



混凝—铁碳微电解—次氯酸钠氧化处理高氮废水

黄 雷¹, 刘叶芳¹, 乐孝楠¹, 黄瑞敏^{1,2}

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广东广州 510006;

2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东广州 510006)

[摘要] 某印染工业园内的印花废水水量波动大, 导致综合污水处理厂氮负荷高。采用混凝—铁碳微电解—次氯酸钠氧化组合工艺对该高氮废水进行处理。实验结果表明, 在不调节初始 pH、硫酸亚铁与聚丙烯酰胺投加量分别为 400、15 mg/L 的条件下, 混凝阶段的 COD 去除率达到 83.12%。在初始 pH 为 4、铁碳质量比为 1:1、铁投加量为 60 g/L、气水比为 5:1、HRT 为 120 min 的条件下, 对混凝出水进行铁碳微电解, 出水 pH 升至 6.91, COD 和 NO_3^- -N 的去除率分别为 50.26%、53.66%, NH_4^+ -N 为 NO_3^- -N 的主要还原产物。用次氯酸钠氧化法处理微电解出水, 未调节初始 pH、次氯酸钠与总凯氏氮质量比为 8.5:1、反应时间为 30 min 时, TN、 NH_4^+ -N 的去除率分别为 88.56%、97.75%。经该组合工艺间歇处理后, 出水 COD \leq 55 mg/L、TN \leq 14 mg/L、 NH_4^+ -N \leq 1 mg/L, 可达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)表 2 的直接排放要求。经核算, 该工艺的药剂成本为 5.09 元/t。

[关键词] 印花废水; 混凝; 铁碳微电解; 次氯酸钠

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)04-0125-07

Treatment of high nitrogen wastewater by coagulation—iron carbon microelectrolysis—sodium hypochlorite oxidation process

HUANG Lei¹, LIU Yefang¹, LE Xiaonan¹, HUANG Ruimin^{1,2}

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In order to solve the problem of high nitrogen load caused by large fluctuation of wastewater in a printing and dyeing industrial park, a combined coagulation—iron carbon microelectrolysis—sodium hypochlorite oxidation process was used to treat the high nitrogen wastewater. The experimental results showed that the COD removal rate in coagulation stage reached 83.12% under the conditions of no adjustment of initial pH, ferrous sulfate and polyacrylamide dosage of 400 and 15 mg/L, respectively. Under the conditions of initial pH of 4, iron-carbon mass ratio of 1:1, iron dosage of 60 g/L, gas-water ratio of 5:1 and HRT of 120 min, iron-carbon microelectrolysis was applied to the coagulation effluent. The effluent pH increased to 6.91, and the removal rates of COD and NO_3^- -N were 50.26% and 53.66%, respectively, with NH_4^+ -N as the main reduction product of NO_3^- -N. The microelectrolysis effluent was treated with sodium hypochlorite. Under the conditions of no adjustment of initial pH, sodium hypochlorite to total Kjeldahl nitrogen mass ratio of 8.5:1 and reaction time of 30 min, the removal rates of TN and NH_4^+ -N were 88.56% and 97.75%, respectively. After intermittent treatment of combined process, the effluent COD \leq 55 mg/L, TN \leq 14 mg/L and NH_4^+ -N \leq 1 mg/L, met the direct discharge requirements in Table 2 of the Discharge standards of water pollutants for dyeing and finishing of textile industry (GB 4287—2012). After calculating, the cost of chemical agent of the process is 5.09 Yuan per ton.

Key words: printing wastewater; coagulation; iron carbon microelectrolysis; sodium hypochlorite

东莞某印染工业园内的综合污水处理厂集中处 理园区内的印染废水, 总进水量为 11 000 ~ 13 000

m^3/d , 其中印花厂的废水水量波动较大($2\,000 \sim 4\,700 \text{ m}^3/\text{d}$), 水量占比为 $19\% \sim 38\%$, 导致综合污水处理厂的出水总氮波动较大, 难以稳定达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)中表2的排放要求($\text{TN} \leq 15 \text{ mg/L}$)。该印花废水具有浆料浓度高、染料残留量多^[1]、碳氮比低、水量波动大等特点, 其总氮组成为氨氮、尿素^[2]、硝态氮。在水量波动大的背景下, 需用合适的方法对废水进行分流处理。传统的生物方法通过外加碳源或增强反硝化滤池等方法处理低碳氮比废水, 前者会造成二次污染, 后者会延长水力停留时间^[3-4], 且生物方法启动较慢^[5], 不适于印花废水的处理。铁碳微电解用金属铁作阳极、碳作阴极形成大量微电池, 氧化还原去除废水中的污染物^[6], 具有操作简单、处理效果好等特点^[7]。而次氯酸钠可氧化去除废水中的氨氮^[8]、尿素^[9], 氧化性强、安全性较高, 被广泛用于废水处理中。上述2种方法均易于调控和启动。

笔者采用混凝—铁碳微电解—次氯酸钠氧化法对高氮印花废水进行处理, 混凝工艺可去除大部分有机物, 铁碳微电解能同时去除有机污染物和硝态氮, 微电解出水不调节pH, 通过氯氧化反应去除氨氮和总氮。该工艺可解决综合污水处理厂氮负荷高的问题, 为低碳氮比废水处理的工程化应用提供一定依据。

1 实验部分

1.1 实验水质与试剂

实验用水取自东莞某大型印染工业园区内的印花厂出水, COD为 $608 \sim 734 \text{ mg/L}$ 、TN为 $107 \sim 125 \text{ mg/L}$ 、 NH_4^+-N 为 $23 \sim 30 \text{ mg/L}$ 、 NO_3^--N 为 $16 \sim 23 \text{ mg/L}$ 、pH在 $8.9 \sim 9.7$ 。

实验试剂: 铸铁屑(上海科菊实业有限公司)、煤质焦油柱状活性炭(广东同科活性炭有限公司); 硫酸亚铁(分析纯)、聚合氯化铝(PAC, 工业级)、聚丙烯酰胺(PAM, 工业级)、聚合硫酸铁(PFS, 工业级)、氯化铁(分析纯)、次氯酸钠(有效氯质量分数 $\geq 10\%$, 分析纯)、稀硫酸(质量分数 30% , 工业级)、液碱(质量分数 15% , 工业级)。

该工业园区执行《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)表2的直接排放标准, 要求 $\text{COD} \leq 80 \text{ mg/L}$ 、 $\text{TN} \leq 15 \text{ mg/L}$ 、 $\text{NH}_4^+-\text{N} \leq 10 \text{ mg/L}$ 、pH在 $6.0 \sim 9.0$ 。

1.2 工艺改造

该园区的综合污水处理厂采用混凝— A^2/O —BAF工艺处理印染废水, 因印花废水水量波动大、含氮量高, 使得进水碳氮比频繁失调, 出水不稳定。根据实际废水特点, 设计了一种易调控的组合处理工艺, 间接降低综合污水处理厂的氮负荷。工艺流程如图1所示。

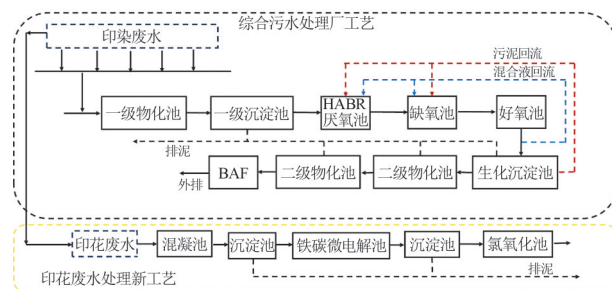


图1 工艺流程拓展

Fig. 1 Process development

1.3 实验方法

(1) 铸铁屑活化与活性炭预处理。将铸铁屑浸于 1 mol/L NaOH 溶液中去除油污, 随后用 0.1 mol/L HCl 溶液浸泡, 置于恒温振荡器中以 200 r/min 振荡 10 min , 用去离子水洗至中性, 置于 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内烘干备用。将活性炭浸于待处理废水中直至吸附饱和, 以消除吸附引起的干扰。

(2) 混凝实验。取 1 L 印花废水调至合适的pH, 加入适量混凝剂, 每组做3个平行实验, 置于六联搅拌机(pH调至合适值)以 150 r/min 中速搅拌 2 min , 50 r/min 慢速搅拌 20 min , 加入PAM, 快速搅拌 10 s , 慢速搅拌 50 s , 静置 30 min , 取上清液测定COD、 UV_{254} 、TN, 取滤液测定 NH_4^+-N 。

(3) 铁碳微电解实验。铁碳微电解反应器采用玻璃材质, 有效容积 12 L , 高 0.4 m 、内径 0.1 m 。反应器侧面设有出水口, 铸铁屑与活性炭置于反应器内支撑层处, 底部设有曝气头。印花废水的混凝出水由反应器底部泵入, 顶部废水流入沉淀区, 取上清液测定COD、 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 。实验装置如图2所示。

(4) 氯氧化实验。取 400 mL 铁碳微电解出水加入适量NaClO溶液, 每组做3个平行, 于转子搅拌器中以 300 r/min 的转速反应一定时间, 取上清液测定TN、 NH_4^+-N 。

1.4 分析方法

采用纳氏试剂分光光度法测定 NH_4^+-N ; 采用碱

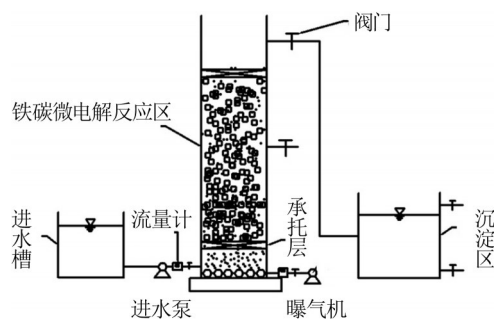


图2 铁碳微电解装置

Fig. 2 Iron-carbon micro-electrolysis device

性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定 TN; 采用酚二磺酸分光光度法测定 NO_3^- -N; 采用重铬酸钾法测定 COD, 用 XJ-III COD 消解仪(韶关泰宏医疗有限公

司)对水样进行消解; 用 U-2910 紫外可见分光光度计(日本 Hitachi 公司)测定吸光度; 用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤水样, 测定 UV_{254} ; 采用玻璃电极法测定溶液 pH。

2 结果与讨论

2.1 混凝

为防止印花废水的悬浮物黏附于铁碳微电解填料, 对废水进行混凝预处理。由前期探索实验发现混凝对 NO_3^- -N 的去除效果不佳, 仅为 2.31%, 故此阶段不予考虑。

2.1.1 混凝剂的选择

以 COD、 UV_{254} 、 NH_4^+ -N、TN 为响应值, 考察不同混凝方式下印花废水的处理效果, 如表 1 所示。

表 1 不同混凝方式下印花废水的处理效果

Table 1 Treatment effect of printing wastewater under different coagulation methods

混凝方式	PAC+PAM	PFS+PAM	FeCl_3 +PAM	FeSO_4 +PAM	PAC	PFS	FeCl_3	FeSO_4
COD 去除率/%	41.79	15.81	44.40	81.88	39.68	13.54	40.78	80.39
UV_{254} 去除率/%	40.64	0.40	5.28	67.18	39.12	0.40	5.28	66.98
NH_4^+ -N 去除率/%	4.62	1.34	8.24	10.96	4.44	1.29	7.12	11.46
TN 去除率/%	5.22	9.98	9.84	10.32	5.21	9.35	9.90	10.23

由表 1 可见, FeSO_4 组合 PAM 的混凝方式对印花废水的处理效果最好, COD、 UV_{254} 、 NH_4^+ -N、TN 的去除率分别可达 81.88%、67.18%、10.96%、10.32%。

2.1.2 单因素实验

固定初始 pH 为 9, PAM 投加量为 15 mg/L, 改变 FeSO_4 投加量; 固定初始 pH 为 9, FeSO_4 投加量为 400 mg/L, 改变 PAM 投加量; 固定 PAM 投加量为 15 mg/L, FeSO_4 投加量为 400 mg/L, 改变初始 pH; 分别考察 FeSO_4 、PAM 的投加量和初始 pH 对 COD、 UV_{254} 、 NH_4^+ -N、TN 的影响, 结果如图 3 所示。

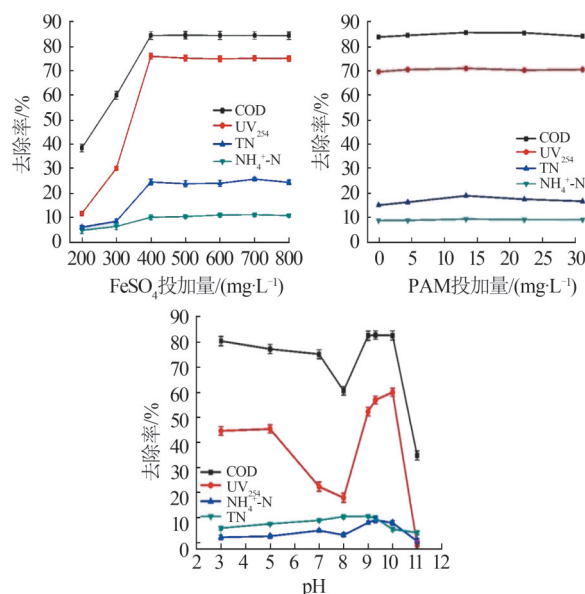
由图 3 可见, FeSO_4 投加量为 400 mg/L、PAM 投加量为 15 mg/L、初始 pH 在 9~10 时, 混凝效果较好, 矾花沉降速度快。由于原水 pH 在 9~10, 因此可不调节初始 pH。在此条件下 COD、 UV_{254} 、 NH_4^+ -N、TN 的去除率分别为 83.12%、57.67%、12.45%、11.46%。

2.2 铁碳微电解单因素实验

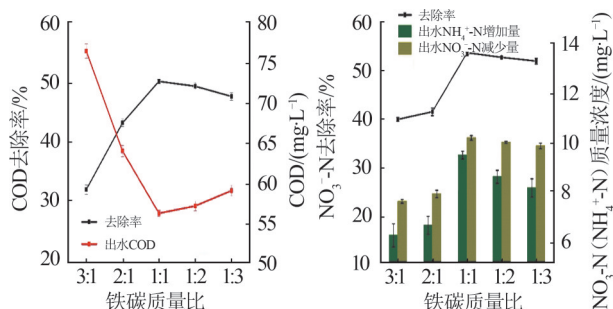
混凝处理后出水中的 COD、TN、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N 分别为 102~124、98~118、16~23、15~24 mg/L, pH 为 8.5~9.0。考察铁碳质量比、初始 pH、铁投加量、气水比、HRT 对铁碳微电解效果的影响。

2.2.1 铁碳质量比

调节混凝出水 pH 为 4, 在铁屑投加量为 60 g/L、

图3 FeSO_4 投加量(a)、PAM投加量(b)、初始 pH(c)对混凝效果的影响Fig. 3 Effect of FeSO_4 dosage (a), PAM dosage (b) and initial pH (c) on coagulation effect

气水比为 5:1、HRT 为 120 min 的条件下, 改变铁碳质量比为 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3 进行反应, 考察铁碳质量比对 COD、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N 的影响, 结果见图 4。

图4 铁碳质量比对COD(a)、NO₃⁻-N与NH₄⁺-N(b)的影响Fig. 4 Effect of iron-carbon mass ratio on COD(a), NO₃⁻-N and NH₄⁺-N(b)

由图4可见,随着铁碳质量比的减小,COD和NO₃⁻-N的去除率增加,当铁碳质量比为1:1时COD、NO₃⁻-N的去除率及出水NH₄⁺-N增加量达到最大,分别为50.10%、53.45%、9.44 mg/L。活性炭质量增加会增大铁碳的有效接触面,使原电池数量增加,提高NO₃⁻-N的还原与有机物的降解效率^[10-11]。NO₃⁻-N的主要还原产物为NH₄⁺-N,因此出水中NH₄⁺-N的浓度随NO₃⁻-N的变化而变化^[12]。当铁碳质量比继续降低,过多活性炭包裹在铁表面,使微电池的宏观效应减小,去除率降低。因此,铁碳质量比选择1:1较为适宜。

2.2.2 铁投加量

调节混凝出水pH为4,在铁碳质量比为1:1、气水比为5:1、HRT为120 min条件下,考察铁投加量对COD、NO₃⁻-N与NH₄⁺-N的影响,如图5所示。

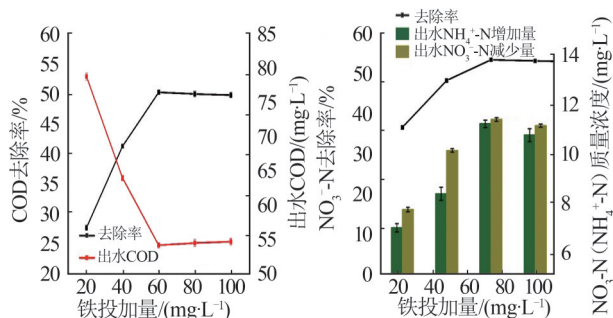
图5 铁投加量对COD(a)、NO₃⁻-N与NH₄⁺-N(b)的影响Fig. 5 Effect of iron dosage on COD(a), NO₃⁻-N and NH₄⁺-N(b)

图5中,COD、NO₃⁻-N的去除率随铁投加量的增加而增大,这是由于铁投加量增大可使体系中微电池的数目增多^[13]。当铁投加量为60 g/L时,NO₃⁻-N、COD的去除率及出水NH₄⁺-N增加量分别为53.39%、50.30%、11.23 mg/L;此后去除率逐渐趋于平缓,因此选择铁的投加量为60 g/L。

2.2.3 初始pH

在铁碳质量比为1:1、铁投加量为60 g/L、气水比为5:1、HRT为120 min的条件下,设置混凝出水pH为2、3、4、5、6、7,考察pH对COD、NO₃⁻-N、NH₄⁺-N的影响,结果见表2。

表2 不同初始pH下出水pH、COD、NO₃⁻-N与NH₄⁺-N的变化

初始pH	2	3	4	5	6	7
COD去除率/%	54.19	52.36	50.15	38.55	20.87	10.77
NO ₃ ⁻ -N去除率/%	61.45	57.44	53.69	35.91	27.70	22.39
出水NO ₃ ⁻ -N减少量/(mg·L ⁻¹)	14.79	13.38	12.37	8.26	6.37	5.15
出水NH ₄ ⁺ -N增加量/(mg·L ⁻¹)	13.41	11.83	10.74	6.27	4.67	3.01
出水pH	3.89	5.57	6.86	7.10	7.51	7.89

由表2可见,废水中的COD和NO₃⁻-N去除率随着pH的增加而降低,出水NH₄⁺-N增量减少。微电解反应是酸促反应,在低pH反应体系下,[H]与新生态Fe²⁺的产生量多,有机物和NO₃⁻-N的去除率相应更高,因此维持废水在酸性条件才能有效去除污染物。当初始pH为4时,反应后COD、NO₃⁻-N去除率分别为50.15%、53.69%,出水pH提升至6.86,满足后续氯氧化不调pH的条件。

2.2.4 气水比

在铁碳质量比为1:1、铁投加量为60 g/L、初始pH为4、HRT为120 min的条件下,控制气水比分别为0、5:1、10:1、15:1、20:1、25:1、30:1,考察气水比对COD、NO₃⁻-N、NH₄⁺-N的影响,结果见表3。

表3 不同进气量下水COD、NO₃⁻-N与NH₄⁺-N的变化

气水比	0	5:1	10:1	15:1	20:1	25:1	30:1
出水COD/(mg·L ⁻¹)	56.65	53.97	51.30	46.31	40.80	39.62	38.47
COD去除率/%	48.22	50.67	53.11	57.67	62.71	63.78	64.84
NO ₃ ⁻ -N去除率/%	50.33	53.71	42.61	36.22	31.01	24.44	18.55
出水NO ₃ ⁻ -N减少量/(mg·L ⁻¹)	9.08	9.69	7.69	6.53	5.59	4.41	3.35
出水NH ₄ ⁺ -N增加量/(mg·L ⁻¹)	8.01	9.43	7.34	5.87	4.67	3.78	3.04

由表3可见,随着气水比的增大,COD去除率增加。在低pH且有氧条件下,活性炭作阴极可将电子转移到污染物或氧气,加速还原反应发生^[14]。此外,随着气水比的提高,NO₃⁻-N去除率先升高后降

低, 气水比为 5:1 时去除率达到最大值。曝气可促进阳极铁的溶出反应, 提高微电解效率。而在富氧条件下, 体系中的溶解氧与 NO_3^- 争夺电子, 降低了 NO_3^- -N 的去除效率^[15]。根据 COD 与 NO_3^- -N 的去除情况, 后续实验选择气水比为 5:1, 此时 COD、 NO_3^- -N 的去除率分别为 50.67%、53.71%。

2.2.5 HRT

在铁碳质量比为 1:1、铁投加量为 60 g/L、初始 pH 为 4、气水比为 5:1 的条件下, 调节 HRT 分别为 60、90、120、150 min, 考察 HRT 对 COD、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N 的影响, 结果见表 4。

表 4 不同 HRT 下 COD、 NO_3^- -N 与 NH_4^+ -N 的变化

Table 4 Changes in effluent COD, NO_3^- -N and NH_4^+ -N at different HRT				
HRT/min	60	90	120	150
出水 COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	75.92	67.77	56.78	59.03
COD 去除率/%	34.25	41.51	50.26	48.67
NO_3^- -N 去除率/%	29.39	39.45	53.66	46.19
出水 NO_3^- -N 减少量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	6.45	8.34	10.77	10.34
出水 NH_4^+ -N 增加量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	3.45	7.68	10.45	9.12

由表 4 可见, 随着 HRT 的增大, COD 和 NO_3^- -N 的去除率逐渐增大, NH_4^+ -N 生成量也逐渐增加。废水与铁碳材料的接触时间将决定氧化还原反应的进行, 当 HRT>120 min 时, 去除率有所降低, 可能是由于废水停留时间过长导致絮体覆盖在铁碳材料表面, 降低了氧化还原反应效率。

对铁碳微电解实验条件进行优化后, 以铁碳质量比为 1:1、铁投加量为 60 g/L、废水初始 pH 为 4、气水比为 5:1、HRT 为 120 min 重复实验, COD、 NO_3^- -N 的去除率分别为 50.26%、53.66%, 出水 pH 为 6.91, COD、 NO_3^- -N 分别为 56.78、9.27 mg/L。

2.3 氯氧化单因素实验

铁碳微电解处理出水中的 TN 为 96~116 mg/L、 NH_4^+ -N 为 24~33 mg/L、pH 在 6.8~7.1。用次氯酸钠可将有机氮(尿素)^[16]和氨氮^[17]氧化为 N_2 , 通过单因素实验探索次氯酸钠氧化法的最佳反应条件。

调节初始 pH 为 7、反应时间 30 min, 分别按 $m(\text{NaClO}):m(\text{TKN})$ 为 6:1、7:1、8.0:1、8.5:1、9.0:1、10.0:1 投加次氯酸钠, 其中 TKN(总凯氏氮)为有机氮(尿素)与氨氮质量之和, 考察次氯酸钠投加量对铁碳微电解出水 TN 和 NH_4^+ -N 去除效果的影响; 在 $m(\text{NaClO}):m(\text{TKN})=8.5:1$ 、反应时间为 30 min 的条

件下, 调节水样 pH 分别为 4、5、6、7、8、9、10 和不调 pH(6.88), 探索 pH 对铁碳微电解出水 TN、 NH_4^+ -N 去除效果的影响; 固定 $m(\text{NaClO}):m(\text{TKN})=8.5:1$ 、不调节 pH, 在反应第 0、10、20、30、60 min 取样, 考察反应时间对铁碳微电解出水 TN、 NH_4^+ -N 去除效果的影响。实验结果如表 5 所示。

表 5 不同因素对 TN、 NH_4^+ -N 去除率的影响

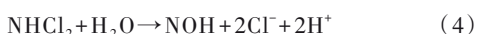
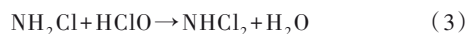
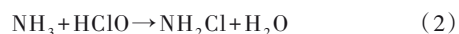
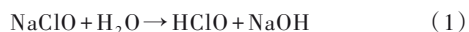
Table 5 Effect of different factors on the removal rate of TN and NH_4^+ -N							
$m(\text{NaClO}):m(\text{TKN})$	6:1	7:1	8:1	8.5:1	9:1	10:1	
出水 TN/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	37.37	26.55	15.18	12.31	12.31	12.01	
TN 去除率/%	64.19	74.56	85.45	88.20	88.29	88.24	
出水 NH_4^+ -N/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.76	0.73	0.67	0.57	0.56	0.55	
NH_4^+ -N 去除率/%	97.48	97.56	97.78	98.08	98.12	98.18	
初始 pH	4	5	6	6.88	7	8	9 10
出水 TN/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	57.78	36.54	15.53	12.12	11.68	13.46	37.65 52.74
TN 去除率/%	42.48	63.62	84.54	87.93	88.37	86.60	62.52 47.49
出水 NH_4^+ -N/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.28	1.15	0.81	0.59	0.54	0.74	1.06 1.09
NH_4^+ -N 去除率/%	95.43	95.89	97.12	97.91	98.07	97.34	96.23 96.12
反应时间/min	0	10	20	30	60		
出水 TN/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	102.78	20.41	13.21	11.76	11.07		
TN 去除率/%	0	80.14	87.15	88.56	89.23		
出水 NH_4^+ -N/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	28.67	2.55	0.66	0.64	0.59		
NH_4^+ -N 去除率/%	0	91.08	97.68	97.75	97.95		

由表 5 可知, 随着 $m(\text{NaClO}):m(\text{TKN})$ 的增加, NH_4^+ -N 去除率维持在 90% 以上, 而 TN 去除率随之增大, $m(\text{NaClO}):m(\text{TKN})$ 达到 8.5:1 时, TN、 NH_4^+ -N 的去除率分别为 88.2%、98.08%。

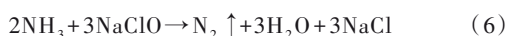
初始 pH 由 4 增至 7 时, TN 去除率升高, 原因在于 NaClO 在酸性条件下主要以 HClO 形式存在, 会分解出具有强氧化性的活性氧与 Cl_2 , 但酸性过强时 HClO 分解较快, 去除效果较差^[18]。初始 pH 由 7 增至 10 后, TN 去除率降低, 是由于碱性条件下 NaClO 较稳定^[19], 不易产生有效氯, 降低了去除效果。由于次氯酸钠投加量较大, 因此出水 NH_4^+ -N 浓度较低。不调节 pH 与 pH 为 7 时去除效果相差甚微, 后续实验不对 pH 进行调节。

反应开始的 20 min 内有大量气体产生, 结合式(1)~式(6)可知^[20]次氯酸钠氧化氨氮的产物主要为 N_2 ; 20~30 min 范围内反应缓慢, 30 min 后逐渐达

到稳定,其中反应 30 min 时 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率分别可达 88.56%、97.75%,原因在于反应前期体系内的 NaClO 较充足,且 NaClO 反应是快反应过程。



总反应式为:



通过单因素优化实验得到 NaClO 氧化条件:不调节进水 pH, $m(\text{NaClO}):m(\text{TKN})$ 为 8.5:1、反应 30 min,在此条件下处理铁碳微电解出水,出水 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 分别为 11.76、0.64 mg/L,去除率分别达到 88.56%、97.75%。

采用混凝—铁碳微电解—次氯酸钠氧化法连续半个月间断处理实际高氮印花废水, COD、TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均去除率分别为 93.15%、89.11%、97.21%,质量浓度分别为 ≤ 55 mg/L、 ≤ 14 mg/L、 ≤ 1 mg/L,可达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)表 2 的直接排放要求。

2.4 工艺运行费用分析

实验处于小试阶段,故未考虑电费;药剂费主要发生在混凝阶段(硫酸亚铁、PAM、液碱)、铁碳微电解阶段(硫酸、铁)、次氯酸钠氧化阶段(次氯酸钠消耗量取平均值),具体用量与费用见表 6。该工艺运行总药剂费用为 5.09 元/t。

表 6 药剂费用

Table 6 Cost of agent

药剂	用量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	价格/(元 $\cdot\text{t}^{-1}$)	成本/(元 $\cdot\text{t}^{-1}$)
硫酸亚铁	400	300	0.12
PAM	15	12 000	0.18
液碱	140	700	0.098
稀硫酸	110	200	0.022
铸铁屑	120	1 660	0.199 2
次氯酸钠	7 700	580	4.466
合计			5.09

3 结论

(1)用硫酸亚铁和 PAM 对印花废水进行预处理,在不调节进水 pH、硫酸亚铁与 PAM 投加量分别为 400、15 mg/L 的条件下, COD 去除率达到 83.12%。

(2)通过铁碳微电解的氧化还原作用同时去除

印花废水中的有机污染物与硝态氮,在初始 pH 为 4、铁碳质量比为 1:1、铁投加量为 60 g/L、气水比为 5:1、HRT 为 120 min 的条件下, COD、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除率分别为 50.26%、53.66%,硝态氮的还原产物主要为氨氮。

(3)不调节铁碳微电解出水 pH,在 $m(\text{NaClO}):m(\text{TKN})$ 为 8.5:1、反应时间为 30 min 的条件下,次氯酸钠氧化对 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率分别为 88.56%、97.75%。

(4)混凝—铁碳微电解—次氯酸钠氧化组合工艺能有效处理该工业园区印花废水, COD、TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的平均去除率分别为 93.15%、89.11%、97.21%,可达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)表 2 的直接排放要求。该工艺药剂成本为 5.09 元/t。

参考文献

- [1] LI Fang, XIA Qin, GAO Yingying, et al. Anaerobic biodegradation and decolorization of a refractory acid dye by a forward osmosis membrane bioreactor[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2018, 4(2): 272-280.
- [2] 李永霞, 黄瑞敏, 杨署军, 等. 曝气生物滤池对印花废水的脱氮效果研究[J]. 中国给水排水, 2011, 27(11): 94-97.
- [3] LI Yongxia, HUANG Ruimin, YANG Shujun, et al. Study on removal of nitrogen from textile printing wastewater by biological aerated filter[J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(11): 94-97.
- [4] CAO Guihua, WANG Shuying, PENG Yongzhen, et al. Biological nutrient removal by applying modified four step-feed technology to treat weak wastewater[J]. Bioresource Technology, 2013, 128: 604-611.
- [5] DONG Wenyi, ZHANG Xianbing, WANG Hongjie, et al. Enhanced denitrification with external carbon sources in a biological anoxic filter[J]. Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2012, 66(10): 2243-2250.
- [6] 杜兴治, 吴志超, 周振, 等. A^2/O 工艺重新启动试验的污泥活性恢复研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(1): 69-73.
- [7] DU Xingzhi, WU Zhichao, ZHOU Zhen, et al. Studies on sludge bioactivity recovery after restart of an A^2/O wastewater treatment system[J]. Environmental Pollution & Control, 2009, 31(1): 69-73.
- [8] NING Xunan, WEN Weibin, ZHANG Yaping, et al. Enhanced de-waterability of textile dyeing sludge using micro-electrolysis pre-treatment[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 161: 181-187.
- [9] 周伟, 庄晓伟, 陈顺伟, 等. 铁碳微电解预处理工业废水研究进展[J]. 工业水处理, 2017, 37(7): 5-9.

- ZHOU Wei, ZHUANG Xiaowei, CHEN Shunwei, et al. Research progress in the pretreatment of Industrial wastewater by iron-carbon micro-electrolysis process [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(7): 5-9.
- [8] 张胜利, 刘丹, 曹臣. 次氯酸钠氧化脱除废水中氨氮的研究[J]. 工业用水与废水, 2009, 40(3): 23-26.
- ZHANG Shengli, LIU Dan, CAO Chen. Removal of ammonia-nitrogen from wastewater by sodium hypochlorite oxidization [J]. Industrial Water & Wastewater, 2009, 40(3): 23-26.
- [9] 石娟, 陈建铭, 宋云华. 次氯酸钠处理含尿素废水实验研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(2): 275-278.
- SHI Juan, CHEN Jianming, SONG Yunhua. Experimental study on treatment of urea-containing wastewater with sodium hypochlorite [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(2): 275-278.
- [10] DOU Xiaomin, LI Rui, ZHAO Bei, et al. Arsenate removal from water by zero-valent iron/activated carbon galvanic couples [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1/2/3): 108-114.
- [11] 程婷, 李海松, 王敏, 等. 铁碳微电解/ H_2O_2 耦合类Fenton法深度处理制药废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(4): 1752-1756.
- CHENG Ting, LI Haisong, WANG Min, et al. Advanced treatment of pharmaceutical wastewater by iron-carbon micro-electrolysis combined with H_2O_2 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(4): 1752-1756.
- [12] LUO Jinghuan, SONG Guangyu, LIU Jianyong, et al. Mechanism of enhanced nitrate reduction via micro-electrolysis at the powdered zero-valent iron/activated carbon interface [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 435: 21-25.
- [13] 姜珺秋, 郑敏, 赵庆良, 等. 铁碳微电解处理垃圾渗滤液生化出水效能[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2017, 34(6): 701-707.
- JIANG Junqiu, ZHENG Min, ZHAO Qingliang, et al. Performance of landfill leachate biochemical effluent treatment by Fe-C microelectrolysis [J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2017, 34(6): 701-707.
- [14] VAN DER ZEE F P, BISSCHOPS I A E, LETTINGA G, et al. Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(2): 402-408.
- [15] 周健, 陈博, 陈焱, 等. 铁炭微电解工艺对高硝态氮制药废水的脱氮效能[J]. 中国给水排水, 2011, 27(9): 78-80.
- ZHOU Jian, CHEN Bo, CHEN Yao, et al. Study on nitrogen removal efficiency of ferric-carbon micro-electrolysis process in treatment of high nitrate nitrogen pharmaceutical wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(9): 78-80.
- [16] 石娟. ADC发泡剂废水预处理技术研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
- SHI Juan. Pretreatment technology of ADC foaming agent [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [17] HAO Lin, CHEN Yu, CUI Xue. Study on the treatment of ammonia-nitrogen wastewater by oxidation methods [J]. Advanced Materials Research, 2015, 1092/1093: 938-942.
- [18] 李婍君, 贺剑明. 折点加氯法处理深度处理低氨氮废水[J]. 广东化工, 2013, 40(20): 43-44.
- LI Chanjun, HE Jianming. Break point chlorination advanced treatment of low ammonia water [J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(20): 43-44.
- [19] 章启帆, 李勇, 徐婷, 等. 次氯酸钠催化氧化法处理氨氮废水的研究[J]. 无机盐工业, 2018, 50(1): 52-56.
- ZHANG Qifan, LI Yong, XU Ting, et al. Study on treating ammonia-nitrogen wastewater with catalytic oxidation of NaClO [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(1): 52-56.
- [20] 贾晓玲, 柯水洲, 朱佳. 次氯酸钠氧化脱除化学镀镍废水中的氨氮[J]. 环境工程, 2019, 37(1): 93-97.
- JIA Xiaoling, KE Shuizhou, ZHU Jia. Research on removal of ammonia nitrogen in electroless nickel plating wastewater by NaClO oxidation [J]. Environmental Engineering, 2019, 37(1): 93-97.

[作者简介] 黄雷(1996—), 硕士研究生, E-mail: 2538620872@qq.com. 通讯作者: 黄瑞敏, 教授, 硕士生导师. E-mail: lcmhuang@scut.edu.cn.

[收稿日期] 2022-03-14(修改稿)