

高浓度活性染料废水治理技术研究

张显球¹, 邹家庆²

(1. 南京师范大学动力工程学院, 南京, 210042; 2. 南京化工大学环境工程研究院, 南京, 210009)

[摘要] 采用絮凝-氧化-微电解-混凝-吸附对染料厂高浓度活性染料废水进行处理, 总的 COD 去除率及总脱色率分别达到了 98.1% 和 99.9%, 出水可达标排放。

[关键词] 染料废水; 废水处理; 物理化学法

[中图分类号] X788; [文献标识码] B; [文章编号] 1008-1925(2001)03-0072-05

染料废水常具有高浓度、高色度、成分复杂、难降解、难生化等特点。由于可生化性差使得生化处理的效果很差, 目前国内外对染料废水的治理研究又开始重视物化法的应用了。本文采用絮凝剂进行首步处理, 再综合氧化-微电解-混凝-吸附后续处理, 小试及生产运行均取得了令人满意的效果。

1 试验部分

1.1 处理废水用的药剂

絮凝剂: AS 絮凝剂, 由南京化工大学环境工程研究院提供; 次氯酸钙: 工业品(有效氯 39%); 焦碳与铁屑系工业废料; 石灰粉, 工业品; 颗粒活性炭: 溧阳活性炭厂生产。

1.2 试验水质

试验用水取自无锡某厂废水接收池, 系各种染料废水的混合废水。颜色很深, 其水质: pH6 ~ 8; COD 5 000~ 10 000 mg/L; 色度 ≥ 20000 倍; 硝基苯 ≥ 550 mg/L。

1.3 试验方法

絮凝: 取一定量的水样, 加入适量的 AS 絮凝剂搅匀, 调节 pH 值后, 用快速滤纸过滤, 取滤液进行 COD 测定。

氧化: 取一定量絮凝后的废水, 在搅拌过程中加入适量的次氯酸钙, 调节 pH 值, 待反应一定时间后用快速滤纸过滤, 取滤液进行 COD 测定。

微电解-混凝: 将铁屑与焦碳预处理^[1]后按体积比 1: 1 混合均匀, 装入 $\approx 75 \times 300$ mm 的玻璃柱, 轻敲使填料堆积紧密, 制成微电解柱。氧化后的废水调节 pH 值后从高位槽以一定的流速自下而上流经微电解柱, 测定出水的 pH 值, 出水再加石灰乳调节 pH 值至 9~ 10, 充分搅匀, 令其沉降, 取清液测定 COD。

吸附: 采用小型玻璃柱(≈ 22 mm, H= 400 mm), 加入一定量活性炭, 装填高度 320 mm, 做成活性炭吸附柱。微电解-混凝后的出水作为吸附试验用水, 进水调节 pH 值后从高位瓶以一定

收稿日期: 2000-10-31

基金项目: 江苏省社会发展基金资助(BS-98020)

作者简介: 张显球, 1971—, 硕士, 南京师范大学动力工程学院助教, 主要从事水处理与环境保护的教学与研究工作。

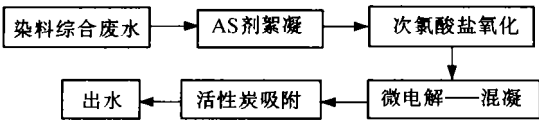


图1 废水处理工艺流程图

的流速流经吸附柱,控制废水在柱中的停留时间40min左右,测定出水 COD 值.

COD 及色度测定方法分别为重铬酸钾法与稀释倍数法^[2].

1.4 废水处理工艺流程

如图1所示.

2 试验结果与讨论

2.1 AS 剂絮凝试验

针对活性染料废水的特点,采用一种无机复合型絮凝吸附剂(AS 剂),试验证明该处理剂费用低(AS 剂成本约 100 元/t),又能达到有效的治理(COD 去除率大于 70%).

2.1.1 pH 值对 AS 剂处理效果的影响

分别取 300 mL 废水,加入 2.4 gAS 剂,用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节到不同的 pH 值,过滤后,测定滤液 COD,结果见图 2.

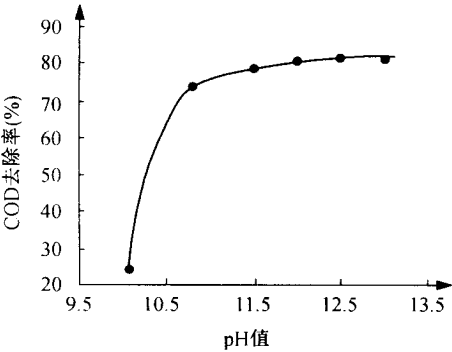


图2 pH值对 AS 剂处理效果的影响

可见, pH 值对 AS 剂处理效果影响显著,只有 pH 值达到 11 以上时才会产生明显的效果.对该厂废水,实际操作时宜选择 pH 值为 12 左右.

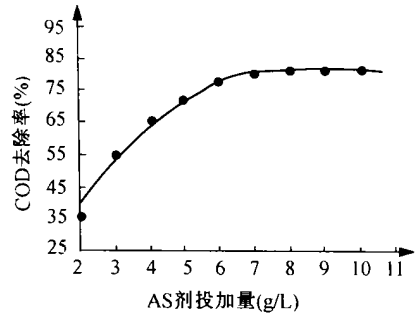


图3 AS 剂投加量对处理效果的影响

2.1.2 AS 剂投加量对处理效果的影响

分别取 300 mL 废水,按递增顺序投加不同量 AS 剂,用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 将 pH 值调到 12,过滤后,测定滤液 COD,结果见图 3.

随着 AS 剂投加量的增加 COD 去除率增加,当投加量增加到 8 g/L 以上时,COD 去除率基本不变.因此选择适宜的投加量为 8 g/L.

2.1.3 AS 剂与氢氧化钙协同作用

剂处理活性染料废水时,采用氢氧化钙与氢氧化钠调节 pH 值具有不同的处理效果.各取 300 mL 废水于两个烧杯,加入 2.4 gAS 剂,分别用氢氧化钙和氢氧化钠调节 pH 值至 12,过滤后,测定滤液结果见表 1.

由表 1 可见,氢氧化钙对 AS 剂具有明显的协同作用,可能是钙离子与染料成盐同 AS 剂共沉淀所致.

2.1.4 AS 剂的脱色效果

在投加量为 8 g/L、采用氢氧化钙调节 pH 值为 12 的条件下,试验 AS 剂对废水的脱色效果,结果表明脱色率可达 99%.

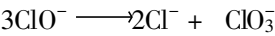
表 1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、NaOH 对 AS 剂处理效果对比

处理剂	AS 剂+ NaOH	AS 剂+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$
COD 去除率	72.6%	80.2%

2.2 次氯酸盐的氧化试验

次氯酸盐主要有次氯酸钠、漂白粉、次氯酸钙。次氯酸钙常温下为固体,易于保存,且有效氯含量高。本试验采用次氯酸钙做氧化剂,有效氯 39%,试验用水为絮凝后废水, COD1 000~1 200mg/L, pH 值为 12 左右。

次氯酸盐在碱性介质中或在较高温度(75℃)可以发生歧化反应,产物主要是 ClO_3^- [3]。

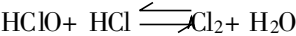


从反应式可知,3 份 HClO 得 1 份有氧化性的 HClO_3 ,相当于 3 份氧化剂减少为 1 份氧化剂。所以次氯酸盐利用率降低,总的氧化效果降低。为此,选用次氯酸盐氧化处理有机废水时宜在常温酸性条件下进行。

2.2.1 pH 值对次氯酸钙氧化效果的影响

分别取絮凝后的废水 100 mL(COD 为 1 100mg/L),在搅拌过程中加入 0.4 g 次氯酸钙,调节成不同的 pH 值,待反应 2 h 后过滤,取滤液测定 COD ,结果见图 4。

pH 值对次氯酸钙氧化效果影响显著,根据能斯特方程式可知 pH 值越低,次氯酸盐的氧化性越强。但由于原废水存在大量的 Cl^- ,若 pH 值太低,试验中发现会有氯气溢出。这是因为:



结果消耗掉了部分氧化剂,造成氧化效果较差, COD 的去除率降低。对于该厂废水,宜选择 pH 值为 3~ 4。

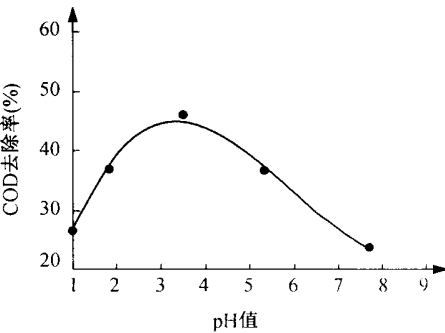


图 4 pH 值对次氯酸钙氧化效果的影响

2.2.2 次氯酸钙投加量对氧化效果的影响

分别取水样 100 mL,在搅拌过程中加入不同量的次氯酸钙,调节 pH 值 3~ 4,待反应 2 h 后过滤,取滤液测定 COD,结果见图 5。

从图 5 可以看出,随着次氯酸钙投加量增加, COD 的去除率升高,投加量为 4 g/L~ 8 g/L 时, COD 的去除率达到最大,再增加投加量, COD 的去除率反而降低,可能是次氯酸钙多了,溶液中会剩余 ClO^- ,测定 COD 时会消耗掉一部分 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,造成 COD 值升高,对该厂废水,次氯酸钙合理投加量为 4 g/L。

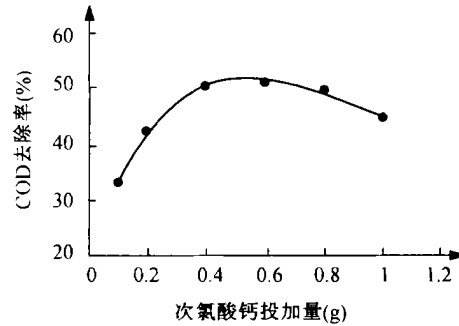


图 5 次氯酸钙投加量对处理效果的影响

2.2.3 反应时间对氧化效果的影响

取絮凝后的废水 1L,在搅拌过程中加入 4g 次氯酸钙,调节 pH 值至 3~ 4 范围内,在不同的反应时间取样过滤,取滤液测定 COD .结果见图 6。

2.3 微电解-混凝处理活性染料废水

微电解-混凝法主要利用工业废料铁屑及焦炭来处理

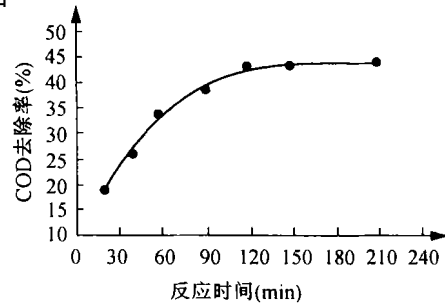


图 6 反应时间对氧化效果的影响

工业废水. 废水流经微电解柱后加石灰乳混凝. 该法成本低廉, 效果较好, 具有以废治废的意义.

许多类型的工业废水都是稳定的胶体体系, 在这种体系里, 分散的胶体不会自动聚合. 当存在电场时, 带电的胶体粒子会在电场作用下脱稳附聚并沉积下来, 达到去除的目的. 铁-碳颗粒浸没在水溶液中时, 铁是活泼金属, 会与碳之间形成原电池, 在其周围产生一个空间电场. 文献[4]报道了利用铁-碳粒料可产生电位差为 1.2V 左右的空间电场. 因此利用铁-碳粒料产生的空间电场, 可使污染物很快完成电泳沉积过程. 另外新生的 Fe^{2+} 不仅具有氧化还原作用, 而且也是良好的絮凝剂, 具有较高的吸附絮凝活性, 当 pH 值提高到 9~10 时, 会形成氢氧化亚铁絮状沉淀, 进一步去除了污染物. 因此, 微电解-混凝法去除污染物是氧化还原、电沉积、絮凝等综合作用的结果.

采用絮凝-氧化后的水为试验用水, 其水质为: pH 值约 3~4, COD 约 500~700mg/L.

2.3.1 pH 值对处理效果的影响

将进水(COD= 550mg/L) 调节成不同 pH 后, 流经微电解柱, 控制废水在微电解柱中的停留时间为 45min, 出水加石灰乳混凝, 混凝的 pH 值控制在 9~10, 经沉淀后取清液测定 COD, 结果见表 2.

表 2 pH 值对处理效果的影响

废水 pH 值	铁柱出水 pH 值	混凝后废水 COD	COD 去除率(%)
2.0	6.3	451	18
3.0	6.4	418	24
4.0	6.5	407	26
5.0	6.5	434	21
6.0	6.6	484	12

可见, 微电解-混凝处理效果与进水 pH 值关系很大, 对于该厂废水, 最佳 pH 值为 3~4.

当废水流过微电解柱时, 会发生如下反应:



于是废水的 pH 值升高, 到 pH 值达到 6 以上时, 反应进行很慢, 因此稳定在 6.5 左右.

2.3.2 停留时间对处理效果的影响

将废水(COD= 674)的 pH 值调至最佳范围 3~4, 试验不同的停留时间对处理效果的影响, 试验结果见表 3.

表 3 停留时间对处理效果的影响

停留时间(min)	铁柱出水 pH 值	混凝后废水 COD	COD 去除率(%)
15	6.1	539	20
30	6.2	468	31
45	6.5	417	38
60	6.6	413	39

2.4 吸附试验

微电解-混凝处理出水尚未达标, 为此采用活性炭吸附作为深度处理. 由于微电解-混凝处理出水 pH 值为 9~10, 需要考虑 pH 值对吸附效果的影响.

将微电解-混凝出水分别调节成不同 pH 值后, 分批从高位瓶自下而上流经吸附柱, 控制废水在吸附柱中的停留时间为 40min, 测定出水 COD 值, 结果见图 7.

可见, pH 值在 7~10 范围内, 吸附效果最好. 微电解-混凝出水 pH 值位于 7~10 范围内, 因此微电解-混凝出水可以直接进行吸附处理.

以微电解-混凝出水为吸附进水, 采用动态法做连

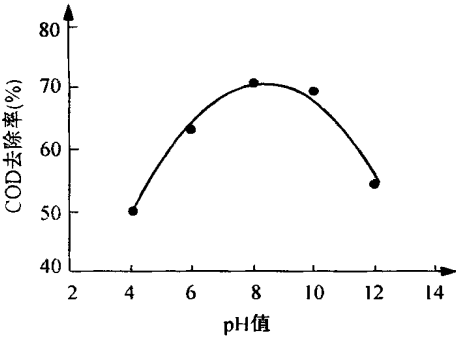


图 7 pH 值对吸附效果的影响

续通水试验,测定不同出水时的 COD 值.试验结果表明每吨活性炭可处理 100t 废水,出水 COD < 150,达到国家二级排放标准.

2.5 工艺参数及运行效果

根据实验结果,对于该类废水适宜的工艺参数为:
絮凝:AS 絮凝剂投加量为 8g/L,采用石灰乳控制 pH 值为 12 左右;
氧化:次氯酸钙投加量为 4g/L, pH 值控制在 3~ 4,氧化时间 2h;
微电解-混凝:进水 pH 值为 3~ 4,停留时间为 45min,混凝控制 pH 值为 9~ 10;
吸附:控制 pH 值为 9~ 10,停留时间为 40min.
由工艺参数可知氧化后的水进行微电解-混凝处理时无需调节 pH 值,微电解-混凝处理后的水进行吸附处理时也无需调节 pH 值,可以简化操作,节省费用.
将此工艺流程及工艺参数应用于该厂废水治理工程,运行效果见表 4.

表 4 工程运行效果(摘自 1999 年 5 月 25 日)

混合废水	AS 剂絮凝		氧化		微电解-混凝		吸附		总去除率	
	处理后	去除率 (%)	处理后	去除率 (%)	处理后	去除率 (%)	处理后	去除率 (%)		
COD/(mg/ L)	6580	1165	82. 3	643	44. 8	434	32. 5	128	70. 6	98. 1
色度/ 倍	25000	250	99	/	/	/	/	20	/	99. 9

3 结论

- (1)絮凝-氧化-微电解-混凝-吸附工艺对染料厂高浓度活性染料废水具有良好的处理效果, COD 及色度去除率分别达到 98.1%和 99.9%,出水可达到国家二级排放标准.
- (2)该法具有设备简单、适应性强、处理效果好的优点,为中小型染料厂废水治理提供了一套切实可行的工艺.

[参考文献]

[1] 祁梦兰.微电解-混凝组合工艺处理印染废水[J].环境工程.1993,11(3):3

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

[3] 天津大学普通化学教研室编.无机化学[M].北京:高等教育出版社,1984.39

[4] 金燮,杨凤林.铁屑(粉)在处理工业废水中的应用[J].工业水处理,1989,9(6):7

Technological study on the treatment of high concentration reactive dye wastewater

Zhang xianqiu, Zou jiaqing

(1. College of Power Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing, 210042, PRC;
2. Environment Institute, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing, 210009, PRC)

Abstract: The experimental treatment of high concentration reactive dye wastewater was conducted with AS agent flocculation, oxidation, CRMO, and adsorption process. The total removal efficiencies of COD and colourity were 98.1% and 99.9% respectively.

Key words: dye wastewater, wastewater treatment, physical-chemical method (责任编辑:严海琳)