

微电解工艺在染料废水治理中的应用

吴海锁 (江苏省环境经济技术国际合作中心 南京 210024)

朱光灿 吕锡武 (东南大学环境工程系 南京 210096)

Application of Micro-electrolysis Process for the Treatment of Dyestuff Wastewater

Wu Haisuo Zhu Guangcan Lu Xiwu

摘 要 染料工业废水采用微电解工艺治理能有效地去除废水色度及降低 COD, 提高废水的可生化性。简要分析微电解工艺的机理, 并介绍该工艺治理染料废水的工艺流程。

关键词 微电解 染料废水 废水处理

Abstract Due to the complex of component and its poor bio-degradation of dyestuff wastewater, no successful treatment cases had been reported so far. It introduced research results for dyestuff wastewater treatment by using micro-electrolysis process. Analysis was also given to mechanism of the process and its potential flow-chart in the treatment of dyestuff wastewater.

Key words Micro-electrolysis Dyestuff wastewater Wastewater treatment

染料工业废水中含有大量卤代物、硝基物、氨基物、苯胺、酚类及各种染料等有机物质, 其 COD 浓度达数千毫克/升至数万毫克/升, 色度也高达数千至数万倍, 可生化性差 ($BOD_5/COD < 0.3$)。很多废水还含有高浓度的无机盐, 如氯化钠、硫化物等, 治理难度较大。

目前国内普遍采用生物法处理染料废水, 但脱色及 COD 去除效果较差, 往往还要配用化学氧化、活性炭吸附、混凝沉淀、气浮等工艺。近年来, 利用微电解工艺处理工业废水已越来越多地引起人们的关注。该方法对染料废水有很好的脱色、去除 COD、提高可生化性效果。本文简要介绍微电解法的反应机理, 提出微电解法基本工艺流程, 对它在几种染料废水治理中的应用进行了试验研究, 并介绍了应用实践。

1 微电解工艺反应机理及工艺流程

1.1 反应机理

1.1.1 微电池反应

微电解工艺以铸铁为原料, 铸铁中的碳化铁为极小的颗粒、分散在铁内, 碳化铁较铁难被

腐蚀。因此, 当铸铁浸入水中时, 构成了成千上万个微小的微电池, 纯铁为阳极, 碳化铁为阴极, 发生如下电极反应: 阳极 $Fe - 2e \longrightarrow Fe^{2+}$, 阴极 $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \uparrow$ 。当有 O_2 时: $O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O$, $O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^-$ 。

电极反应生成的产物, 具有较高的化学活性。在偏酸性水溶液中, 电极反应所产生的新生态 H 能与染料废水中的许多组分发生氧化还原反应、破坏发色基团, 达到脱色目的。

1.1.2 铁离子的混凝作用

在酸性条件下电极反应会产生 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 若将溶液 pH 调至中性或偏碱性且有 O_2 存在时, 会生成 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 絮状沉淀。 $Fe(OH)_3$ 是胶体絮凝剂, 会吸附凝聚废水中原有的悬浮物、微电解反应产生的不溶物和构成色度的不溶性染料。

微电解法处理染料废水的机理, 除了上述的氧化-还原反应、絮凝吸附作用外, 还包括催化氧化反应、络合作用和电沉积作用等。

1.2 工艺流程

基于以上反应机理,可通过图 1 所示工艺流程应用微电解工艺。

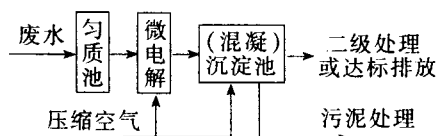


图 1 微电解工艺基本流程

2 不同染料废水试验结果

偶氮染料活性蓝和络合染料活性艳绿都是难生化降解的物质,用这两种染料分别配成溶液进行微电解试验,考察停留时间、pH 值、进水浓度、电解质浓度及微电解床两端外加电压对脱色及去除 COD 效果的影响^[1]。结果表明微电解法对这两种染料处理效果较好,COD 去除率可达 50 % 以上,脱色率达 98 % 以上。COD 及色度去除率与外加电压成正比;停留时间越长,电解质浓度越高,染料分子降解程度越大;进水浓度较小时,处理效果较好;溶液为酸性,处理效果稍优于碱性溶液。

将微电解工艺用于含二硝基氯苯的染料废水预处理^[2]。经两级铁屑处理后,废水 COD 去除率和脱色率分别为 65 % 和 93 % 以上,大幅度提高了废水的可生化性,预处理结果见表 1。

表 1 含二硝基氯苯染料废水二级微电解处理结果

试验编号	出水 COD mg/L	COD 总去除率 %	出水色度 %	总脱色率 %	出水 BOD ₅ mg/L	BOD ₅ /COD
1	354.1	67.3	75	92.1	162.5	0.459
2	392.1	63.8	50	94.7	189.4	0.483
3	376.9	65.2	60	93.7	176.3	0.468

注 进水 COD 为 1 083 mg/L,色度为 950 倍,pH 值为 5,BOD₅/COD 为 0.023

江苏省某沿江经济开发区主要以生产染料中间体、活性染料、农药中间体及其他精细化工产品为主,生产废水集中处理。对该废水采用微电解-中和絮凝工艺进行预处理,废水脱色率可达 90 % 以上,COD 去除率在 50 % 左右,可明显改善废水中有机物结构与组成,提高废水的可生化性,减轻后续工艺的负担^[3]。此工艺可使废水的 pH 值有较大的提高,且工

艺中产生的新生态 Fe 有较高的吸附-絮凝活性,能提高絮凝效果,可以节约中和投药量 2/3 左右。

无锡某化工厂主要生产染料深蓝 HGL 及染料中间体 N-乙基-N-氰乙基苯胺,每天排出生产废水超过 200 t。我们对生产过程中排出的深蓝压滤母液及中间体洗汰水的混合废水用微电解工艺进行预处理试验研究,主要探讨进水 pH 值、停留时间、进水浓度、铁屑种类、铁炭比等参数对废水 COD 及色度去除效果的影响,并提出最佳工艺参数。部分试验结果见表 2、表 3、表 4。

表 2 进水 pH 对处理效果的影响

试验编号	进水 pH	出水 pH	色度去除率 %	COD 去除率 %
1	2	4.0	34.7	10.2
2	4.2	4.8	56.1	10.8
3	6	6.5	21.4	8.0
4	8	6.7	13.5	6.5

表 3 停留时间对处理效果的影响

试验编号	停留时间 min	色度去除率 %	COD 去除率 %
1	13.5	60	10.0
2	20.0	65	11.5
3	26.2	52	8.0
4	34.0	53	9.2

表 4 操作方式对处理效果的影响 %

试验编号	操作方式	色度去除率 %	COD 去除率 %
1	不曝气	65.5	8.6
2	运行时曝气	68.0	9.9
3	运行前预曝气	70.5	16.2

研究结果表明,当进水 pH 值较低、进水浓度较低、停留时间适中、采用球墨铸铁屑、对原水进行预曝气等工艺条件下,预处理效果较好。其合适的工艺条件为:进水 pH 值为 4 ~ 5,停留时间为 20 min。

此外,运用微电解工艺对 3B 红染料废水、靛兰染料废水进行预处理试验,处理结果也较理想^[4]。所得结果见表 5、表 6。

综上所述,微电解工艺可用于大部分染料废水的预处理,在合适的工艺条件下,可去除废水中绝大部分色度及部分 COD,改善废水水质,有利于后续生化处理。

表 5 3B 红染料废水处理结果

水样	pH		COD/(mg·L ⁻¹)			色度/倍		
	进水	出水	进水	出水	去除率/%	进水	出水	去除率/%
1	5.0	5.8	417	129	69	1 000	25	97.5
2	5.5	6.1	417	169	59	1 000	25	97.5
3	6.0	6.5	417	186	55	1 000	40	96.0
4	6.5	7.0	417	209	49	1 000	50	95.0

表 6 靛兰染料废水处理结果

水样	Fe-C 循环次数 ^①	pH		COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)		
		进水	出水	进水	出水	去除率/%
1	4	3	5.8	1 868	411	78
2	3	3	5.0	1 592	194	88.5
3	2	3	4.5	1 213	240	80.2
4	7	3	6.0	1 229	171	86

苯 酚			苯 胺			硝 基 苯		
进水	出水	去除率/%	进水	出水	去除率/%	进水	出水	去除率/%
735	210	71.4	1 621	235	86	78	17	78
53	1.14	97.8	23.5	6.29	73	14	2	85
13	0.46	96.5	28	4.0	85.7	34	6.8	80
15.4	0.99	93.6	14	2.0	85.7	74	4.5	93

注① Fe-C 循环次数是指该废水通过 Fe-C 柱的重复次数,重复次数越多在 Fe-C 柱的停留时间就越长

3 应用案例分析

江苏某染化厂主要生产直接染料、弱酸性染料和染料中间体,年产量超过千吨。该厂 1997 年被列入淮河流域限期治理项目,其废水治理工程 1997 年 10 月通过当地环境保护部门组织的验收。该厂废水处理工艺流程见图 2,治理前后监测数据如表 7,运行费用见表 8。

表 7 某染化厂废水处理前后对照

监测项目	进水	出水	去除率/%	总排口
pH	1.78	8.82		7.53
COD/(mg·L ⁻¹)	3 370	1 420	57.9	195
色度/倍	1 993	220	89.6	53

表 8 处理设施运行费用 元/t

项目	药剂	电力	维修	工资	总运行费用
	0.48	1.09	0.15	0.26	1.98

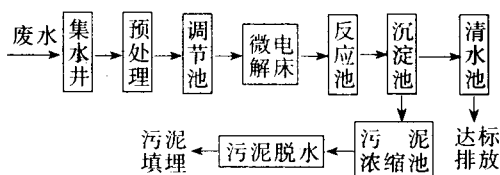


图 2 废水治理工艺流程

4 结 语

染料工业因产品种类繁多,所用原料及生产工艺各异,致排放废水的成分也迥然不同,具有色度高、COD 高、抗氧化能力强、可生化性差的共同点。这类废水的处理既需常规的处理工艺,又需因“水”制宜选择某些特殊的处理工艺。

微电解工艺可用于绝大多数染料废水的预处理,它集氧化还原、絮凝吸附、催化氧化、络合作用以及电沉积等作用于一体,能有效去除废水的色度及 COD,提高可生化性。进水水质的差异对去除效果影响不大,这优于其他工艺。

微电解工艺简捷,投资费用低。操作管理简单,可根据生产情况灵活运行。

微电解工艺调节酸性废水 pH 值所用药剂为石灰乳,价格低廉。其出水一般可满足生化进水的要求,因此二级处理可采用生化工艺,有利于进一步降低运行费用。

参考文献

- 1 杨卫身,周集体,杨凤林,等.微电解法降解染料的研究.上海环境科学,1996,15(7)
- 2 肖羽堂,王维徽.二硝基氯苯废水预处理技术研究.化工环保,1995,(5)
- 3 徐敏.微电解-中和絮凝工艺对高浓度、高色度、难降解有机废水的预处理.华东给水排水,1998,(1)
- 4 顾毓刚,黄雪娟.内电解处理工业废水技术的试验.上海环境科学,1998,17(3)

(收稿 1998-11-05)

作者简介 吴海锁:环境工程硕士,副主任,发表论文数篇。

供与求

金钢(瓷粉)涂料

该产品是由钙粉、镁粉等几种易购的化工原料配制而成的新型粉末,生产工艺简单、贮存运输方便,施工时加冷水搅拌即可,刷、刮、滚、涂均可。侧如镜,正如瓷,干擦水洗不掉粉,还可形成色泽柔和的云彩图案,硬度高,适合各种墙体的内外装饰建材。设备投资 3 000.00 元,年产 600 t,厂房 60 m²,工人 6 名,每吨成本 450.00 元、市售价 2 000.00 元/t,年利可观,技术转让费 6 000.00 元,函授 3 000.00 元,可行性报告 30.00 元/份。

(联系方法见本期第 28 页)