

高效污染质分离器处理四氯化碳废水的净化工艺

金 焰¹,杜险峰²,田凌霄²,汪 志²

1.黄石市环境保护监测站,湖北 黄石 435000;

2.武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:针对某化工厂冷却剂生产过程中所产生的四氯化碳废水(四氯化碳质量浓度为 495.46 $\mu\text{g/L}$),采用了萃取和高效污染质分离器的一体化工艺进行实验研究,确定了高效污染质分离器包括厌氧处理和好氧处理,探讨了降解时间、温度、初始 pH、葡萄糖浓度等因素对厌氧阶段和好氧阶段的影响.结果表明:在四氯化碳废水/厌氧污泥水为 1:2,厌氧降解时间为 5 d,反应温度为 33 $^{\circ}\text{C}$,反应初始 pH 为 7.0,葡萄糖质量浓度为 20 g/L 的条件下,厌氧处理效果最好,四氯化碳降解率达 80.1%.在厌氧污泥出水/好氧污泥水为 6:15,好氧的降解时间为 2 d,反应温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,反应初始 pH 为 4.5、葡萄糖浓度为 15 g/L 的条件下,好氧处理效果最好,四氯化碳的降解率为 42.4%.经过上述处理,四氯化碳的质量浓度为 0.346 $\mu\text{g/L}$,可达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级标准 0.03 mg/L 的要求.

关键词:四氯化碳降解率;高效污染质分离器;厌氧;好氧

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.05.009

0 引 言

高效污染质分离器是一种处理废水的专用设备,它可以处理无机物、有机物及水中悬浮物,适合于处理高浓度的有机和无机的废水,处理效率高的一种设备.国内污染质分离器的应用情况主要包括处理石灰软化水^[1]、处理低浊度水^[2]、硫酸分离器^[3]、油水分离器^[4]和控制城市雨水^[5].本实验将其运用在处理四氯化碳废水中,为国内四氯化碳的处理方法提供了小试参考依据.

四氯化碳废水的来源主要是制造二氯二氟甲烷和三氯氟甲烷制冷剂、灭火剂、干洗剂的废水排放物.对于人类来说,四氯化碳往往是致癌、致畸、致突变物质.某些四氯化碳已经在我国部分城市的饮用水中检测出来^[6].

本文以四氯化碳废水为研究对象,研究了污染质分离器在厌氧阶段和好氧阶段对四氯化碳去除效果,分析了不同厌氧和好氧降解的各因素对四氯化碳降解的影响.

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 废水来源 废水来自某化工厂生产冷却剂系列产品过程,废水的外观呈浅蓝色,无刺激性

气味,四氯化碳高达 495.46 $\mu\text{g/L}$.经污染质分离器处理的废水是该废水经萃取处理后的,废水萃取后的四氯化碳的质量浓度为 3 $\mu\text{g/L}$.

1.1.2 实验试剂 重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;浓硫酸 H_2SO_4 ;七水硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;氢氧化钠 NaOH ;浓盐酸 HCl ;酒精 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.所用试剂均为分析纯.

1.2 实验流程

1.2.1 污泥培养和驯化 厌氧污泥取自武汉工程大学高效污染质分离器中反冲洗池,将厌氧污泥放在塑料瓶中培养,再向其中加入一定量的萃取后的四氯化碳废水进行驯化;好氧污泥取自武汉大学湖底污泥,通过向其中加入培养废水来曝气进行培养,接着投加四氯化碳废水进行驯化.

1.2.2 厌氧降解阶段 将经过萃取处理后的废水与厌氧污泥按一定比例放入厌氧塑料瓶中,并加入适量葡萄糖溶液.将反应塑料瓶中的空气压出并盖紧瓶盖,放入自制恒温箱中.在后续好氧段工艺参数一定的情况下用实验得出厌氧段的最佳工艺参数.

1.2.3 好氧降解阶段 在厌氧段确定最佳工艺参数之后调整好氧段的工艺参数.

1.3 检测方法

为了在实验过程中衡量不同工艺参数时的处理效果,选用四氯化碳浓度来表征.根据《水质挥

发性卤代烃的测定顶空气相色谱法》(HJ 620-2011) 委托武汉工程大学分析测试中心采用顶空气相色谱法(内标法)对水中的四氯化碳的浓度进行测定。

四氯化碳测定的色谱条件:OV-17 石英毛细管色谱柱 0.53 mm×15 mm,检测室 230 ℃,柱温 60 ℃,气化室 200 ℃,柱流量:1.2 mL/min,载气为高纯氮气,进样量 10 μL,尾吹:50 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 污染质分离器中厌氧处理对四氯化碳去除率的影响

学者吴鹏^[7]已经探讨了厌氧反应同好氧反应联合处理四氯化碳废水时,萃取后的四氯化碳废水体积与厌氧污泥的体积比为 1:2 时为“厌氧+好氧”联合处理装置的最佳处理比例,因此本实验的厌氧实验中所用的萃取后四氯化碳废水与厌氧污泥水的体积比确定为 1:2。经厌氧处理后,四氯化碳质量浓度为 0.6 μg/L。

2.2.1 降解时间对厌氧污泥降解四氯化碳的影响 设置溶液的 pH 为 6.0、葡萄糖质量浓度 15 g/L、四氯化碳的初始浓度 3 μg/L,实验时间为 1~7 d。

图 1 为降解时间对四氯化碳降解率的影响,从图 1 得出,随着降解时间的延长,CCl₄ 的降解率呈现先增加,后达到平衡,当降解时间达到 5 d 时,降解率达到最大。这是因为刚开始,厌氧微生物正在进入调整期,产生可以分解四氯化碳的酶,此时微生物的生长状态并不活跃,过了一段时间,微生物适应了环境,此时迅速生长。因此选择厌氧反应的时间为 5 d。

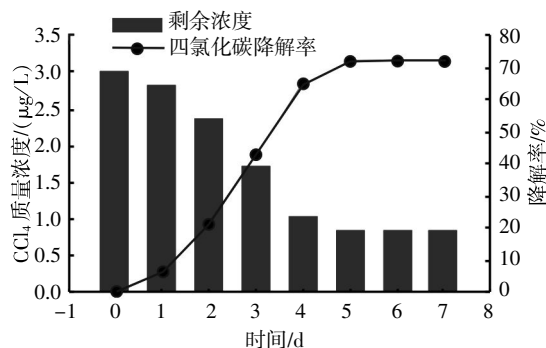


图 1 降解时间对四氯化碳降解率的影响

Fig.1 Effect of degradation time on carbon tetrachloride degradation

2.2.2 厌氧反应的温度对四氯化碳降解率的影响 设置溶液的 pH 为 6.0,四氯化碳的初始浓度 3 μg/L,葡萄糖质量浓度 15 g/L,设置不同温度,保温培养 5 d。

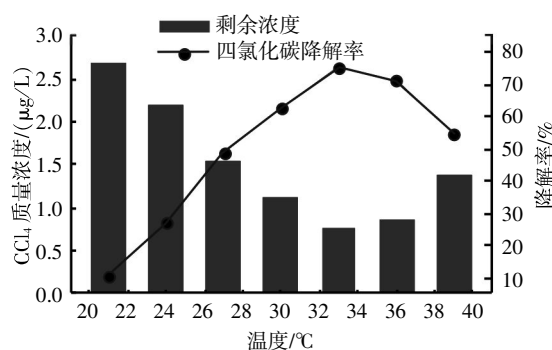


图 2 温度对四氯化碳降解率的影响

Fig.2 Effect of degradation temperature on carbon tetrachloride degradation

从图 2 得出,随着温度的增加,CCl₄ 的降解率逐渐升高,当超过 33 ℃时,CCl₄ 的降解率反而下降。这是因为微生物对温度有一个合适的适应范围,温度逐渐升高时,微生物体内的酶开始活跃起来,过高时,部分酶钝化。因此,厌氧反应的最适温度为 33 ℃。

2.2.3 厌氧反应的初始 pH 对四氯化碳降解率的影响 调节混合溶液的 pH 在 2.5~9.0 范围,设置四氯化碳的初始质量浓度 3 μg/L,葡萄糖质量浓度 15 g/L,设置温度为 33 ℃,培养 5 d。

图 3 为初始 pH 对四氯化碳降解率的影响,由图 3 得出,随着溶液初始 pH 值的增加,四氯化碳的降解率逐渐上升,当 pH 的超过 7.0,降解率反而下降。这是因为在初始 pH 值很低的情况下,微生物的活动受到抑制,当 pH 的值达到 7.0 时,细胞能很好地进行新陈代谢,当 pH 的值继续变大时,细胞的生长速率变缓。因此厌氧微生物降解四氯化碳的最适 pH 为 7.0。

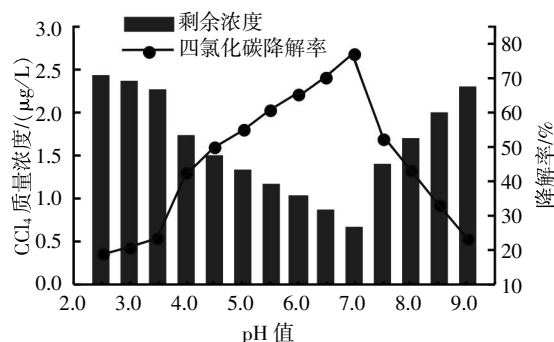


图 3 初始 pH 对四氯化碳降解率的影响

Fig.3 Effect of initial pH on carbon tetrachloride degradation

2.2.4 葡萄糖浓度对四氯化碳降解率的影响 调节溶液的 pH 为 7.0,四氯化碳的初始质量浓度为 3 μg/L,设定 8 个葡萄糖的浓度梯度,设置温度为 33 ℃,培养 5 d。

图 4 为不同葡萄糖浓度下的四氯化碳降解

率,由图 4 得出,随着葡萄糖浓度的增加,四氯化碳的降解率不断增加,当质量浓度超过 20~30 g/L 时,降解率逐渐变低.这是因为开始,葡萄糖的加入为微生物的生长提供了碳源,之后细胞两侧的渗透压增大,细胞无法正常生长.因此,葡萄糖浓度的最佳单因素降解条件为 20 g/L.

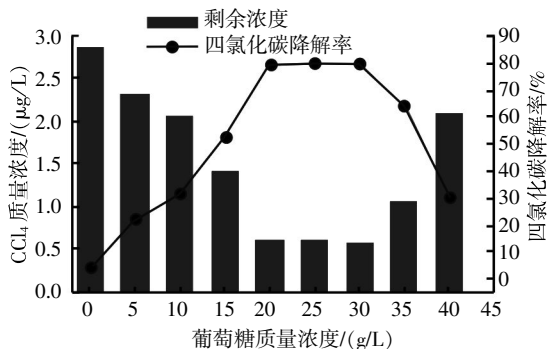


图 4 不同葡萄糖浓度下的四氯化碳降解率

Fig.4 Carbon tetrachloride degradation rates in different glucose concentration

2.2 污染质分离器中好氧处理对四氯化碳去除率的影响

2.2.1 好氧降解时间对四氯化碳降解率的影响

调节溶液的 pH 为 4.5, 葡萄糖的初始质量浓度为 15 g/L, 四氯化碳的初始质量浓度为 0.6 μg/L, 培养时间范围为 0.5~2.5 d.

图 5 为不同时间内四氯化碳的降解率,从图 5 得出,随着时间的延长,四氯化碳的降解率逐渐升高,当时间为 2 d 时,降解率曲线趋于平缓,此时的降解率达到最大.这是因为刚开始,好氧微生物正在进入调整期,产生可以分解四氯化碳的酶,此时微生物的生长状态并不活跃,过了一段时间,微生物适应了环境,此时迅速生长.因此降解的时间最佳为 2 d.

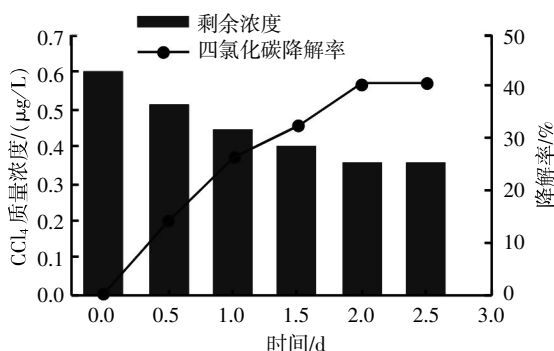


图 5 不同时间内四氯化碳的降解率

Fig.5 Effect of degradation time on carbon tetrachloride degradation

2.2.2 厌氧处理出水与好氧污泥水体积比对四氯化碳降解率的影响

加入不同比例的厌氧处理后出水与好氧污泥水,调节溶液的 pH 为 4.5,葡萄

糖的初始质量浓度为 15 g/L, 四氯化碳的初始质量浓度为 0.6 μg/L, 设定温度为 30 ℃, 培养 2 d.

图 6 为同废水与好氧污泥水体积比对四氯化碳降解率的影响,从图 6 得出,随着厌氧处理出水/好氧污泥水的增加,好氧微生物对四氯化碳的降解率逐渐降低.当厌氧出水/好氧污泥水为 6:15 时,降解率仍然保持较高的降解率,当超过这个比例后,降解率陡然下滑,这是因为单位体积的好氧微生物处理的有机负荷越高,好氧微生物对四氯化碳的降解率逐渐降低.因此,选择最佳的 6:15 为厌氧污泥出水与好氧污泥水体积比.

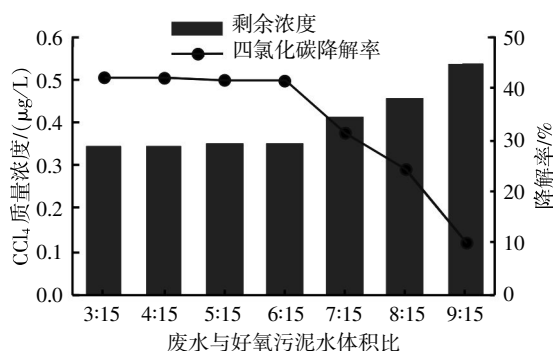


图 6 不同废水与好氧污泥水体积比对四氯化碳降解率的影响

Fig.6 Effect of different proportion on carbon tetrachloride degradation

2.2.3 好氧反应的温度对四氯化碳降解率的影响

调节溶液的 pH 为 4.5, 葡萄糖的初始质量浓度为 15 g/L, 初始质量浓度为 0.6 μg/L, 控制不同培养温度培养 2 d.

图 7 为温度对四氯化碳降解率的影响,从图 7 得出,随着温度的升高,四氯化碳的降解率逐渐升高,当温度为 30 ℃时,四氯化碳的降解率达到最大,继续升高温度,降解率逐渐下降.这是因为微生物对温度有一个合适的适应范围,温度逐渐升高时,微生物体内的酶开始活跃起来,过高时,部分酶钝化.因此,此种反应条件下的最适温度为 30 ℃.

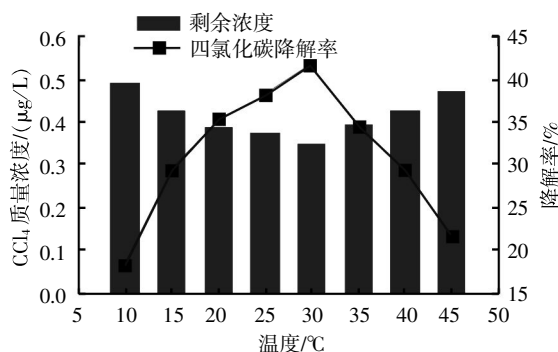


图 7 温度对四氯化碳降解率的影响

Fig.7 Effect of different temprature on carbon tetrachloride degradation

2.2.4 好氧反应的初始 pH 对四氯化碳降解率的影响 葡萄糖的初始质量浓度为 30 g/L,初始质量浓度为 0.6 $\mu\text{g/L}$,设置温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,控制初始 pH,培养 2 天.测定初始 pH 对四氯化碳降解率的影响,见图 8.

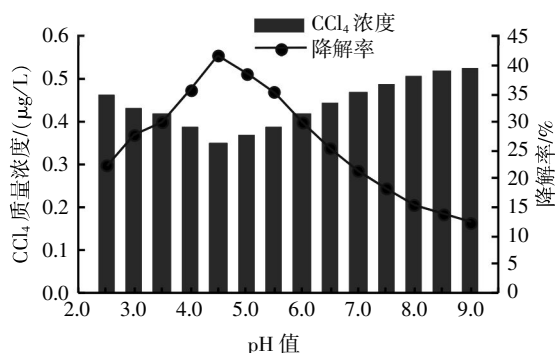


图 8 初始 pH 对四氯化碳降解率的影响

Fig.8 Effect of initial pH on carbon tetrachloride degradation rate finally

随着 pH 的增加,四氯化碳的降解率呈现先增加后下降的趋势,当 pH 为 4.5 时,四氯化碳的降解率最高.这是因为在较低的 pH 的情况下,微生物无法正常地生长繁殖,当 pH 较高时,微生物的活性受到抑制,微生物无法正常的进行增殖,因此,微生物的最适 pH 为 4.5.

2.2.5 葡萄糖的浓度对四氯化碳降解的影响 加入厌氧处理后出水与好氧污泥水的比例为 6:15,调节溶液的 pH 为 4.5,设置不同的葡萄糖初始浓度,四氯化碳的初始质量浓度为 0.6 $\mu\text{g/L}$,培养 2 d.测定葡萄糖的浓度对四氯化碳降解的影响,见图 9.

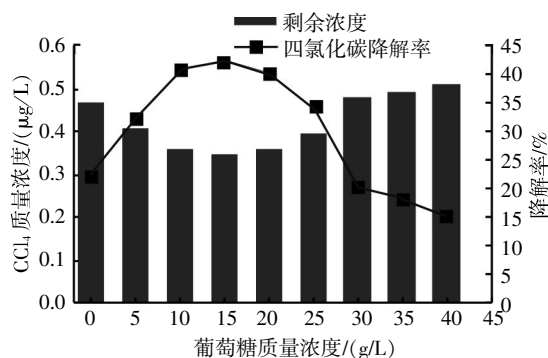


图 9 不同葡萄糖浓度下的四氯化碳最终降解率

Fig.9 Carbon tetrachloride degradation rates in different glucose concentration

从图 9 得出,随着葡萄糖浓度的增大,四氯化碳的降解率逐渐升高,当葡萄糖的质量浓度达到 15 g/L 时,四氯化碳的降解率达到最大,继续增加葡萄糖的浓度时,降解率逐渐变小.这是因为开始,葡萄糖的加入为微生物的生长提供了碳源,之

后细胞两侧的渗透压增大,细胞无法正常生长.因此,好氧处理的葡萄糖最佳质量浓度为 15 g/L.

3 结 语

综上所述,确定污染质分离器中的厌氧最佳处理条件为:四氯化碳废水/厌氧污泥水为 1:2,厌氧的降解时间为 5 d,厌氧反应的温度为 33 $^{\circ}\text{C}$,厌氧反应的初始 pH 为 7.0、葡萄糖浓度为 20 g/L,四氯化碳降解率为 80.1%,经过厌氧处理后,四氯化碳质量浓度为 0.6 $\mu\text{g/L}$.污染质分离器中的好氧的最佳处理条件为:好氧降解的时间为 2 d,厌氧处理出水与好氧污泥比 6:15,好氧反应的温度 30 $^{\circ}\text{C}$,好氧反应的初始 pH 4.5,葡萄糖的浓度 15 g/L,四氯化碳的降解率为 42.4%,经过好氧处理后,四氯化碳的质量浓度为 0.346 $\mu\text{g/L}$.

致 谢

感谢武汉工程大学化学与环境工程学院张莉老师对此研究的精心指导;感谢已毕业的刘胜利师兄对本研究的小试基础研究,对我们后续工作具有启发意义!

参考文献:

- [1] 金兆鑫. WH 型高效悬浮物分离器处理石灰软化污水的效果[J].环境科学研究,1992,25(5):62-63.
JIN Zhao-xin. Treatment of lime softening sewage by WH-efficiency suspended solids separator[J]. Research of Environmental Sciences, 1992, 25 (5): 62-63. (in Chinese)
- [2] 邓绍坡,裴宗平,韩宝平,等.某市南郊水源地土壤四氯化碳污染特征[J].环境污染与防治,2007,29(1):67-69.
DENG Shao-po, PEI Zong-ping, HAN Bao-ping, et al. Soil contamination by carbon tetrachloride in south suburb source of a city[J]. Environmental Pollution & Control, 2007, 29(1): 67-69. (in Chinese)
- [3] 卢金锁,于健,黄廷林,等. 高效固液分离器处理低浊水研究[J].水处理技术,2010,36(9):101-105.
LU Jin-suo, YU Jian, HUANG Ting-lin, et al. Exploratory study on efficient solid-liquid separator treating low turbidity water[J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(9): 101-105. (in Chinese)
- [4] 刘景军,于晓多,蒋汉锋,等. 开发硫铵分离器治理环境污染[J].化工设备与管道,2006,43(1):16-17.
LIU Jing-jun, YU Xiao-duo, JIANG Han-feng, et al. Development of sulfur and ammonium separator to tackle environment pollution[J]. Process Equipment &

- Piping, 2006, 43(1): 16–17. (in Chinese)
- [5] 韩洪升, 夏楠, 彭元, 等. 新型油水分离器提高含油污水处理效率的实验研究 [J]. 科学技术与工程, 2011, 11(23): 5533–5537.
- HAN Hong-sheng, XIA Nan, PENG Yuan, et al. Experiment study of new-type oil-water separator improving the efficiency of oily wastewater treatment [J]. Science Technology and Engineering, 2011, 11(23): 5533–5537. (in Chinese)
- [6] 潘振学, 易利芳. 旋流分离器在控制城市雨水径流污染中的可行性研究 [J]. 科技视界, 2012, 9(27): 352–353.
- PAN Zheng-xue, YI Li-fang. Feasibility Study on cyclone separator in control of urban runoff pollution [J]. Science & Technology Vision, 2012, 9(27): 352–353. (in Chinese)
- [7] 吴鹏. 氯代有机污染物的物化-生化协同净化作用及其机理的研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2013.
- WU Peng. Study on the effects and mechanism of the degradation of chlorinated organic compounds in the sewage by chemical-biological treatment [D]. Wuhan: 2013. (in Chinese)

Purification process of carbon tetrachloride in wastewater by efficient pollutant separator

JIN Yan¹, DU Xian-feng², TIAN Ling-xiao², WANG Zhi²

1. Environmental Monitoring Station in Huangshi, Huangshi 435000, China;

2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: To explore a new way of treating wastewater containing carbon tetrachloride, the wastewater produced during the production process of coolant was used to study. The integrated process including extraction and efficient pollutant separator was adopted, and the efficient pollutant separator includes anaerobic treatment and aerobic treatment. Different factors, such as time, temperature, pH and so on, were probed in anaerobic treatment and aerobic treatment. The results show that anaerobic treatment works best as degradation rate of carbon tetrachloride is 80.1% at degradation time of 5 d, temperature is 33 °C, initial pH of 7.0 and the concentration of glucose of 20 g/L. And aerobic treatment works best as degradation rate of carbon tetrachloride is 42.4% when the ratio of anaerobic sludge water and aerobic sludge water of 6:15, degradation time of 2 d, temperature of 30 °C, initial pH of 4.5 and the concentration of glucose of 15 g/L. After that, the concentration of carbon tetrachloride is 0.346 µg/L.

Keywords: degradation rate of carbon tetrachloride; efficient pollutant separator; anaerobic; aerobic

本文编辑: 龚晓宁