

印染污泥与废水的新型循环处理方法探索

张大磊¹ 赵建雪¹ 齐元峰^{1,2} 王长智²

(1. 青岛理工大学 环境与市政工程学院, 山东 青岛 266033; 2. 浙江省环境保护科学设计研究院, 浙江 杭州 310007)

摘要 以印染污泥水热解-碳化后的污泥炭、回收铁粉、砂质页岩为原料制备污泥微电解填料,并用于印染气浮处理后废水的处理。以田口正交实验和单因素实验考察污泥碳微电解填料的制备参数对印染废水的处理效果影响,并对废水 COD_{Cr}和氨氮的微电解降解过程反应动力学进行了分析。结果表明:铁含量为 30%,烧结温度为 900 °C 制备的污泥碳微电解填料对气浮后的印染废水 COD_{Cr}去除率达 51.64%,氨氮去除率达 41.78%。污泥碳微电解材料降解 COD_{Cr}和氨氮符合伪一级动力学模型,降解 COD_{Cr}和氨氮的活化能分别为 42.589 和 21.134 J/mol。

关键词 印染污泥炭;污泥微电解填料;印染气浮废水;协同处理

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

0 引言

我国是印染大国,印染行业对我国的经济建设提供巨大的支撑,但印染污泥与废水产生的污染问题也不容忽视^[1]。印染废水主要是纤维类工艺品在预处理、染色及漂洗等工艺产生,具有水质水量波动大、有机物含量高、可生化性差、色度高和温度高等特点^[2];印染污泥主要由生产过程产生的废渣和废水处理产生的剩余污泥组成,以布料纤维、多环芳烃、重金属、染料残留、表面活性剂、助染剂、生物残渣等有机类污染物为主^[3,4]。随着国家“水十条”及节能减排等政策与法规的实施,印染废水与污泥的处理问题逐渐成为制约印染行业发展的瓶颈^[5]。

印染污泥的处理方式普遍以焚烧和卫生填埋为主,但焚烧法的运行费用极高且易于产生废气等二次污染^[6];由于印染污泥含有大量的染料、助剂及衍生物,具有一定的环境风险^[7];填埋法不仅占用大量土地,而且填埋产生的渗滤液容易对地下水造成二次污染^[8]。在封闭空间内对印染污泥处置的热解方法,对废气进行有效的控制,并且其运行温度相对较低,既可以实现污泥减量又能够产生污泥碳,近年来受到环保行业的关注^[9-11]。但污泥炭除了作为燃料或吸附剂外,其余的应用报道较为少见。印染废水目前已经趋于成熟,而如处理技术如混凝法^[12]、活性炭吸附法^[13]、膜分离法^[14]、高级氧化法^[15]、电化学法^[16]和微电解法^[17]等以提升现有印染废水处理效果的手段成为印染废水处理研究的重点。在上述的方法中,微电解法以具有不产生二次污泥、无药剂添加和能耗低的特点越来越引起印染废水处理企业的关注^[18]。但以印染污泥制备的污泥碳作为微电解材料的原料方面的报道极为少见。

本研究以浙江某印染污泥热解碳化制备的污泥碳粉作为原料制备微电解材料,并用于印染气浮池废水处理中。具体开展(1)明确污泥碳微电解填料的制备参数;(2)考察对印染废水的处理效果;(3)微电解对废水 COD_{Cr}和氨氮降解反应动力学分析。以实现探索印染污泥与废水的新型循环处理方法的目的。

1 材料和方法

1.1 实验材料和设备

铁粉取自浙江省湖州某机械加工产生的废铁屑,经脱油处理后采用氮气保护的球磨机粉碎至 100 目;污

收稿日期:2019-10-11

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07208-009-06);潍坊市科学技术发展计划(2019ZJ1300);青岛理工大学重点学科开放基金(QUTSEME201924)资助

通讯作者:齐元峰,男,汉族,工学博士,副教授,研究方向:环境工程,E-mail:qiyuanfeng@qut.edu.cn.

泥碳粉来自浙江合泽环境股份有限公司以热解法处理印染污泥制备的污泥碳粉;砂质页岩取自浙江湖州太湖周边的砂质页岩. 污泥碳粉和砂质页岩分别放于 105 °C 电热恒温鼓风干燥箱内干燥至恒重并粉碎至 100 目. 污泥碳灰分(600 °C, 有氧煅烧)及砂质页岩的化学成分组成采用 X 射线荧光光谱仪(XPS, S8 TIGER, 德国 Bruker)进行测试;污泥碳和砂质页岩的总无机碳(TIC)测试采用日本岛津 TOC-5000A 总有机碳分析仪进行测定. 印染废水取自浙江省湖州市诚泽水务印染废水处理厂的气浮出水, 水质指标参数如表 1 所示.

表 1 气浮池出水水质指标

出水参数	COD _{Cr} /mg · L ⁻¹	氨氮/mg · L ⁻¹	pH 值	温度/°C
指标	850 ± 50	20 ± 2	7 ± 1	20 ± 5

实验使用的药剂均为 AR 级, 药剂配制使用的水为经 RO 膜反渗透处理后的水. 主要试剂有: 硫酸(H₂SO₄, ρ = 1.84 g/mL; 重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)溶液, C = 0.250 mol/L; 硫酸汞(HgSO₄)溶液, ρ = 100 g/L; 酒石酸钾钠(KNaC₄H₆O₆ · 4H₂O), ρ = 500 g/L; 实验设备有 DHG-9246A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); BY-600 荸荠式包衣机(长沙旭朗机械科技有限公司); YQD-06 全自动制丸机(广州市杨鹰医疗器械有限公司); RTL1500 × 3 三段式转动管式炉(南京博蕴通仪器科技有限公司); 5B-3B(V8) 多参数水质测定仪(北京连华永兴科技发展有限公司).

1.2 污泥碳微电解材料的制备

结合以往的研究结果^[19,20], 污泥碳微电解材料的制备流程如图 1 所示.

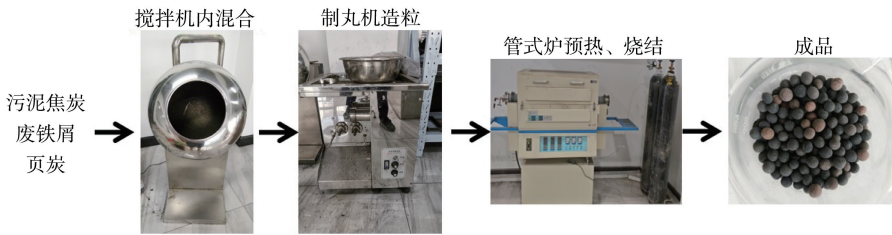
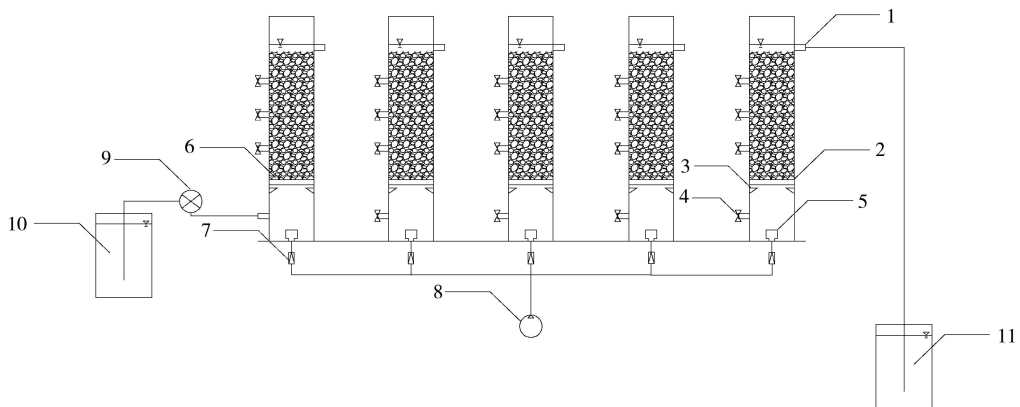


图 1 污泥碳微电解材料制备流程

将一定配比的铁粉、污泥碳粉、砂质页岩在荸荠式搅拌机里充分混合, 然后在制丸机制备为直径 8.0 mm 左右的生料球. 将其在室温下干燥 24 h 后移入三段式转动管式炉内预热、烧结, 在空气中冷却到室温.

1.3 自制微电解反应装置

自制微电解反应装置(如图 2 所示), 反应装置截面积为 50 cm², 高度 500 mm, 5 个单独的微电解反应装置均由聚丙烯材料制成. 距反应器底部 10 cm 设有滤板将反应器划分为进水区与反应区, 进水区设置曝气头和进水口并分别与风机和蠕动泵相连, 反应区填充 400 mm 高度的污泥碳微电解材料(体积为 2 L), 每隔 10 cm 设置 4 个取样管, 在反应区顶端设置出水口.



注: 1: 取水口; 2: 打孔板; 3: 支撑架; 4: 进水口; 5: 曝气头; 6: 填料; 7: 流量计; 8: 风机; 9: 计量泵; 10: 进水桶; 11: 出水桶.

图 2 自制微电解反应装置

1.4 水质及为电解材料的测试方法

COD_{Cr}依据重铬酸盐法测试方法(GB 11914-89),采用 5B-3B(V8)多参数水质测定仪(北京连华永兴科技有限公司)测定,具体测试方法为:取水样 2.5 mL 于消解管中,依次加入重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)溶液 0.7 mL, H₂SO₄-Ag₂SO₄溶液 4.8 mL,摇匀后放入消解槽内于 165 °C 消解 10 min,水浴冷却至室温后放入仪器进行测试。

氨氮采用 5B-3B(V8)多参数水质测定仪(北京连华永兴科技有限公司),按照 GB 7479-87 纳氏试剂比色法进行测试,具体测试方法为:取水样 10 mL 于试管中,依次加入酒石酸钾钠(KNaC₄H₆O₆·4H₂O)溶液 1 mL,纳氏试剂 1.5 mL,混匀放置 10 min 后放入仪器进行测试。为了测试的准确性,每个样本至少重复测试三次并取平均值。

污泥碳微电解材料的物理性质包括堆积密度、颗粒密度、24 h 吸水率。堆积密度、颗粒密度和 24 h 吸水率是根据国家标准(GB/T 17431.2-2010)进行测试^[20],其公式如

堆积密度

$$\text{Bulk density} = \frac{\text{mass of ceramic bodies}}{\text{bulk volume of ceramic bodies}} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}. \quad (1)$$

颗粒密度

$$\text{Grain density} = \frac{\text{mass of ceramic bodies}}{\text{volume of ceramic bodies}} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}. \quad (2)$$

24 h 吸水率

$$\text{Water absorption} = \frac{24 \text{ h saturated mass of ceramic bodies} - \text{mass of dry ceramic bodies}}{\text{mass of dry ceramic bodies}} \times 100\%. \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 污泥碳粉和砂质页岩化学组成分析

污泥碳粉和砂质页岩的 TIC 测试结果分别为化学组成 XPS 测试结果和 TIC 测试结果见表 1 所示,结果表明,砂质页岩中的 SiO₂ (62.47%) 含量远超过污泥碳粉 SiO₂ (15.29%) 含量,但其 Al₂O₃ (25.37%) 的含量远低于污泥碳粉中 Al₂O₃ (46.07%) 含量。污泥碳中高比例 Al₂O₃ 主要来源于污水处理过程中大量使用的聚合氯化铝絮凝剂(PAC)导致的,Si 和 Al 元素是陶粒骨架成分的主要组成部分^[21]。而污泥碳粉中的气态组分(主要是 Fe₂O₃) 含量接近砂质页岩所含气态组分的两倍,因此推断污泥碳粉为陶粒的成孔性能具有极大的作用并且可以起到降低陶粒堆积密度的作用。需要尤其注意的是:污泥碳粉中重金属含量高,这与印染或者染料制造过程中的催化剂、金属类染料等有直接关系。最后,污泥碳粉中无机含碳量高,这主要与诚泽水务的印染废水主要是纤维类工艺品有关。因此,相比市政污泥碳,印染和染料污泥制备的污泥碳具有碳含量高和重金属含量高的特点。

表 1 污泥焦炭灰分和砂质页岩的 XPS 测试结果

主要成分/%	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
污泥焦炭	46.07	15.29	11.71	7.91	5.71	5.57	2.96	0.44	0.43	0.23
砂质页岩	25.37	62.47	6.34	0.09	1.19	1.11	0.06	0.96	2.43	0.00
重金属成分/%	ZnO	PbO	MnO	BaO	Sb ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CeO ₂	TIC/% ¹		
污泥焦炭	0.30	0.25	0.25	1.74	0.19	0.56	0.39	污泥焦炭	30.35	
砂质页岩	0.01	0.00	0.03	0.06	0.00	0.02	0.00	页岩	6.64	

注:1:干基原料中 TIC 所占质量比例。

2.2 污泥碳内电解材料性能影响参数分析

采用 Minitab17 软件,进行三因素五水平 L25(5³) 的设计(见表 2)以考察各因素对污泥碳微电解材料性能的影响。以印染气浮池出水 COD_{Cr} 和氨氮去除率作为相应值,结果如图 3。

表 2 因素和水平设计表 (L25(5³))

因素	铁含量 A/%	烧结温度 B/℃	反应时间 C/min
水平 1	25	600	30
水平 2	30	700	60
水平 3	35	800	90
水平 4	40	900	120
水平 5	45	1000	180

由图 3 可知影响微电解材料 COD_{Cr}和氨氮去除效果的因素顺序为反应时间>铁含量>烧结温度。根据正交实验得出的结论,再进行单因素实验探究,进一步探究污泥碳材料处理印染废水的最佳制备工艺。

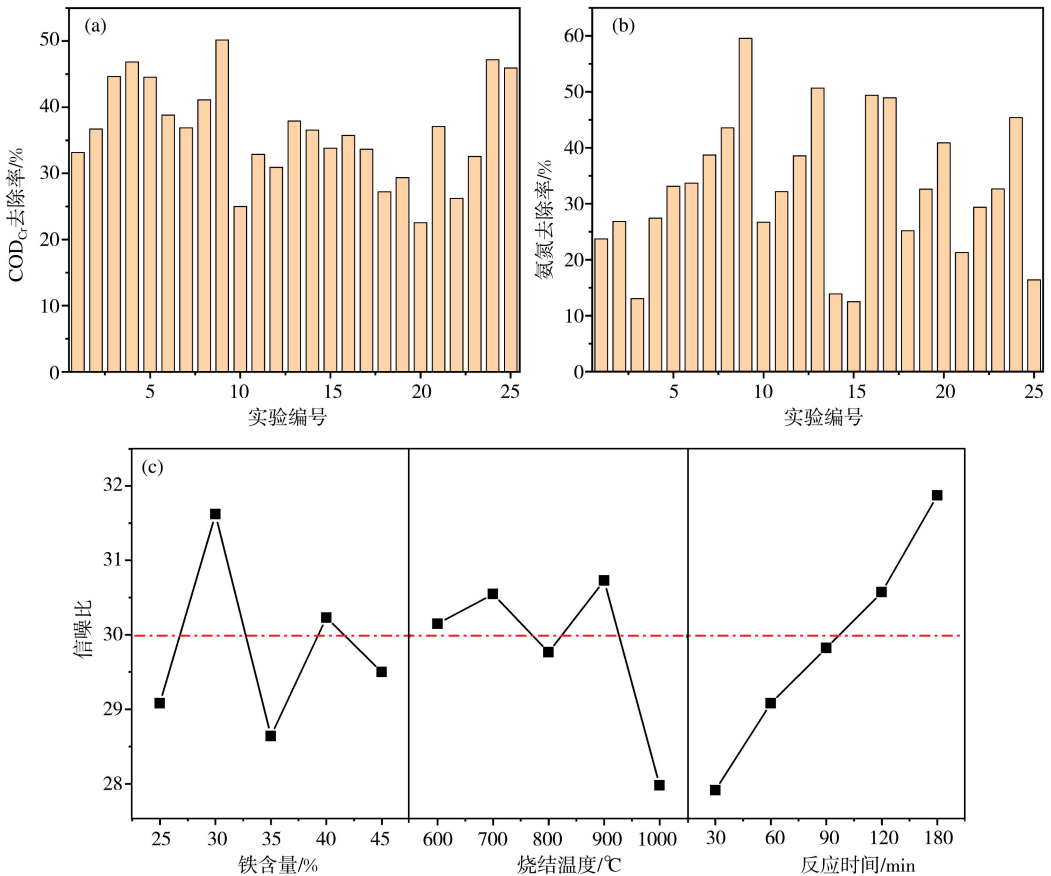


图 3 (a)是微电解材料对气浮水 COD_{Cr}去除效果;(b)是微电解材料对气浮水氨氮去除效果;
(c)微电解材料对废水去除效果的信噪比相应图

2.3 单因素实验结果分析

2.3.1 pH 值对污泥碳微电解材料处理效果的影响。以铁含量为 30%，烧结温度为 900℃为条件,对不同初始 pH 值(1、2、3、4、5、6、7)的印染废水处理(反应时间 180 min)效果影响如图 4 所示。

由图 4 知,初始 pH 值为 3,反应 180 min 后,污泥碳材料对印染气浮池出水 COD_{Cr}、氨氮去除率分别为 52.36%, 41.98%。而初始 pH 值小于 3 时,污泥碳材料对印染气浮池出水 COD_{Cr}和氨氮去除率分别为 11.76%/7.93%, 40.53%/28.75%;初始 pH 值大于 3 时,污泥碳材料对印染气浮池出水 COD_{Cr}和氨氮去除率分别为 42.13%/33.45%, 40.79%/29.89%, 36.28%/24.46% 和 35.68%/22.68%。由此,初始 pH 值为 3,污泥碳材料对印染气浮池出水 COD_{Cr}和氨氮的去除率最好。

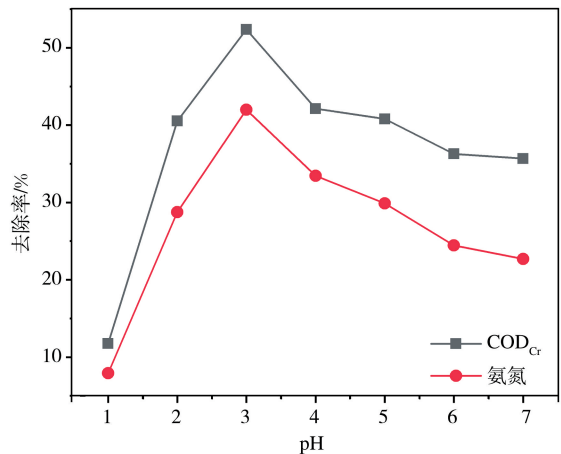


图 4 pH 值对印染气浮废水去除效果

2.3.2 烧结温度对污泥碳微电解材料处理效果的影响. 以铁含量为 30% 为条件, 烧结温度为 (800、900、1000 °C) 对初始 pH 为 3 的印染气浮池出水处理效果影响如图 5 所示.

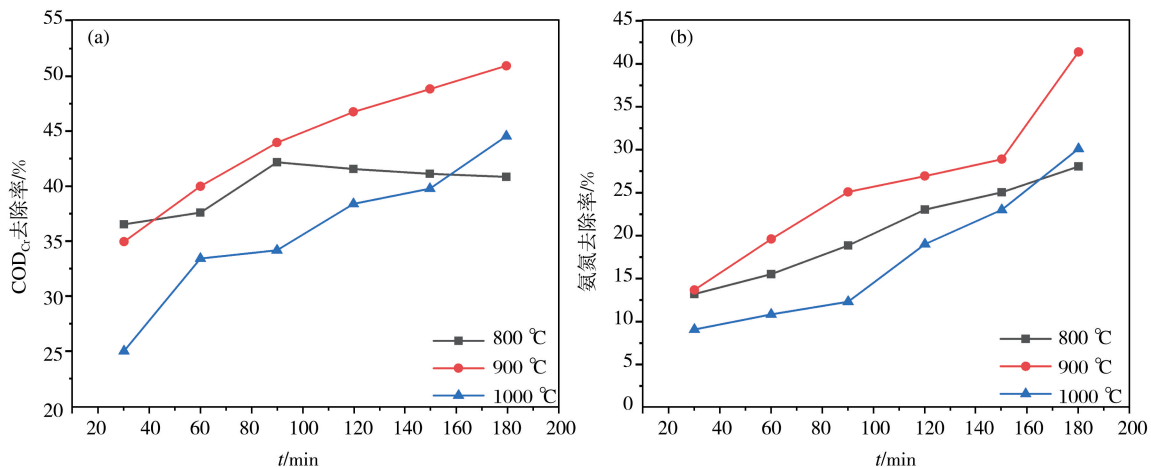


图 5 烧结温度对印染气浮废水去除效果(a)是 COD_{Cr}; (b)是氨氮

烧结温度为 800、900、1000 °C, 反应 180 min 后, 污泥碳材料对印染气浮池出水 COD_{Cr} 去除率分别为 42.85%、50.94%、44.55%, 对氨氮的去除率分别为 28.05%、41.38%、30.12%.

在烧结温度低于 900 °C 时, 污泥碳材料对印染废水 COD_{Cr} 和氨氮的去除率随着温度的升高在逐渐升高, 当高于 900 °C 时, 随着温度的升高对废水 COD_{Cr} 和氨氮的去除率在逐渐降低, 这可能是由于烧结温度在 800 °C 时, 温度偏低, 材料处理过程中容易松散脱落, 脱落过程导致出水色度增大, 同时材料稳定性差, 都会降低处理效果. 在 1000 °C 时温度过高, 材料内部已达到熔融状态, 砂质页岩和污泥碳粉中的玻璃相组分会熔化^[22], 使铁屑和污泥碳粉表面活性降低, 会阻碍铁碳原电池与氨氮和有机物的接触, 从而影响 COD_{Cr} 和氨氮处理效果.

2.3.3 铁含量对污泥碳微电解材料处理效果的影响. 以烧结温度为 900 °C 为条件, 铁含量为 (25%、30%、35%) 对初始 pH 为 3 的印染气浮池出水处理效果影响如图 6 所示.

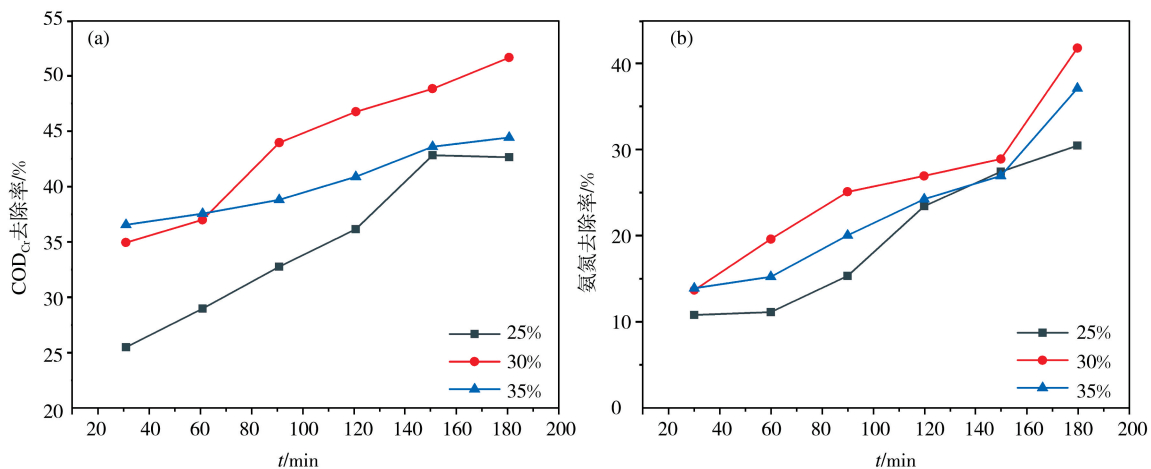


图 6 铁含量对印染气浮废水处理效果(a)是 COD_{Cr}; (b)是氨氮

当含铁量为 25%、30%、35% 和反应时间为 30 min/180 min 时, 污泥碳材料对废水 COD_{Cr} 的去除率分别为 25.49%、42.64%、34.94%、51.64%、36.55%、44.43%, COD_{Cr} 的去除主要发生在前 30 min 内, 这说明污泥碳材料对废水 COD_{Cr} 的去除速率与水中前期高氢离子浓度有直接关系^[23,24].

含铁量的含量低于 30% 时, 污泥碳材料对废水 COD_{Cr} 和氨氮的去除率随着含铁量的升高而逐渐升高, 而当含铁量进一步提升至 35% 时, COD_{Cr} 和氨氮的去除效率降低. 这可能是由于在 Fe-C 原电池系统反应过程中, 阴极会产生大量的 ·H 和 ·OH 自由基^[23-25], ·H 和 ·OH 两者氧化还原电位较高, 能与废水中的氨氮和有机物充分接触, 并发生剧烈的氧化还原反应, 从而达到对废水中氨氮和有机物的降解. 同时, Fe-C 原电池阳极产生的亚铁离子^[26]对 ·H 和 ·OH 自由基有催化作用, 加速反应进行. 因此当铁含量低于 30% 时,

铁含量低致使阳极产生亚铁离子不足,从而影响了 COD_{Cr} 和氨氮的去除效果,当含铁量为 35% 时,Fe-C 原电池释放过量二价铁离子的导致了出水 COD_{Cr} 和氨氮的升高. 另外,氨氮分子间稳定性较高,但阳极产生的铁离子(Fe²⁺、Fe³⁺)对氨氮有一定的吸附作用,且与 H· 和 OH· 自由基发生反应产生 NO、NO₂ 等,也是使氨氮浓度降低的原因之一.

因此,最佳制备条件为:含铁量为 30%,烧结温度为 900 °C,烧结时间为 2 h. 最佳制备条件制备的污泥碳材料物理性能如表 3.

表 3 污泥碳微电解材料的物理性质

物理指标	颗粒密度/kg·m ⁻¹	堆积密度/kg·m ⁻¹	24 h 吸水率/%
污泥碳微电解材料	2336.75	1017.47	20.89

表 3 可知,污泥碳材料的吸水率较大,表明陶粒内部结构是疏松多孔的. 污泥碳材料的颗粒密度为 2336.75 kg/m,比水的密度大,填料堆积密度较小,说明材料内部孔隙率较低.

2.4 动力学研究

根据 n 级反应动力学模型,对污泥碳材料降解 COD_{Cr} 和氨氮进行分析,方程如

$$d\alpha/dt = k(T) (1 - \alpha)^n, \tag{4}$$

$$\alpha = (C_0 - C/C_0 - Cn) \times 100\%, \tag{5}$$

其中 α 是反应物浓度转化率,%; t 是反应时间,min; $k(T)$ 是反应速率常数; n 是反应级数; C_0 是初始浓度,mg/L; C 是实时浓度,mg/L; Cn 是反应结束浓度,mg/L.

公式(4)两边取对数得到公式(6),线性拟合后斜率即为反应级数 n ,如图 8 所示.

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln k(T) + n \ln(1 - \alpha). \tag{6}$$

由图 8 可知,污泥碳材料对废水 COD_{Cr} 和氨氮降解的反应分别是 0.833、0.818,均符合伪一级动力学模型,关系方程如

$$\ln(C/C_0) = kt, \tag{7}$$

其中 C 是实时浓度,mg/L; C_0 是初始浓度,mg/L; k 是一级反应速率常数,min⁻¹; t 反应时间,min.

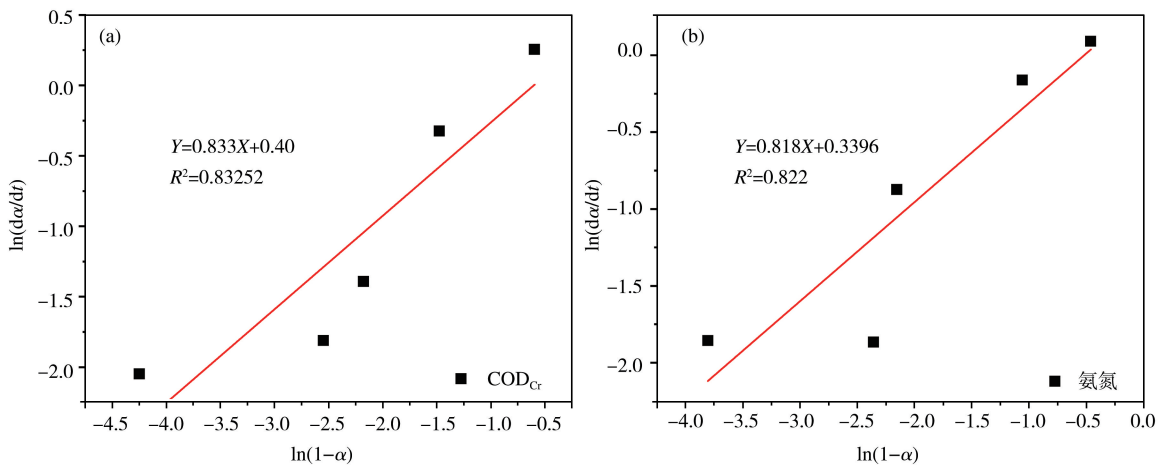


图 8 (a)污泥碳微电解材料降解废水 COD_{Cr} 去除反应级数图;(b)污泥碳微电解材料降解氨氮去除反应级数图

如图 9 所示,ln(C/C₀) 与时间 t 之间呈线性关系,线性模型与数据的良好拟合证明了污泥碳材料对 COD_{Cr} 和氨氮的降解符合是一级动力学模型. 反应速率 k 可由斜率得出. COD_{Cr} 和氨氮的反应速率 k 分别是 0.00294、0.0027 min⁻¹. 结果表明,污泥碳材料对 COD_{Cr} 和氨氮的降解的反应速率相差不大,几乎是同时进行的.

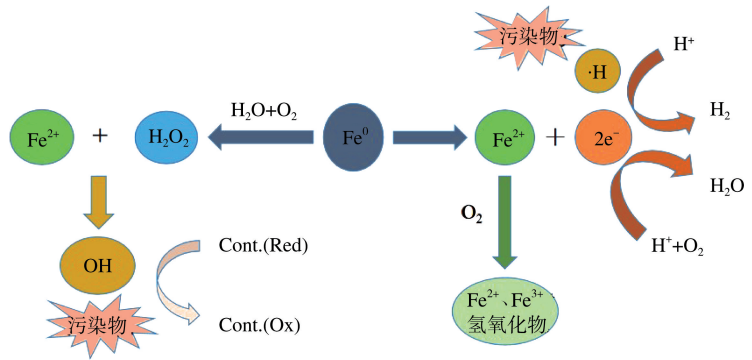


图 7 催化反应过程

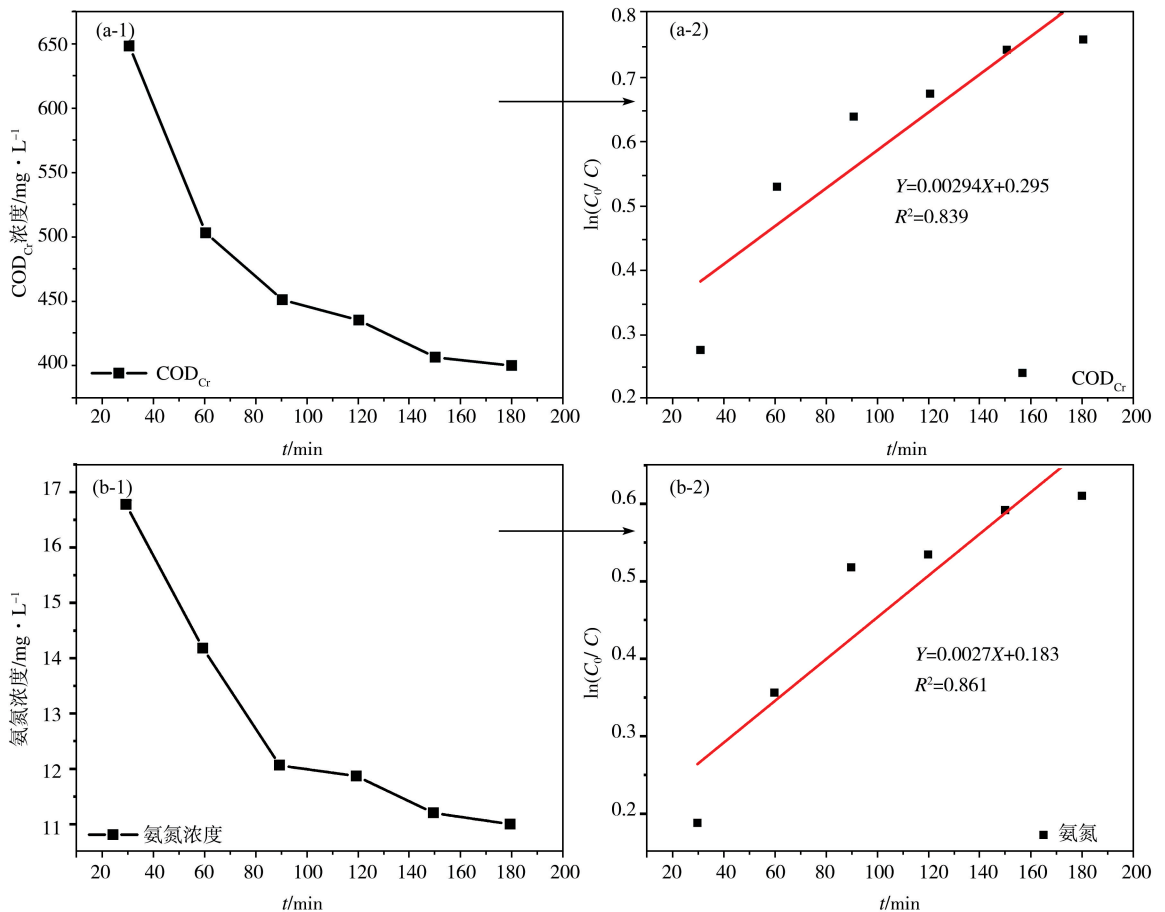


图9 (a-1)是 COD_{Cr} 去除的浓度变化图;(a-2)是 COD_{Cr} 浓度去除的动力学拟合;
(b-1)是氨氮去除的浓度变化图;(b-2)是氨氮浓度去除的动力学拟合

利用化学反应速率方程(8)和阿伦尼乌兹方程(Arrhenius^[20])(9)可推算该反应活化能 E , 结果如图 10.

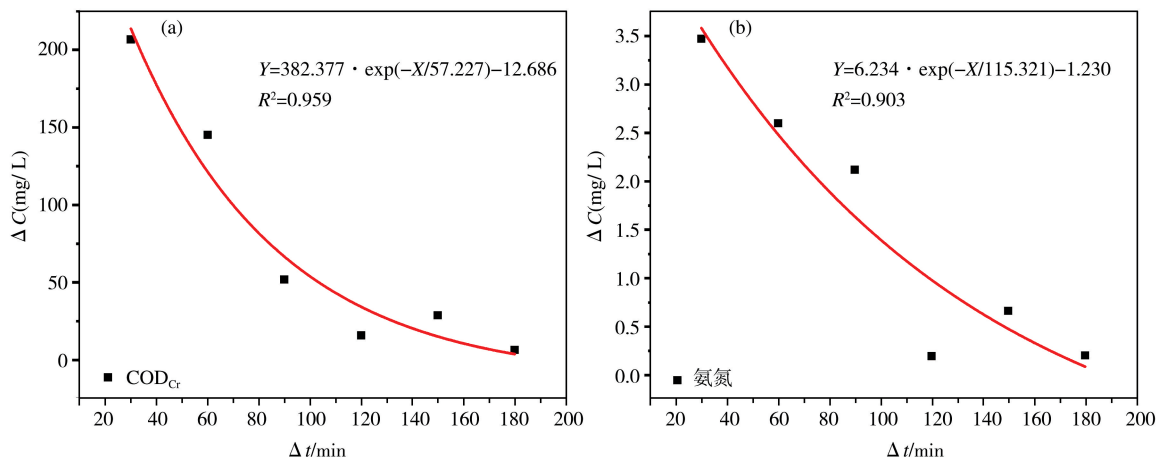


图10 化学反应速率拟合方程

$$k = \Delta C / \Delta t, \quad (8)$$

$$k(T) = A \exp(-E/RT), \quad (9)$$

其中 k 是反应速率常数; ΔC 是 COD_{Cr} 浓度变化量; Δt 是时间变化量; A 是 Arrhenius 指数前因子常数; E 是反应活化能; R 是摩尔气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$); T 是反应温度 (293 K).

通过拟合曲线可以计算出 COD_{Cr} 和氨氮的活化能 E 分别是 42.589 J/mol 和 21.134 J/mol , 指前因子 A 值分别为 382.377 和 6.234 . COD_{Cr} 的活化能 E 值是氨氮的 2 倍. 说明氨氮容易被去除.

2.5 连续实验

将最佳参数下制备的污泥碳材料, 填充至反应装置中, 反应器内采用底端连续进水(无回流), 气流量控

制在 0.5 L/min, HRT 为 120 min, 对初始 pH 值为 3 的印染气浮池废水进行处理, 在反应进行 18 次后, 对材料进行酸洗, 使其恢复活性, 连续运行两个大循环的结果如图 11 所示。

如图 11, 在酸洗之前或之后, 污泥碳材料对 COD_{Cr} 和氨氮的去除率呈下降趋势, 酸洗操作后, 污泥碳材料的活性恢复到初始水平。因此, 作为再生工艺设计的酸洗反冲洗工艺对于污泥碳材料在实际中的应用是非常必要和有效的。

3 结论

以印染污泥热解碳化的污泥碳粉制备了一种新型微电解材料, 并用于印染气浮池废水处理中。结果表明, 在铁含量为 30%, 烧结温度为 900 °C 时制备新型污泥碳材料处理效果最好, 对气浮废水 COD_{Cr} 去除率达 51.64% 左右, 氨氮去除率在 41.78% 左右。另外, 通过污泥碳微电解对废水 COD_{Cr} 和氨氮降解反应动力学分析, 得到污泥碳材料对废水 COD_{Cr} 和氨氮降解的反应分别是 0.833、0.818, 均符合伪一级动力学模型, 降解 COD_{Cr} 和氨氮的活化能分别为 42.589 和 21.134 J/mol。污泥碳陶粒连续运行两个大循环后, 发现采用酸洗反冲洗方式即可达到陶粒活化, 杜绝了陶粒表面钝化现象的发生。考虑到印染污水厂的成本以及印染污泥与废水的现状和降解性能, 本研究中制备的新型污泥碳微电解材料可能是微电解法处理印染废水的一种很有前途的替代品, 也为印染污泥与废水的新型循环处理方法提供一个依据。

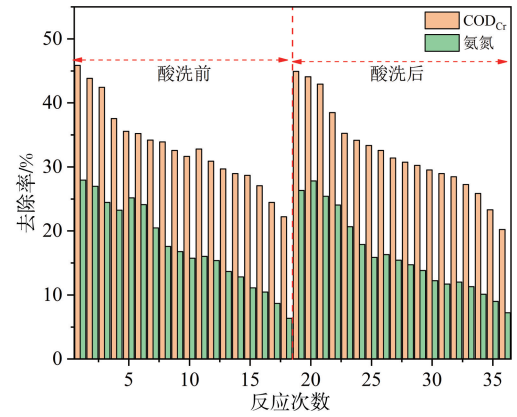


图 11 连续反应实验

参 考 文 献

- [1] Huang B, Zhao J, Geng Y, et al. Energy-related GHG emissions of the textile industry in China[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2017, 119: 69-77.
- [2] 杨冰川, 顾子宜, 徐瑜琪, 等. 城市污水处理工艺研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2020, 33(2): 83-88.
- [3] 胡敏. 国务院正式发布一土壤污染防治行动计划[J]. 10L 炼油技术与工程, 2016, 46(7): 52-58.
- [4] Ran C, Liu Y, Siddiqui A R, et al. Pyrolysis of textile dyeing sludge in fluidized bed and microwave-assisted auger reactor: Comparison, migration and distribution of heavy metals [J]. Energy, 2019, 182: 337-348.
- [5] 何军, 马乐宽, 王东, 等. 落实《水十条》的施工图: 重点流域水污染防治规划(2016-2020 年) [J]. 环境保护, 2017, 45(21): 7-10.
- [6] 罗伟, 樊军, 郭开, et al. Fe-絮凝降阻法处理后的印染污泥燃烧特性[J]. 环境科学研究, 2018, 31(2): 353-359.
- [7] Liu J, Huang L, Buyukada M, et al. Response surface optimization, modeling and uncertainty analysis of mass loss response of co-combustion of sewage sludge and water hyacinth[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 125: 328-335.
- [8] Kelessidis A, Stasinakis A S. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in european countries[J]. Waste Manag, 2012, 32(6): 1186-1195.
- [9] Sun Y, Zhang Z, Liu L, et al. Two-stage high temperature sludge gasification using the waste heat from hot blast furnace slags[J]. Biore-sour Technol, 2015, 198: 364-371.
- [10] Mura E, Debono O, Villot A, et al. Pyrolysis of biomass in a semi-industrial scale reactor: Study of the fuel-nitrogen oxidation during combustion of volatiles[J]. Biomass and Bioenergy, 2013, 59: 187-194.
- [11] Ran C, Liu Y, Siddiqui A R, et al. Pyrolysis of textile dyeing sludge in fluidized bed: analysis of products, and migration and distribution of heavy metals [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 2: 41-46.
- [12] Guo W, Fu Z, Wang H, et al. Removal of antimonate (Sb(V)) and antimonite (Sb(III)) from aqueous solutions by coagulation-flocculation-sedimentation (CFS): Dependence on influencing factors and insights into removal mechanisms[J]. Sci Total Environ, 2018, 644: 1277-1285.
- [13] Yu T C, Wang X H, Li C. Removal of antimony by FeCl₃-modified granular-activated carbon in aqueous solution[J]. Journal of Environmental Engineering, 2014, 140(9): 1-5.
- [14] Ma B, Wang X, Liu R, et al. Synergistic process using Fe hydrolytic flocs and ultrafiltration membrane for enhanced antimony(V) removal [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 537: 93-100.
- [15] 柳意. 高级氧化技术处理含 PVA 印染废水研究进展[J]. 印染助剂, 2019, 36(2): 9-11.
- [16] Awe s a, Sandström Å. Electrowinning of antimony from model sulphide alkaline solutions[J]. Hydrometallurgy, 2013, 137: 60-67.
- [17] Han Y, Li H, Liu M, et al. Purification treatment of dyes wastewater with a novel micro-electrolysis reactor[J]. Separation and Purification

Technology, 2016, 170: 241-247.

- [18] 张子间. 微电解法在废水处理中的研究及应用[J]. 工业安全与环保, 2004(4): 8-10.
- [19] Yang B, Qi Y, Liu R. Pilot-Scale Production, Properties and Application of Fe/Cu Catalytic-Ceramic-Filler for Nitrobenzene Compounds Wastewater Treatment[J]. Catalysts, 2018, 9(1): 1-7.
- [20] Qi Y, Dai B, He S, et al. Effect of chemical constituents of oxytetracycline mycelia residue and dredged sediments on characteristics of ultra-lightweight ceramics[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 65: 225-32.
- [21] Casalegno V, Kondo S, Hinoki T, et al. CaO-Al₂O₃ glass-ceramic as a joining material for SiC based components: a microstructural study of the effect of Si-ion irradiation[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 501: 172-180.
- [22] Li T, Sun T, Li D. Preparation, sintering behavior, and expansion performance of ceramics filter media from dewatered sewage sludge, coal fly ash, and river sediment[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2016, 20(1): 71-79.
- [23] Guan X, Sun Y, Qin H, et al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: the development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014)[J]. Water Res, 2015, 75: 224-248.
- [24] Lei C, Liang F, Li J, et al. Electrochemical reductive dechlorination of chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs): Effects of molecular structure on the dehalogenation reactivity and mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 1054-1064.
- [25] Yang Z, Ma Y, Liu Y, et al. Degradation of organic pollutants in near-neutral pH solution by Fe-C micro-electrolysis system[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 315: 403-414.
- [26] 齐元峰. 轻质催化内电解陶粒的制备及其在土霉素废水处理中的应用[D]; 上海: 上海交通大学, 2017.

Exploration of New Recycling Treatment Methods of Printing and Dyeing Sludge and Wastewater

ZHANG Da-lei¹ ZHAO Jian-xue¹ QI Yuan-feng^{1,2} WANG Chang-zhi²

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China;

2. Environmental Science Research and Design Institute of Zhejiang Province, Hangzhou 310007, China)

Abstract Sludge micro-electrolytic fillers manufactured from waste peat after water pyrolysis and carbonation of printing and dyeing sludge, iron powder was recovered and shale was used as raw material, and it was used for the treatment of wastewater after printing and dyeing air floatation treatment. Taguchi orthogonal experiment and single factor experiment were conducted to investigate the influence of preparation parameters of sludge carbon micro-electrolytic filler on the treatment effect of dyeing wastewater, and the reaction kinetics of COD_{Cr} and ammonia nitrogen degradation process was analyzed. The results showed that the removal rate of COD_{Cr} and ammonia nitrogen was up to 51.64% and 41.78% respectively. The degradation of COD_{Cr} and ammonia nitrogen by sludge carbon micro-electrolysis material accords with the pseudo-first-order kinetic model, and the activation energy of degradation of COD_{Cr} and ammonia nitrogen is 42.589J/mol and 21.134J/mol, respectively.

Key words printing and dyeing sludge carbon; sludge micro-electrolytic filler; printing and dyeing gas floating wastewater; the collaborative process