

二氧化氯催化氧化处理酸性大红染料废水的研究

贺启环¹ 叶招莲¹ 孟新静¹ 陈育红²

(¹南京理工大学环境科学与工程系, 南京 210094 ²淮阴师范学院)

摘要 对经微电解预处理后的酸性大红染料配制废水进行二氧化氯催化氧化实验, 结果表明: 当废水 COD=3400mg/L 左右, pH=4, 氧化反应时间为45分钟, ClO₂投加量为750mg/L, 在催化剂作用下, COD平均去除率达到88%左右, 而单一的ClO₂氧化, 其COD平均去除率仅为28%左右。

关键词 二氧化氯 催化氧化 废水处理

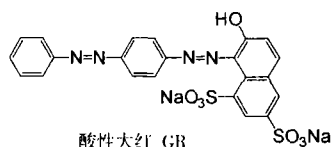
1 前言

1.1 二氧化氯的氧化性

二氧化氯(ClO₂)是一种强氧化剂, 其分子中的Cl离子为正4价, 以接收5个电子, 其电极电位E⁰=1.95V, 仅次于臭氧(E⁰=2.07V), 并且ClO₂与有机物反应不生成有机氯化物, 可以大大减少对水体的致癌物污染。随着ClO₂发生技术的进步, 制备ClO₂的费用也大幅下降, 所以ClO₂用于环保中处理难降解废水具有其独特的优势。

1.2 酸性大红染料的降解特性

酸性大红GR的结构式为:



它是由对氨基偶氮苯经重氮化后与G盐(2-萘酚-6,8-二磺酸盐)偶合而成, 取代基团-OH、-SO₃Na使其具有很好的水溶性。其理论COD值为1.611g COD/g, 而实际测得的COD₀值仅为1.3g COD/g, 只占到理论量的80%。由此可见酸性大红GR是一种非常难以降解的染料。

1.3 试验工艺

为了降低化学氧化法的处理费用, 对酸性大红染料废水预处理是十分必要的。考虑到实际废水偏酸性, 染料分子中又具有两个偶氮键(-N=N-), 因此, 试验工艺采用微电解进行废水预处理, 再用二氧化氯(ClO₂)进行氧化和催化氧化试验。

2 试验方法

2.1 试验用水的配制

用商品酸性大红GR染料人工配制废水, 用酸调pH值, 配制废水的COD值在4700mg/L左右。

二氧化氯(ClO₂)是用2%稳定性二氧化氯溶液加

活化剂(HCl)按1:1(V/V)比例混合后制得, 活化液中ClO₂含量为1%。

2.2 分析方法

COD值采用密封催化消解法^[1], 用精密pH计测定pH值。

2.3 试验工艺参数

2.3.1 微电解

试验用微电解床为固定床, 铁炭比为1:1(V/V), 工业上可采用作者研制开发的“高效微电解膨松床”^[2], 具有效率高, 寿命长, 不板结, 易补铁等特点。工艺条件经优化试验后为进水pH=2.8~3, 停留时间40分钟, 微电解床出水用石灰乳调pH=8~9。

2.3.2 二氧化氯氧化

量取100ml经微电解处理后的废水于锥形瓶内, 加入一定量的二氧化氯溶液, 调节不同pH值于室温下加盖避光反应一段时间, 然后测定废水COD值。

2.3.3 二氧化氯催化氧化

试验条件同2.3.2节, 只是反应瓶中事先加入一定量自制的催化剂。

3 结果与讨论

3.1 微电解预处理

配制废水经微电解预处理的试验结果见表1。

表1 不同pH值的微电解预处理结果

进水pH值	3	5
进水COD(mg/L)	4706	4338
出水COD(mg/L)	3241	3332
COD去除率(%)	32	23

由表中可见进水pH=3时, COD去除率达30%左右, 并且处理费用上较为经济。

3.2 二氧化氯氧化处理

3.2.1 不同pH条件下的氧化结果

进水COD=3413mg/L, 反应时间30分钟时, 不同pH值下的COD氧化去除率见表2。

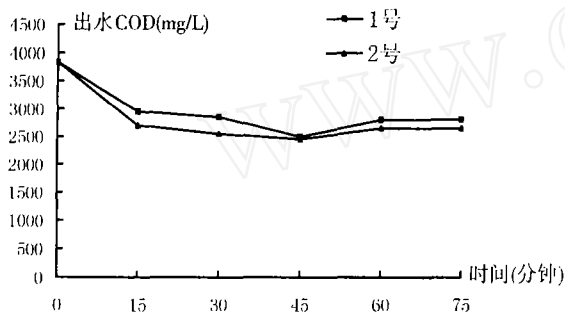
表2 不同pH值的ClO₂氧化去除COD结果

pH值	2	4	6	8	10	12	12.5
出水COD(mg/L)	2840	2440	2693	2720	2587	2613	2670
COD去除率(%)	16.8	28.8	21.4	20.6	24.2	23.4	21.0

由实验结果可以看出,酸性条件有利于ClO₂氧化降解酸性大红废水的COD值,以pH=4左右为好。

3.2.2 反应时间对氧化结果的影响

对COD=3828mg/L, pH=4的废水,1号反应瓶ClO₂投加量为75mg ClO₂/100ml,2号反应瓶ClO₂投加量为150mg ClO₂/100ml。不同反应时间出水COD的变化如图1所示。

图1 ClO₂氧化出水COD与反应时间的关系

从图中可以看出反应15分钟后出水COD下降变缓,45分钟后基本不变,因此,最佳反应时间定为45分钟。另外,从图上也可看出,ClO₂投加量增加一倍后COD去除效果增长并不成比例,而药剂费用却增加了一倍。

3.3 二氧化氯催化氧化处理

反应体系中加入10%自制的催化剂(固),调节pH值为4, ClO₂投加量为75mg ClO₂/100ml,反应时间45分钟,对比ClO₂氧化与催化氧化的效果见表3。

表3 ClO₂氧化与催化氧化效果的比较

	ClO ₂ 氧化			ClO ₂ 催化氧化		
进水COD(mg/L)	3267	3345	3476	3267	3345	3476
出水COD(mg/L)	2368	2404	2508	397	366	392
COD去除率(%)	27.5	28.1	27.8	87.8	89.1	88

从表中可以看出: ClO₂催化氧化COD去除率高达88%左右,这远远大于ClO₂一般氧化的效果,并且出水可以直接进入生物处理系统而不用稀释,大大

节约了投资和处理费用。而且催化剂可以回收重复使用,试验用催化剂经反复十次使用后效果不变。

4 经济评估

4.1 微电解预处理

在进水pH=3条件下,废水COD去除率达到30%左右,主要耗材为调pH值所用的酸与石灰乳及废铁屑,直接处理费用在0.16~0.20元/m³左右,去除每公斤废水的费用为0.11~0.14元。

4.2 二氧化氯催化氧化

采用作者研制的化学法二氧化氯发生器(调温型)^[3],每公斤ClO₂的生产成本不到14元,则ClO₂催化氧化去除COD的费用为3.5元/kg,对于这类高浓度、难降解的酸性大红染料的废水,处理费用相当低廉。

5 二氧化氯催化氧化在工业中的应用

表4为上海某制药厂医药中间体废水用ClO₂催化氧化效果的实测纪录(9月24日至11月10日)。

表4 ClO₂催化氧化COD(mg/L)测定纪录

进水	4747	5120	8350	9210	13210	11580	7171	9190	7431
出水	844	926	1503	1630	1982	1853	1219	1403	1043
去除率(%)	82.2	81.9	82.0	82.3	85.0	84.0	83.0	84.8	85.9

6 结论

二氧化氯是一种强氧化剂,用二氧化氯催化氧化酸性大红染料废水,废水COD在3400mg/L左右,pH等于4, ClO₂投加量为750mg/L,催化剂用量10%,反应45分钟,COD去除率高达88%,平均每公斤费用为4元,这些具有竞争力的经济技术指标为扩大ClO₂在环保中的应用展示了诱人的前景。

参考文献

- [1] 《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1989:449~451
- [2] 贺启环. 高效微电解膨松床研制报告. 江苏省科委资助项目(BS98021). 2000
- [3] 贺启环. 调温型化学法二氧化氯发生器研制报告. 南京理工大学. 2000

A Study on Chlorine Dioxide Catalysis and Oxidation for Treating Acid Brilliant Scarlet Dye Wastewater

He Qihuan Ye Zhaolian Meng Xinjing Chen Yuhong

(Dept. of Environmental Science and Technology, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract A study of chlorine dioxide catalysis and oxidation experiments on the wastewater of Acid Brilliant Scarlet dye being pre-treated by micro-electrolysis showed that at the optimized conditions, i.e. chemical oxygen demand(COD) 3400mg/L, pH 4, reaction time 45min., amt. of chlorine dioxide 750mg/L, the average COD efficiency was only 28% against 88% if the catalyst being added.

Keywords chlorine dioxide catalysis & oxidation wastewater treatment

(收稿日期:2001年12月)