

活性炭/双氧水/臭氧体系对某染料废水生化出水脱色的中试研究

邓猛*, 杨文斌, 李海波, 肖磊, 尚官郎
(武汉森泰环保股份有限公司, 湖北 武汉 430000)

摘要:采用活性炭/双氧水/臭氧体系对某公司染料废水生化出水进行脱色中试研究。结果表明,该体系具有替代本项目现行物化脱色工艺的可行性,不仅技术可行,而且经济可行。反应水力停留时间为2 h,双氧水(27.5%)投加量为0.2‰,pH控制在中性或偏碱性,臭氧质量浓度为50 mg/L,气体流量为1 L/min;生化出水经过过滤塔初步过滤、反应塔催化氧化(催化剂投加量40%),色度低至40倍,COD浓度低至20 mg/L以下,优于排放标准。生化出水物化脱色现行费用为25.46元/t,活性炭/双氧水/臭氧体系运行费用为2.15元/t,新体系在保证效果的同时大大节约了运行成本。

关键词:活性炭;双氧水;臭氧;染料废水;脱色

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)11-0214-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.11.044

Pilot-scale study on decolorization of bio-chemical effluent of dye wastewater by activated carbon/H₂O₂/O₃ process

DENG Meng*, YANG Wen-bin, LI Hai-bo, XIAO Lei, SHANG Guan-yun

(Wuhan Sentai Environmental Protection Co., Ltd., Wuhan 430000, China)

Abstract:The activated carbon/H₂O₂/O₃ process is used to carry out pilot-scale study on the decolorization of effluent after bio-chemical treatment of dye wastewater. Results show that this process has the feasibility of replacing the current physical decolorization process, which is technically and economically feasible. The reaction hydraulic retention time is controlled to 2 h, the hydrogen peroxide (27.5%) dosage is 0.2‰, the pH is controlled to be neutral or alkaline, the ozone concentration is 50 mg·L⁻¹, and the flow rate is 1 L·min⁻¹. After experiencing filtering in the filter tower and catalytic oxidation in the reaction tower (catalyst dosage is 40%), the chromaticity of effluent is as low as 40 times, and COD concentration drops to 20 mg·L⁻¹ or less, which is superior to the discharge standard. The operating cost for decolorization of biochemical effluent by physical method is around 25.46 RMB/m³, that by activated carbon/hydrogen peroxide/ozone process is only 2.15 RMB/m³. The new process guarantee decolorization effect and save greatly operating cost.

Key words: activated carbon; H₂O₂; O₃; dye wastewater; decolorization

某公司生产三原色(黄、红、青)染料即具有乙炔砜基团及一氯均三嗪基团的活性染料,以及含氟均三嗪基团、乙炔砜基团的含氟活性染料。活性染料含有化学活泼基团能与水中纤维类物质形成共键,是亲水性染料,但活性污泥对其吸附作用很小^[1]。该公司产生的染料废水经过处理系统净化达标排放,其中生化出水色度偏高,通过后续的混凝沉淀工艺将色度降低至排放标准以下。物化脱色需要引入铁盐、铝盐、聚丙烯酰胺等,造成污泥产量过高,给现场运行带来麻烦。

为解决物化脱色引起污泥量增加的问题,尝试采用另外的脱色工艺。臭氧因具有氧化性,通过破

坏染料废水中染料的发色或助色基团,实现脱色^[2]。徐恒等^[3]在工业污水处理厂中利用臭氧作为脱色和预处理工艺,有效解决色度问题。但是因臭氧在水中的溶解度、稳定性和利用率不高的问题限制了臭氧更为广泛的应用^[4]。近年来,臭氧技术同其他技术联合使用的高级氧化技术,推广了臭氧氧化技术的应用。双氧水作为二元弱酸,在臭氧同双氧水协同作用过程中形成一种重要的中间产物—过氧氢根离子(HO₂⁻),进而促进臭氧分解羟基自由基。傅宏俊等^[5]采用O₃-H₂O₂协同对仪纶纤维具有良好的脱色效果;徐军等^[6]对比臭氧、臭氧催化氧化、O₃-H₂O₂、O₃-H₂O₂催化氧化4种工艺处理

化工废水的生化出水,研究表明,化工废水生化出水色度 70~100,4 种工艺处理后出水色度分别为 32、32、16、16; $O_3-H_2O_2$ 催化氧化系统不仅显著降低色度同时还提高废水可生化性。碳质材料具有丰富的活性点位、发达的空隙结构、良好的吸附能力以及较好的电子传递性质^[7]。将碳质材料置于臭氧氧化系统中,对染料废水脱色有明显效果。茹星瑶^[8]以活性炭作催化剂,臭氧作氧化剂,考察酸性大红 3R 的降解过程机理,研究表明,酸性大红 3R 浓度 100 mg/L,反应 20 min,色度除去率达到 100%。

大量研究表明,以臭氧为核心的高级氧化体系在废水处理过程中有重要应用,脱色上更为明显。但是,大量的研究采用模拟废水或者实验室小试,而对工程应用研究很少。结合目前的研究进展以及面临的实际问题,本试验采用活性炭/双氧水/臭氧体系,开展活性炭/双氧水/臭氧体系对某公司染料生化出水脱色的研究,探讨试验的可行性和关键运行条件,为替代物化脱色进入实际应用提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验装置

本中试试验是由反应塔(200 L)、过滤塔(200 L)、双氧水投加系统以及臭氧发生器构成(如图 1 所示)。过滤塔中铺设 25%的石英砂,截留水中的悬浮物,防止其对后续反应塔的干扰;反应塔中铺设 40%活性炭(经过改性的活性炭即催化剂),待吸附饱和后进行试验。原水通过泵提从过滤塔底部进水,而后自流至反应塔,反应完成后出水。臭氧和双氧水在反应塔底部投加,溢出的臭氧气体经过碘化钾溶液吸收。

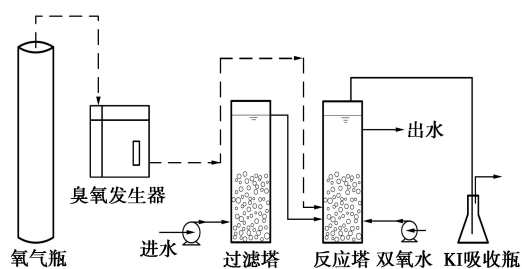


图 1 反应装置工艺流程

1.2 试验水质

试验原水为该公司污水处理系统生化出水,水

质指标如表 1 所示。

表 1 进水水质

项目	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	pH	色度(稀释倍数)
数值	50~60	7~8	250~400

1.3 运行条件

通过泵抽取该公司现有污水处理系统生化池出水口处泥水混合物,经过简单沉淀后作为中试试验的原水,由于原水含有污泥,过滤塔需要定时反冲洗,确保系统稳定运行。臭氧投加量为气体流量 1 L/min,臭氧质量浓度为 50 mg/L,活性炭催化剂投加量为 40%。通过控制进水流量 60、80、100、120 L/h,调整反应塔停留时间。调整原水 pH 分别为 7、9、10 左右以及控制双氧水(27.5%)投加量为 0、0.1‰、0.2‰,考察停留时间、原水 pH 和双氧水投加量对活性炭/双氧水/臭氧体系脱色的影响。

1.4 催化剂制备

试验中活性炭催化剂方法参考朱亚雄等^[9]的方法,采用 $Mn(NO_3)_2$ 和 $FeNO_3$ 作为双金属氧化物。

1.5 分析项目及方法

试验中各项常规指标测定都采用国家标准方法^[10]:COD 重铬酸钾法;pH 玻璃电极法;色度稀释倍数法。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

对制备的 Mn-Fe 催化剂通过扫描电子显微镜(SEM)对其进行表征分析,见图 2,发现活性组分以氧化物晶体的形式均匀负载在活性炭上形成催化剂。双金属负载型催化剂一方面存在更多的活性位点,另一方面也可能形成了新的氧化物负载晶型,更利于臭氧的分解与活性基团的产生^[9]。

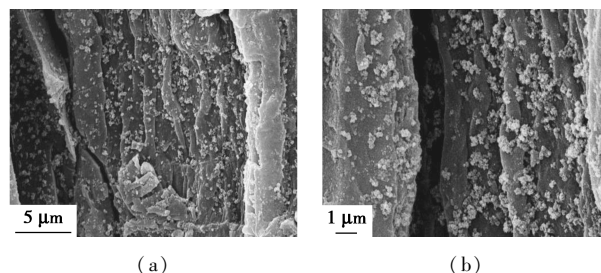


图 2 Mn-Fe 活性炭的 SEM 照片

由电镜图可以看出,负载的金属氧化物在活性

炭载体上分散均匀,且呈现一定的形貌。

2.2 不同双氧水投加量对生化出水脱色的影响

控制进水量 $Q=100\text{ L/h}$, 调整双氧水投加量 0、0.1‰、0.2‰, 结果如图 3 所示。

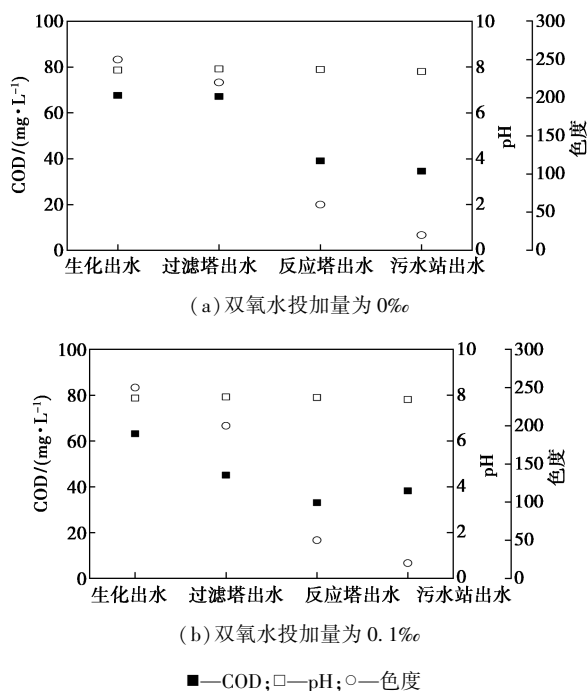


图 3 不同双氧水投加量下生化出水脱色的情况

结合图 4(c), 增加双氧水投加量, 反应塔出水 COD 一直降低。没有双氧水投加时反应塔出水色度 60 倍, 脱色除去率 76%, 0.1‰ 双氧水投加时反应塔出水色度 50 倍, 脱色除去率 80%, 0.2‰ 双氧水投加时反应塔出水色度 40 倍, 脱色除去率 84%。

双氧水是一种强氧化剂, 其氧化作用主要依靠自身分解产生的羟基自由基^[6]。在单纯臭氧系统中主要依靠臭氧氧化作用, 适量浓度的 H_2O_2 投加到反应液中, 提高了 O_3 进入水中的质量迁移^[11], 有效引发 $\cdot\text{OH}$ 的生成; 但过量浓度的 H_2O_2 则会生成活性较低的 $\text{HO}_2\cdot$, 消耗 $\cdot\text{OH}$ ^[12]。



因此需要寻求合适的双氧水投加量, 考虑到运行成本, 本试验最佳投加量 0.2‰。

2.3 不同停留时间对生化出水脱色的影响

控制进水量分别为 60、80、100、120 L/h, 对应停留时间分别为 3.3、2.5、2.0、1.6 h。双氧水投加量 0.2‰, 原水 pH 不做调整, 结果如图 4 所示。

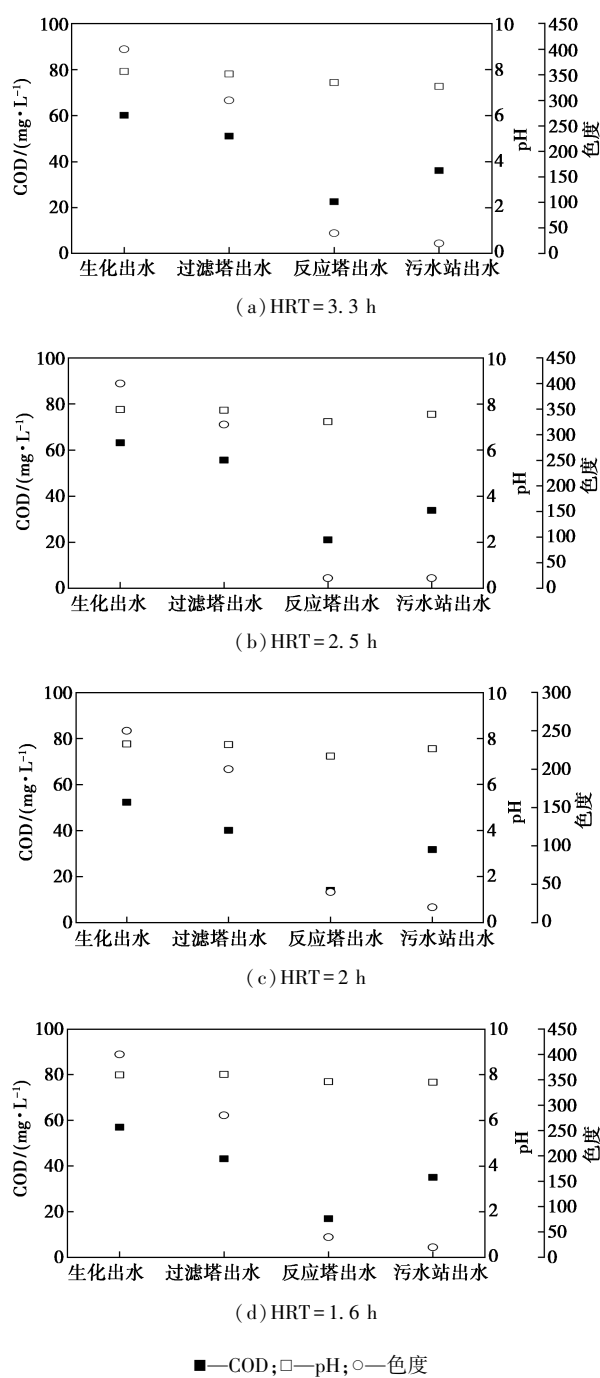


图 4 不同停留时间下生化出水脱色的情况

根据图 4 可知进水 COD 浓度 60 mg/L 左右, pH 在 7~8, 色度在 250~400。反应塔出水 COD 浓度、pH、色度都出现不同程度的降低。反应塔出水 COD 浓度均低于该污水处理站最终出水, 色度在 40 倍以下, 低于排放标准(50 倍)。运行中发现 HRT=3.3、2.5 h 的出水 COD 浓度高于 HRT=2.0、1.6 h, 这个原因还不清楚, 还需要进一步研究, 可能是过长时间的反应导致部分碳质溶于水中所致。

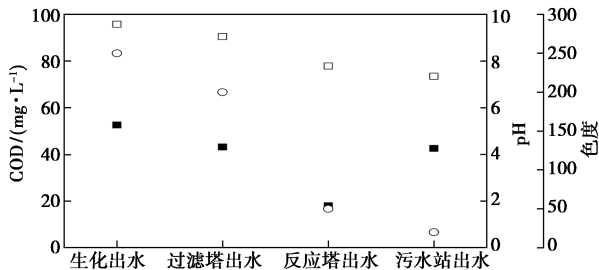
色度主要是水中含有致色有机物造成, 一般此

类有机物含有双键的发色基团,如偶氮基、羰基等。还有些基团同苯环相连,这就是所说有颜色的芳香烃有机物^[1]。活性炭/臭氧/双氧水的催化氧化体系利用产生的无选择性羟基自由基断开有机物的不饱和键,使得含有有色基团的有机物分解成小分子的酸类、醛类有机物或者直接碳化,一方面降低废水中色度,另一方面降低了出水污染物浓度。

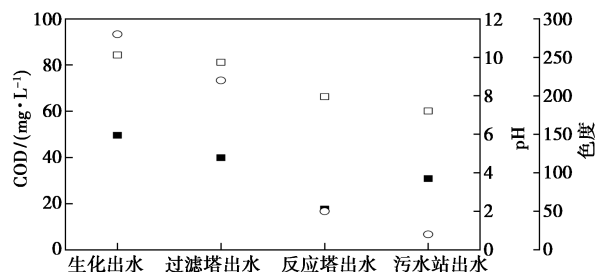
不同停留时间意味着不同的臭氧投加量,同时运行成本也不同。HRT=2 h 反应塔出水 COD 浓度低于 20 mg/L,色度在 40 倍以下。考虑到前期的摸索和尝试,选取 HRT=2 h。

2.4 不同原水 pH 对生化出水脱色的影响

控制进水量 $Q=100$ L/h,双氧水投加量 0.2%,投加液碱调整原水 pH 进行试验,结果如图 5 所示。



(a) pH=9.58



(b) pH=10.12

■—COD; □—pH; ○—色度

图 5 不同原水 pH 下生化出水脱色的情况

结合图 4(c)可以看出原水 pH 从偏碱性至碱性,反应塔出水污染物浓度均出现不同程度的降低,且均低于该公司污水处理系统最终出水。随着 pH 升高,反应塔出水色度由 40 倍升高到 50 倍,反应塔出水 COD 浓度略微升高,但均低于 20 mg/L。考虑投入成本,结合试验结果,本试验不调整原水 pH。

研究表明^[13],在 pH 很低时阻碍了 O₃ 发生链式反应,主要表现为臭氧直接氧化,反应效率相对较慢;本试验中进水 pH 偏碱性,在偏碱性条件下水中的氢氧根离子(OH⁻)作为引发剂催化臭氧分解活

性更高、氧化能力更强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), $\cdot\text{OH}$ 对有机物的氧化无选择性,氧化降解能力和反应速率都提高。本试验中继续提高 pH,发现结果却不是这样。可能是 pH 影响催化剂表面活性基团的性质,过高的 pH 大于催化剂的等电点位后,材料表面成为负电位导致对有机物离子的吸附性能变差,降低降解效率^[14]。也可能是过量的 $\cdot\text{OH}$ 发生碰撞而引起淬灭,从而影响链式反应的传递和发生^[15]。管相宁等^[16]认为高 pH 导致液相中的 CO₂ 会生成 CO₃²⁻,而 CO₃²⁻ 是 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂,限制了氧化反应的顺利进行。

本试验经过反应 pH 均出现降低,主要是原有大分子有机物经过氧化后,发生断链、开环等反应,生成了小分子的有机酸、醛和一些脂类,积累导致 pH 降低,这与茹星瑶等^[17]研究的结果一致。

3 物化脱色与活性炭/双氧水/臭氧体系脱色运行成本对比

3.1 物化脱色运行成本(按照 500 m³/d 计)

药剂成本 E_1 见表 2。

表 2 物化脱色药剂成本

项目	硫酸亚铁	PAC	PAM	液碱	盐酸
吨水用量/(kg·t ⁻¹)	5	0.5	0.016	5	2
药剂单价/(元·t ⁻¹)	450	2300	14800	1300	50
吨水药剂成本/元	2.25	1.15	0.24	6.50	0.10
吨水总成本 E_1 /元	10.23				

污泥处置费用 E_2 见表 3。

表 3 物化脱色污泥处置费用

污泥产量 (含水率 70%)/t	污泥处置单价/ (元·t ⁻¹)	吨水总成本 E_2 /元
2.0	3500	14

电费 E_3 见表 4。

表 4 物化脱色电费

总运行功率/kW	电费单价/(元·kWh ⁻¹)	吨水总成本 E_3 /元
32	0.8	1.23

物化脱色成本运行总费用 $E = E_1 + E_2 + E_3 = 10.23 + 14 + 1.23 = 25.46$ (元/t)。

3.2 活性炭/双氧水/臭氧体系脱色运行成本(按照 500 m³/d 计)

药剂成本 E_1' 见表 5。

表 5 活性炭/双氧水/臭氧体系药剂成本

项目	双氧水	液氧	活性炭
吨水用量/(kg·t ⁻¹)	0.2	1.15	0.04
药剂单价/(元·t ⁻¹)	1950	400	8500
吨水药剂成本/元	0.39	0.46	0.34
吨水总成本 E_1' /元	1.19		

电费 E_2' 见表 6。

表 6 活性炭/双氧水/臭氧体系电费

总运行功率/kW	电费单价/(元·kWh ⁻¹)	吨水总成本 E_2' /元
25	0.8	0.96

活性炭/双氧水/臭氧体系脱色运行成本总费用 $E = E_1' + E_2' = 1.19 + 0.96 = 2.15$ (元/t)。

4 结论与建议

(1) 染料分子的显色基团、助色基团导致废水含有色度,它们大多是双键或环状结构,而臭氧和反应中产生的羟基自由基都有很强的氧化性,可以在极短的时间内彻底将染料分子的显色基团断裂,从而使色度迅速降低^[18]。利用自主研发构建的活性炭/双氧水/臭氧体系取代现行后物化是可行的,不仅技术可行而且运行费用更加节省。HRT 控制 2 h,双氧水(27.5%)投加量控制 0.2%,pH 控制在中性或偏碱性,臭氧质量浓度 50 mg/L,气体流量 1 L/min,反应塔出水色度低于 50 倍。

(2) 生化出水物化脱色现行费用 25.46 元/t,活性炭/双氧水/臭氧体系运行费用 2.15 元/t,大大节省运行费用。

(3) 本试验中进水 SS 影响水质的色度也影响活性炭/双氧水/臭氧体系的处理效果。研究表明,废水中悬浮物超过 30 mg/L 即影响臭氧的利用率^[1],结合本试验的实际,原水需要经过砂滤去除悬浮物对反应的干扰。

参考文献

- [1] 徐红岩.多相催化臭氧氧化技术处理染料废水生化出水的试验研究[D].北京:北京化工大学,2017.
- [2] 孙珊珊,刘邦海,张科亭,等.臭氧-生物处理联用工艺深度处理苯胺黑染料废水[J].中国海洋大学学报,2018,48(8):125-130.
- [3] 徐恒,徐小乐,王硕.臭氧脱色工艺用于工业废水处理厂提标改造工程[J].中国给水排水,2018,34(8):59-66.
- [4] (德)Clemens von Sonntag,(瑞士)Urs von Gunten.水和污水处理的臭氧化学-基本原理与应用[M].刘正乾,译.北京:中国建筑工业出版社,2016.
- [5] 傅宏俊,贺欣欣,陈娇娇,等.臭氧-过氧化氢协同氧化在仪纶纤维脱色中的应用[J].天津工业大学学报,2018,37(5):36-41.
- [6] 徐军,涂勇,武倩,等.臭氧、臭氧/双氧水催化氧化深度处理化工废水[J].工业水处理,2017,37(4):62-65.
- [7] 钱飞跃,王翻翻,刘小朋,等.碳质材料催化臭氧氧化去除水中溶解性有机物的研究进展[J].化工进展,2015,34(6):1755-1761.
- [8] 茹星瑶.微气泡臭氧催化氧化处理染料废水特性研究[D].石家庄:河北科技大学,2016.
- [9] 朱亚雄,李之鹏,王维业.MnO₂-MgO/AC 催化剂对印染废水的臭氧催化氧化深度处理[J].水处理技术,2017,43(11):121-123.
- [10] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [11] 张伏中,龚宜,吴艳林,等.O₃/H₂O₂ 协同氧化处理焦化废水中的残余有机物[J].化工进展,2009,28(7):1266-1270.
- [12] 杨文玲,郜子兴,吴超,等.CuO-Fe₂O₃/γ-Al₂O₃/H₂O₂/O₃ 催化氧化深度处理制药二级生化出水[J].化工进展,2018,37(6):2399-2405.
- [13] 郜子兴,杨文玲.臭氧催化氧化技术在废水处理中的研究进展[J].应用化工,2017,46(12):2455-2458.
- [14] 苏翔宇.催化臭氧氧化法处理印染废水的研究[D].南昌:南昌航空大学,2014.
- [15] 莫立焕,谈金强,王聪聪,等.γ-Al₂O₃ 催化臭氧深度处理蔗渣制浆废水[J].华南理工大学学报:自然科学版,2017,45(2):144-152.
- [16] 管相宁,马宗凯,李之鹏,等.浮动床臭氧催化氧化系统深度处理印染废水研究[J].水处理技术,2018,44(44):80-83.
- [17] 茹星瑶,押玉荣,张静,等.微气泡臭氧催化氧化深度处理工业园区废水研究[J].工业水处理,2017,37(10):57-60.
- [18] 林雪冰.臭氧催化氧化去除水中聚乙烯醇的研究[D].长沙:长沙理工大学,2013.■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。