

铁基催化剂强化臭氧氧化深度处理 印染废水的中试研究

樊金红, 阳钰玮, 马鲁铭*

(同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要:针对广西玉林某工业园区污水处理厂二级工艺处理后的印染废水,利用铁刨花原位改性制备的铁基催化剂进行催化臭氧氧化中试,考察催化臭氧氧化技术对印染废水 COD 和色度的处理效果。实验结果表明:在本研究所使用的催化臭氧氧化反应器和反应条件下,进水 COD 在 40~60 mg·L⁻¹ 范围,色度在 80~120 度范围,pH 在 6~9 的印染废水,经过该工艺的处理可使出水水质稳定达到《纺织染整行业回用水水质》(FZ/T 01107—2011)标准。当进水 COD 维持在 40 mg·L⁻¹ 以下时,出水 COD 可降至 30 mg·L⁻¹ 甚至 20 mg·L⁻¹ 以下,出水水质满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) IV 类水标准。水力停留时间对处理效果的影响呈正态分布,建议值为 60 min。铁基催化剂的活性组分和“微通道”结构,有利于臭氧与催化组分的结合以及羟基自由基的释放与作用,从而提高了臭氧利用率,使 O₃/ΔCOD 的值基本控制在 2 以下。

关键词:铁基催化剂;催化臭氧;印染废水;运行参数

中图分类号: X703

文献标识码: A

Pilot-scale study on advanced treatment of dyeing wastewater by enhanced ozonation with iron-based catalyst

FAN Jinhong, YANG Yuwei, MA Luming*

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A pilot-scale catalytic ozonation was conducted for the advanced treatment of dyeing wastewater from the secondary treatment process in a sewage treatment plant in Yulin, Guangxi Province. An iron-based catalyst derived from in-situ modification of Feshavings was used to investigate the performance of catalytic ozonation on COD and color removal of dyeing wastewater. The results showed that with the catalytic ozonation reactor and reaction conditions used in this study, the influent COD ranged from 40 to 60 mg·L⁻¹, the color ranged from 80 to 120 PCU, and the pH value ranged from 6 to 9. The effluent water quality was stabilized to meet the Reusing Water for Textile Dyeing and Finishing (FZ/T 01107—2011) standard after undergoing this treatment process. Especially when the influent COD was maintained below 40 mg·L⁻¹, the effluent COD could be reduced to 30 mg·L⁻¹ or even 20 mg·L⁻¹, and the effluent water quality met the Environmental Quality Standards for Surface Water (GB 3838—2002) Class IV water standard. The hydraulic retention time (HRT) on the treatment effect followed normal distribution. Under the experimental conditions, the optimal HRT for this wastewater was 60 min. The active components and the "micro-channel" structure of the iron-based catalyst were conducive to the combination of ozone and the catalytic components, and also promoted the release and action of hydroxyl radicals. Therefore, the ozone utilization rate was improved, with the O₃/ΔCOD value remaining below 2.

Keywords: Iron-based catalyst; Catalytic ozonation; Dyeing wastewater; Operating parameters

收稿日期: 2023-11-28

DOI: 10.20078/j.eep.20240118

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFC3203302)

作者简介: 樊金红(1978—),女,山东菏泽人,副教授,主要研究方向为工业废水处理与资源化。E-mail: jinhongfan@tongji.edu.cn

通讯作者: 马鲁铭(1959—),男,江苏镇江人,教授,主要研究方向为工业废水处理与资源化。E-mail: lumingma@tongji.edu.cn

0 引言

近年来,我国纺织印染工业发展势头迅猛,对国家和地方的经济发展贡献突出,但是纺织印染行业也是用水和排污大户,其废水排放量占到了全国工业废水排放量的 10%,其中印染废水排放量约占纺织印染行业废水总量的 80%。印染废水由于水量大、成分复杂、有机物含量高、色度大,一直是水处理领域中的难点、热点^[1]。对大部分企业进行实际水质检测分析后发现,经物化+生化处理后的印染废水仍存在较高的有机物含量和色度,出水水质无法满足《纺织染整行业回用水水质》(FZ/T 01107—2011)($\text{COD} \leq 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。随着印染废水的回用需求日渐紧迫,必须对其进行深度处理。常见的印染废水深度处理方法有吸附处理技术、高级氧化技术、膜分离技术等^[2]。吸附法对色度、COD 的去除效率较高,但只是将污染物从液相转移至固相^[3]。LIU 等^[4]比较了反渗透(RO)和纳滤膜(NF)深度处理纺织印染废水的效果,两种膜都能将 COD 稳定降至 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,但两者的膜污染现象都较为严重。

催化臭氧高级氧化技术是近年来工业污水深度处理领域的研究热点^[5-6]。大量研究证实,采用催化剂如过渡金属化合物强化臭氧催化转化是提高 $\cdot\text{OH}$ 生产及氧化速率的有效途径,其速率成数量级增长(部分达 $10^7 \sim 10^9$ 倍),且反应在中性条件进行,过渡金属化合物催化臭氧极具潜力^[7-8]。本课题组在前期研究中通过 H_2O_2 氧化开发了一种在铁刨花表面生长致密 $\gamma\text{-FeOOH}$ 膜的铁基催化剂^[9-11]。LI 等^[9]比较了相同催化剂和臭氧投加量下, Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeOOH 和 H_2O_2 改性铁刨花材料的催化效果,发现铁基催化剂表现出更高催化性能。

本文以广西玉林某工业园区经生化处理后的印染废水为研究对象,采用铁基催化臭氧氧化技术^[7],验证中试规模的催化臭氧氧化技术对废水中 COD 和色度的深度处理效果,为园区污水厂的深度处理改造项目提供理论参考。

1 实验方法

1.1 实验水质

印染废水取自广西玉林某工业园区污水处理厂,其所产废水大部分为衣物水洗加工废水,经图 1 工艺处理后达到污水综合排放标准的一级 B 标准

(COD 限值为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。针对园区污水厂面临的深度处理改造,要求排水 COD 和色度满足印染工艺再生回用要求,提质改造项目计划在二沉池后添加催化臭氧氧化池。故本次中试实验在终沉池和二沉池出水段取水,COD 波动范围为 $40 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,色度波动范围为 $80 \sim 120$ 度,pH 在 $6 \sim 9$ 。

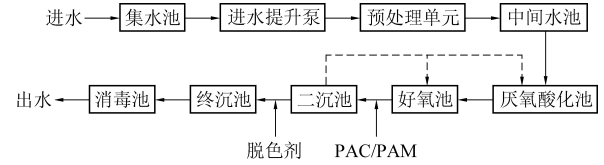


图 1 工业园区印染废水处理工艺流程

Fig. 1 Process flow of dyeing wastewater treatment in an industrial park

1.2 实验装置及流程

图 2 为本中试实验装置工艺流程示意图,核心装置为催化反应器和臭氧发生器。催化反应器的尺寸为 $\phi 800 \text{ mm} \times 7\,000 \text{ mm}$,容积为 3 m^3 ,催化剂层容积 1.5 m^3 ,堆积密度为 $350 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,实验进水量为 $2 \sim 4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,图 3 为中试现场催化反应器图片。实验所用臭氧发生器型号为福建新大陆氧气源 NLO-0.2K。

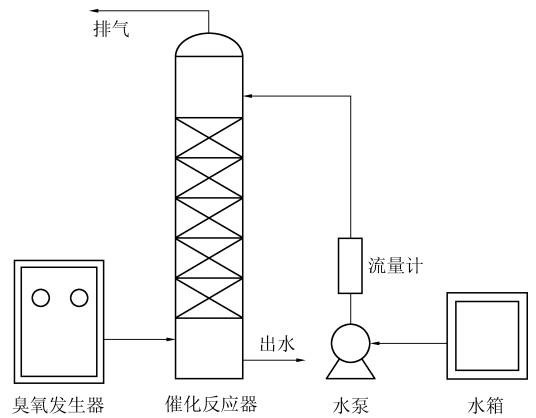


图 2 中试实验装置流程示意图

Fig. 2 Schematic flow diagram of the pilot experimental device

催化剂采用的是作者团队所研发的专利技术^[12-13],基于铁的反应活性和原位矿物转化规律,由铁刨花改性而成,在液相中一次完成制备,原材料全部转化为催化剂,制备工艺简单,无二次污染,主要成分为 $\gamma\text{-FeOOH}$,孔隙率达到 95%。

运行时先通过进水泵和阀门调节进水流量,稳定后开启臭氧发生器,调节仪表及阀门控制臭氧投加量。稳定运行 1 个月后,通过控制进水流量($2 \sim 4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)、水力停留时间(HRT)和臭氧投

配量,连续运行 14 d 并多次取样,探究本装置对 COD、色度的去除效果及耐冲击负荷。



图3 催化反应器装置实物图

Fig. 3 Physical diagram of the catalytic reactor

1.3 取样与分析

主要污染物的检测方法依据国标法,其中 COD 检测方法为重铬酸钾法,色度的检测方法为铂钴比色法。

液相中溶解的臭氧:采用靛蓝二磺酸钠 (IDS) 分光光度法 (GB/T 15437—1995),在磷酸盐缓冲体系中,利用靛蓝二磺酸钠 ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 与臭氧的定量反应使溶液褪色,根据吸光度值的变化测定液相中的臭氧量。

2 结果与讨论

2.1 运行工况与各种冲击负荷下的运行效果

通过保持进水总量相同,控制进水流量改变 HRT。通过改变进气量、臭氧初始浓度和进水流量控制臭氧投加浓度。

连续运行 14 d,各运行时段工况见表 1。每日进水指标测定一次,出水指标抽检 2~4 次,每次抽检时间间隔为一倍 HRT。表 1 和图 4~5 为工况条件和 COD、色度去除效果。当 HRT 为 45~90 min,臭氧进气量为 $105 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ 时,臭氧投加浓度在 $26.3 \sim 52.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内;当进水 COD 维持在 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下时,出水 COD 稳定在 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下;进水色度在 80~120 度波动时,色度去除率稳定在 90% 以上,出水色度基本低于 10 度。本装置抗冲击负荷能力强,可保证出水水质达到《纺织染整行业回用水水质》(FZ/T 01107—2011)。尤其是当进水 COD 维持在 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下时,出水 COD 可降至 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,甚至 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,可以达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) IV 类水标准。

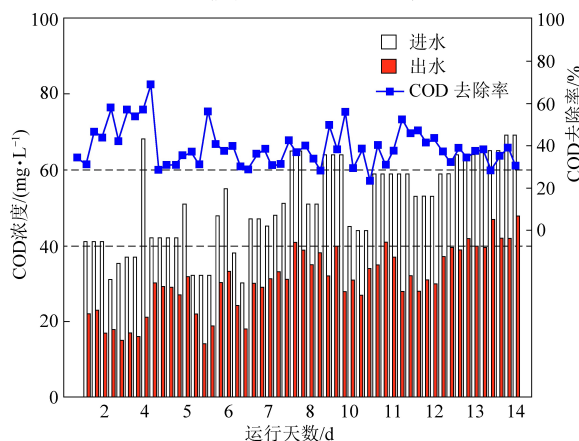


图4 COD 总体处理效果

Fig. 4 Overall treatment effect of COD

表 1 工况条件与 COD 连续去除效果

Table 1 Operation condition and COD continuous removal effect

运行时段 /d	进水流量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	HRT /min	臭氧进气量/ ($\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$)	臭氧投加浓度 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	取样次数/次	进水平均 COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	出水平均 COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\Delta\text{COD}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD 平均去除率/%
1~2	2.0	90	105.0	52.5	6	37.3	21.2	16.1	42.7
3	2.0	90	88.2	44.1	4	44.3	17.3	27.0	59.2
4	3.0	60	88.2	29.4	4	42.0	28.8	13.2	31.6
5~7	4.0	45	105.0	26.3	13	42.8	26.6	16.2	37.0
8~9	4.0	45	110.0	27.5	7	60.8	36.1	24.7	40.3
10	3.5	51	105.0	30.0	3	44.3	30.7	13.6	30.2
11~12	3.0	60	105.0	35.0	8	56.8	32.8	24.0	42.4
13	2.5	72	105.0	42.0	5	61.5	39.2	22.3	36.3
14	2.0	90	105.0	52.5	5	66.6	43.8	22.8	34.2

□ 进水 ■ 出水 — 色度去除率

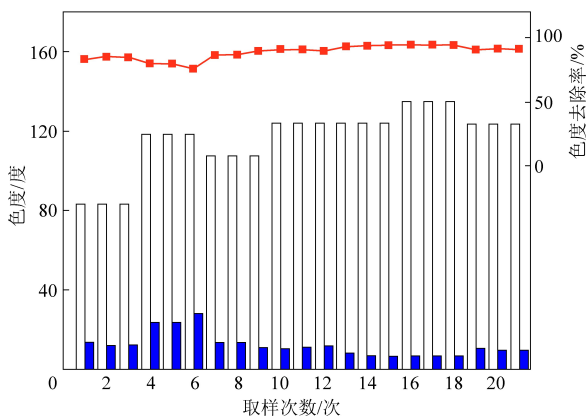


图 5 色度总体处理效果

Fig. 5 Overall treatment effect of color

2.2 设计参数对 COD 去除效果的影响

2.2.1 水力停留时间

本文目的是为废水深度处理提供设计参数 (HRT、臭氧相对投加量 O_3/COD_{in}), 以确定反应器规模和臭氧发生器规格。本次中试试验通过调整进水流量改变 HRT, 由此考察其对 COD 去除率 η 的影响; 由于进水 COD 浓度的波动, 臭氧相对投加量无法人为控制, 只能实验后通过统计分析该参数对 η 的影响。理论上, $\eta = f(O_3/COD_{in}, HRT)$, 然而工业园区内各厂排放量不稳定, 造成进水水质变化大, 对工艺各段 COD 的去除率产生影响。

图 6~8 统计了 O_3/COD_{in} 变化情况下 HRT 对 COD 去除率的影响。结果显示, HRT 为 60 min 时的 COD 平均去除率为 42.3%, 高于 HRT 为 45 min 时的 COD 去除率 37%。

理论上, 水力停留时间长, 臭氧在铁基催化剂作用下的有效分解增多, 产生更多 $\cdot OH$ 氧化污染物。然而随着反应时间增加, 有机物不断降解, 水中可被氧化的有机物大量减少, 使得单位体积内臭氧与有机物的碰撞几率变小, 导致有机物继续氧化的速率下降。

HRT=90 min 时的 COD 平均去除率 38.8%, 低于 HRT=60 min 时 COD 平均去除率 42.3%, 主要是由 O_3/COD_{in} 的变化引起。因此, 在保证 O_3/COD_{in} 不发生显著变化的前提下, 对 HRT 为 90 min 和 60 min 的 COD 去除率重新计算, 结果如图 9 所示, HRT=90 min 时的 COD 平均去除率 34.2%, 略高于 HRT=60 min 时 COD 平均去除率 33.5%。

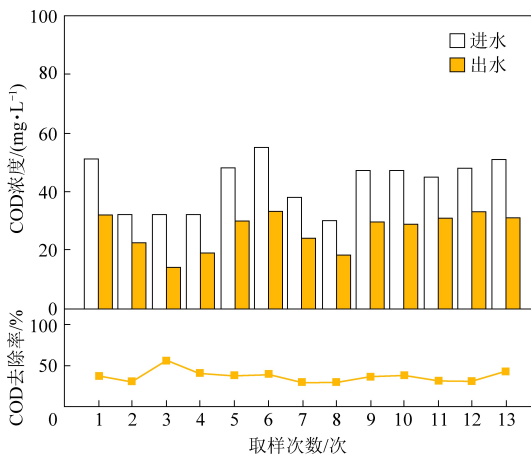


图 6 HRT=45 min 时 COD 去除情况

Fig. 6 COD removal at HRT=45 min

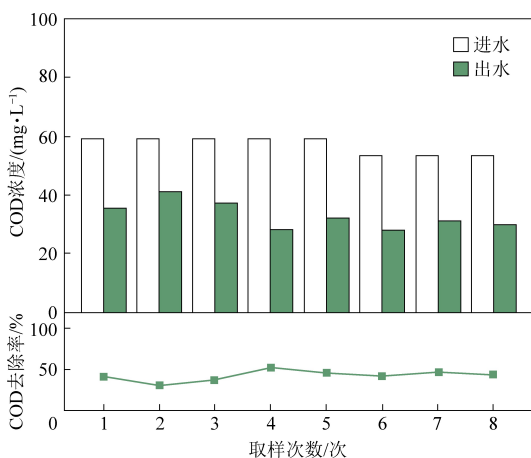


图 7 HRT=60 min 时 COD 去除情况

Fig. 7 COD removal at HRT=60 min

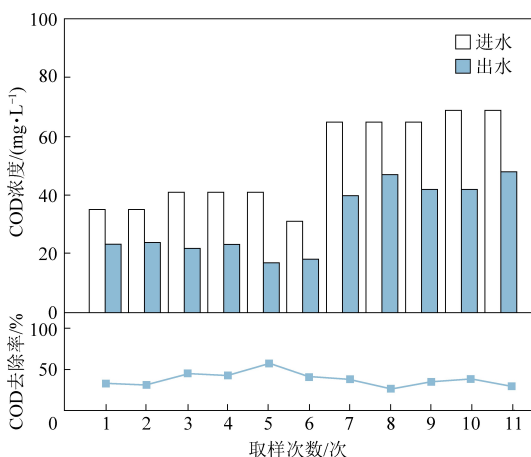


图 8 HRT=90 min 时 COD 去除情况

Fig. 8 COD removal at HRT=90 min

从实验数据可知, 当 HRT 大于 45 min 时, HRT 对 COD 去除率影响较小。因此, 从臭氧反应特性、经济性和出水达标稳定性的角度考虑, 建议处理该印染废水适宜的 HRT 为 60 min 左右。

加,从气相向液相的传质动力增强,溶解在液相中的臭氧浓度增大,强化了·OH的生成^[13-14]。然而,·OH的寿命仅为纳秒级,只有催化剂附近液膜内自由基与有机物的碰撞才能使其有效降解。一般认为,·OH在水中的扩散行为主要受分子热运动影响,可以应用Einstein-Smoluchowski方程式(1)研究分子在液体中的扩散行为^[15]。

$$L = (2Dt)^{1/2} \quad (1)$$

式中, L 为扩散距离,cm; D 为扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; t 为扩散时间,s。有研究从理论计算角度,采用软件计算 D 为 $7.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[15],带入式(1)后结果为 $0.12 \mu\text{m}$,故·OH扩散距离很小。

因此,本研究中 O_3 高利用率主要归因于铁基催化剂表面晶型为 $\gamma\text{-FeOOH}$ 氧化膜^[9-12],为催化臭氧提供了有效的反应活性位点,更重要的是,铁基整砌化填料具有巨大的比表面积、丰富的空隙结构($\sim 95\%$)^[13],有利于臭氧与催化组分的结合以及自由基的释放与作用。

3 技术经济比较

作为消减有机污染量的工业园区废水深度处理,高级氧化是最合理的工艺,其中芬顿法最为常见。虽然在该园区本课题组没有做过芬顿法对比的实验(在其它园区做过),但两者氧化降解有机物的机制相同,都是由·OH主导的有机物氧化;不同的仅为生成·OH的途径,所以具有可比性(表2)。

表2 Fenton法与催化臭氧氧化运行成本比较

Table 2 Comparison of operation cost between Fenton process and catalytic ozone oxidation

工艺	项目	费用/ (元·m ⁻³)	总计/ (元·m ⁻³)
Fenton 法	35%双氧水	0.425	1.378
	98%硫酸亚铁	0.078	
	98%硫酸	0.050	
	30%液碱	0.187	
	PAM	0.042	
	污泥处理(含水率80%)	0.540	
	电费	0.056	
臭氧 氧化法	液氧	0.360	0.740
	电费	0.256	
	设备折损费	0.124	

Fenton 工艺流程:调整来水 pH 至 2~4,投加 FeSO_4 ,混合后流入 Fenton 反应器中,同时投加 H_2O_2 药剂进行反应。出水自流至中和/絮凝池,调

图9 相近臭氧相对投加量下 HRT 对 COD 去除的影响

Fig. 9 Effect of HRT on COD removal at similar $\text{O}_3/\text{COD}_{\text{in}}$

2.2.2 臭氧相对投加量

臭氧相对投加量 $\text{O}_3/\text{COD}_{\text{in}}$,反映了反应物之间的当量关系,即臭氧当量,并非臭氧供气浓度。如图10所示, $\text{O}_3/\text{COD}_{\text{in}}$ 与 COD_{out} 呈负相关,即 $\text{O}_3/\text{COD}_{\text{in}}$ 越高,COD出水浓度越低。

如图11所示,本试验过程中,有近60%实验的 $\text{O}_3/\Delta\text{COD}$ 值在2以下,且有近30%实验 $\text{O}_3/\Delta\text{COD}$ 值在1.5以下甚至低于理论值1.125^[11],证明 O_3 利用率较高。

图10 臭氧相对投加量的影响

Fig. 10 Effect of $\text{O}_3/\text{COD}_{\text{in}}$

图11 $\text{O}_3/\Delta\text{COD}$ 值分布占比

Fig. 11 Distribution of $\text{O}_3/\Delta\text{COD}$ values as a percentage

在较高的臭氧当量下,液相臭氧平衡浓度增

节 pH 至 8.0,并投加 PAM 絮凝。Fenton 工艺主要费用为药剂费,FeSO₄、H₂O₂、酸和液碱,约 0.782 元/m³;电费 0.056 元/m³;铁泥处理费增加约 0.540 元/m³,若将印染废水污泥算作危废处理,铁泥处理费将高达 6.000 元/m³。因此,Fenton 工艺的处理成本共计:1.378 元/m³或 6.838 元/m³(危废污泥)。

催化臭氧氧化的处理成本主要包括电费约 0.256 元/m³、液氧费约 0.360 元/m³;臭氧发生器和催化剂分别按回收期 7 年和 5 年计算,投资成本约 0.124 元/m³,其处理成本共计 0.740 元/m³。

4 结 论

(1)采用塔式催化臭氧氧化反应器进行中试,当处理水量为 2~4 m³/h,HRT 设置在 45~90 min,臭氧进气量为 105 g·h⁻¹时,臭氧投加浓度为 26.3~52.5 mg·L⁻¹;当进水 COD 维持在 60 mg·L⁻¹以下时,出水 COD 稳定在 40 mg·L⁻¹以下;当进水色度在 80~120 度波动,色度去除率稳定在 90%以上,出水色度基本低于 10 度。本装置抗冲击负荷能力强,可保证出水水质达到《纺织染整行业回用水水质》(FZ/T 01107—2011)。尤其是当进水 COD 维持在 40 mg·L⁻¹以下时,出水 COD 可降至 30 mg·L⁻¹甚至 20 mg·L⁻¹以下,可以达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅳ类水标准。

(2)填料区水力停留时间反映了氧化时间,HRT 提升了臭氧在铁基催化剂作用下的有效分解,但当污染物浓度固定时 HRT 过长反而降低了处理效果,该印染废水适宜的 HRT 为 60 min 左右。

(3)O₃/ΔCOD 值反应了臭氧相对投加量和催化臭氧的作用效果,本研究中有近 60% 实验其 O₃/ΔCOD 的值在 2 以下,且有近 30% 实验 O₃/ΔCOD 值在 1.5 以下甚至低于理论值 1.125,证明 O₃ 利用率较高。

(4)同等条件下催化臭氧氧化处理成本可以降低 0.6 元/m³,克服了传统 Fenton 反应条件苛刻、产泥量大、氧化剂利用效率低等关键技术瓶颈问题。

参考文献 (References):

[1] 何海霞. 印染、印花废水特点及处理工艺的分析[J]. 皮革制作与环保科技, 2021, 2(7): 65-66.
HE Haixia. Analysis of dyeing and printing wastewater characteristics and treatment process[J]. Leather Manufacture and Environmental Technology, 2021, 2(7): 65-66.
[2] 景新军, 蔡大牛, 李斌, 等. 印染废水深度处理技术进展

[J]. 水处理技术, 2022, 48(6): 13-19.
JING Xinjun, CAI Daniu, LI Bin, et al. Progress in the deep treatment technology of printing and dyeing wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2022, 48(6): 13-19.
[3] 冯云生, 冯博, 佟白. 活性炭秸秆灰渣复合吸附剂处理印染废水的研究[J]. 染整技术, 2018, 40(6): 21-23+38.
FENG Yunsheng, FENG Bo, TONG Bai. Study on treatment of printing and dyeing wastewater by activated carbon straw ash residue composite adsorbents[J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2018, 40(6): 21-23+38.
[4] LIU M, LYU Z, CHEN Z, et al. Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse[J]. Desalination, 2011, 281: 372-378.
[5] 姚迎迎. 高级氧化技术在印染废水处理中的研究进展[J]. 广东化工, 2022, 49(4): 117-119.
YAO Yingying. Research progresses in dyeing wastewater treatment by advanced oxidation processes[J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(4): 117-119.
[6] 朱秋实, 陈进富, 姜海洋, 等. 臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(4): 1010-1014+1034.
ZHU Qiushi, CHEN Jinfu, JIANG Haiyang, et al. A review of catalytic ozonation: Mechanisms and efficiency[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(4): 1010-1014+1034.
[7] WANG J, CHEN H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective[J]. Science of the Total Environment, 2020, 704: 135249.
[8] WANG J L, BAI Z Y. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 312: 79-98.
[9] LI X, CHEN W, MA L, et al. Characteristics and mechanisms of catalytic ozonation with Fe-shaving-based catalyst in industrial wastewater advanced treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 222: 174-181.
[10] FEI J R, LIN X Z, MA L M, et al. Effect of Fe-based catalytic ozonation and sole ozonation on the characteristics and conversion of organic fractions in bio-treated industrial wastewater [J]. Science of the Total Environment, 2021, 774: 145821.
[11] ANW H, LI X F, MAL M, et al. Advanced treatment of industrial wastewater by ozonation with iron-based monolithic catalyst packing: From mechanism to application [J]. Water Research, 2023, 235: 119860.
[12] 马鲁铭, 苏先有, 李旭芳, 等. 一种铁屑表面改性形成 γ-FeOOH 的方法: 中国, 201910328870.4[P]. 2021-09-03.
[13] 马鲁铭, 马捷丁, 陈林, 等. 一种催化臭氧形成高级氧化的微通道整砌填料: 中国, 202011198531.8[P]. 2021-09-03.
[14] WANG Z, LIN X Z, MA L M. The role of hydroxylation on ·OH generation for enhanced ozonation of benzoic acids: Reactivity, ozonation efficiency and radical formation mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 431: 128620.
[15] CAMPO M G, GRIGERA J R. Classical molecular-dynamics simulation of the hydroxyl radical in water [J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 123(8): 084507.