

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.15.011

芬顿三相催化氧化对印染废水的深度处理效果

陈董根¹, 钱建华¹, 江双双²

(1. 绍兴柯桥江滨水处理有限公司, 浙江 绍兴 312050; 2. 南京神克隆科技有限公司, 江苏 南京 211100)

摘要: 针对绍兴某印染集聚区污水处理厂提标改造需求,采用芬顿三相催化氧化工艺深度处理印染废水。结果表明,该工艺可稳定地将气浮出水COD从112 mg/L降至27 mg/L,生化出水COD从227 mg/L降至36 mg/L,其他水质指标均可达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准。同时,详细介绍了该工艺的流程、特点及各处理单元设计参数,分析了主要经济指标,可为印染废水处理工程提供借鉴。

关键词: 芬顿三相催化氧化; 印染废水; 深度处理; COD

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)15-0068-05

Performance of Fenton Three-phase Catalytic Oxidation Process for Advanced Treatment of Dyeing and Printing Wastewater

CHEN Dong-gen¹, QIAN Jian-hua¹, JIANG Shuang-shuang²

(1. Shaoxing Keqiao Jiangbin Water Treatment Co. Ltd., Shaoxing 312050, China; 2. Nanjing Shenkelong Science and Technology Co. Ltd., Nanjing 211100, China)

Abstract: Fenton three-phase catalytic oxidation advanced treatment process was applied for upgrading and reconstruction of a wastewater treatment plant in a dyeing and printing industrial park in Shaoxing. The process stably reduced the effluent COD of air flotation process from 112 mg/L to 27 mg/L, and the effluent COD of biochemical process from 227 mg/L to 36 mg/L. All other indexes met the first level A criteria specified in the *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* (GB 18918-2002). In addition, the process flow, characteristics and design parameters of each treatment unit were introduced in detail, and the main economic indicators were analyzed, which aimed to provide reference for dyeing and printing wastewater treatment projects.

Key words: Fenton three-phase catalytic oxidation; dyeing and printing wastewater; advanced treatment; COD

随着纺织染整行业的发展,印染废水成为当前主要的水体污染源之一^[1]。印染废水具有水量大、成分复杂、可生化性差等特点,部分染料及中间产物具有致突变、致癌等毒性^[2-3]。目前常规处理工艺主要为预处理混凝加药法、生化活性污泥法等^[4]。深度处理方面主要为臭氧高级氧化法、活性炭吸附法、膜技术^[5]、芬顿催化氧化法^[6]等。实际应用过程中,

以上深度处理工艺存在一定不足,如臭氧高级氧化法耐冲击能力弱、活性炭吸附法运行成本高、膜处理技术的浓水难以处理等。

芬顿三相催化氧化技术(三相,即固相的创新复合催化材料、液相的双氧水和硫酸亚铁溶液、气相的空气曝气)是在传统芬顿(均相催化氧化)与电化学等方法的基础上发展而来的,以创新复合催化材

料^[7-8]及反应器^[9]为核心,并耦合磁化工艺等装置系统,同时具有均相催化氧化和非均相催化氧化系统,属于催化还原、芬顿氧化、高效混凝、磁化^[10]等多种技术的联合与耦合,主要适用于焦化、化工、印染等难降解工业废水的深度处理,效果稳定,抗负荷冲击能力强。

笔者针对某印染集聚区污水处理厂提标要求,采用芬顿三相催化氧化工艺开展中试,主要考察该工艺对二沉池出水、气浮出水进行深度处理达到一级 A 排放标准的可行性及稳定性;同时探索相关运行参数,包括各单元的参数设置、经济成本等,旨在为相关工程实践提供参考。

1 材料与方 法

绍兴某印染集聚区污水厂处理能力为 $20 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,进水全部为印染废水($\text{COD} \leq 2000 \text{ mg/L}$)。目前采用“前物化混凝+生化氧化沟+臭氧氧化”组合工艺,出水水质达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)表 2 直排标准($\text{COD} \leq 80 \text{ mg/L}$)。根据提标改造的要求,出水水质需要达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 标准,因此采用芬顿三相催化氧化深度处理工艺。

该污水处理厂进水中溶解性难降解有机物含量高、可生化性差。针对水质特点及提标要求,采用芬顿三相催化氧化深度处理工艺,其流程如图 1 所示。

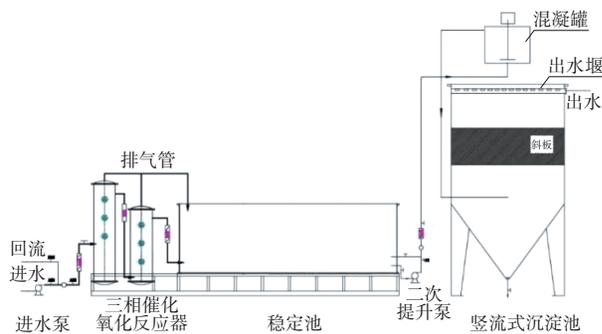


图 1 芬顿三相催化氧化工艺流程

Fig.1 Flow chart of Fenton three-phase catalytic oxidation process

污水处理厂二沉池出水或预处理气浮出水经提升泵送至芬顿三相催化氧化反应器。其中,SKL-反应器 I 型中的磁化装置可使水分子团簇尺寸减小,从而减少后续反应过程中极性有机污染物活性

位点与药剂分子的碰撞屏障。随后利用复合催化材料的催化还原作用使难降解的大分子有机物断链、开环,转化为小分子易降解的有机物。接着,印染废水进入 SKL-反应器 II 型发生催化氧化反应,将断链、开环后的小分子有机物进一步分解为二氧化碳、水等产物。

经芬顿三相催化氧化反应器处理后,印染废水进入稳定池并停留,进一步发生催化氧化反应,继续去除废水中残留的难降解小分子可溶性有机物,同时发生缩合反应^[11],生成水溶性较差的聚合物,提高混凝性。后续经二次提升泵进入高效沉淀池,途经混凝罐时,投加助凝剂聚丙烯酰胺对废水进行助凝,同时芬顿三相催化氧化反应产生的氢氧化铁胶体也能通过沉淀网捕等作用对废水进行絮凝,产生的絮体经斜板沉淀进行固液分离后,出水水质可达标排放。

芬顿三相催化氧化工艺中试装置的处理规模为 $4.17 \text{ m}^3/\text{h}$,即 $100 \text{ m}^3/\text{d}$,占地面积为 72 m^2 ,平面尺寸为 $12 \text{ m} \times 6 \text{ m}$,总装机功率为 15 kW ,开机功率为 6 kW ,主要由提升池、芬顿三相催化氧化反应器、稳定池及高效沉淀池组成。

提升池:通过集水桶调节水质水量,其有效容积为 4 m^3 ,停留时间为 55 min 。调节水质水量后,进水经提升泵送至 SKL-反应器 I 型。

芬顿三相催化氧化反应器:芬顿三相催化氧化反应器由 SKL-反应器 I 型和 II 型组成。印染废水先经 SKL-反应器 I 型处理后,再进入 SKL-反应器 II 型。其中 SKL-反应器 I 型的直径为 0.6 m ,高为 1.8 m ,主要用于废水的磁化和催化还原反应。SKL-反应器 II 型的直径为 0.6 m ,高为 1.7 m ,主要用于废水的催化氧化反应。

稳定池:经芬顿三相催化氧化反应器处理后,印染废水进入稳定池,进一步完善催化氧化反应,同时发生催化缩合反应,确保出水 COD、色度等稳定达标。稳定池末端回调 pH 至中性,增加有机物的絮凝性能。稳定池长为 4.8 m ,宽为 2.0 m ,高为 1.5 m ,停留时间为 3 h 。

高效沉淀池:高效沉淀池由反应区和澄清区两部分组成,具有絮凝时间短、絮凝效果好、沉淀效率高、占地少等优点。稳定池出水经二次提升泵进入高效沉淀池,进行固液分离后出水达标排放。污泥进入浓缩池后上清液回到稳定池末端,污泥进入压

滤系统。高效沉淀池直径为 2.5 m, 高为 4.6 m, 表面负荷为 0.85 m³/(m²·h)。

2 结果与讨论

2.1 对 COD 的去除效果

2.1.1 对气浮出水的处理效果

第一阶段进水为预处理气浮出水, 系统对 COD 的去除效果如图 2 所示。

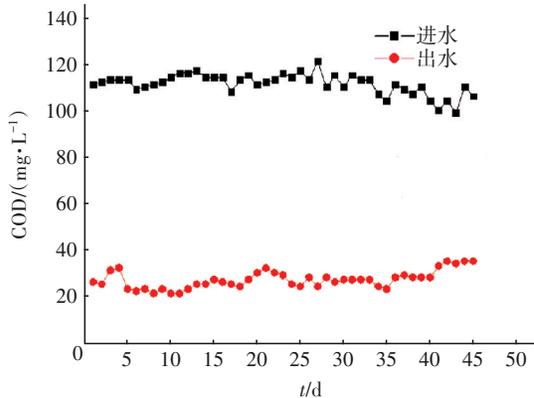


图 2 第一阶段 COD 的变化

Fig.2 Change of COD in the first stage

从图 2 可以看出, 气浮出水 COD 浓度为 105~122 mg/L, 平均值为 112 mg/L, 经芬顿三相催化氧化工艺处理后的出水 COD 浓度为 22~33 mg/L, 平均值为 27 mg/L。出水清澈透明, COD 浓度稳定小于 35 mg/L, 该指标优于 GB 18918—2002 的一级 A 排放标准 (COD≤50 mg/L)。可见, 该处理系统的抗负荷冲击能力较强。当进水水质发生变化 (COD 浓度有波动) 时, 出水 COD 浓度可一直稳定在 35 mg/L 以下, 保证了出水 COD 浓度的稳定达标。

2.1.2 对二沉池出水的处理效果

第二阶段以二沉池出水为进水, 对 COD 的去除效果如图 3 所示。该阶段进水 COD 为 195~255 mg/L, 平均值为 227 mg/L, 出水 COD 为 33~40 mg/L, 平均值为 36 mg/L。出水透明度较好, 该指标可以稳定达到一级 A 标准 (COD≤50 mg/L)。当进水为生化出水时, 进水 COD 波动较大, 最大值与最小值相差了 60 mg/L, 经芬顿三相催化氧化处理后, 出水水质稳定, COD 可保持在 40 mg/L 以下, 具备良好的抗负荷冲击能力。

综合以上两个阶段出水 COD 达标率结果, 进水为气浮出水及二沉池出水时, 经芬顿三相催化氧化处理后出水水质均可达到《城镇污水处理厂污染物

排放标准》(GB 18918—2002) 的一级 A 标准 (COD≤50 mg/L), 处理效果稳定, 抗负荷冲击能力较强。

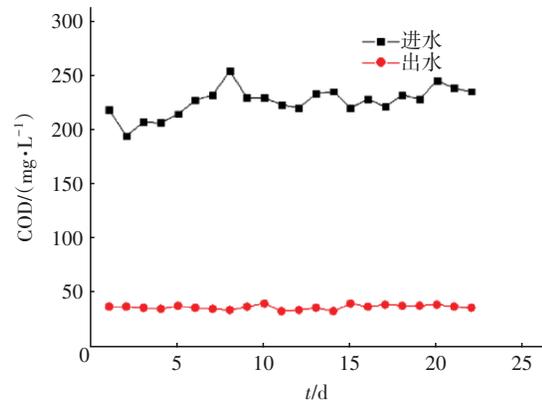


图 3 第二阶段 COD 的变化

Fig.3 Change of COD in the second stage

2.2 其他指标分析

进行中试期间, 两个阶段均随机取样, 送至第三方检测机构检测出水的其他水质指标, 结果如表 1 和表 2 所示。其中, 第一阶段芬顿三相催化氧化进水的化学需氧量为 110 mg/L, 第二阶段进水为 219 mg/L。从第三方检测全分析数据可以看出, 第一阶段和第二阶段出水的 19 项指标均满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) 一级 A 排放标准。

表 1 基本控制项目高允许排放浓度 (日均值)

Tab.1 High allowed emission concentration for basic control indexes (daily average)

项目	第一阶段芬顿三相催化氧化出水	第二阶段芬顿三相催化氧化出水	一级 A 标准
化学需氧量/(mg·L ⁻¹)	28	29	50
生化需氧量/(mg·L ⁻¹)	8.1	5.4	10
悬浮物/(mg·L ⁻¹)	6	6	10
动植物油/(mg·L ⁻¹)	0.32	0.27	1
石油类/(mg·L ⁻¹)	0.12	0.1	1
阴离子表面活性剂/(mg·L ⁻¹)	<0.05	<0.05	0.5
总氮/(mg·L ⁻¹)	7.02	6.03	15
氨氮/(mg·L ⁻¹)	1.34	1.36	5(8)
总磷/(mg·L ⁻¹)	0.375	0.41	0.5
色度/倍	13	6	30
pH	7.18	6.72	6~9
粪大肠菌群数/(个·L ⁻¹)	<20	<20	1 000

表2 部分一类污染物高允许排放浓度(日均值)

Tab.2 High allowed discharge concentrations for some kinds of pollutants (daily average) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	第一阶段芬顿三相催化氧化出水	第二阶段芬顿三相催化氧化出水	一级A标准
总汞	0.000 6	0.000 57	0.001
烷基汞	未检出	未检出	不得检出
总镉	0.005	<0.005	0.01
总铬	<0.03	<0.03	0.1
六价铬	<0.004	<0.004	0.05
总砷	0.001 6	<0.000 3	0.1
总铅	<0.07	<0.07	0.1

2.3 运行成本分析

2.3.1 药剂成本

药剂单价依据绍兴水处理市场的采购价,98%硫酸为360元/t,90%硫酸亚铁为198元/t,27.5%双氧水为1100元/t,30%液碱为990元/t,聚丙烯酰胺(PAM)为11460元/t。表3为芬顿三相催化氧化药剂使用量。可知,进水为气浮出水时,药剂成本为0.89元/ m^3 ;进水为二沉池出水时,药剂成本为1.54元/ m^3 。

表3 芬顿三相催化氧化药剂使用量

Tab.3 Reagent dosage of Fenton three-phase catalytic oxidation process $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	98%硫酸	90%硫酸亚铁	27.5%双氧水	30%液碱	PAM
第一阶段	152	304	294	410	3.02
第二阶段	609	494	493	646	3.08

芬顿三相催化氧化系统进水从气浮出水换成二沉池出水后,进水COD均值从112mg/L上升到227mg/L,处理污水的药剂成本由0.89元/ m^3 升至1.54元/ m^3 ,处理成本增加较为明显。两个阶段的出水COD均可满足一级A标准,充分证明该系统在进水COD发生较大波动的情况下,可通过调整药剂投量来应对进水水质的冲击,保证出水水质满足一级A排放标准。

2.3.2 污泥成本

污泥量以稳定池末端回调pH后的泥水混合物中的SS为依据,经多次试验及多个工程案例验证,此处SS可代表该工艺的产泥量。第一阶段污泥产量为168mg/L,污泥处置成本为0.185元/ m^3 ;第二阶段污泥产量为266mg/L,污泥处置成本为0.293

元/ m^3 。

2.3.3 总处理成本

表4为芬顿三相催化氧化中试成本。可知,第一阶段污水的总处理成本为1.255元/ m^3 ;第二阶段因进水由气浮出水改为二沉池出水,进水COD升高,污水的总处理成本升至2.033元/ m^3 。从单项成本来看,药剂成本最高,工程化可考虑用石灰代替部分液碱,节省运行成本。

表4 芬顿三相催化氧化中试成本

Tab.4 Total cost of Fenton three-phase catalytic oxidation process $\text{元}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	药剂成本	污泥成本	电成本	催化剂成本
第一阶段	0.89	0.185	0.1	0.08
第二阶段	1.54	0.293	0.1	0.10

3 结论

① 从处理效果来看,当进水COD为105~122mg/L时,芬顿三相催化氧化工艺可使出水COD稳定降至35mg/L以下;当进水COD为195~255mg/L时,出水COD可稳定降至40mg/L以下;其他水质指标均可达到一级A排放标准。当进水COD负荷有所增加时,可适当增加药剂投加量来保证出水水质稳定达标。

② 从运行成本来看,第一阶段该工艺的药剂成本为0.89元/ m^3 ,污泥处置成本为0.185元/ m^3 ,加上电费和催化剂的总处理成本为1.255元/ m^3 ;第二阶段采用二沉池出水作为进水时,由于COD负荷升高,总处理成本升高至2.033元/ m^3 。

③ 将芬顿三相催化氧化工艺放在最末端,可利用其抗冲击负荷能力强的优势来确保出水水质稳定达标,具有可行性及经济性。

参考文献:

- [1] 徐浩,郭午琪,张林,等. 钛基二氧化铅电极对酸性红G的电催化降解[J]. 环境工程学报,2016,10(11): 6479-6485.
XU Hao, GUO Wuqi, ZHANG Lin, et al. Electrochemical degradation of acid red G by titanium-based PbO_2 anode [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(11): 6479-6485 (in Chinese).
- [2] 温沁雪,王进,郑明明,等. 印染废水深度处理技术的研究进展及发展趋势[J]. 化工环保,2015,35(4):

- 363-369.
WEN Qinxue, WANG Jin, ZHENG Mingming, *et al.* Research progress and development trends of technologies for dyeing wastewater advanced treatment [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2015, 35(4): 363-369(in Chinese).
- [3] BANAT I M, NIGAM P, SINGH D, *et al.* Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluent: a review [J]. Bioresource Technology, 1996, 58(3):217-227.
- [4] 张滕,王勇梅,彭昌盛,等. 染料废水的处理方法及研究进展[J]. 环保科技,2016, 22(1): 36-40.
ZHANG Teng, WANG Yongmei, PENG Changsheng, *et al.* Review on the treatment of dye wastewater [J]. Environmental Protection and Technology, 2016, 22(1): 36-40(in Chinese).
- [5] YANG C, LI L, SHI J L, *et al.* Advanced treatment of textile dyeing secondary effluent using magnetic anion exchange resin and its effect on organic fouling in subsequent RO membrane [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 284:50-57.
- [6] FENG L F, ZHANG H X, JIANG S X, *et al.* Removal of an azo dye synthetic wastewater by advanced Fenton process combined with ultrasound[J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2011, 28 (1) : 106-112.
- [7] 田宝凤,江双双,程成. 一种负载型纳米铁合金催化剂及深度处理印染废水的方法:201510308365. 5[P]. 2018-01-09.
TIAN Baofeng, JIANG Shuangshuang, CHENG Cheng. A Load Type Nanometer Iron Alloy Catalysts and an Advanced Treatment Methods for the Printing and Dyeing Wastewater: 201510308365. 5 [P]. 2018-01-09(in Chinese).
- [8] 田宝凤,江双双,程成. 一种工业废水深度处理复合催化剂及其制备与应用:201510308407. 5[P]. 2019-05-17.
TIAN Baofeng, JIANG Shuangshuang, CHENG Cheng. A Composite Catalyst for Advanced Treatment of Industrial Wastewater and Its Presentation and Application: 201510308407. 5 [P]. 2019-05-17 (in Chinese).
- [9] 田宝凤,江双双,秦志兵. 一种SKL-三相催化氧化反应器:201521126007. 4[P]. 2016-06-08.
TIAN Baofeng, JIANG Shuangshuang, QIN Zhibing. A SKL-Three Phase Catalytic Oxidation Reactor: 201521126007. 4[P]. 2016-06-08(in Chinese).
- [10] 冯俊生,罗旭东. 预磁化/超声处理氨氮废水实验研究[J]. 工业安全与环保,2012,38(12):10-12.
FENG Junsheng, LUO Xudong. Research of treating ammonia nitrogen wastewater by pre-magnetization/ultrasonic [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2012, 38(12):10-12(in Chinese).
- [11] 刘勃,洪卫,季华东,等. 磁化-仿酶催化缩合废水深度处理技术及其在制浆造纸企业的应用[J]. 中华纸业,2010,31(13):32-34.
LIU Bo, HONG Wei, JI Huadong, *et al.* The advanced treatment of wastewater of magnetization-mimic enzyme catalysis and its application in pulp and paper enterprises [J]. China Pulp & Paper Industry, 2010, 31(13): 32-34(in Chinese).

作者简介:陈董根(1984-),男,浙江绍兴人,硕士,工程师,主要从事污水处理研发及技术工作。

E-mail:344484701@qq.com

收稿日期:2020-06-29

修回日期:2020-10-14

(编辑:任莹莹)

尊法学法守法用法, 治水管水兴水护水