

染料中间体废水处理的试验研究

徐 颖 赵菊香

(河海大学水文水资源及环境学院 ,江苏 南京 210098)

摘要 :采用混凝-电解-催化氧化 – 生化工艺进行染料中间体生产废水处理试验 . 试验结果表明 :经混凝、电解、催化氧化及水解酸化工序后 ,废水的可生化性显著提高 ,经好氧生化处理后的水质指标符合国家有关排放标准 ,废水中 COD_{Cr} 总去除率可达 97% 以上 .

关键词 :染料中间体废水 ;混凝 ;电解 ;催化氧化 ;生化处理

中图分类号 :TS19 ;X791 文献标识码 :A 文章编号 :1000-1980(2001)04-0099-05

泰兴市某染料化工厂是一家生产 KN 型、M 型活性染料中间体的化工企业 ,主要以氯磺酸、焦亚硫酸钠、硝基苯、环氧乙烷、氯乙醇等为原料 ,经氯磺化、还原、缩合、酯化等反应合成染料中间体对-(β -硫酸酯乙基砒)苯胺和间-(β -硫酸酯乙基砒)苯胺 . 生产过程中排放各种生产废水约 100 t/d ,废水中含有产品、中间体、原料、助剂和多种副产物 . 废水成分复杂 , COD_{Cr} 浓度高 ,尤其是含硝基苯类物质 ,毒性大 ,属难生物降解的有机化工废水 . 对于该类废水至今尚未有成熟可靠的处理方法 . 本文介绍混凝-电解-催化氧化-生化的废水处理组合工艺 ,能使处理后的出水水质指标符合国家有关排放标准 .

1 废水污染源

该厂废水主要由氯磺化、还原、缩合、酯化工艺过程的生产废水组成 ,主要污染物浓度见表 1 .

表 1 染料中间体废水水质

Table 1 Water quality of dye intermediate wastewater

项目	pH 值	色度	COD_{Cr} ($mg \cdot L^{-1}$)	SS ($mg \cdot L^{-1}$)	硝基苯类 ($mg \cdot L^{-1}$)	苯胺类 ($mg \cdot L^{-1}$)
浓度	2~6	7 倍	5 500	113	350	414

2 废水处理方案

由水质数据分析可知 ,该废水呈酸性 ,pH 值变化范围大 , COD_{Cr} 浓度高 ,由于含高浓度生物毒性物质硝基苯 ,因此废水的可生化性较差 . 鉴于该废水的特性 ,首先采用中和混凝法 ,对废水中的悬浮物及胶体进行混凝处理 ,然后废水进入电解处理装置 ,利用电解过程中的氧化还原作用 ,在去除有机物的同时提高部分难生物降解物质的可生化性 ,尤其可将硝基苯类化合物转化为毒性小且易于生物降解的苯胺类化合物 ,另外还可利用电解过程中产生的氢氧化物的凝聚作用 ,进一步去除废水中的悬浮物及胶体物质 . 由于染料中间体废水含有大量生物难降解物质 ,将电解后的废水直接进行生化处理很难使其达标 ,故将废水送入臭氧催化氧化装置 ,利用臭氧的强氧化性及金属氧化物的催化作用 ,去除废水中那些难于生物降解的物质或改变其化学形态 ,进一步提高废水的可生化性 . 经以上工序处理后 ,仍含有一定数量的难降解物质 ,因此生化处理采用水解(酸化) – 好氧工艺 . 通过厌氧水解酸化作用 ,一方面可去除一部分 COD_{Cr} ,另一方面可将难降解物质水解成低级脂肪酸 ,提高后续好氧生化处理的效能 . 经厌氧水解处理后的废水进入生物接触氧化池进行好氧生物处理 .

为使进水水质符合水解好氧工艺的最佳处理范围 ,将催化氧化后的废水与生活污水或冷却水混合稀释 .

废水处理工艺流程见图 1. 按该处理流程进行实验室小型试验, 为使试验结果具有代表性, 试验用水采用工厂每股废水排放口浓废水的混合水.

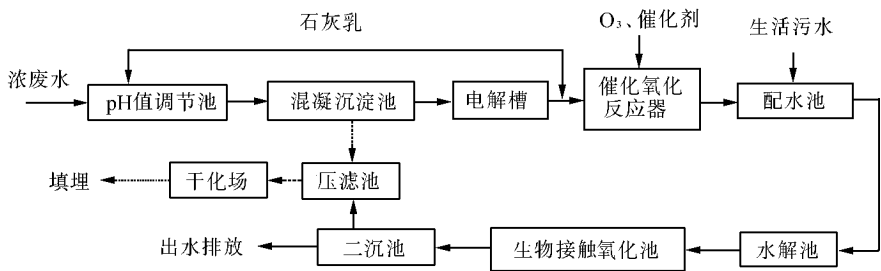


图 1 废水处理工艺流程
Fig.1 Flow chart of wastewater treatment

3 试验结果及讨论

3.1 混凝处理试验

3.1.1 不同无机混凝剂处理效果比较

将各工段排出的浓废水混合均匀后, 加入石灰乳调节 pH 值至 6 ~ 8, 取 4 份水样, 分别加入硫酸铝 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)、氯化铁 (FeCl_3)、碱式氯化铝 ($(\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n})_m$) 及硫酸镁和硫酸铁的混合物 ($\text{MgSO}_4 : \text{FeSO}_4 = 3:1$) 4 种混凝剂对废水的处理效果见图 2. 由图 2 可见, 硫酸铝混凝剂对废水的处理效果最好, 其次为聚合氯化铝、氯化铁及硫酸镁和硫酸铁的混合物. 当废水中硫酸铝的投加量达 150 mg/L 时, COD_{Cr} 的去除率可达 30%, 继续增加混凝剂的投加量, COD_{Cr} 的去除率增加幅度缓慢, 其原因为混凝剂过量, 造成胶体“再稳”现象, 因此废水中硫酸铝的投加量应控制在 150 mg/L 左右.

3.1.2 混凝处理前后结果比较

在废水中加入硫酸铝混凝剂, 废水混凝处理前后 COD_{Cr} 及 BOD_5 的变化如表 2. 由表 2 可知, 废水经混凝处理后, COD_{Cr} 和 BOD_5 的去除率分别可达 30% 和 20%. 由于混凝处理主要利用混凝剂水解产物的压缩双电层、电性中和、吸附桥连及氢氧化物沉淀的卷带网捕作用去除废水中的胶体及悬浮物质^[1], 所以不能去除废水中大量可溶性的难降解有机物尤其是有毒物质硝基苯. 据资料报道: 废水中硝基苯类浓度在 50 mg/L 以下才能有效生化降解^[2], 因此混凝处理后废水 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 变化不大.

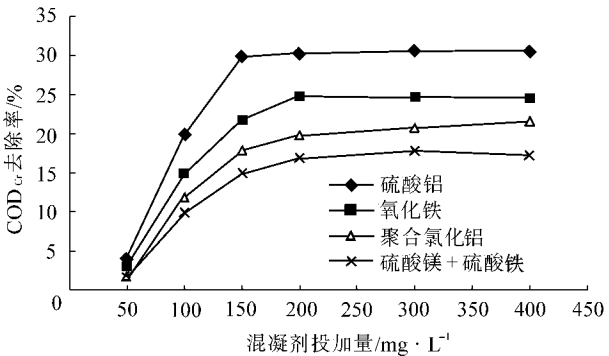


图 2 4 种混凝剂的混凝效果
Fig.2 Treatment effects of four flocculants

表 2 混凝处理试验结果

Table 2 Results of flocculation treatment

实验 序号	处理前			处理后			去除率/%	
	COD_{Cr} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	BOD_5 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	BOD_5 / COD_{Cr}	COD_{Cr} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	BOD_5 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	BOD_5 / COD_{Cr}	COD_{Cr}	BOD_5
1	5500	270	0.05	3850	216	0.06	30.0	20.0
2	5500	270	0.05	3740	219	0.06	32.0	18.9
3	5500	270	0.05	3905	214	0.05	29.0	20.7
4	5500	270	0.05	3795	213	0.06	31.0	21.1

3.2 电解处理试验

经混凝处理后的废水 pH 值调至 5 ~ 6 后送入电解槽, 电解槽两极间的电压为 6V, 电流密度控制在 0.9A/dm²左右, 以铁为电极, 废水停留时间 1 h. 电解出水加入石灰乳液, 滤去沉渣后测定 COD_{Cr} , BOD_5 及硝基苯, 试验结果见表 3.

1:1 与生活污水或冷却水配合 ,出水 COD_{Cr}和 BOD₅ 浓度可望满足《污水综合排放标准》(GB8978 – 1996)新扩改一级标准.

4 结 语

a. 混凝处理可去除废水中的胶体及悬浮物质 ,废水经混凝处理后 COD_{Cr}和 BOD₅ 的去除率分别可达 30%和 20% .

b. 电解过程的氧化还原作用不仅可分解废水中的有机物 ,利用电解产物亚铁离子和活性氢的强还原作用 ,可使难生物降解的物质硝基苯转化为易生物降解的物质苯胺 .废水经电解处理后 COD_{Cr}和硝基苯的去除率分别可达 50%和 97% ,BOD₅/ COD_{Cr}值由0.06升高至 0.20.

c. 臭氧在碱性条件下产生的活泼自由基 OH·能与废水中的有机物发生氧化分解反应 ,尤其能使废水中的难降解物质羧基化或羟基化 ,提高废水的可生化性 .废水经催化氧化处理后 ,COD_{Cr}去除率达 50%左右 ,BOD₅/COD_{Cr}值由 0.2 升高至 0.33.

d. 生化处理采用水解酸化 – 好氧工艺 ,经厌氧处理后废水的可生化性进一步提高 ,BOD₅/COD_{Cr} 值由 0.33提高至 0.48 ,最后废水经好氧生化处理后 COD_{Cr}和 BOD₅ 的平均去除率分别达 80%和 85% ,处理后出水达到排放标准.

e. 从理论分析及试验结果看 ,混凝-电解-催化氧化-生化工艺是一种较为经济有效的处理染料中间体废水的实用技术 ,有一定的推广应用价值.

参考文献：

[1] 张希衡 . 废水治理工程 [M]. 西安 :冶金工业出版社 ,1984. 43.
[2] 贺启环 , 陈立伟 . 微电解-生化工艺处理化工制药生产废水的试验与实践 [J]. 污染防治技术 ,1998(4) :237 ~ 279.
[3] 哈尔滨建筑工程学院 . 排水工程 [M]. 北京 :中国建筑工业出版社 ,1987. 288.
[4] 冀滨弘 ,章非娟 . 臭氧技术及其在水处理中的应用 [J]. 污染防治技术 ,1997(4) :191 ~ 194.

Experimental Study on Treatment of Dye Intermediate Wastewater

XU Ying , ZHAO Ju-xiang

(College of Water Resources and Environment , Hohai Univ. , Nanjing 210098 , China)

Abstract:Experiments on the treatment of dye intermediate wastewater are conducted by use of a technique of flocculation , electrolysis , catalytic oxidation , and biochemistry . Experimental results show that the ratio of BOD₅/COD_{Cr} rises prominently in wastewater treated by the procedure of flocculation ,electrolysis ,catalytic oxidation and hydrolytic acidification and the quality of tail water satisfies the national discharge standard . The removal of COD_{Cr} could be over 97% .

Key words :dye intermediate wastewater ; flocculation ; electrolysis ; catalytic oxidation ; biochemical treatment