

Journal of Electrochemistry

Volume 19
Issue 4 *Special Issue of Environmental
Electrochemistry (I)* (Editor: Professor LIN Hai-
bo)

2013-08-28

Advanced Treatment of Dyeing Wastewater for Reuse by Electrochemical Oxidation

Fei-xiang CHEN

Chu-yin YANG

Ming-ming ZHOU

Jia-De WANG

*College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou
310032, China; jdwang@zjut.edu.cn*

Recommended Citation

Fei-xiang CHEN, Chu-yin YANG, Ming-ming ZHOU, Jia-De WANG. Advanced Treatment of Dyeing Wastewater for Reuse by Electrochemical Oxidation[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(4): 341-344.

DOI: 10.61558/2993-074X.2119

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss4/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

印染废水的电化学深度处理及回用研究

陈飞翔, 杨初引, 周明明, 王家德*

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310032)

摘要: 针对印染废水水质特性,在 PbO_2/Ti 阳极、不锈钢板阴极的电解反应器中研究了电化学氧化对印染废水生化出水的处理效果. 试验结果表明,电氧化工艺可以实现化学需氧量(COD)、氨氮和色度的同步去除. 在电流密度 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时电解 60 min,废水中 COD、氨氮、色度、氯离子浓度以及 pH 值等指标均可达到 GB/T 19923-2005《城市污水再生利用工业用水水质》中工艺与产品用水标准,电流效率达 45.6%,吨水能耗 4.1 kW·h.

关键词: 印染废水; 回用; PbO_2/Ti 电极

中图分类号: X522

文献标识码: A

印染企业主要采用湿法加工工艺,其漂炼、染色、印花和整理等过程会在废水中残留 15% 的染料及大量助剂^[1]. 印染废水已成为最难处理的工业废水之一,具有高 COD(COD)、高盐度、高色度和可生化性差等特点^[2-3],其中芳香胺类中间体合成的偶氮染料对人体健康危害极大^[4]. 而每加工 1 吨纺织品需耗水 100 ~ 200 吨,80% 以上的用水作为工业废水排放,实际回用率不足 30%. 从水资源的高效利用考虑,印染废水的深度处理和回用均十分迫切.

生化工艺因成本低而成为企业处理废水的首选技术,主要是水解——好氧组合^[5]. 鉴于印染废水的如上水质特性,单一生化工艺难以实现污染物深度处理,使其达标排放和回用. 电化学氧化技术对污染物无选择性,可通过电解反应产生强氧化性的自由基降解污染物,实现对废水中 COD、氨氮等污染物同步去除,在污水处理中备受关注^[6],但鲜见关于废水电氧化深度处理回用的报道. 本文采用 PbO_2/Ti 为阳极的电氧化系统,进行印染企业生化处理后出水深度处理,对照 GB/T 19923-2005《城市污水再生利用工业用水水质》工艺与产品用水标准,从 COD、氨氮、色度、氯离子浓度及 pH 值等水质指标,评价技术的可行性和经济性.

1 实验

1.1 实验装置

实验装置为自制电氧化反应单元,如图 1 所示. 电解槽(PVC 材料,长×宽×高 = 12.0 cm×12.0 cm×16.0 cm)有效容积为 2 L,内置网板式 PbO_2/Ti 阳极(10 cm×10 cm,每块有效反应面积 200 cm^2)及相同尺寸不锈钢板阴极,极板间距 2 cm,槽前后端有进水口与出水口.

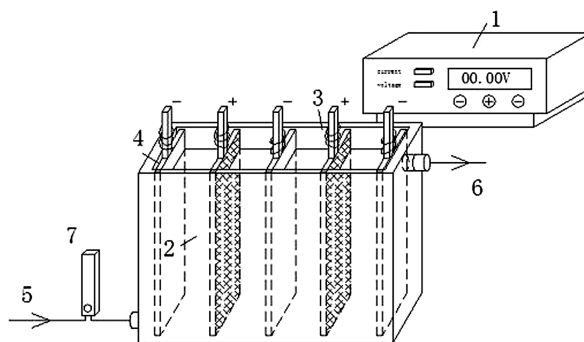


图 1 电化学实验装置

1. 直流电源; 2. 电解槽; 3. Ti/PbO_2 阳极; 4. 不锈钢阴极; 5. 进水口; 6. 出水口; 7. 流量计

Fig. 1 Experimental device

1. DC power supply; 2. Electrolysis cell; 3. Anode (Ti/PbO_2); 4. Cathode (stainless steel); 5. Inlet; 6. Outlet; 7. Flow meter

1.2 废水水质

实验废水(浙江某印染企业生化后出水)水质参数列于表 1.

表 1 废水水质参数
Tab. 1 Characteristics of wastewater

Characteristics	Value
pH	7.9
COD/(mg·L ⁻¹)	278
N-NH ₃ /(mg·L ⁻¹)	31.1
Color(Dimensionless)	50
C _{Cl⁻} /(mg·L ⁻¹)	278

1.3 实验操作

废水经蠕动泵进入电解槽, 体积为 2000 mL. 接通电源, 调节电流密度. 在不同电流密度下电解废水 90 min, 分别在 0、5、15、30、45、60 min 及 90 min 取样分析废水中的 COD、pH 和色度等指标, 评价电化学氧化工艺的处理效果.

1.4 仪器及分析方法

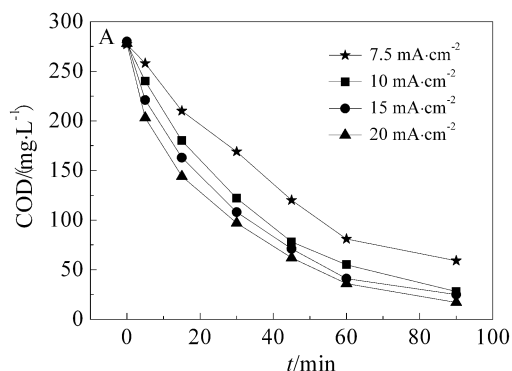
仪器: MPS 系列直流稳压稳流电源; PHS-3E 型 pH 计; JH-12 型 COD 恒温加热仪; 戴安 Dionex ICS-2000 分析仪.

分析方法: 重铬酸钾法 (GB11914-89) 测定 COD; 纳氏试剂分光光度法 (HJ535-2009) 测定氨氮; 稀释倍数法测定 (GB11903-89) 色度; 离子色谱监测氯离子.

2 结果与讨论

2.1 COD 与氨氮的同步去除

分别在电流密度 7.5 mA·cm⁻², 10 mA·cm⁻², 15 mA·cm⁻² 和 20 mA·cm⁻² 时电解废水, 取不同电解时间下的水样, 测定其中 COD 及氨氮含量, 结果如图 2A、2B 所示.



研究表明, 以 PbO₂/Ti 电极为阳极电解废水时, 电极反应会生成强氧化性物质如羟自由基(·OH), 无选择性地将有机物氧化成二氧化碳和水^[3, 6-7], 过程遵循电化学间接氧化的机理. 由图 2 可知, 电化学方法可基本上同步去除 COD 与氨氮, 两者无明显相互干扰且氨氮的去除率略高于 COD; 相同电解时间内, 废水中 COD 和氨氮的去除率随电流密度升高而提高; 在较高的电流密度下, COD 和氨氮的去除速度也更快, 但电流效率也会随电流密度升高而降低. 当电流密度为 10 mA·cm⁻², 15 mA·cm⁻² 和 20 mA·cm⁻² 时, 电解 60 min 后废水中 COD 和氨氮均达到废水回用标准 (COD < 60 mg·L⁻¹, 氨氮 < 10 mg·L⁻¹), 但电流密度 15 mA·cm⁻² 和 20 mA·cm⁻² 的电流效率分别为电流密度 10 mA·cm⁻² 的 70.2% 和 54.3%, 而电流密度 7.5 mA·cm⁻² 会延长反应时间 (废水需电解 90 min 后才能达到回用标准), 增加反应器容积. 因此, 针对本实验废水, 电流密度取 10 mA·cm⁻² 较为合适.

相对于生化法, 电氧化法去除氨氮更彻底, 且废水中的氨氮不会转化为硝态氮, 不增加废水中的离子浓度^[8]. 电流密度 10 mA·cm⁻² 时, 电解 45 min 后废水中氨氮浓度即达到回用标准 (10 mg·L⁻¹); 电解 90 min 后废水氨氮量低于检测限 (< 0.10 mg·L⁻¹), 去除率接近 100%, 这是常规的生化工艺无法达到的.

2.2 废水中色度和氯离子的去除

控制电流密度 10 mA·cm⁻², 不同电解时间下的废水氯离子浓度和色度结果如图 3 所示. 由图 3 可知, 色度随反应时间增加而降低. 电解 45 min, 色度从 50 下降至 5, 之后变化不明显; 电解 60 min, Cl⁻ 小于 250 mg·L⁻¹, 达到回用标准. 印染废水

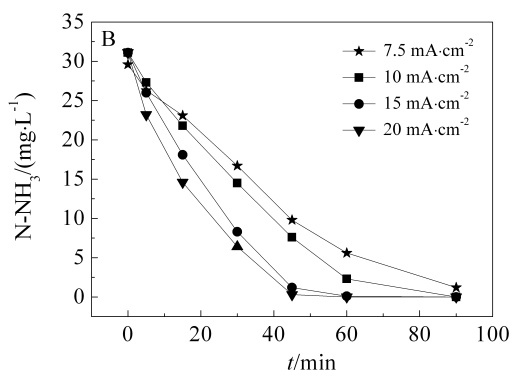


图 2 电流密度对 COD(A) 与氨氮(B) 去除的影响

Fig. 2 The removal of COD (A) and N-NH₃ (B) at different current densities

色度主要来源于染料分子的共轭体系,如碳碳双键、氮氮双键以及碳氧双键等不饱和基团和醌化合物等发色体系^[9],电氧化工艺通过共轭体系电子转移而实现有效污染物降解.从废水中 COD 与色度去除的同步性可以说明,污染物分子结构的共轭体系被破坏,污染物被矿化,这与文献已有报道基本符合^[5,9].

另外,电解前 60 min 氯离子浓度变化很小,之后有所下降(约 15%).分析认为,含氯离子废水电解时,氯离子会被氧化成单质氯、次氯酸^[10],后者氧化其它物质后又转化为氯离子,形成循环;随着废水中有机物和氨氮等还原物质的减少,少量氯气从废水中溢出,氯离子含量开始下降.

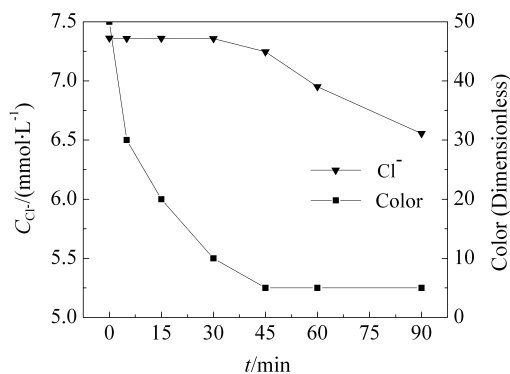


图3 废水中氯离子和色度随时间变化曲线

Fig.3 The concentration of Cl⁻ and chromaticity in wastewater removal at the current density of 10 mA·cm⁻²

2.3 电化学工艺经济性初探

以 PbO₂/Ti 阳极、不锈钢板阴极构成的电氧化工艺处理印染废水生化出水,电流密度 10 mA·cm⁻² 时电解 60 min, COD、氨氮、色度、氯离子浓度以及 pH 值等指标数值如表 2 所示,均满足 GB/T 19923-2005《城市污水再生利用工业用水水质》中工艺与产品用水标准.

表2 电化学处理水质与回用标准

Tab.2 Characteristics of the electrochemical processing and reuse standard

Project	Effluent	Reuse standards
pH	7.8	6.5~8.5
COD/(mg·L ⁻¹)	55	60
N-NH ₃ /(mg·L ⁻¹)	2.3	10
Color(Dimensionless)	5	30
C _{Cl⁻} /(mg·L ⁻¹)	246.7	250

根据文献^[11]推荐的电流效率计算公式,据表 2 数据可得电氧化降解 COD 和氨氮的电流效率分别为 37.36%和 8.27%,总电流效率为 45.6%.

电流密度 10 mA·cm⁻² 时电解 60 min 的吨水能耗 4.1 kW·h,电价按每千瓦时 0.866 元计算(浙江工业用电平均电价),则每吨水处理成本 3.55 元,扣除水回用减少的企业用水费(印染厂供水价格 2.60 元/吨)和污水入网费(化工、制革、印染等高污染工业企业污水 2.80 元/吨),废水处理回用净节省 1.85 元/吨.而且,废水深度处理回用可有效实现污染物减排.按废水处理规模 200 吨/天计,年运行 300 天,则每年向环境减少排放 COD 13.98 吨、氨氮 1.73 吨.

3 结论

电氧化工艺可实现对印染废水生化出水深度处理.以 PbO₂/Ti 阳极、不锈钢板阴极构成的电解槽,控制电流密度 10 mA·cm⁻² 时,电解 60 min, COD、氨氮、色度、氯离子浓度以及 pH 值等指标均达到 GB/T 19923-2005《城市污水再生利用工业用水水质》工艺与产品用水标准,每吨水能耗 4.1 kW·h,处理费用 3.55 元,可有效实现污染物减排.

参考文献(References):

- [1] Malijaei A, Mokhtar A, Mahmoodi N M. Decolorization and aromatic ring degradation of colored textile wastewater using indirect electrochemical oxidation method [J]. Desalination, 2009, 249(3):1074-1078.
- [2] Ren L(任亮). Treatment and reuse of printing and dyeing wastewater by hydrolysis/contact/oxidation/UF/RO[J]. Technology of Water Treatment, 2012, 38(7):119-121.
- [3] Chatzisyneon E, Xekoukoutakis, Coz A, Kalogerakis N, et al. Electrochemical treatment of textile dyes and dye-house effluents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(2): 998-1007.
- [4] Wojnárovits L, Takács E. Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview [J]. Science Direct, 2008(3), 77: 255-244.
- [5] Wei C H(韦朝海), Huang H J(黄会静), Ren Y(任源), et al. Analysis of novel style biological fluidized bed A/O combined process in dyeing wastewater treatment[J]. Environmental Science, 2011, 32(4): 1048-1054.
- [6] Mook W T, Chakrabarti M H, Aroua M K, et al. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic

- carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review[J]. *Desalination*, 2012, 285: 1-13.
- [7] Rajkumar D, Palanivelu K. Electrochemical treatment of industrial wastewater[J]. *Journal of hazardous materials*, 2004, 113(1/3): 123-129.
- [8] Kim K W, Kim Y J, Kim I T. The electrolytic decomposition mechanism of ammonia tonitrogen at an IrO₂ anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(22): 4356-4364.
- [9] Chen G H. Electrochemical technologies in wastewater treatment[J]. *Separation and purification Technology*, 2004, 38(1): 11-41.
- [10] Zhou M H, Lei L C. Electrochemical regeneration of activated carbon loaded with *p*-nitrophenol in a fluidized electrochemical reactor[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(21): 4489-4496.
- [11] Bensalah N, Quiroz Alfaro M A, Martínez-Huitle C A. Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing Alphazurine A dye[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 149(1/3): 348-352.

Advanced Treatment of Dyeing Wastewater for Reuse by Electrochemical Oxidation

CHEN Fei-xiang, YANG Chu-yin, ZHOU Ming-ming, WANG Jia-de*

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: In response to the characteristics of dye wastewater, the electrochemical oxidation of effluents from the biochemical process of dyeing wastewater was studied in the electrochemical reactor using PbO₂/Ti electrode as the anode and stainless steel plate as the cathode. The results revealed that the electrochemical oxidation could simultaneously remove the Chemical Oxygen Demand (COD), ammonia and chromaticity. At the residence time of 60 min and current density of 10 mA · cm⁻², the COD, ammonia, chromaticity, concentration of chloride ion and pH values could meet the water standards for "the reuse of urban recycling water-water quality standard for industrial use" (GB/T 19923-2005) with the current efficiency of 45.6%. The energy consumption was 4.1 kW · h for advanced treatment of per ton wastewater.

Key words: dyeing wastewater; reuse; PbO₂/Ti electrode