

采用内电解法对印染废水进行深度处理

王宝宗 景有海 尚文健

(厦门大学环境科学中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用内电解法对经过生化处理后仍不能达标的印染废水进行深度处理实验, 结果表明: 当 pH 维持在 4 左右, 反应时间控制在 16 min 左右时, 出水投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 约 2 g/L 混凝沉淀, 则废水的色度去除率可达 87.5%, COD 的去除率也可达到 50%~80%, 处理后的出水完全达到 GB 8978-1996《污水综合排放标准》一级标准的要求。

关键词: 印染废水; 内电解; 深度处理

STUDY ON THE ADVANCED TREATMENT OF DYE WASTEWATER USING IRON-CARBON INTERNAL ELECTROLYSIS

Wang Baozong Jing Youhai Shang Wenjian

(Environmental Sciences Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract After being treated by biological method, the dye wastewater can not meet the national standard, so internal electrolysis is used as a follow-up treatment of biochemical treatment. It is analyzed the relationship between removal rate and those factors such as the pH, time and coagulation dosage. When $\text{pH}=4$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dosage is 2g/L, the decoloring rate can be 87.5% and the removal rate of COD is 50%~80%. The effluent can meet the first-order of "Waste water Integrated discharge Standard".

Keywords: dye wastewater; internal electrolysis; advanced treatment

1 概况

东洲印染纺织集团是厦门一家较大的纺织企业, 日产印染废水量约 1 500 t, 该厂于 2002 年建成一套废水处理设施, 用于处理厂区产生的工业废水。该处理系统工艺流程为:

废水→调节池→冷却塔→气浮池→水解酸化池→接触氧化池→沉淀池→出水排放。

经过多年的试运行, 出水色度较高, 为 160~200 稀释倍数, COD 在 200~600 mg/L 之间波动, 难以满足污水排放标准的要求。为此, 地方环保部门多次开具罚款通知, 并下发整改令, 但皆因各环保公司的技术不成熟而未被甲方接受。

经初步调查采样分析得知, 该厂在印染工艺中使用大量红色偶氮染料, 其发色基团为 $-\text{N}=\text{N}-$ 结构, 性质稳定, 难生化降解^[1-2], 这是导致该厂废水处理不达标的主要原因。

内电解法是 20 世纪 80 年代发展起来, 对于处理像印染废水这种难生化降解废水特别有效的一种方法。其处理机理为:

当铁屑与印染废水中电解质接触时, 会形成许多

以铁为阳极, 碳为阴极的微小原电池, 电极反应产生的新生态 $[\text{H}]$ 与废水中的染料发生氧化还原反应, 染料发色基团 (如 $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{NO}_2$ 等) 的结构被破坏褪色^[2]。

电极反应产生的 Fe^{2+} 既可作还原剂, 又可增加介质的导电性, 加速还原反应的进行^[3]。经 Fe-C 反应柱反应后出水加氢氧化钙调碱, Fe^{2+} 在碱性条件下形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 是良好的絮凝剂, 同时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 本身也是一种絮凝剂, 通过这些物质的作用使废水中的悬浮物沉降, 降低废水中的 COD 及色度, 实现达标排放。为此, 笔者选用以 Fe-C 内电解法作为后续深度处理的主工艺, 通过现场模拟小试, 以确定最佳工作条件。

2 实验装置与实验方法

2.1 实验装置

铁碳柱采用有机玻璃制成, 玻璃柱体高度 2 000 mm, 内径 80 mm, 柱内 Fe-C 填料高度 700 mm,

2.2 实验方法及步骤

首先用稀硫酸浸泡铁碳柱约 3 min, 以洗去铁粉表面的氧化膜, 然后用自来水冲洗干净。调整加酸量使进水 pH 维持在 3~6 之间, 控制反应时间 16 min

左右,出水加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混凝沉淀 20 min,测定上清液的 COD 和色度。

COD 测定采用重铬酸钾国标法,色度测定采用稀释倍数法。

3 实验条件确定及原因分析

3.1 pH 值的确定

1)进水水质:原水为原处理构筑物之出水, COD = 210 mg/L,色度 = 160 倍;

2)分别调整进水 pH 为 3, 4, 5, 6, 控制反应时间 32 min;

3)出水投加 1 g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进行碱回调,混凝沉淀 20 min。

实验结果如表 1 所示。

表 1 出水 COD 和色度与进水 pH 值之关系

| pH | COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 去除率/% | 色度/倍 | 去除率/% |
|----|---|-------|------|-------|
| 3 | 88 | 58 | 60 | 62.5 |
| 4 | 82 | 61 | 20 | 87.5 |
| 5 | 92 | 56.6 | 20 | 87.5 |
| 6 | 120 | 43 | 60 | 62.5 |

由表 1 结果可知,当 pH=3 时,出水 COD 可满足排放标准之要求,但色度超标,为 60 倍。分析其原因为:当 pH 较低时,大量铁与水中 H^+ 发生置换反应,产生亚铁,虽经加碱沉淀,但无法完全去除导致出水偏绿色,色度无法达到一级排放标准。

当 pH=4 和 5 时,出水 COD 和色度均满足排放要求。

当 pH=6 时,COD 及色度都已无法达标。

据此可以得出结论:当 pH=4 时处理效果最好,故选取 pH=4 作为本实验最佳 pH 工况条件。

3.2 反应时间的确定

出水 COD 和色度与反应时间的关系见表 2。

表 2 出水 COD 和色度与反应时间的关系

| 反应时间/ min | COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 去除率/ % | 色度/倍 | 去除率/ % |
|--------------|---|-----------|------|-----------|
| 8 | 98 | 53 | 60 | 62.5 |
| 16 | 82 | 61 | 20 | 87.5 |
| 32 | 82 | 61 | 20 | 87.5 |
| 60 | 82 | 61 | 20 | 87.5 |

由表 2 可知,反应时间为 16 min 时,出水 COD 和色度已可达标,延长反应时间出水 COD 和色度去除率无明显提高,本实验取反应时间为 16 min。

3.3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量确定

1)原水水质:进水 COD = 210 mg/L,色度 = 160 倍;

2)进水调整 pH = 4,反应时间控制为 16 min;

3)出水分别投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0, 5, 1, 2, 3, 4 g/L,混凝沉淀 20 min。

实验结果如表 3 所示。

表 3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量与出水 COD 和色度的关系

| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投入量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 去除率/ % | 色度/倍 | 去除率/ % |
|--|---|-----------|------|-----------|
| 0.5 | 74 | 70 | 60 | 63 |
| 1 | 72 | 71 | 30 | 81 |
| 2 | 68 | 73 | 20 | 88 |
| 3 | 68 | 73 | 20 | 88 |
| 4 | 68 | 73 | 20 | 88 |

由表 3 结果可以看出,随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投入量增加,COD 和色度的去除率逐渐增加,在 2 g/L 时达到最佳去除效果,超过 2 g/L 时去除效果没有明显的变化,故 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 最佳投加量定为 2 g/L。

3.4 混凝时间确定

1)进水 COD = 220 mg/L,色度 160 倍;

2)pH=4,反应时间 16 min;

3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量 2 g/L。

采用不同的混凝时间,其出水水质见表 4。

表 4 混凝沉淀时间与出水 COD 及色度的关系

| 混凝沉淀时间/ min | COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 去除率/ % | 色度/倍 | 去除率/ % |
|----------------|---|-----------|------|-----------|
| 5 | 108 | 51 | 80 | 50 |
| 10 | 88 | 60 | 40 | 75 |
| 20 | 72 | 67 | 30 | 81 |
| 30 | 70 | 68 | 30 | 81 |
| 60 | 70 | 68 | 30 | 81 |

由表 4 结果可以看出,混凝沉淀 30 min 时,COD 及色度去除率达到最高,故取混凝时间为 30 min。

考虑到 Fe^{3+} 相比 Fe^{2+} 沉淀性更好,实验过程中,笔者希望通过氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} 的方法提高处理效果并缩短混凝沉淀时间。对 Fe-C 柱出水先曝气 30 min 后再加入 2g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混凝沉淀,出水 COD 为 74 mg/L,较不曝气效果略有提高,但色度为 60,是不曝气出水的 2 倍,无法达标。分析原因,笔者认为内电解主要为还原反应,染料发色基团被 $[\text{H}]$ 还原而脱色,例如偶氮染料发色基团 $-\text{N}=\text{N}-$ 被还原为 $-\text{NH}-$, $-\text{NO}_3$ 被还原为 $-\text{NH}_2$ 。由于还原反应的不彻底性,在有氧的情况下,被还原但没有完全被破坏的发色基团又被氧化而发色,例如 $-\text{NH}_2$ 被氧化为 $-\text{NO}_3$ 而重新显色。

4 装置运行情况

经过上述实验,确定实验条件为:

1)进水调整 pH = 4;

2)反应时间 16 min;

3)出水 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量为 2 g/L, 混凝沉淀时间为 30 min。

运行时间与 COD 及色度关系见表 5。

表 5 运行时间与 COD 及色度关系

| 日期 | 进水 COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 出水 COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | COD 去除率/ % | 进水色度/ 倍 | 出水色度/ 倍 | 色度去除率/ % |
|------------|--|--|---------------|------------|------------|-------------|
| 2007-10-05 | 244 | 46 | 81.1 | 160 | 30 | 81 |
| 2007-10-06 | 218 | 88 | 60 | 160 | 20 | 87.5 |
| 2007-10-07 | 212 | 76 | 64.2 | 160 | 40 | 75 |
| 2007-10-08 | 236 | 80 | 66 | 160 | 30 | 81 |
| 2007-10-10 | 200 | 28 | 86 | 80 | 20 | 75 |
| 2007-10-11 | 196 | 32 | 85 | 120 | 20 | 83 |
| 2007-10-12 | 220 | 88 | 60 | 160 | 30 | 81 |
| 2007-10-13 | 404 | 184 | 54.5 | 160 | 60 | 62.5 |
| 2007-10-14 | 504 | 100 | 80 | 200 | 40 | 80 |
| 2007-10-15 | 408 | 98 | 76 | 160 | 40 | 75 |
| 2007-10-16 | 376 | 100 | 73.4 | 160 | 40 | 75 |
| 2007-10-17 | 228 | 82 | 64 | 80 | 40 | 50 |
| 2007-10-18 | 216 | 94 | 56.5 | 160 | 40 | 75 |
| 2007-10-19 | 230 | 110 | 52 | 160 | 40 | 75 |
| 2007-10-20 | 226 | 106 | 53.1 | 160 | 60 | 62.5 |
| 2007-10-21 | 238 | 108 | 54.6 | 160 | 60 | 62.5 |

2008年10月9日该厂设备检修无废水产生, 实验暂停一天; 装置运行至10月11日时, 铁碳柱表层出现大约2 cm的沉淀层, 出水流量减少为10 mL/s 降低为7 mL/s, 为此用自来水反冲洗铁碳柱以除去沉淀物, 数据为反冲洗后实验数据。

分析表5数据可知, 装置运行初期, 处理效果较好, 出水经混凝沉淀后 COD 基本在 80 mg/L 左右, 色度为 20~40 倍, 出水满足国家污水综合排放一级标准要求。装置运行至10月13日时, 进水 COD 突然升高到 404 mg/L, 出水经混凝沉淀后 COD 为 184 mg/L, 色度 60 倍, 无法达到一级排放标准, 为此减小出水流量以增加反应时间至 24 min。10月14日进水 COD 为 504 mg/L, 色度 200 倍, 出水经混凝沉淀后 COD 为 100 mg/L, 色度 40 倍, 基本达标。后续几天满足国家污水综合排放一级标准要求。运行至10月19日时, 进水 COD 为 230 mg/L, 色度 200 倍, 出水经混凝沉淀后 COD 为 110 mg/L, 色度 40 倍, COD 不能达标, 其后几天出水都不能达标。分析其原因: 1) 由于进水中含一定的氧, 铁表面被氧化形成一层氧化膜, 阻碍了 Fe-C 原电池反应的进行, 导致染料无法进行氧化还原反应。2) 经过 20 天的运行, 铁碳柱高度下降 70 mm, 反应过程中碳不会减少, 故 70 mm 的减少量为铁的消耗量, 随着铁的不断减少, 铁碳比逐步减小, 偏离最佳反应铁碳比(1:1)^[3], 导致处理效果明显变差。

5 结论

1) 印染废水经生化处理后 COD 为 200~300 mg/L, 色度 160~200 倍, 调整 pH 为 4, 进铁碳柱反应 16 min, 出水投加 2 g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 混凝沉淀 30 min 后, COD 在 80 mg/L 左右, 色度 20~40 倍, 达到国家综合污水排放一级标准要求; 生化处理后出水 COD 在 300 mg/L 以上时, 增加铁碳反应时间至 24 min, 出水投加 2 g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混凝沉淀 30 min 后, 出水仍可以达一级排放标准要求。

2) 铁碳柱对难生化处理的偶氮型染料, 主要起还原作用, 通过 [H] 破坏偶氮染料的发色基团 —N=N— 使染料脱色。反应时间短, 还原不彻底时, 染料经氧化可恢复发色基团而重新显色。

参考文献

- [1] 赵建夫, 顾国维. 染料化工废水的内电解混凝处理研究[J]. 同济大学学报 1993(3): 339-342
- [2] 李建平, 邵林广, 曾庆福, 等. 铁炭内电解处理分散艳蓝 E24R 染料溶液的研究[J]. 应用化工 2005(4): 674-676
- [3] 袁宏林, 王志盈, 马建运. 厌氧酸化-铁屑过滤工艺处理印染废水试验研究[J]. 西安建筑科技大学学报, 1996, 28(3): 302-306

作者通信处 王宝宗 361005 福建厦门厦门大学映雪楼 106 号

2009-02-19 收稿