

文章编号:1005-0523(2015)01-0126-05

CaO₂氧化/絮凝协同作用对印染废水的预处理实验

鲁秀国,林攀,李锋,揭起武

(华东交通大学土木建筑学院,江西 南昌 330013)

摘要:CaO₂是一种活性氧源,能氧化降解有机物,絮凝能对工业废水中的有机物起到吸附架桥电中和的作用,实验采用CaO₂氧化/絮凝协同作用对印染废水进行了预处理实验研究,结果表明:当初始COD为2 200 mg·L⁻¹、温度为20 ℃、过氧化钙的含量为20 g·L⁻¹、pH=6.5、反应时间为40 min时,过氧化钙氧化后废水COD的去除率为71%,经过过氧化钙氧化后,加入0.7 g·L⁻¹的PAC快速搅拌絮凝3 min,静置30 min,其COD去除率达77%;当加入0.7 g·L⁻¹的PAC和8 mg·L⁻¹的PAM混合快速搅拌絮凝3 min,静置30 min后,COD的去除率达到81%。对实验因素的影响机理进行了初步分析。

关键词:印染废水;CaO₂;絮凝;COD去除率

中图分类号:X705

文献标志码:A

印染废水污染严重。随着染料工业的发展,印染废水排放量已位于工业废水总排放量前列。印染废水具有剧毒性、难生物降解甚至抗生物降解、色度高以及可导致生态平衡破坏等特点,成为难处理的工业废水之一^[1],对人类的健康造成严重威胁^[2],印染废水的处理越来越引起人们的关注。

过氧化钙是重要的无机过氧化物,无毒、无害,能在水及潮湿空气中缓慢分解释放氧并生成氢氧化钙,其中有效氧的体积分数高达22.2%。过氧化钙在农业、水产养殖、土壤与地下水污染、石油及化学工业等领域具有广阔的应用前景^[3-5]。絮凝法是水处理中的一种常用的方法,广泛应用于印染、医药以及重金属废水的处理中^[6-8]。目前常用的絮凝剂有聚合氯化铝(PAC)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚合氯化铝铁、硫酸铝及其他改性絮凝剂等。

采用CaO₂氧化/絮凝协同作用对高浓度印染废水进行预处理,取得了良好的效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:硫酸银,重铬酸钾,邻菲罗啉,六水合硫酸亚铁铵,聚合氯化铝,聚丙烯酰胺等,分析纯。CaO₂(自制,质量分数>60%);原水样取自浙江一印染厂的实际印染废水,色泽为暗红黑色,COD为2 200~2 300 mg·L⁻¹,pH 6.5左右。

仪器:ZD-8808型恒温振荡器(金坛市华城开元实验仪器厂);WMX微波密封消解COD速测仪(汕头市环海工程总公司);JJ-1精密增力电动搅拌器(金坛市鑫鑫实验仪器有限公司);PHS-3E型pH计(上海精科雷磁仪器厂)。

1.2 实验步骤

1.2.1 CaO₂氧化实验

取50 mL的印染废水,加入一定量CaO₂于20 ℃下反应一段时间,静置至完全沉淀,取上清液测定

收稿日期:2014-06-15

基金项目:国家科技支撑计划项目(2014BAC04B03);华东交通大学校级研究生创新项目(YC2013-X005)

作者简介:鲁秀国(1964—),男,教授,博士,研究方向为水污染控制。

COD。考察各种影响因素对实验效果的影响。

1.2.2 絮凝实验

该实验由两部分组成,一是PAC单独絮凝实验,将CaO₂氧化反应后的水样定位于精密增力电动搅拌器内,搅拌速度设定为200 r·min⁻¹,加入一定量的PAC后开动电力搅拌器,搅拌一段时间后,静置至完全沉淀,取上清液测定COD。二是PAC与PAM联合絮凝实验,同时加入一定量的PAC和PAM,搅拌一段时间,静置至完全沉淀,取上清液测定COD。该实验主要考察PAC浓度、PAM浓度对CaO₂氧化后进一步降低印染废水COD的影响。

1.3 分析方法

COD采用(GB-11914289)重铬酸钾法测定。

COD去除率计算公式:

$$\text{COD去除率} = \frac{\text{原水样COD} - \text{处理后COD}}{\text{原水样COD}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 CaO₂氧化实验影响因素

2.1.1 CaO₂的量对COD去除率的影响

印染废水pH=6.5、反应时间100 min、转速200 r·min⁻¹、温度20℃,分别加入0.1,0.2,0.4,0.5,0.6,1.0,1.2,1.5,2.0 g的CaO₂,其对COD去除率的影响如图1。

由图1可见:随CaO₂量的增加,COD的去除率增大;当CaO₂量为20 g·L⁻¹时,COD的去除率达到70.99%,此后随着CaO₂量的增加,COD的去除率变化很小,基本达到平衡。这主要是因为随着CaO₂量的增加,体系中由CaO₂分解产生的O·和·OH不断增加,O·和·OH均具有较高的氧化性,能氧化许多有机物而使COD降低。当CaO₂量超过20 g·L⁻¹,体系中剩余的少数非常难降解的物质即使是O·和·OH也难以氧化,去除率虽略有增加,但反应总体趋于饱和,COD去除率增加不大。因此选择CaO₂的量为20 g·L⁻¹较适宜。

2.1.2 pH对COD去除率的影响

CaO₂含量为20 g·L⁻¹、反应时间100 min、转速200 r·min⁻¹、温度20℃,调节pH为2,3,4,5,6,7,8,9,其对COD去除率的影响如图2。

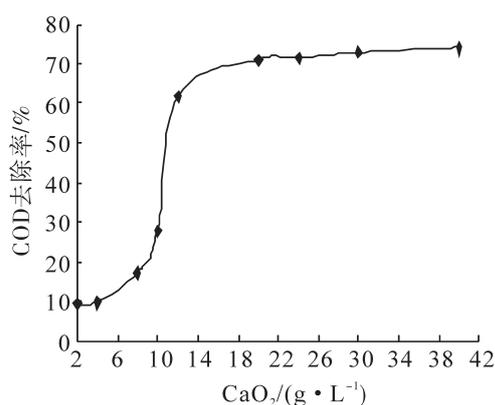


图1 CaO₂的量对COD去除率的影响

Fig.1 Effect of CaO₂ dosage on COD removal efficiency

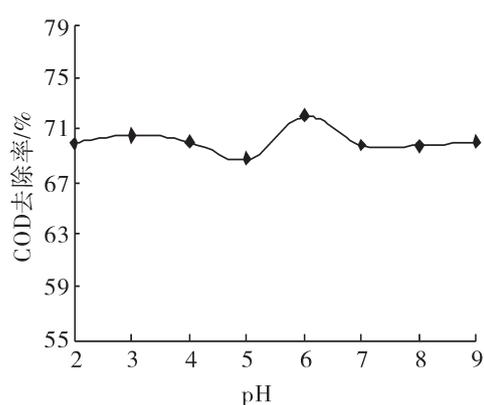


图2 pH对COD去除率的影响

Fig.2 Effect of pH on COD removal efficiency

由图2可见:pH对COD的去除率影响不是很大,总体COD去除率在69%~72%之间,当pH=6时,COD的去除率最好,达到72%左右。理论上,在酸性条件下,CaO₂会与H⁺生成H₂O₂,从而产生·OH,但是H₂O₂易分解,溶液中有效的·OH的含量比较少,溶液中有效的氧化反应主要基于·OH和O·的强氧化性,而pH对CaO₂中O·的影响机理比较复杂,还有待进一步研究。

2.1.3 温度对COD去除率的影响

CaO₂含量 20 g·L⁻¹、pH=6.5、反应时间 100 min、转速 200 r·min⁻¹、温度 15、20、25、30、35、40 ℃,其对COD去除率的影响如图3。

由图3可见:随着温度的增加,COD的去除率先增大后降低。这是因为,当温度为15 ℃时,CaO₂比较稳定且温度低,氧化反应速率低。随着温度的增加,反应的活化能增加,CaO₂氧化反应不断增强,当温度为20~30 ℃时,COD的去除率达到72%左右。而随着温度不断增加,COD的去除率显著下降,这是因为高温使CaO₂受热分解,O·的逃逸速度大于反应速度,有效成分O·降低,溶液中有效的氧化反应大为降低。因此选择温度为20 ℃较适宜。

2.1.4 反应时间对COD去除率的影响

CaO₂含量为 20 g·L⁻¹、pH=6.5、转速 200 r·min⁻¹、温度为 20 ℃,反应时间 5、20、40、50、60、70、90 min,其对COD去除率的影响如图4。

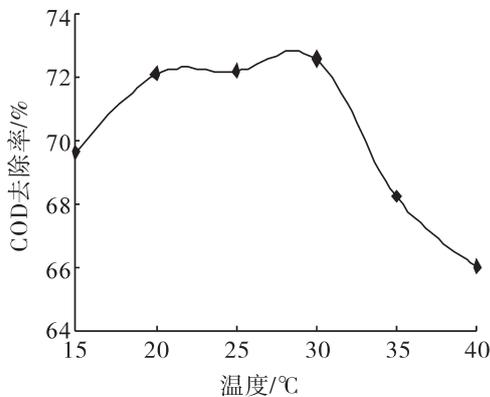


图3 温度对COD去除率的影响

Fig.3 Effect of temperature on COD removal efficiency

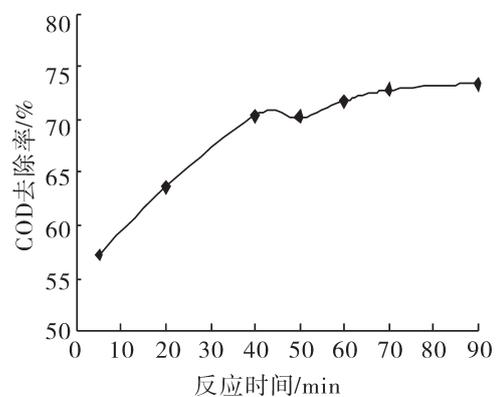


图4 反应时间对COD去除率的影响

Fig.4 Effect of reaction time on COD removal efficiency

由图4可见:当反应时间为40 min时,COD去除率达到最大值,随时间增加,去除率基本不发生改变。这是因为CaO₂氧化废水需要一定时间,随着反应进行,COD去除率不断升高,当反应时间达到40 min时,反应基本完成,因此选择反应时间为40 min较适宜。

2.1.5 转速对COD去除率的影响

CaO₂含量为 20 g·L⁻¹、pH=6.5、反应时间为 40 min、温度为 20 ℃,转速 50、100、150、200、250、300 r·min⁻¹,其对COD去除率的影响如图5。

由图5可见:随着转速的增加,COD的去除率先增加后降低,在200 r·min⁻¹时达到最佳。这是因为转速太低,CaO₂与废水接触不够充分,氧化反应速度稍慢。而转速太快,分子间的相对接触时间减少,CaO₂有效成分降低,氧化反应减弱,COD去除率大为降低。因此选择转速为200 r·min⁻¹较适宜。

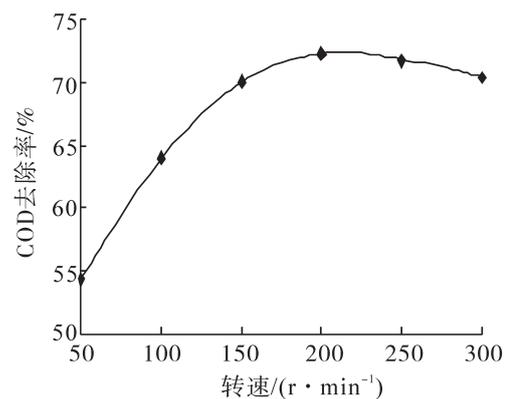


图5 转速对COD去除率的影响

Fig.5 Effect of speed on COD removal efficiency

2.2 絮凝实验影响因素

2.2.1 PAC絮凝剂浓度对COD去除率的影响

CaO₂含量为 20 g·L⁻¹、pH=6.5、温度为 20 ℃、转速为 200 r·min⁻¹、反应 40 min后,将水样定位在搅拌器上,

分别向水样中滴加0,0.5,1.5,2.5,3.5,4.0,4.5,5 mL的1%的PAC(相当于0,0.1,0.3,0.5,0.7,0.8,0.9,1.0 g·L⁻¹的PAC),进行絮凝实验。PAC絮凝剂浓度对COD去除率的影响如图6。

由图6可见:COD的去除率随着PAC浓度增加先增加后减小,当PAC为0.7 g·L⁻¹时,COD去除率达到最大。这是由于聚合氯化铝和Ca(OH)₂沉淀与水体中的污染物产生吸附电中和作用,使得污染物形成絮凝体沉降,而絮凝饱和后PAC的过量加入,对水体造成了轻微二次污染,COD去除率反而降低。因此选择PAC浓度为0.7 g·L⁻¹较适宜。

2.2.2 PAM助凝剂浓度对COD去除率的影响

CaO₂含量为20 g·L⁻¹、pH=6.5、温度为20 ℃、转速为200 r·min⁻¹、反应40 min后,将水样定位在搅拌器上,滴加PAC絮凝剂使其浓度为0.7 g·L⁻¹,分别向水样中滴加0.25,0.3,0.35,0.4,0.45,0.5 mL的0.1%的PAM助凝剂(相当于5,6,7,8,9,10 mg·L⁻¹的PAM),进行絮凝实验。PAM助凝剂浓度对COD去除率的影响如图7。

由图7可见:随着PAM浓度的不断增加,COD去除率先增加后降低。这是由于PAC和Ca(OH)₂沉淀使得胶体脱稳,同时有机助凝剂PAM又可吸附架桥,使絮凝效果达到较好状态。而PAM的过量导致污水中聚丙烯酰胺剩余,形成了有机污染^[9-10],造成大量的高分子吸附在同一个胶粒上,把胶粒稳定地保护起来,因而失去架桥作用而使絮凝效果下降。因此选择PAM浓度为8 mg·L⁻¹较适宜。

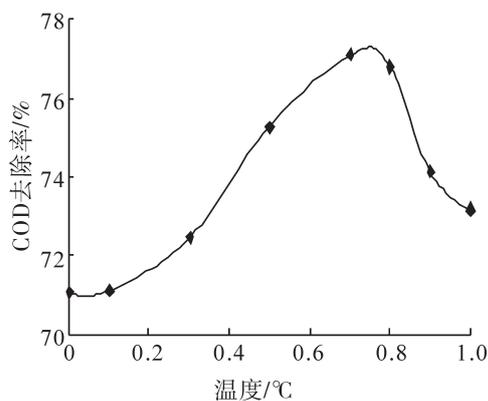


图6 PAC浓度对COD去除率的影响

Fig.6 Effect of PAC concentration on COD removal efficiency

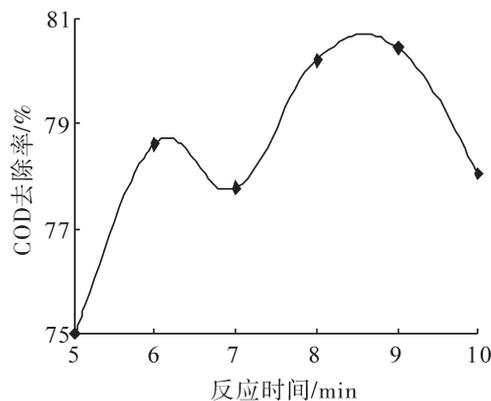


图7 PAM浓度对COD去除率的影响

Fig.7 Effect of PAM concentration on COD removal efficiency

3 结论

1) 对于COD为2 200 mg·L⁻¹的印染废水,当温度为20 ℃、过氧化钙的含量为20 g·L⁻¹、pH=6.5、反应时间为40 min时,过氧化钙氧化效果达到最佳,COD的去除率可达到71%以上,COD从2 200 mg·L⁻¹降到638 mg·L⁻¹以下。

2) 印染废水在与过氧化钙氧化后,加入0.7 g·L⁻¹的PAC快速搅拌絮凝3 min,其COD去除率可达77%以上,COD从2 200 mg·L⁻¹降到506 mg·L⁻¹以下。

3) 印染废水在与过氧化钙氧化后,同时加入0.7 g·L⁻¹的PAC和8 mg·L⁻¹的PAM混合快速搅拌絮凝3 min,静置30 min后,絮凝效果达到最佳,其COD的去除率可达到80%以上,COD从2 200 mg·L⁻¹降到440 mg·L⁻¹以下。

4) CaO₂是一种缓慢释氧过氧化物,能氧化降解有机物,絮凝对工业废水中的有机物起到吸附架桥电中和的作用,将CaO₂氧化与絮凝作用协同起来对高浓度印染废水进行预处理,强化氧化效果达到预处理排放要求。

参考文献:

- [1] 张斌,刘金涛,冯晓辉.印染废水污染现状及处理技术的发展[J].科技信息,2011(5):796-797.
- [2] 唐受印,戴芝友.废水处理有机颜料工业发展回顾[J].化学工业出版社,2002(10):307-308, 320-324.
- [3] WATTS RICHARD J, TEEL AMY L. Chemistry of modified Fenton's reagent (Catalyzed H_2O_2 propagations-CHP) for in situ soil and groundwater remediation[J]. Journal of Environmental Engineering, 2005, 131:612-622.
- [4] 方元.常温合成过氧化钙工艺研究[J].贵州化工,2006(3):16-18.
- [5] ABRAHAM NORTHUP,DANIEL CASSIDY. Calcium peroxide (CaO_2) for using modified Fenton chemistry[J]. Hazard Mater, 2007(7):96-99.
- [6] 刘志强,苗欣宇,刘铁,等.絮凝剂处理造纸中断废水[J].河北大学学报:自然科学版,2013,33(1):48-52.
- [7] HAO X K, CHANG Q, LI X H. Synthesis, characterization, and properties of polymeric flocculant with the function of trapping heavy metal ions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009,112:135-141.
- [8] 陈瑾瑾,常青,徐敏.高分子重金属絮凝剂MAPEI处理含汞废水[J].环境科学学报,2009,29(7):1442-1446
- [9] 金承平,陈集,李织宏,等.壳聚糖/聚丙烯酰胺对钻井废水的絮凝脱色作用研究[J].精细石油化工进展,2005,6(10):15-18.
- [10] 肖春妹,林晓敏.聚合氯化铝/聚丙烯酰胺复合絮凝剂处理废水的研究[J].黎明职业大学学报,2010,9(3):28-29.

Synergistic Effect of CaO_2 /Flocculation on Textile Wastewater Pretreatment

Lu Xiuguo, Lin Pan, Li Feng, Jie Qiwu

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: CaO_2 is a reactive oxygen species which can effectively degrade the hardly-degraded organic pollutants, and flocculation of organic matter in industrial wastewater can carry out the electric neutralization of adsorption bridging. This study uses strengthening oxidation to explore pretreatment of textile wastewater by synergistic effect of CaO_2 /Flocculation. The results show that when the initial COD is $2\ 200\ mg \cdot L^{-1}$, the pH=6.5, the reaction time is 40 minutes and the dosage of calcium peroxide is $20\ g \cdot L^{-1}$ at $20^\circ C$, the removal rate of COD is 71%. After the reaction, adding PAC($0.7\ g \cdot L^{-1}$) and stirring for 3 minutes, the COD removal efficiency is 77%; After adding PAC ($0.7\ g \cdot L^{-1}$) and PAM ($8\ mg \cdot L^{-1}$), stirring for 3 minutes and then keeping 30 minutes, the efficiency of the flocculation achieves the best and the COD removal rate can reach 81%. Finally, it analyzes the influence mechanism of experimental factors.

Key words: textile wastewater; CaO_2 ; flocculation; COD removal efficiency

(责任编辑 刘棉玲)