

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.05.020

萃取皂化废水除 COD 制工业盐工艺研究

刘少葵,刘勇奇,曹太鹏,唐明洁

(湖南邦普循环科技有限公司,长沙 410600)

摘要:研究了皂化废水中含油量、COD 浓度对皂化废水结晶盐的品质影响和 Fenton 氧化法降解 COD 工艺。结果表明,经活性炭除油后,含油量小于 5 mg/L;在摩尔比 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})=8$ 、反应 pH=3.0、双氧水浓度 0.047 2 mol/L、反应时间 60 min 的条件下,COD 浓度小于 217 mg/L。经上述工艺处理后的皂化水用氢氧化钠沉淀除铁,蒸发结晶可以得到白度为 87.52、氯化钠纯度为 95.7%,达到一级标准的工业级氯化钠盐。

关键词:Fenton 氧化;萃取皂化废水;蒸发结晶;制盐;COD

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)05-0128-04

Study on Technology of Preparing Industrial Salt by Removing COD from Extraction Saponification Wastewater

LIU Shao-kui, LIU Yong-qi, CAO Tai-peng, TANG Ming-jie

(Hunan Brunp Recycling Technology Co., Ltd., Changsha 410600, China)

Abstract: Effects of oil content and COD concentration in saponification wastewater on quality of saponification wastewater crystal salt and Fenton oxidation degradation process of COD were studied. The results show that oil content is less than 5 mg/L after degreasing by activated carbon. COD concentration is less than 217 mg/L under the conditions including mole ratio of $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})=8$, reaction pH value of 3.0, reaction time of 60 min, and hydrogen peroxide concentration of 0.047 2 mol/L. Saponified water treated by the above process is precipitated with sodium hydroxide to remove iron, and evaporative crystallization can obtain industrial-grade sodium chloride salt with whiteness of 87.52, purity of sodium chloride of 95.7%, and reaches first-class standard.

Key words: Fenton oxidation; extraction saponification wastewater; evaporative crystallization; salt manufacturing; COD

废旧电池镍钴锰的回收过程中,常用 P507 萃取回收电池粉浸出液中的镍钴锰,对镍钴锰和锌、铁等金属进行分离。萃取过程中为保持萃余液 pH 在一定范围内,需使用 NaOH 对有机相进行皂化。浓碱与萃取剂发生反应后的水称为皂化水,其中溶解有溶剂油、萃取剂和高浓度氯化钠盐。皂化含油废水整体呈现橘黄色、COD_{Cr}高、可生化性差,直接排放将造成地下水污染、土壤板结、土壤盐碱

化、对环境造成重大影响。不经处理的皂化水直接进三效蒸发器蒸发得到的结晶盐呈现黄白色,无法达到工业品标准,只能作为固废处理,增加了处理成本。因此,必须在进 MVR 蒸发前对皂化水进行处理,去除其中的油和 COD,获得符合要求的结晶盐。

含油废水主要产生于石油工业,油水分离通常有重力分离法、空气浮选法、粗粒化法、吸附法、

收稿日期:2020-11-24

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1901801);宁乡市科技重大专项项目 NXXJ-ZDZX-(201807)。

作者简介:刘少葵(1990-),男,湖南张家界人,工程师;**通信作者:**唐明洁(1993-),男,湖南永州人,硕士

生物处理法、化学絮凝法等^[1],适用于不同含油量的废水以及水和油的存在状态。其中乳化油的直径小于 10 μm ,无法通过常规静置方法分层。常用处理高 COD 溶液的方法有吸附^[2]、Fenton 氧化^[3]、电芬顿氧化^[4]、催化氧化^[5]、膜分离^[6]、电化学氧化^[7]等。

皂化水主要含溶剂油和萃取剂,皂化含油废水经静置处理,油粒径小于 10 μm ,主要以乳化物的形式存在,超声、树脂、膜处理效果均不佳,而 Fenton 氧化对设备要求低、适用性广、效果好,广泛应用于高 COD 工业废水处理。本文以优质椰壳活性炭为吸附剂,对皂化水进行吸附除油、芬顿氧化除 COD、沉淀除铁,研究了残余 COD 与含油量对蒸发结晶盐白度的影响,保证含油量小于 <5 mg/L、COD < 20 mg/L 的情况下,蒸发得到一级工业氯化钠,并且保证废水零排放,将危废转变为具有经济利用价值的资源,为企业增加了经济效益。

1 试验

1.1 原料、试剂和设备

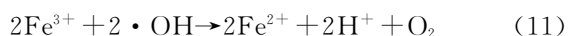
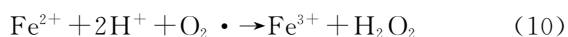
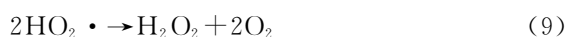
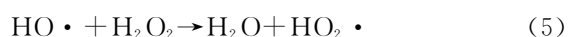
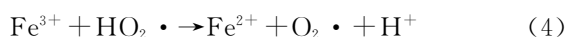
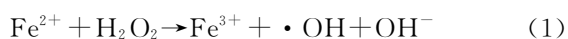
原料:某电池回收公司萃取段皂化含油废水,pH=6.82、含油量 89.31 mg/L、COD_{Cr} 浓度 2 151.27 mg/L;椰壳活性炭。

试剂:分析纯 FeCl₂·4H₂O、30% 双氧水、分析纯盐酸和氢氧化钠、氯化亚汞、重铬酸钾、浓硫酸。

设备:白度仪、雷磁 pH 计、电热炉、电炉、电磁搅拌器、分析天平、电炉、微波消解器、红外分光光度测油仪。

1.2 试验原理和过程

芬顿法是一种高级氧化法,利用 H₂O₂ 在 Fe²⁺ 的催化作用下产生自由基,自由基具有强氧化能力,能够矿化有机物。主要反应^[8]为:



1.3 试验方法

量取 1 000 mL 的皂化水,分别加入不同量的椰壳活性炭,搅拌,进行吸附反应 30 min 后,过滤,测定含油量。蒸法除油后的皂化水得到氯化钠结晶,并测量结晶盐白度。

除油后皂化水用盐酸调节 pH,加入一定量的 FeCl₂·4H₂O 搅拌完全溶解后,再加入 H₂O₂ 开始计算 Fenton 反应时间。反应至预定时间后,加入 NaOH 沉淀除铁,升高 pH 使 H₂O₂ 分解中断 Fenton 反应,过滤后测定滤液 COD,并完全蒸干水分得到结晶盐,测定白度。

2 试验结果与分析

2.1 含油量对结晶盐白度的影响

在 1 000 mL 皂化含油废水中,分别加入椰壳活性炭 10、20、30、40、50 g,开启搅拌桨搅拌吸附其中的油,考察含油量对皂化废水蒸发结晶盐白度的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着加入活性炭量的增加,残留含油量降低,结晶盐的白度提高。当活性炭加入量大于 40 g/L 时,含油量小于 5 mg/L,除油后皂化废水蒸发结晶盐白度为 65.52;继续加入活性炭将含油量降至 1 mg/L,对结晶盐白度提升效果不大。因此,单独除油对皂化废水蒸发结晶不能得到高白度盐,COD 含量对结晶盐具有重要影响,蒸发结晶前含油量可以控制在 5 mg/L。

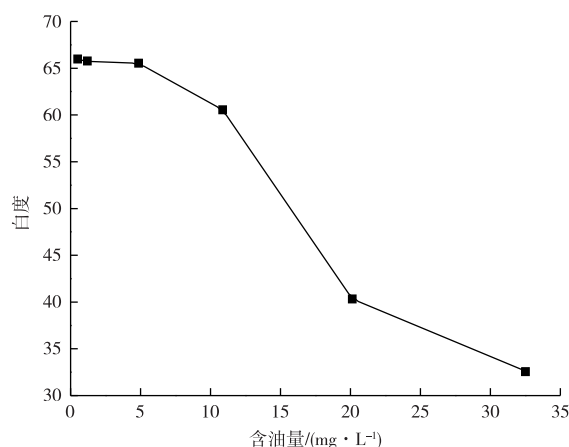


图 1 含油量对氯化钠白度的影响

Fig. 1 Effect of oil content on whiteness of sodium hydroxide

2.2 pH 对 COD 降解的影响

固定反应条件: $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})=8$ (摩尔比,下同)、反应温度 35 °C、反应时间 60 min、H₂O₂ 初始浓度 0.047 2 mol/L,加入盐酸调节反应的 pH 分别

为 1、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5,考察不同反应 pH 对 COD 去除率的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着 pH 增大,COD 降解率先升高后降低,这是由于 pH 在 3.0 时催化产生的自由基最多,COD 降解率最高,因此确定最佳反应 pH 为 3.0。

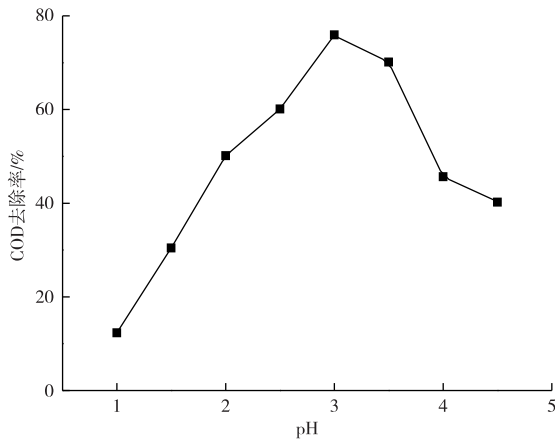


图 2 pH 对 COD 去除率的影响

Fig. 2 Effect of pH value on COD removal rate

2.3 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 对 COD 的影响

固定反应 pH=3.0、反应时间 60 min、反应温度 35 ℃ 的条件下,改变 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 值,考察 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 对催化效果的影响。结果如图 3 所示,随着 Fe^{2+} 增加,COD 去除率先增加后减小,在 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})=8$ 时达到最大。这是因为,当 Fe^{2+} 量少时,催化产生的自由基量较少, Fe^{2+} 量过多时,催化 Fe^{3+} 过多引发其他副反应,争抢与自由基的反应,降低了氧化的效率。适宜的 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})=8$ 。

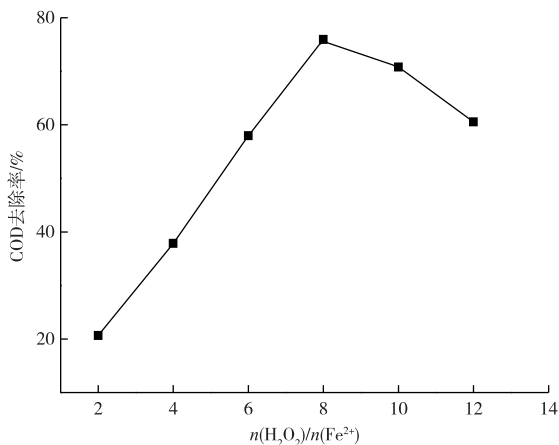


图 3 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 对 COD 去除率的影响

Fig. 3 Effect of $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$

on COD removal rate

2.4 H_2O_2 用量对 COD 降解的影响

在反应温度 35 ℃、 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})=8$ 、反应

时间 60 min、pH=3.0 的条件下,改变 H_2O_2 的初始浓度分别为 0.005 9、0.011 8、0.023 6、0.035 4、0.047 2、0.059 0 mol/L,考察 H_2O_2 的加入量对 COD 去除率的影响。结果如图 4 所示,由图 4 可以看出,随着 H_2O_2 加入量的增加,COD 去除率不断升高。

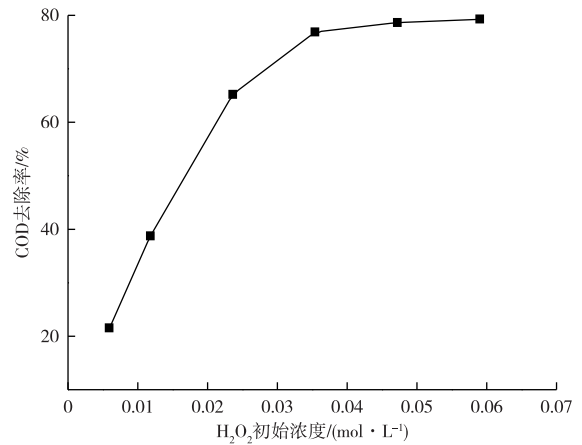


图 4 H_2O_2 初始浓度对 COD 去除率的影响

Fig. 4 Effect of initial H_2O_2 concentration

on COD removal rate

2.5 COD 对结晶盐白度的影响

经一次 Fonton 法除 COD 后的废水,按照一次 Fenton 反应的条件改变 H_2O_2 的加入量,考察残余 COD 对结晶盐白度的影响,结果如图 5 所示。随着 H_2O_2 加入量的提高,COD 浓度逐渐降低,结晶盐的白度越来越高,COD 降低至 217 mg/L 以下时白度可达到 87.52,此时 H_2O_2 初始浓度为 0.023 6 mol/L,继续增加 H_2O_2 初始浓度,COD 可降低至 172 mg/L,但是对白度影响不大,此时盐浓度为 21.6 g/L。

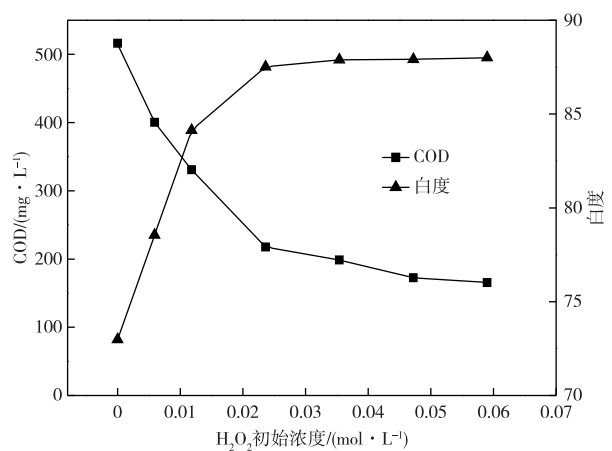


图 5 残余 COD 浓度对结晶盐品质的影响

Fig. 5 Effect of residual COD concentration

on quality of crystal salt

3 结论

1) 芬顿法对于皂化废水 COD 降解具有良好的效果,在一次芬顿反应条件: $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{H}_2\text{O}_2)=8$ 、反应 $\text{pH}=3.0$ 、 H_2O_2 初始浓度 0.0472 mol/L 、反应时间 30 min 条件下,COD 去除率可以达到 75.95% 。

2) 皂化废水含油量、COD 浓度对蒸发结晶盐质量具有重要影响,皂化废水经一次除油、二次芬顿处理后含油量降至 5 mg/L ,COD 降至 217 mg/L 时,处理后皂化废水蒸发结晶盐浓度为 21.6 g/L ,结晶盐白度可达到 87.52 ,纯度超过 95.7% ,满足工业氯化钠一级标准(GB/T 5462—2015)要求。

参考文献

- [1] 张文林,李春利,侯凯湖. 含油废水处理技术研究进展[J]. 化工进展,2005,24(11):1239-1243.
ZHANG W L, LI C H, HOU K H. Process of oil-bearing waste-water treatment processes[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2005, 24 (11): 1239-1243.
- [2] 王雨红,栗海锋,文衍宣. 吸附法脱除硫酸锰溶液中残余有机物[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(3):4-7.
WANG Y H, SU H F, WEN Y X. Removal of organic residues in manganese sulfate solution with adsorption[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(3):4-7.
- [3] 陈南雄,明宪权,王雨红,等. 芬顿法脱除硫酸锰溶液中残余有机物的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2015(10):18-21.
CHEN N X, MING X Q, WANG Y H. Removal of residual organics in manganese electrochemical solution by Fenton process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(10):18-21.
- [4] 刘义刚,赵鹏,韩玉贵,等. W 元素掺杂 CeO_2 非均相电芬顿催化剂高效处理含油污水[J]. 高等学校化学学报,2020,41(3):498-504.
LIU Y G, ZHAO P, HAN Y G. W element doped CeO_2 as heterogeneous electro-Fenton catalyst for efficient treatment of oily wastewater[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2020, 41(3): 498-504.
- [5] 赖兰萍,陈后兴,陈冬英,等. 不同催化剂载体催化氧化技术处理钨冶炼 COD 废水[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(7):99-104.
LAI L P, CHEN H X, CHEN D Y, et al. Tungsten smelting COD wastewater catalyzed by different catalyst support catalytic oxidation technology [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(7): 99-104.
- [6] 闫旭涛,马庆伟,刘亮,等. 无机碳膜在处理含油污水中的应用研究[J]. 应用化工,2020,49(3):655-657.
YAN X T, MA Q W, LIU L, et al. Application of inorganic carbon membrane in oilfield wastewater treatment[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(3): 655-657.
- [7] 边婷婷,李阳,王储,等. 船舶含油废水电化学氧化预处理研究[J]. 工业水处理,2020,40(10):103-106.
BIAN T T, LI Y, WANG C, et al. Study on electrochemical oxidation pretreatment of oily wastewater from ships [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(10):103-106.
- [8] 袁延磊. 聚铁混凝—Fenton—BAF 组合工艺处理垃圾渗滤液 RO 浓水[D]. 广州:华南理工大学,2015.
YUAN Y L. Combined process of PFS coagulation—Fenton oxidation—BAF for treatment landfill leachate reverse osmosis brine [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.