

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0483

郑垒, 汪晓军, 汪星志. 2016. 过硫酸盐-石灰苏打处理印染反渗透浓水研究[J]. 环境科学学报, 36(1): 166-171

Zheng L, Wang X J, Wang X Z. 2016. The treatment of reverse osmosis concentrate from textile and dyeing industry with persulfate sulfate oxidation and lime-soda softening[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(1): 166-171

## 过硫酸盐-石灰苏打处理印染反渗透浓水研究

郑垒, 汪晓军\*, 汪星志

华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006

收稿日期: 2015-03-16 修回日期: 2015-05-12 录用日期: 2015-05-23

**摘要:** 本文通过热活化过硫酸盐(PS)氧化印染反渗透浓水(ROC)中的难降解有机物,并辅以石灰苏打软水技术降低其硬度,以期实现印染ROC的回用。PS氧化研究表明,酸性条件相对于中性和碱性条件更有利于反应的进行,适宜的初始PS浓度为 $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,经济有效的活化温度为 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 。PS氧化降解ROC中难降解有机物的过程符合一级降解动力学模型。经PS氧化处理后,ROC中 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度由 $9600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $10350\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,节省了回用时印染助剂的投加;TOC浓度 $<1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,表明ROC中难降解有机物已基本矿化。石灰苏打脱除印染ROC中硬度的研究表明, $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的石灰和 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苏打投加量是降低硬度的最为适宜的药剂组合方式。PS-石灰苏打处理印染ROC可稳定实现出水 $\text{COD}<21.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,硬度 $<17.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,满足印染废水回用要求。

**关键词:** 反渗透浓水;过硫酸盐;石灰苏打;难降解有机物;硬度

文章编号: 0253-2468(2016)01-166-06 中图分类号: X703 文献标识码: A

## The treatment of reverse osmosis concentrate from textile and dyeing industry with persulfate sulfate oxidation and lime-soda softening

ZHENG Lei, WANG Xiaojun\*, WANG Xingzhi

College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006

Received 16 March 2015; received in revised form 12 May 2015; accepted 23 May 2015

**Abstract:** For total recycling of reverse osmosis concentrate(ROC) in textile and dyeing industry, the refractory organics were oxidized by heat activated persulfate(PS), and was softened by lime-soda. It is shown that the oxidation process of ROC favored acidic condition than neutral and alkaline conditions, and the initial PS concentration at  $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $75\text{ }^\circ\text{C}$  would be most effective and economic. Simultaneously, refractory organics degradation of ROC well fitted by using the pseudo-first-order model. In addition, the sodium sulfate concentration could increase from  $9600$  to  $10350\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  to save the supplementation in dyeing procedure, and total organic carbon decreased from  $34.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  to  $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  or less. The appropriate lime and soda dosage were determined to be  $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  for softening, respectively. The results show that the after proper treatment, the effluent was satisfied for reuse ( $\text{COD} < 21.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , total hardness  $< 17.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in the dyeing process.

**Keywords:** reverse osmosis concentrate; persulfate; lime-soda; refractory organics; hardness

### 1 引言(Introduction)

纺织印染行业废水具有排放量大、水质变化大、有机物浓度高、色度高等特点,其处理相对复杂(宋梦琪等, 2015)。近年来,由于水资源的紧缺,众多环保学者在印染废水回用领域进行了大量研究。

为了保证印染废水出水的稳定达标和中水回

用,双膜法成为印染废水处理领域深度处理最为常用的处理技术,研究表明,全国75%以上的印染企业利用双膜法作为深度处理技术(李丽等, 2014)。双膜法技术包括超滤和反渗透(RO)两种膜处理技术。RO出水包括淡水和浓水,其中,淡水可直接排放或完全回用于印染工序,浓水由于盐度高、含一定浓度的难降解有机物和硬度,不仅不能直接排放,

基金项目: 广东省中国科学院全面战略合作专项资金竞争性分配项目(No.2013B091500028)

Supported by the Comprehensively Cooperative and Competitive Assigned Project of Chinese Academy of Sciences in Guangdong Province (No. 2013B091500028)

作者简介: 郑垒(1985—),男, E-mail: 420052590@163.com; \* 通讯作者(责任作者), E-mail: cexjwang@scut.edu.cn

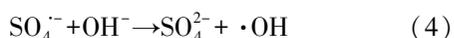
Biography: ZHENG Lei (1985—), male, E-mail: 420052590@163.com; \* Corresponding author, E-mail: cexjwang@scut.edu.cn

而且处理相当困难.目前,针对印染反渗透浓水(ROC)的主要处理措施有直接排放处理、回流二次处理和膜蒸馏技术.直接排放处理一般是指直接排入海洋,是最为常用的浓水处理技术,但此技术受到地理位置限制,在广大内陆等离海岸较远的地区不宜推广.回流二次处理是指将浓水回流至水处理系统的前处理段,再次进入水处理系统进行二次处理,这样使浓水中的难降解有机物和高盐度物质得不到外排,长期回流会导致生化系统盐分逐渐积累,微生物活性降低并最终导致生物处理系统的崩溃.膜蒸馏技术是一种膜技术与蒸馏技术相结合的膜分离技术,可以实现浓水和盐分的完全回收,但该技术耗能太高,大部分企业很难承受.另外,汪晓军等采用 Fenton 氧化结合石灰苏打处理印染 ROC,实现了印染 ROC 的完全回用,但由于 Fenton 氧化技术处理过程中有可能带入印染需严格限制的  $\text{Fe}^{2+}$ ,因此,需要后续设置絮凝沉淀池以完全去除出水中的  $\text{Fe}^{2+}$ (袁延磊等, 2015).鉴于现有各浓水处理工艺的不足,亟需开发一种新的处理工艺解决地理位置受限、处理成本过高及处理工艺复杂等难题.

过硫酸盐(PS)氧化作为一种新型的高级氧化技术近年来在环境领域逐渐受到研究人员的关注(李丽等, 2014; 廖云燕等, 2014).在常温条件下,PS 是一种较为温和的氧化剂,反应速率较慢.当 PS 受到外界条件如热、微波、过渡金属离子作用时容易被活化,产生氧化性更强的硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ),其标准氧化还原电位  $E^0 = 2.60 \text{ V}$ ,高于 PS 的  $E^0 = 2.01 \text{ V}$ (Tsitonaki *et al.*, 2008).相应的反应原理如下:



pH 对 PS 降解有机物有一定的影响,杨照荣等(2013)的研究表明,PS 的氧化能力在碱性条件下比酸性和中性条件下较强,因为在碱性条件下硫酸根自由基会生成氧化能力更强的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ,  $E^0 = 2.80 \text{ V}$ ),反应如下:



除 pH 外,初始 PS 投加量、反应温度都是影响 PS 氧化反应的重要影响因素.PS 氧化镇痛药(立痛定)的研究表明,有机物的氧化速率在一定初始 PS 范围内随初始 PS 用量的增加而加快(Deng *et al.*, 2013).温度的提升大大提高了 PS 分解垃圾渗滤液

中腐殖酸的速率,温度从  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  上升到  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  时,有机物去除率从  $63.5\%$  上升到  $76.0\%$ ,温度继续上升到  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,有机物去除率上升到  $78.8\%$ (Xu *et al.*, 2012).

石灰苏打软水技术是废水处理领域最为传统的脱硬度技术(Williams *et al.*, 1986; Kirner *et al.*, 1978).印染用水中硬度过高会造成染料在染色织物表面分配的不均匀性,同时降低染色织物的色牢度,是印染回用水严格规定的水质指标(Khatri *et al.*, 2015).采用石灰软化和微滤工艺处理某热电厂的循环冷却排污水的研究表明,石灰软化可大大降低废水的硬度和碱度,出水完全满足回用要求(关新玉, 2005).

本研究结合印染 ROC 水质特点及印染回用时需补充大量硫酸钠作为印染助剂的要求,将 PS 氧化和石灰苏打软水技术联合应用于印染 ROC 处理过程中.首先利用条件实验和正交试验研究 PS 氧化去除印染 ROC 难降解有机物的影响因素,包括反应 pH、初始 PS 投加量和反应温度等条件,研究有机物降解的动力学模型;其次分析 PS 氧化前后无机组分和有机组分;最后确定石灰苏打脱硬度的最佳的石灰和苏打药剂投加量组合.

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 印染废水 ROC

印染 ROC 取自佛山市西樵镇某纺织有限公司,废水总排放量  $60000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ , ROC 排放量约  $20000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ .原水水质:  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  为  $112.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$  为  $0.05$ ,  $\text{TOC}$  为  $34.0 \sim 35.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  约  $9600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  约  $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^-$  约  $650 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 为  $8.3 \sim 8.8$ .

### 2.2 主要仪器和药品

pHs-3c 便携式 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); COD 快速密闭消解测定仪(广东, 韶关); BOD 测定仪(美国, HACH); 电子天平, 恒温振荡器(上海精密科学仪器有限公司); 离子色谱仪 ICS-1600(美国, 戴安); TOC 测定分析仪 TOC-LCPH/CPN(日本, 岛津); PS、磷酸二氢钠、石灰和苏打等药剂均为分析纯(天津科密欧化学试剂有限公司).

### 2.3 试验方法及条件

有机物降解:取  $100 \text{ mL}$  ROC 于  $250 \text{ mL}$  的锥形瓶中,加入  $0.3 \text{ g}$  磷酸二氢钠缓冲溶液,以  $10\%$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $10\%$  的  $\text{NaOH}$  调节 pH 值,加入一定量的过

硫酸钠,锥形瓶置于恒温振荡器中,一定温度条件下完成活化氧化反应。

硬度脱除:取 200 mL 经过硫酸钠氧化处理后的浓水,投加一定浓度的石灰并在  $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下搅拌反应 10 min;加入一定浓度的苏打,  $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下搅拌反应 15 min,静置沉淀 30 min,取上清液测定出水硬度。

#### 2.4 检测项目和分析方法

COD 采用快速密闭消解法 (HJ/T 399—2007) 测定,  $\text{BOD}_5$  采用稀释接种法测定, TOC 采用燃烧氧化-非分散红外吸收法 (HJ 501—2009) 测定, 硬度测定采用锅炉用水和冷却水分析方法中硬度的测定方法 (GB/T 6909—2008), 硫酸盐和氯离子采用离子色谱法测定, 碳酸盐采用标准盐酸滴定法测定, 以酚酞和甲基橙作指示剂。

采用 SPSS 18 统计分析软件在 95% 置信区间做方差分析, 进行差异显著性检验, 采用 Origin 8.0 对数据作图。

### 3 结果与讨论 (Results and discussion)

#### 3.1 PS 氧化单因素试验研究

3.1.1 pH 对 PS 氧化印染 ROC 的影响 不同 pH 条件对 PS 热活化处理印染 ROC 的影响如图 1 所示, 其中, ROC 的初始 COD 为  $115.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应温度为  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , 过硫酸钠的初始浓度为  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 振荡速度为  $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。由图 1 可以看出, 在 pH 为 5 时, 4 h 的反应时间内溶液的 COD 由  $112 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  降低到  $21.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 有机物的去除率达到 81.6%。当溶液的 pH 从 5.0 降低至 3.0 时, 有机物降解率增加不显著 ( $p > 0.05$ ), 考虑到后续出水回调影响成本, 确定反应体系适宜的 pH 条件为 5.0。在任意试验 pH

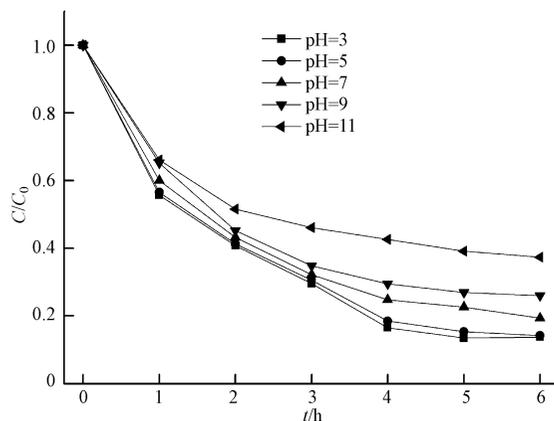


图 1 pH 对 PS 氧化印染 RO 浓水中有机物去除效果的影响

Fig.1 Effect of pH on the oxidation of refractory organics

条件下, 在 4~6 h 的反应时间内, 溶液的 COD 变化不明显 ( $p > 0.05$ ), 表明在 4 h 反应时间内, 有机物的降解已基本完成。另外, 当  $\text{pH} > 5.0$  时, 印染 ROC 的有机物降解速率随反应体系 pH 的升高而逐渐降低 ( $p < 0.05$ ), 表明酸性条件相对于中性和碱性条件更有利于 PS 对 ROC 中有机物的降解。本实验的研究结果与常温条件下活性炭活化 PS 氧化偶氮染料酸橙 7 的研究结果相一致, 这可能是由于酸性条件下 PS 更容易产生  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ , 而  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  在 PS 氧化印染 RO 浓水中的有机物过程中起到了重要作用 (Yang *et al.*, 2011)。

3.1.2 初始 PS 浓度对 PS 氧化的影响 在温度  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} = 5$  的条件下研究了不同初始 PS 浓度 ( $200 \sim 2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 对 ROC 中有机物氧化的影响, 结果见图 2。当初始 PS 浓度从  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  上升到  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 4 h 的反应时间内溶液的 COD 由  $98.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  降低至  $21.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 表明初始 PS 浓度对印染 ROC 中难降解有机物的降解有很大影响, 印染 ROC 中难降解有机物的降解速率随 PS 初始浓度的升高而逐渐升高 ( $p < 0.05$ )。当初始 PS 浓度由  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  升高到  $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 溶液的 COD 变化不明显 ( $p > 0.05$ ), 表明  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的初始 PS 浓度产生的  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  和  $\cdot\text{OH}$  已基本上能满足印染 ROC 中难降解有机物的分解, 过量的初始 PS 量不仅不能增加难降解有机物的降解速率, 而且会造成 PS 的浪费, 因此, 确定本反应体系最佳的 PS 初始浓度为  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本研究的结果与酸活化 PS 氧化敌草隆的结果一致, 有机物的降解速率随初始 PS 浓度的升高而升高, 当初始 PS 浓度增加到一定浓度时, 有机物

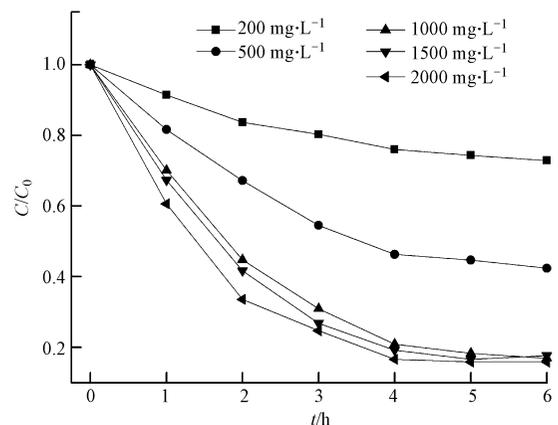


图 2 初始 PS 浓度对 PS 氧化印染 RO 浓水中有机物去除效果的影响

Fig.2 Effect of initial PS concentration on the oxidation of refractory organics

(敌草隆)的降解速率升高不显著(Tan *et al.*, 2012).这可能是由于适量的 PS 产生了足够反应体系内有机物氧化产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ ,过量的 PS 由于被还原后生成了大量的  $\text{SO}_4^{2-}$  对 PS 氧化的抑制作用(Gu *et al.*, 2011).

3.1.3 温度对 PS 氧化的影响 温度是影响 PS 活化氧化有机物的一个重要因素,温度对 PS 氧化 ROC 中有机物的影响效果见图 3,在最适宜的 pH 和初始 PS 浓度条件下,选择温度 65~80 °C 进行活化.在 4 h 的反应时间内,ROC 的 COD 在 65、70、75 和 80 °C 条件下从 112  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  分别降低到 84.7、42.5、21.5 和 19.8  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,表明 ROC 的有机物去除效率随反应温度的增加而增加( $p < 0.05$ ).温度由 75 °C 增加到 80 °C 时,ROC 的 COD 在反应的 4~6 h 内,COD 变化不大( $p > 0.05$ ),表明在此反应体系内,75 °C 温度可以快速活化 PS,考虑到经济成本,确定本研究的适宜的活化温度为 75 °C.

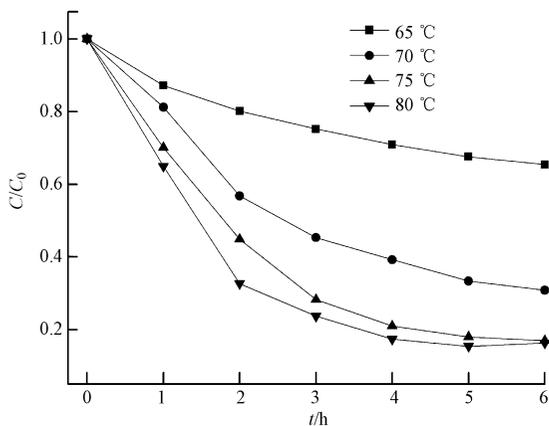


图 3 温度对 PS 氧化印染 ROC 的影响

Fig.3 Effect of temperature in the oxidation of refractory organics in ROC

不同温度下 PS 活化氧化 ROC 有机物的过程符合一级降解动力学,反应速率常数分别为 0.0682  $\text{h}^{-1}$  ( $R^2 = 0.95$ , 65 °C)、0.2031  $\text{h}^{-1}$  ( $R^2 = 0.96$ , 70 °C) 和 0.3148  $\text{h}^{-1}$  ( $R^2 = 0.95$ , 75 °C).反应速率常数随温度升高不断增大.这可能是由于反应温度越高,PS 中的 O—O 越容易断裂,产生的自由基就越多,对氧化难降解有机物越有利.这与热激活 PS 降解卡马西平和奥卡西平的研究相类似,表明温度的升高更有利于 PS 的活化和体系中难降解有机物的分解(杨照荣等, 2013).

### 3.2 PS 氧化正交试验研究

在单因素实验基础上利用正交试验进行实验

优化,采用 3 因素 3 位级正交试验,正交试验方案与试验结果分析见表 1 和表 2.由表 1 和表 2 可确定 PS 氧化反应中各因素对有机物去除率影响的强弱顺序为:温度>初始 PS 浓度>pH.其中,温度的极差为 0.36,高于其他因素,是影响有机物去除效果的主要因素.由此得到最适宜的 PS 氧化条件为:pH 为 5.0,初始 PS 浓度为 1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,反应温度为 75 °C.

表 1 正交试验方案与结果

Table 1 The design and results of orthogonal test

因素	pH	初始 PS 浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	$C/C_0$
实验 1	5.0	200	65	0.78
实验 2	5.0	500	70	0.59
实验 3	5.0	1000	75	0.18
实验 4	7.0	200	70	0.72
实验 5	7.0	500	75	0.27
实验 6	7.0	1000	65	0.79
实验 7	9.0	200	75	0.69
实验 8	9.0	500	65	0.65
实验 9	9.0	1000	70	0.43

通过条件试验研究表明,PS 氧化处理印染废水 ROC 的适宜条件为:pH 为 5.0,初始 PS 浓度为 1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,反应温度为 75 °C;正交优化试验研究表明,PS 氧化处理印染废水 ROC 的最适宜条件和条件试验完全一致,表明在此条件下利用 PS 处理印染 ROC 可以达到较好的有机物去除效果.

表 2 正交试验计算分析表

Table 2 The calculation and analysis of orthogonal test

因素	均值 1	均值 2	均值 3	极差
pH	0.517	0.593	0.59	0.076
初始 PS 浓度	0.73	0.503	0.467	0.263
反应温度	0.74	0.58	0.38	0.36

### 3.3 PS 反应过程中各组分的变化

PS 氧化反应过程中由于投加 PS 氧化废水中的难降解有机物,反应过程中溶液的各组分发生了变化,主要包括无机和有机成分的变化.无机组分的变化主要是指 ROC 中的硫酸钠随着反应的持续进行浓度不断升高.从图 4 可以看出,在投加 1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 PS 条件下,6 h 后出水硫酸根的浓度上升到 10350  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,出水回用于印染工艺,浓水中的高浓度硫酸盐不仅没有浪费,而且得到提升并作为染色助剂应用,减少染色工艺投加硫酸钠 10  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  以

上,硫酸钠市场成本为  $0.68 \text{ 元} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 节约成本  $6.8 \text{ 元} \cdot \text{m}^{-3}$ . 有机组分的变化主要是指 ROC 中的难降解有机物在 PS 作用下不断矿化的过程. ROC 中的 TOC 在 4 h 的反应时间内降低到  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下, 表明经 PS 氧化后废水中的难降解有机物数量明显减少, 实现了难降解有机物的基本矿化.

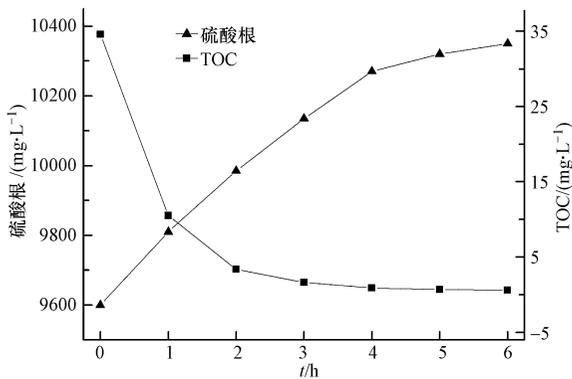


图4 PS 反应前后硫酸根和 TOC 的变化

Fig.4 The changes of sulfate radical and TOC in PS oxidation

### 3.4 石灰苏打软化印染 ROC 研究

3.4.1 石灰投加量的影响 石灰可以有效脱除水体中的镁离子, 其相应的反应方程式如下:



由于  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的  $K_{sp}$  ( $1.8 \times 10^{-11}$ ) 比  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的  $K_{sp}$  ( $5.5 \times 10^{-6}$ ) 小 5 个数量级, 石灰投加入溶液中以后, 生成更难溶的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀使溶液中的镁离子得到去除 (蔡明招等, 2009). 溶液中的总硬度、钙硬度、镁硬度和 pH 随石灰投加量的变化见图 4. 总硬度、钙硬度和溶液的 pH 随石灰投加量的增加不

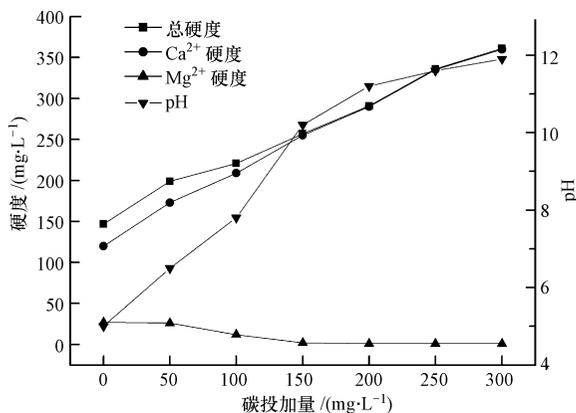


图5 石灰投加量对硬度和 pH 的影响

Fig.5 The changes of hardness and pH with the increase of lime concentration

断增加, 相反地, 镁硬度却在不断降低. 当石灰的投加量增加到  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 溶液的 pH 达到 10.2, 镁硬度降低到  $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 继续投加石灰, 镁硬度变化不大 ( $p > 0.05$ ), 表明石灰投加量已满足溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  的去除, 确定此反应体系适宜的石灰投加量为  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

3.4.2 苏打投加量的影响 苏打即无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 苏打可以和溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  结合生成难溶的白色沉淀碳酸钙, 碳酸钙的  $K_{sp}$  仅为  $4.8 \times 10^{-9}$ , 可以有效降低溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  硬度. ROC 浓水中总硬度、 $\text{Ca}^{2+}$  硬度、 $\text{Mg}^{2+}$  硬度和总硬度去除率随苏打投加量增加的变化见图 6. 由图 6 可知, 苏打投加量从  $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 总硬度和  $\text{Ca}^{2+}$  硬度急剧下降至  $16.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 总硬度去除率达到 83.6%, 苏打投加量继续增加, 总硬度和  $\text{Ca}^{2+}$  硬度变化不大 ( $p > 0.05$ ). 由于印染用水标准明确规定回用水的总硬度小于  $17.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (崔家琪, 2013), 确定适宜的苏打投加量为  $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

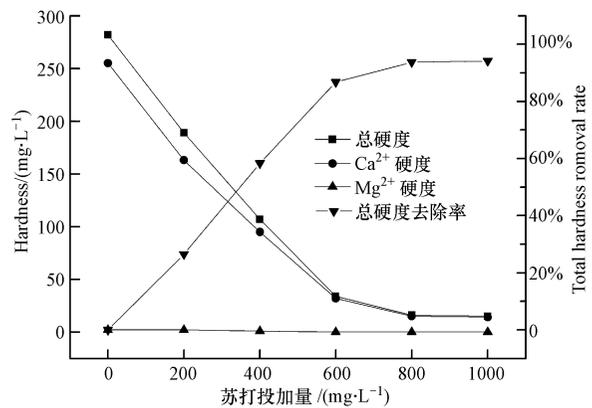


图6 苏打投加量对硬度和总硬度去除率的影响

Fig.6 The changes of hardness and total hardness removal rate with the soda increase

### 3.5 运行成本分析

在实验室小试基础上进行成本分析, PS-石灰苏打处理印染 ROC 的主要处理费用包括加热费用、药剂投加费用、电费及自来水和印染过程硫酸钠节省费用. 以空气源热泵加热印染废水 ROC 提升温度  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $25 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 吨水成本 10.0 元, 吨水投加过硫酸钠、石灰和苏打成本 5.06 元, 处理 1 t 浓水可节约自来水成本 3.50 元, 印染节省硫酸钠成本 6.80 元以上, 合计吨水处理成本 4.76 元. 同膜蒸馏-化学氧化技术处理反渗透浓水 ( $10.50 \text{ 元} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 相比具有明显的经济优势和实用价值 (岳昭, 2011).

经 PS 氧化-石灰苏打处理后的出水作为印染介

质进行染色试验,在硬度满足印染回用水前提下 ( $<17.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{COD} < 21.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时染色织物的各性能完全满足印染要求,表明本工艺处理印染 ROC 浓水可实现其完全回用。

#### 4 结论 (Conclusions)

1) PS 氧化-石灰苏打技术可以有效去除印染 ROC 中的难降解有机物和硬度,经适当处理后出水可实现回用于染色工序。

2) 酸性条件有利于 PS 氧化处理印染 ROC 中的难降解有机物,最适宜的初始 PS 投加量为  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,最适宜的活化温度为  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ,氧化反应过程符合一级准动力学方程。

3) PS 氧化反应前后,溶液中无机和有机组分发生明显变化,硫酸钠浓度得到进一步提升,大大节省了印染工序投加量和印染成本,难降解有机物基本完成矿化。

4)  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的石灰投加量和  $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的苏打投加量可以将废水的硬度降低至  $17.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下,出水满足印染回用水要求。

**责任作者简介:**汪晓军(1964—),男,博士,华南理工大学环境与能源学院教授,博士生导师,主要从事工业废水深度处理研究。E-mail: cexjwang@scut.edu.cn.

#### 参考文献 (References):

蔡明招,杭义萍,余倩.2009.分析化学[M].北京:化学工业出版社.352-353

崔家琪.2013.采用 Fenton-石灰苏打耦合工艺处理印染反渗透浓水及其回用研究[D].广州:华南理工大学.6

Deng J, Shao Y S, Gao N Y, *et al.* 2013. Thermally activated persulfate (TAP) oxidation of antiepileptic drug carbamazepine in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 228: 765-771

Gu X G, Lu S G, Li L, *et al.* 2011. Oxidation of 1, 1, 1-trichloroethane stimulated by thermally activated persulfate [J]. *Industrial &*

*Engineering Chemistry Research*, 50(19): 11029-11036

关新玉.2005.石灰软化—微滤技术处理电厂循环冷却排污水的应用研究[D].保定:华北电力大学.65

Khatri A, Peerzada M H, Mohsin M, *et al.* 2015. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution[J]. *Journal of Cleaner Production*, 87: 50-57

Kimer J C, Littler J D, Angelo L A. 1978. A waterborne outbreak of giardiasis in Camas, Wash [J]. *Journal American Water Works Association*, 70(1): 35-40

李丽,刘占孟,聂发挥.2014a.过硫酸盐活化高级氧化技术在污水处理中的应用[J].*华东交通大学学报*, 31(6): 114-118

李丽,杨成,龙超.2014b.印染生化尾水反渗透深度处理工艺膜污染成因分析[J].*环境工程学报*, 8(1): 77-81

廖云燕,刘国强,赵力,等.2014.利用热活化过硫酸盐技术去除阿特拉津[J].*环境科学学报*, 34(4): 931-937

宋梦琪,周春江,马鲁铭.2015.水解酸化工艺处理印染废水的机理[J].*环境工程学报*, 9(1): 102-106

Tan C Q, Gao N Y, Deng Y, *et al.* 2012. Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 203: 294-300

Tsionaki A, Smets B F, Bjerg P L. 2008. Effects of heat-activated persulfate oxidation on soil microorganisms[J]. *Water Research*, 42(4/5): 1013-1022

Williams R B, Culp G L. 1986. Lime-soda softening//Van Nostrand Reinhold. *Handbook of public water systems* [M]. New York: Marcel Dekker Inc. 659-693

Xu X Y, Zeng G M, Peng Y R, *et al.* 2012. Potassium persulfate promoted catalytic wet oxidation of fulvic acid as a model organic compound in landfill leachate with activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 200-202: 25-31

Yang S Y, Yang X, Shao X T, *et al.* 2011. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature [J]. *Journal of Hazardous Material*, 186(1): 659-666

杨照荣,崔长征,李炳智,等.2013.热激活过硫酸盐降解卡马西平和奥卡西平复合污染的研究[J].*环境科学学报*, 33(1): 98-104

袁延磊,汪晓军,饶力,等.2015.印染 RO 浓水深度处理及回用[J].*环境工程学报*, 9(2): 781-786

岳昭.2011.超滤-反渗透双膜系统浓水深度处理技术研究[D].北京:中国石油大学.72