inorganic arsenic is a major part of arsenic in soils and As(V) is major part of inorganic arsenic. Methylated arsenic species is important in sea waters and urine. Moreover MMAA and DMAA are significant fractions in marine organisms.

Key Words: electrothermal quartz furnace, Atomic absorption spectrometry, arsenic species.

A Study on the Natural Mineral Manganese Catalytic Oxidation Process for the Treatment of Sulfur-bearing Wastewater. Chen Tianhu, Wang Jiaquan. (Hefei University of Technology, Hefei 230009); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(4), 1993, pp. 58-61

A cheap natural mineral manganese was used as a catalyst to catalytically oxidate sulfur-bearing wastewater at the ambient temperature and pressure. When the wastewater has a sulfur concentration of 100-400mg/L, and is treated in a 10L reactor at pH 9-10, with an air flow of 0.1m³/h and a catalyst dose of 100-150mg/L for 4 hours, the removal of sulfur from wastewater reaches 94%-98%. As compared with the similar process without catalyst, the present process has a reduced air volume and time for aeration, about 30% reduction in energy consumption, and about 20% reduction in treatment cost. The results show that Using this kind of cheap natural mineral manganese as a catalyst to catalytically oxidate sulfur-bearing wastewater is an effective method.

Key words: natural mineral manganese, catalytic oxidation, sulfur-bearing wastewater.

An Anaerobic Reactor for the treatment of Organic Wastewater Containing High Suspended solids. Shen Lixian et al. (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(4), 1993, pp. 62-65

The reactor used in this study combined the features of UASB and two-phase digestion reactors. Acidification, methanogenesis digestion and settling clarification are effectively integrated in one reactor. The return mixing by produced biogas and the liquid is achieved and no energy and equipment are needed. The problems