

旋转填料床/臭氧/超声法处理染料废水的实验研究

白雪,刘有智,侯晓婷,王其仓,冯国琳

(中北大学山西省超重力化工工程技术研究中心,山西太原030051)

摘要:提出采用旋转填料床/臭氧/超声法处理染料废水的方法,考察了超重力因子、pH、处理液量及处理时间等因素对脱色率和COD去除率的影响。结果表明用旋转填料床/臭氧/超声法处理染料废水10 min,脱色率达98%;处理30 min COD去除率达81.8%,其处理效果明显高于鼓泡反应器/臭氧/超声波法。

关键词:旋转填料床;臭氧;超声波;染料废水;处理

中图分类号:X788

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)06-0057-03

An experimental study on ozone/ultrasonic treatment of dyeing wastewater in a rotating packed bed

BAI Xue, LIU You-zhi, HOU Xiao-ting, WANG Qi-cang, FENG Guo-lin

(Shanxi Provincial Research Center of High Gravity Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: A method of treating dye wastewater is applied with rotating packed bed (RPB) in order to intensify ozone/ultrasonic. The effects of high gravity factor (β), pH, flow rate and reaction time on discoloring and COD removal efficiency are investigated. The results indicate that the ozone/ultrasonic treatment in a rotating packed bed can result in a decoloration efficiency of over 98% after 10 min, and the COD removal efficiency of 81.8% after 30 min, which means RPB/O₃/US is better than BR/O₃/US in efficiency.

Key words: rotating packed bed; ozone; ultrasonic wave; dye wastewater; treatment

活性染料生产过程中会产生大量废水,危害性大,生物降解率很低,处理难度大,尤其是活性艳红X-3B,最具有代表性的偶氮染料之一^[1],常规处理方法如生物法、物理法及化学法^[2]难以达到要求。臭氧对废水的降解是通过直接氧化与间接氧化^[3]共同作用完成的,但单独采用臭氧氧化技术(一般采用鼓泡型式进行臭氧化处理)处理废水处理时间长、费用高、利用率低。近几年的研究表明超重力技术极大地提高了传递速率系数,对传质过程有极大的强化作用^[4-6],超声则可进而强化臭氧对废水的处理效果^[7-11]。笔者以单偶氮活性艳红X-3B配制的模拟废水为研究对象,重点以旋转填料床为反应器,采用臭氧/超声(O₃/US)联用法氧化处理活性染料废水(简称RPB/O₃/US);并与鼓泡反应器联用O₃/US法氧化处理染料废水(简称BR/O₃/US)的实验效果进行了对比。

1 实验部分

1.1 主要实验材料和设备

染料废水:单偶氮活性艳红X-3B(市售)配制的模拟废水,初始色度3万倍,COD质量浓度为490 mg/L;臭氧质量浓度75.55 mg/L;5%质量分数的KI溶液(用于吸收实验过程中过量的O₃)。

旋转填料床,自制;鼓泡反应器,直径20 cm、高30 cm,设有曝气装置、搅拌装置和超声波探头;LBC-50W(S)型臭氧发生器,山东绿邦光电设备有限公司;LT-900超声波发生器,山东鲁邦超声波设备有限公司;XJ-I型COD消解装置,广东省医疗器械厂。

1.2 实验方法及流程

1.2.1 旋转填料床实验

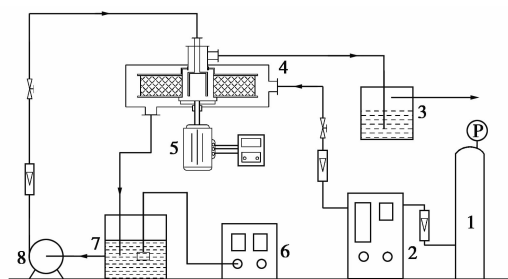
实验流程见图1。臭氧由旋转填料床的外侧进入,沿径向经过填料,汇集到旋转填料床中心的排气

收稿日期:2010-03-06

基金项目:太原市大学生创新创业项目(09122041)

作者简介:白雪(1985-),女,硕士生;刘有智(1958-),男,博士,教授,博士生导师,长期从事超重力技术理论及应用研究,通讯联系人,0351-3921986,liuyz@nuc.edu.cn。

管后排出,再经尾气吸收瓶吸收后排空。废水在液泵的作用下经流量计计量后,通过旋转填料床转子中心的液体分布器均匀喷洒在填料层内侧,在离心力作用下沿填料层径向向外侧运动,与臭氧逆流接触,臭氧溶解在废水中,废水经设备器壁汇集于旋转填料床底部,排入废水储槽。而在储液槽内,超声波发生器产生的超声波场强化臭氧分解产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 来氧化降解染料废水,而后废水再经液泵再次进入旋转填料床中,进行循环处理。该工艺简称旋转填料床/臭氧/超声波法。



1—氧气瓶;2—臭氧发生器;3—尾气吸收瓶;4—旋转填料床;
5—电机;6—超声波发生器;7—废水储槽;8—液泵

图 1 旋转填料床实验流程图

1.2.2 鼓泡反应器实验

钢瓶中的氧气经臭氧发生器高压放电产生臭氧后经气体流量计计量进入到鼓泡反应器中,开启电机和超声波发生器,处理废水。该工艺简称鼓泡反应器/臭氧/超声波法。

1.3 检测方法

COD 测定依照国标 GB/T11914—89;色度测定依照国标 GB/T 11903—1989;气相臭氧浓度测定采用国标 CJ/T 3028.2—9 化学碘量法。

2 结果与讨论

2.1 超重力因子^[12]对 RPB/O₃/US 法处理效果的影响

用 RPB/O₃/US 法处理染料废水,考察超重力因子(β)对脱色率和 COD 去除率的影响。在液体体积流量 80 L/h、pH = 10、超声波功率为 900 W 下,取 2 L 废水进行处理,处理 10 min 考察脱色率,处理 30 min 考察 COD 去除率,图 2(a)显示了不同超重力因子(β)下色度和 COD 的去除效果。随着 β 的增加脱色率和 COD 去除率呈增大趋势,当超重力因子 β 大于 80 后,脱色率和 COD 去除率增大的趋势变缓。因为 O₃ 氧化过程受氧化剂(O₃ 和 $\cdot\text{OH}$)浓度和 O₃ 从气相到液相传质的限制,超声波促使 O₃ 分解产生

更多的 $\cdot\text{OH}$,反应速度加快,从而使传质对反应的限制更加明显,超重力环境使液膜厚度变薄、液滴变小,增加气液接触面积和更新速率,提高了 O₃ 从气相到液相的传质速率。但气液传质对臭氧氧化反应的影响存在一上限,适宜的超重力因子在 80 左右。

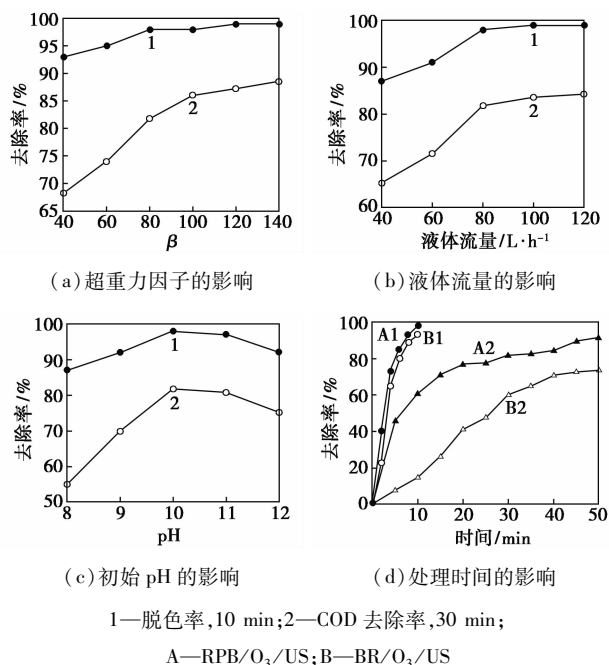


图 2 反应参数对脱色率和 COD 去除率的影响

2.2 液体流量对 RPB/O₃/US 法处理效果的影响

在气量为 0.5 L/min 下考察不同液体流量对脱色率和 COD 去除率的影响,如图 2(b)所示。随着液体流量的增加 COD 去除率和脱色率呈上升趋势。其原因可能是在其他条件不变时液量的增大引起液滴流速、液膜更新速度及填料表面的润湿程度的增大,强化了气液传质;而液体的循环次数也会增多,相当于增加了气液接触时间,提高了氧化效率,使得脱色率和 COD 去除率增大。

2.3 初始 pH 对 RPB/O₃/US 法处理效果的影响

分别考察了在不同初始 pH 条件下的脱色率和 COD 去除率情况,如图 2(c)所示。脱色率和 COD 去除率随 pH 的升高呈先增大后下降的趋势。这是因为碱性条件下,OH⁻ 与 O₃ 反应生成的 HO₂⁻ 与 O₃ 能生成氧化能力更强的 $\cdot\text{OH}$,但当 pH 过高时过量的 OH⁻ 会消耗水中的 $\cdot\text{OH}$,使得氧化能力反而有所下降。O₃ 氧化处理染料废水的最佳初始 pH 为 10~11。

2.4 RPB/O₃/US 法和 BR/O₃/US 法处理效果比较

在臭氧浓度、进气量、超声波功率及处理量相同

的情况下,对 RPB/O₃/US 法和 BR/O₃/US 法进行对比实验。在前述实验基础上,选择 RPB/O₃/US 法最佳实验条件为超重力因子 $\beta = 80$, 初始 pH = 10, 液体流量 80 L/h; BR/O₃/US 法实验条件为初始 pH = 10。考察不同时间段,以 2 种不同反应器处理废水时色度和 COD 的去除效果。由图 2(d) 可看出,随着反应时间的加长,2 种不同反应器的脱色率和 COD 去除率都增大,且脱色率上升极快,COD 去除率上升较脱色率缓慢。用 RPB/O₃/US 法处理 10 min 后,脱色率可达 98%,处理时间在 30 min 以后,COD 去除率的增大趋势变缓。在相同条件下处理相同时长,RPB/O₃/US 法的 COD 去除率较 BR/O₃/US 法高 34.1%,处理效果明显好于 BR/O₃/US 法。

3 结语

RPB/O₃/US 法处理染料废水,影响其脱色率和 COD 去除率的主要因素为超重力因子 β 和液体流量。超声波功率 900 kW 时,其最佳操作参数为液体流量 80 L/h、pH = 10、 $\beta = 80$ 。在最佳工艺参数下染料废水处理 10 min 后,脱色率达 98%;处理 30 min 后 COD 去除率达 81.8%,比 BR/O₃/US 法的 COD 去除率高出 34.1%,提高了 41.7%。旋转填料床作为反应器增强弥补了超声波探头辐射表面积小、传质效果差的缺点,其强化传质的特性有助于提高液相中臭氧和·OH 的浓度,增加臭氧的氧化速

率,提高臭氧的利用效率,对染料废水有更好的处理效果,能降低废水处理成本。

参考文献

- [1] 方涛,罗永松,李家麟,等. 光助电催化降解活性艳红 X-3B 的研究[J]. 化学工程师,2005(8):4-7.
- [2] 凌芳,李光明. 染料废水的治理现状及展望[J]. 江苏环境科技,2006,19(2):98-101.
- [3] 杨中三. 臭氧对印染废水的处理探讨[J]. 山东纺织经济,2007(6):110-112.
- [4] 刘有智,刁金祥,王贺,等. 超重力-臭氧法处理 TNT 红水的实验研究[J]. 火炸药学报,2006,29(6):41-44.
- [5] 欧阳朝斌,刘有智,祁贵生. 撞击流-旋转填料床微观混合性能研究[J]. 应用化工,2002(5):48-51.
- [6] 刁金祥,刘有智,李鹏,等. 旋转填料床中臭氧氧化处理染料废水的实验[J]. 化工进展,2007,26(4):542-545.
- [7] 胡文容,钱梦禄,高廷耀. 超声强化臭氧氧化偶氮染料的脱色效能[J]. 中国给水排水,1999,15(11):1-4.
- [8] Terese M O, Philippe F B. Oxidation kinetics of natur organic matter by sonolysis and ozone[J]. Water Research, 1994, 28(69): 1338.
- [9] 宋爽,金红丽,何志桥. 超声强化臭氧氧化分散蓝染料废水的研究[J]. 浙江工业大学学报,2006,34(3):306-309.
- [10] 王军芳,朱世云,程鼎,等. 臭氧氧化法处理染料废水技术进展[J]. 工业水处理,2008,6(28):8-10.
- [11] 徐献文. 超声波强化臭氧降解水中对硝基苯酚的研究[D]. 杭州:浙江大学,2005.
- [12] 刘有智. 超重力化工过程与技术[M]. 北京:国防工业出版社,2009:1-5. ■

朗盛公司与台橡股份有限公司成立橡胶合资公司

受益于蓬勃发展的中国丁腈橡胶市场,朗盛公司与台橡股份有限公司将各持股 50%,成立朗盛-台橡(南通)化学工业有限公司的合资公司。新公司位于江苏省南通市,年产 3 万 t 丁腈橡胶(NBR),总投资金额为 5 000 万美元(约 3 600 万欧元),计划以高品质丁腈橡胶(NBR)产品拓展大中国区市场。

该工厂预计于 2010 年 9 月开始动工,2012 年上半年投产。在南通的工厂投产前,合资公司将于 2010 年下半年开始引进朗盛公司法国 La Wantzenau 工厂(此工厂为目前全球最大的丁腈橡胶制造工厂)生产的丁腈橡胶产品积极拓展中国市场。

“中国丁腈橡胶市场目前以 2 位数速度增长,是全球发展最快速的市场之一。朗盛集团管理董事会成员柏蔚宁(Werner Breuers)指出:“藉由合资公司的成立,朗盛与客户间的关系将愈趋紧密,并进一步打开新兴亚洲市场”。

台橡公司总经理涂伟华说:“台橡公司在中国拥有丰富的管理实务及制造经验,结合朗盛在合成橡胶领域的市场与技术专长所成立的合资公司,将创造双赢价值”。

江苏省南通经济技术开发区位于中国沿海长江三角洲,开发区内设有化学、纺织及电子公司,并有国际大

厂进驻。藉由此次亚洲最现代化丁腈橡胶工厂投资建立,将为开发区当地创造 100 个就业机会,同时,建厂期间预计有 500 人将参与。相关部门对于该合资企业反垄断的审查许可,将于 2010 年上半年完成。

台橡公司的南通工厂目前为亚洲最大合成橡胶厂之一,其产品具有高度成本效益的 ESRB、BR 及 TPE,以台橡 Taipol® 品牌销售。2009 年台橡销售额达 7 亿美元,目前全球拥有 1 100 名员工。除南通外,还在上海、济南、台湾及泰国设有工厂。

朗盛集团是全球最大的合成橡胶制造商,并且也是全球最大的丁腈橡胶产品制造商,朗盛在工业橡胶制品部旗下以 Perbunan®、Krynac®、Baymod® 及 Nanoprene® 等品牌进行销售。这些产品相较于传统橡胶,更具耐油、抗臭氧、抗紫外线及耐热的特性。丁腈橡胶产品使用范围广泛,其用途包括封条、软管、橡胶手套、弹力线及印刷机滚筒盖。

朗盛工业橡胶制品部隶属朗盛高性能聚合物板块,其 2009 年销售额为 24 亿欧元,工业橡胶制品部拥有 5 个生产基地,分别位于德国勒沃库森、多尔马根、摩尔、法国 La Wantzenau 及美国 Orange,员工合计有 1 000 人。朗盛 2009 年于大中华地区总销售额达近 6 亿欧元。(唐莹)