

活性二氧化氯处理含硫模拟废水

诸爱士, 兰益周, 唐晓璐

(浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023)

摘要: 研究了活性 ClO_2 处理含 S^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 模拟废水, 考察了反应温度、反应时间、搅拌速度、废水初始质量浓度、pH 值、摩尔比等对处理效果的影响。实验结果表明: ClO_2 处理含 S^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 废水时, 搅拌速度在 50 r/min 时, 两反应物就能充分混合; 对含 S^{2-} 废水, 反应温度基本无影响, 15 min 反应就完成, 强碱性时处理效果会降低, 初始质量浓度 100 mg/L 时适宜的摩尔比是 1.47 : 1; 对含 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 废水, 25 min 后反应就完全, 溶液酸性有利于废水的处理, 初始质量浓度 220 mg/L 时适宜的反应温度是 45 $^{\circ}\text{C}$, 摩尔比是 0.32 : 1。活性 ClO_2 处理含 S^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 废水速度快、效果好。

关键词: 含硫废水; 活性 ClO_2 ; 处理效果

中图分类号: X703.1; X788

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2012)04-0310-06

Treatment of containing sulfur simulated wastewater with active chlorine dioxide

ZHU Ai-shi, LAN Yi-zhou, TANG Xiao-lu

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The treatments of containing sulfur simulated wastewater with active chlorine dioxide were studied. The influences of reaction time, reaction temperature, mixing speed, initial concentration of wastewater, pH value and the molar ratio of ClO_2 to S on the treatment effect were investigated. The experimental results show that: when the wastewater containing S^{2-} and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ are treated with active chlorine dioxide, two reactants are fully mixed at 50 r/min stirring speed. To the wastewater containing S^{2-} , the reaction temperature has basically no influence on the treatment effect, the reaction is completed after 15 min, the treatment effect is reduced under strong alkaline, when the initial concentration is 100 mg/L, the suitable molar ratio is 1.47 : 1. To the wastewater containing $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, the reaction is almost completely after 25 min, acidic solution is conducive to wastewater treatment, when the initial concentration is 220 mg/L, the suitable reaction temperature is 45 $^{\circ}\text{C}$ and molar ratio is 0.32 : 1. The treatments of wastewater of containing S^{2-} and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ with active chlorine dioxide are fast and effective.

Key words: containing sulfur wastewater; active chlorine dioxide; treatment effect

收稿日期: 2012-05-03

基金项目: 浙江省科技计划项目(2007C21063)

作者简介: 诸爱士(1966—), 男, 浙江省湖州人, 副教授, 主要从事化工传递及应用化学的教学与研究。

许多使用 Na_2S 作硫化剂的工业,特别是硫化染料生产,会产生大量含硫废水,主要以 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等离子形式存在^[1-4]。含硫废水有毒性、腐蚀性,并具臭味,会对环境造成极大的污染,因此含硫废水必须加以妥善处理。处理含 S^{2-} 废水方法主要是化学和生物氧化法^[5-8];处理高浓度含 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 废水一般先浓缩结晶或加试剂脱除大量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ^[2],变成低浓度后再采用氧化法加以处理^[9]。二氧化氯(ClO_2)具有强氧化性,在废水处理领域有着广泛的应用^[10-11],文献[3]报道了稳定性 ClO_2 处理含 S^{2-} 废水工艺,考察了 ClO_2 加入量、废水 pH 值、处理时间和处理温度等因素对去除率的影响,但用稳定性 ClO_2 处理,需要活化,处理所需时间长;文献[12]报道了活性 ClO_2 处理 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 动力学,但关于活性 ClO_2 处理 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的具体工艺条件研究未见报道。本试验研究采用活性 ClO_2 来处理含 S^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 模拟废水,考察其反应温度、反应时间、搅拌速度、废水初始质量浓度、pH 值、投料摩尔比(ClO_2 的摩尔数比 S 的摩尔数,全文同)等对处理效果的影响,旨在为工程实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要试验材料

活性 ClO_2 溶液,自制;硫化钠, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,AR,浙江中星化工试剂有限公司;硫代硫酸钠, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,AR,杭州萧山化学试剂厂;N,N-二甲基苯二胺盐酸盐,AR,天津市化学试剂研究所。

1.2 主要试验仪器

722E 型可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司),752 型紫外分光光度仪(上海菁华科技仪器有限公司),DK-S24 型恒温水浴缸(上海精密实验设备有限公司),S212-40 型恒速搅拌器(上海申胜生物技术有限公司),DELTA320 型 pH 计(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)。

1.3 实验步骤

用亚氯酸钠与盐酸制备活性 ClO_2 溶液;配制一定浓度(均换算成含硫质量浓度计,mg/L)的模拟含硫废水,用 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配含 S^{2-} 模拟废水,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配含 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 模拟废水;根据实验计划,控制好反应温度、反应时间、搅拌速度、废水初始质量浓度、pH 值和 ClO_2 投加量(以摩尔比表示)等条件在烧瓶中进行反应;在设定的时间下取样,并迅速用压缩空气将样品中可能多余的 ClO_2 吹除,测定样品中的残余 S^{2-} 或 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 含量,考察处理效果。由于搅拌效果与搅拌桨类型、反应器结构及大小比例等有密切关系,限于实验室条件,本研究采用的均是实验室的 500 mL 圆底三口烧瓶和锚式搅拌桨。

1.4 浓度分析方法与结果表达

活性 ClO_2 溶液浓度用分光光度法在 430 nm 波长下用 5 mm 玻璃比色皿测定^[13];含 S^{2-} 废水质量浓度按 GB/T16489—1996 用亚甲基蓝分光光度法在 665 nm 下用 1 cm 玻璃比色皿测定;含 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 废水质量浓度用紫外分光光度法在 220 nm 下用 1 cm 石英比色皿测定^[14]。

处理效果用去除率表达:

$$\text{去除率} = (M_0 - M) / M_0 \times 100\%$$

式中: M_0 、 M —分别为处理前、后废水中硫质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 S^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度与吸光度的关系曲线

分别取配制好的硫质量浓度为 10 mg/L 的 Na_2S 标准溶液 1、2、3、4、5、6、7、8 mL,各加去离子水稀释至 100 mL;分别取配制好的硫质量浓度为 10 mg/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 mL,各加去离子水稀释至 100 mL;用去离子水做空白,分别测量其吸光度,得到硫质量浓度(mg/L)与吸光度的关系曲线,见图 1、图 2。

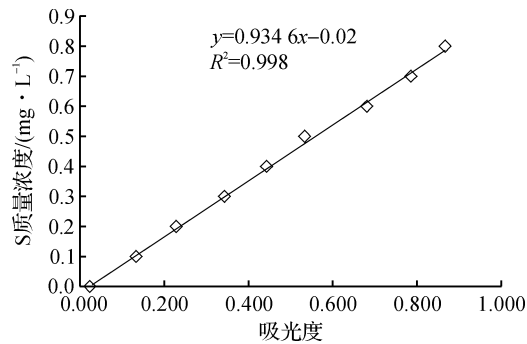


图 1 S²⁻ 的 S 质量浓度与吸光度的关系曲线

Fig. 1 Curve of relationship between concentration and absorbance of S²⁻

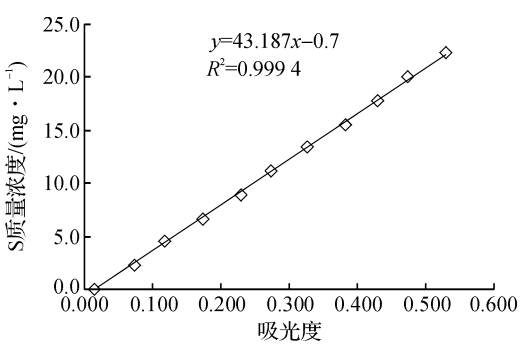


图 2 S₂O₃²⁻ 的 S 质量浓度与吸光度的关系曲线

Fig. 2 Curve of relationship between concentration and absorbance of S₂O₃²⁻

在以下单因素考察实验中,将测得的吸光度代入上面标准曲线的拟合公式中,算出反应前后的废水含硫质量浓度,进而计算出去除率。

2.2 单因素考察

理论上 ClO₂ 与 S²⁻ 完全反应的方程是 8ClO₂ + 5S²⁻ + 4H₂O = 5SO₄²⁻ + 8Cl⁻ + 8H⁺, 计量比为 8 : 5; ClO₂ 反应完 S₂O₃²⁻ 的方程^[12]是 2ClO₂ + 3S₂O₃²⁻ + H₂O = S₄O₆²⁻ + 2SO₄²⁻ + 2Cl⁻ + 2H⁺, 计量比为 2 : 3 (ClO₂ 与 S 摩尔比为 1 : 3),进一步反应,可以使 S₄O₆²⁻ 被氧化成 SO₄²⁻;为便于处理效果比较,除摩尔比考察外,实际投料时控制 ClO₂ 不足量,即为限制反应物。

2.2.1 反应温度对去除率的影响

Na₂S 溶液初始质量浓度 100 mg/L, pH11.36, 摩尔比 1.28 : 1, 100 r/min 搅拌, 反应 25 min 取样; Na₂S₂O₃ 溶液初始质量浓度 220 mg/L, pH7.20, 摩尔比 0.30 : 1, 100 r/min 搅拌, 反应 25 min 取样。考察反应温度对去除率的影响, 结果分别见图 3、图 4。

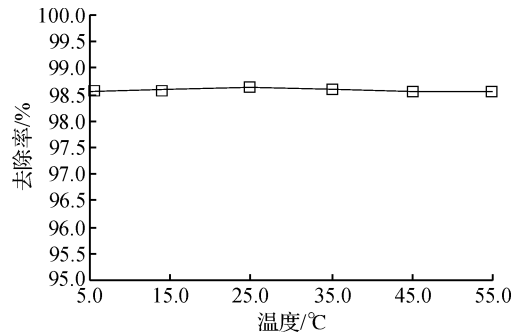


图 3 反应温度对 S²⁻ 处理的影响

Fig. 3 Effects of temperature on treatment of S²⁻

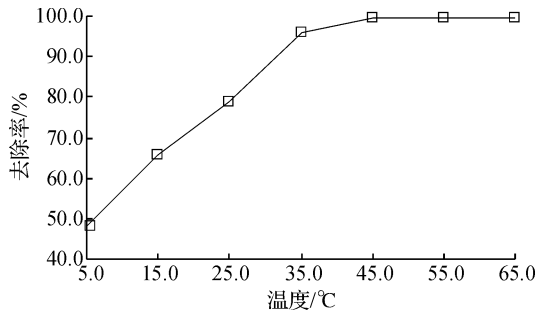


图 4 反应温度对 S₂O₃²⁻ 处理的影响

Fig. 4 Effects of temperature on treatment of S₂O₃²⁻

图 3 表明,体系温度对 S²⁻ 的去除率几乎没有影响,不论在什么温度下,25 min 时反应均已完成,说明该反应速度较快,其活化能应该很小;所以反应在常温下进行即可,以下考察取 25 ℃。去除率的波动可能是操作、分析误差所造成,还有温度升高降低了 ClO₂ 溶解度。图 4 表明,反应温度对 S₂O₃²⁻ 的去除率影响较大,随温度升高处理效果越好,但到 45 ℃ 以后去除率就变化很小了,且残余浓度也已达标;升高反应温度有利于加快反应速度,在相同的反应时间里提高了去除率,但到 45 ℃ 以后反应速度已经足够快,反应在 25 min 内已经完成,故从处理效果和能耗考虑,该体系反应温度以 45 ℃ 为宜。

2.2.2 反应时间对去除率的影响

Na₂S 溶液初始质量浓度 100 mg/L, pH11.36, 摩尔比 1.28 : 1, 25 ℃, 100 r/min 搅拌; Na₂S₂O₃ 溶液初始质量浓度 220 mg/L, pH7.20, 摩尔比 0.30 : 1, 45 ℃, 100 r/min 搅拌。考察反应时间对去除率的影响, 结果分别见图 5、图 6。

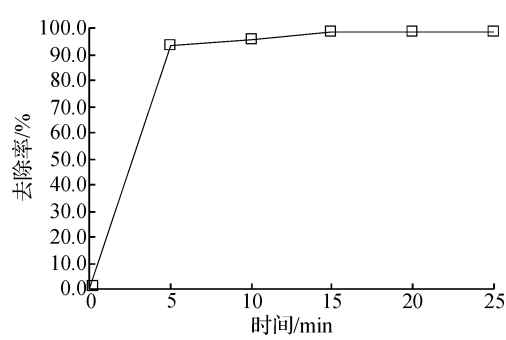


图 5 反应时间对 S²⁻ 处理的影响

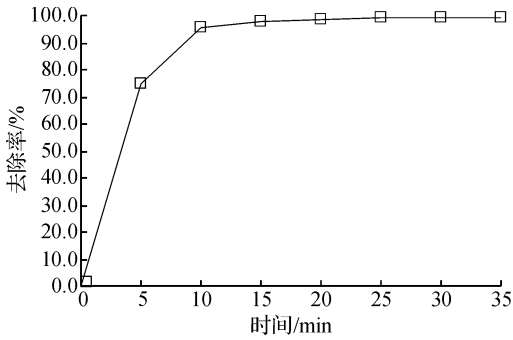


图 6 反应时间对 S₂O₃²⁻ 处理的影响

Fig. 5 Effects of reaction time on treatment of S²⁻

Fig. 6 Effects of reaction time on treatment of S₂O₃²⁻

由图 5 可以看出,ClO₂ 氧化 S²⁻ 的反应 15 min 之后,S²⁻ 的去除率就几乎不变,说明反应就已完成。由图 6 可以看出,反应 25 min 之后,S₂O₃²⁻ 的去除率就几乎不变,也说明反应已经接近完成。由于 ClO₂ 是强氧化剂,故这两个反应速度均较快,ClO₂ 氧化 S²⁻ 的反应速度快于氧化 S₂O₃²⁻ 的原因是 S²⁻ 的还原性比 S₂O₃²⁻ 强。所以在以下考察其他因素时,ClO₂ 氧化 S²⁻ 体系在反应 15 min 时取样分析,ClO₂ 氧化 S₂O₃²⁻ 在反应 25 min 时取样分析。

2.2.3 搅拌速度对去除率的影响

Na₂S 溶液初始质量浓度 100 mg/L,pH11.36,摩尔比 1.28 : 1,25 °C,反应 15 min 取样;Na₂S₂O₃ 溶液初始质量浓度 220 mg/L,pH7.20,摩尔比 0.30 : 1,45 °C,反应 25 min 取样。考察搅拌速度对去除率的影响,结果分别见图 7、图 8。

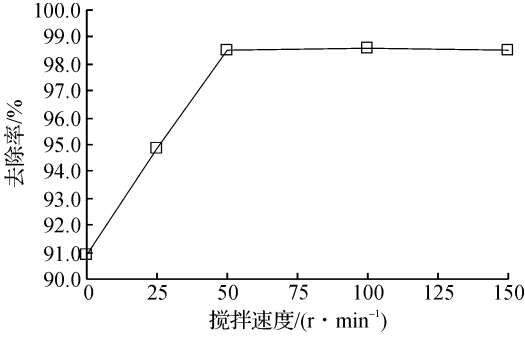


图 7 搅拌速度对 S²⁻ 处理的影响

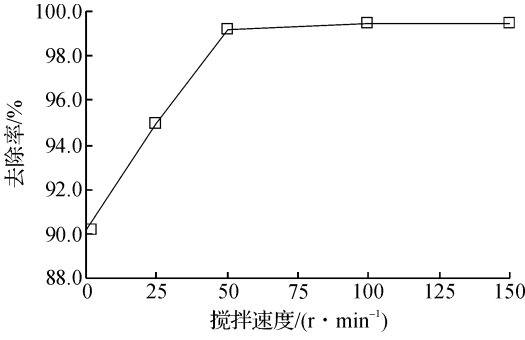


图 8 搅拌速度对 S₂O₃²⁻ 处理的影响

Fig. 7 Effects of mixing speed on treatment of S²⁻

Fig. 8 Effects of mixing speed on treatment of S₂O₃²⁻

从图 7、8 可以看出,S²⁻ 和 S₂O₃²⁻ 的去除率先随搅拌速度增大而发生明显变化,到 100 r/min 以上后两者就基本上没有变化。虽反应体系是液相均相体系,但从 ClO₂ 溶液加入到两者发生反应,该过程中还存在一个物质混合、质量传递的过程,搅拌能促进该过程进行;随着搅拌速度的提高,这种促进作用越来越强,50 r/min 以后去除率增加幅度很小,到 100 r/min 时这种强化作用就达到发挥完全。因此,从工程实际应用和能耗角度考虑,搅拌速率采用 50 r/min 比较合适。

2.2.4 初始质量浓度对去除率的影响

对 Na₂S 体系,摩尔比 1.28 : 1,50 r/min 搅拌,25 °C,反应 15 min 取样;对 Na₂S₂O₃ 体系,摩尔比 0.30 : 1,50 r/min 搅拌,45 °C,反应 25 min 取样;由于初始质量浓度的变化会影响溶液的 pH 值,故此时 pH 值不固定。考察初始质量浓度对去除率的影响,结果分别见图 9、图 10。

从图 9 可以看出,在初始质量浓度低时,去除率稍低些,到 100 mg/L 对 S²⁻ 的去除率几乎没有影响。从图 10 可以看出,对含 S₂O₃²⁻ 体系去除率先随初始质量浓度增大而有明显提高,但到 220 mg/L 后去除率变化就不明显了。这样的现象是因为对反应级数为正的反应体系,反应物质量浓度低会使反应速度变慢,在相同的反应时间里降低了去除率,这符合反应动力学原理。当然,在低浓度时只要有足够的反应时间,最终的去除率是相近的。

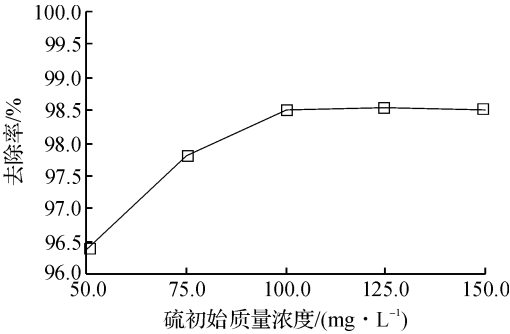


图 9 初始质量浓度对 S²⁻ 处理的影响

Fig. 9 Effects of initial concentration on treatment of S²⁻

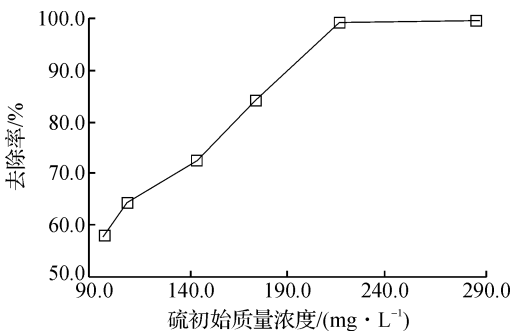


图 10 初始质量浓度对 S₂O₃²⁻ 处理的影响

Fig. 10 Effects of initial concentration on treatment of S₂O₃²⁻

2.2.5 pH 值对去除率的影响

Na₂S 溶液初始质量浓度 100 mg/L, 摩尔比 1.28 : 1, 25 °C, 50 r/min 搅拌, 反应 15 min 取样; Na₂S₂O₃ 溶液初始质量浓度 220 mg/L, 摩尔比 0.30 : 1, 45 °C, 50 r/min 搅拌, 反应 25 min 取样; 用 HCl 溶液调酸性, 用 NaOH 溶液调碱性。由于 Na₂S 溶液在酸性条件下 S²⁻ 会以 H₂S 形式逸出, 故只调碱性。考察模拟废水 pH 值对去除率的影响, 结果分别见图 11、图 12。

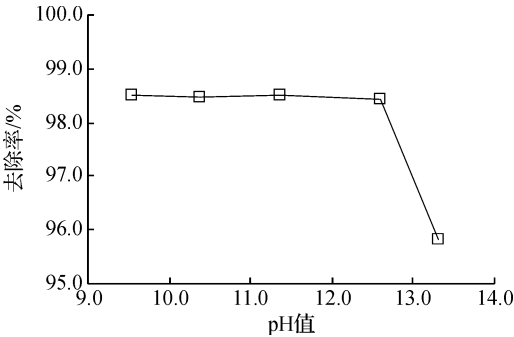


图 11 pH 值对 S²⁻ 处理的影响

Fig. 11 Effects of pH value on treatment of S²⁻

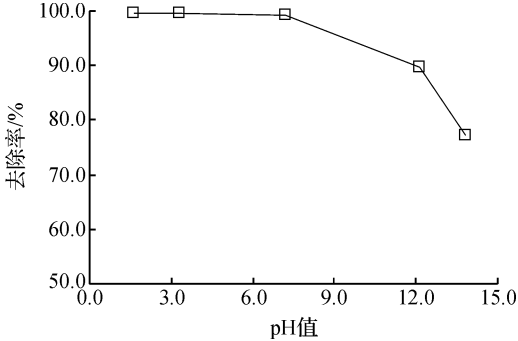


图 12 pH 值对 S₂O₃²⁻ 处理的影响

Fig. 12 Effects of pH value on treatment of S₂O₃²⁻

由图 11 可见, 用 ClO₂ 处理含 S²⁻ 废水, pH 值在 9~12.5 间去除率几乎不变且最好, 但随着溶液碱性增强, 去除率有所下降, 其原因是在强碱性条件下 ClO₂ 和 NaOH 反应转化为 ClO₂⁻ 离子, 成为稳定性 ClO₂ 溶液, 其氧化能力减弱, 从而在相同的反应时间内去除率降低; 不过延长反应时间, 其氧化能力仍能慢慢完全发挥。由于原水 pH 值在 11 左右, 因此处理含 S²⁻ 废水时不需要调 pH 值。由图 12 可见, 用 ClO₂ 氧化含 S₂O₃²⁻ 废水, 随着 pH 值的升高, 去除率明显变小, 特别是在 pH 值大于 12 时去除率急剧下降。由于活性 ClO₂ 溶液本身属酸性, 反应体系在酸性条件下有利于 ClO₂ 氧化能力的发挥, 使氧化反应加快; 同样, 碱性条件不利于 ClO₂ 氧化能力的发挥, 但可以通过延长反应时间来使其氧化反应能力全部发挥。虽酸性有利于氧化, 但为了减少酸用量, 以下考察仍以原水本身 pH 值为准。

2.2.6 ClO₂ 投料摩尔比对去除率的影响

Na₂S 溶液初始质量浓度 100 mg/L, pH11.36, 25 °C, 50 r/min 搅拌, 反应时间 15 min 取样; Na₂S₂O₃ 溶液初始质量浓度 220 mg/L, pH7.20, 45 °C, 50 r/min 搅拌, 反应时间 25 min 取样。考察摩尔比对去除率的影响, 结果分别见图 13、图 14。

实验现象表明, 在 ClO₂ 投料不足量时, ClO₂ 全部被消耗。由图 13 可以看出, 当摩尔比为 1.47 : 1 后 S²⁻ 已被完全消耗; 由图 14 可以看出, 当摩尔比达到 0.32 : 1 时已经几乎测不出 S₂O₃²⁻, 其去除已近完全。两种情况下, 再增大摩尔比, 去除率也没有变化; 但对 S₂O₃²⁻ 体系, 增加 ClO₂ 投料量, 可以使硫全部以 +6 价形态存在。因此处理时, ClO₂ 投料不足, 处理达不到效果, 达到上面得到的各自摩尔比即可, 超量没有必要。实际反应摩尔比与理论值有差异, 这就是理论与实际的区别, 也有浓度分析方法和操作误差的原因。

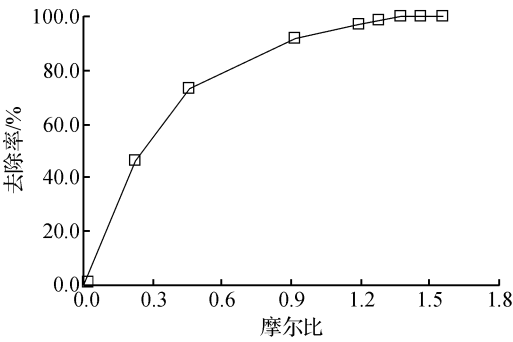


图 13 摩尔比对 S²⁻ 处理的影响

Fig. 13 Effects of molar ratio on treatment of S²⁻

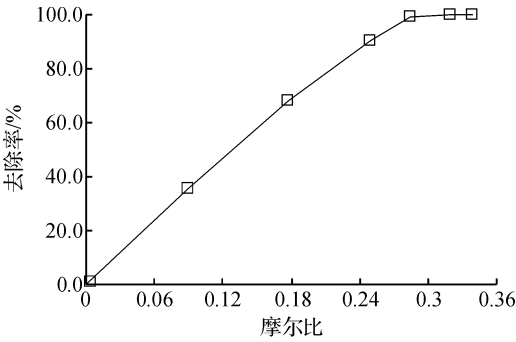


图 14 摩尔比对 S₂O₃²⁻ 处理的影响

Fig. 14 Effects of molar ratio on treatment of S₂O₃²⁻

2. 2. 7 混合体系处理实验

配制含 Na₂S 质量浓度 100 mg/L、含 Na₂S₂O₃ 220 mg/L 的混合溶液,投料摩尔比 1.8 : 1,50 r/min 搅拌,在 45 ℃下反应 30 min 取样分析。S²⁻ 已经测不出,去除率达 100%;S₂O₃²⁻ 去除率达 99.96%,也可以认为全部被氧化。

3 结 语

通过系统的因素考察,得到用活性 ClO₂ 处理含硫废水的适宜条件:对初始浓度为 100 mg/L 的含 S²⁻ 废水,室温、反应时间 15 min、搅拌速度 50 r/min、弱碱性、摩尔比 1.47 : 1;对初始质量浓度为 220 mg/L 的含 S₂O₃²⁻ 废水,反应温度 45 ℃、反应时间 25 min、搅拌速度 50 r/min、酸性、摩尔比 0.32 : 1。在适宜条件下处理,S²⁻ 质量浓度低于 GB 8978—1996 污水综合排放标准规定的 1.0 mg/L。

活性 ClO₂ 处理含硫废水,适应强、速度快、用量少、除味佳、效果好,与传统的化学药品反应除硫相比具有很大的优势,有良好的应用前景。

参考文献:

[1] 蔡瑞琳,邱勇,王文龙,等. 染料生产废水综合利用的探讨[J]. 安徽科技,2008(5):50-51.

[2] 尚方毓,胡昉. 用硫化黑废水制取硫代硫酸钠的研究[J]. 无机盐工业,2009,41(11):53-54.

[3] 宋怀俊,韩绿霞,李玉,等. 二氧化氯处理农药厂含硫化物废水的研究[J]. 浙江化工,2005,36(2):38-40.

[4] 丁绍兰,秦宁. 制革脱毛及清洁化技术现状综述[J]. 皮革与化工,2010,27(3):9-12.

[5] 苏巧红,李淑辉. 含硫废水处理工艺实验研究[J]. 浙江化工,2008,39(5):4-7.

[6] 陶亮亮,李鹏,张虹. 制革含硫废水处理技术研究进展[J]. 西部皮革,2011,33(20):43-46.

[7] Bogatu C, Botau D, Vlaicu I, et al. Studies concerning some phenolic compounds oxidation by chlorine dioxide in water solutions[J]. Chemical Bulletin of "POLITEHNICA" University of Timisoara, Romania,2005,50(1/2):95-100.

[8] Krishnakumar B, Majumdar S, Manilal V B, et al. Treatment of sulphide containing wastewater with sulphur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor (RFLR) [J]. Water Research,2005,39(4):639-647.

[9] 马晓春. 钒厂废水中去除硫代硫酸钠实验研究[J]. 辽宁化工,2011,40(1):42-45.

[10] Shi L S, Li N, Wang C C, et al. Catalytic oxidation and spectroscopic analysis of simulated wastewater containing o-chlorophenol by using chlorine dioxide as oxidant[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,178(1/3):1137-1140.

[11] 彭弘. 二氧化氯在污废水处理中的应用[J]. 中国市政工程,2011(5):26-27,33.

[12] 曹向禹,崔崇威,黄君礼,等. 二氧化氯对过量硫代硫酸钠氧化的动力学[J]. 哈尔滨工业大学学报,2008,40(12):1923-1926,1936.

[13] 卫生部卫生法制监督司. 消毒技术规范[M]. 北京:中华人民共和国卫生部,2002:113-114.

[14] 毕洪梅,郑文凤. 微量硫代硫酸钠的紫外分光光度法测定[J]. 内蒙古科技与经济,2007(3):81.