

一种水性油墨废液的预处理技术研究

朱俊辰, 孔德峰, 余端, 吴东亮, 姜瑞

安徽浩悦生态科技有限责任公司, 安徽 合肥

收稿日期: 2022年3月7日; 录用日期: 2022年4月7日; 发布日期: 2022年4月18日

摘要

本文论述了卷烟厂烟盒及过滤嘴制作工艺产生的水性油墨废液的预处理技术研究, 具体研究废液COD指标的降解率, 通过研究絮凝剂, 芬顿反应初始pH值、投加量和摩尔比对COD去除率的影响, 得到水性油墨废液预处理的适宜条件。

关键词

水性油墨, 芬顿体系, 预处理

Study on Pretreatment Technology of Water-Based Ink Waste Liquid

Junchen Zhu, Defeng Kong, Duan Yu, Dongliang Wu, Rui Jiang

Anhui Haoyue Ecological Technology Co., Ltd., Hefei Anhui

Received: Mar. 7th, 2022; accepted: Apr. 7th, 2022; published: Apr. 18th, 2022

Abstract

This paper discusses the pretreatment technology of water-based ink waste liquid produced by the manufacturing process of cigarette box and filter tip in cigarette factory, specifically studies the degradation rate of COD index of waste liquid, and obtains the suitable conditions for the pretreatment of water-based ink waste liquid by studying the effects of flocculant, initial pH value of Fenton reaction, dosage and molar ratio on COD removal rate.

Keywords

Water-Based Ink, Fenton System, Pretreatment



1. 引言

近年来,随着广告、印刷行业的快速发展,油墨的消耗量逐年升高。1980年我国的油墨消耗量为2万吨,1990年的油墨消耗量达到了4.6万吨,到了2005年就涨到了30万吨,当年全国的油墨生产厂家就达到800家左右[1][2]。到了2016年,全球油墨市场出现了大量的并购和重组,市场竞争激烈,其需求也进一步增长[3]。

水性油墨是油墨的一种,相比较于油性油墨,水性油墨将其中的有机溶剂换成了水和少量醇作为载体,减少了资源的消耗,提高了作业环境的安全性。中国的水性油墨于1975年研制成功[4],但使用率并不高。随着人们的环保意识不断提高,2007年国家制定了相关的法律政策,并关停了一大批重污染企业[5]。2018年,中国生态环境部正式发布有关油墨行业中VOCs的排放标准[6],油墨行业受到巨大影响。因此水性油墨进入人们的视野中,其使用量也在不断增加。而水性油墨废液则成为了印染废液中的一种新型典型废液,对水性油墨废液的处置也成为了水污染控制工程的重点和热点。而水性油墨废水中大部分物质是人工合成的,由于其高COD_{Cr}、高色度、低可生化性,在外观上给人不愉快的感觉,色度过高会导致水体透光率降低,严重威胁着水体生态。特别是有机颜料中含有的多种芳香类、偶氮类化合物等有毒物质能抑制微生物的新陈代谢作用,有些还具有“三致”作用[7][8][9][10][11]。现有的处置方法有吸附法[12],化学絮凝法[13],超滤技术[14]。

本研究在参阅国内外文献研究基础上,通过对中试反应器长期运行结果的分析,对比不同工艺的处理效能,明确芬顿反应[15][16]的优势,并分析其影响因子作用,以便为后续的工程实际应用提供借鉴。

2. 概述

2.1. 水性油墨废液水质指标

某卷烟厂产生的水性油墨废液水质指标如下表1所示。

Table 1. Water-based ink waste water quality indicators

表 1. 水性油墨废液水质指标

项目	pH	COD _{Cr} /mg/L	TDS/mg/L	氨氮/mg/L	总磷/mg/L
水性油墨废液	7.0	250000	4200	356	1150

2.2. 预处理工艺流程

水性油墨废液首先经絮凝沉淀后,滤液利用硫酸调控废液酸碱度,经催化氧化、中和反应、混凝沉淀工艺处理后,处置后出水COD指标小于10,000 mg/L。预处理处置过程中产生的固体废物收集后委托具有资质的单位处置,滤液进行蒸发脱盐+生化处理后达标排放。具体工艺流程见图1。

3. 实验部分

3.1. 主要实验仪器

实验过程中用到的主要设备和仪器如表2所示。

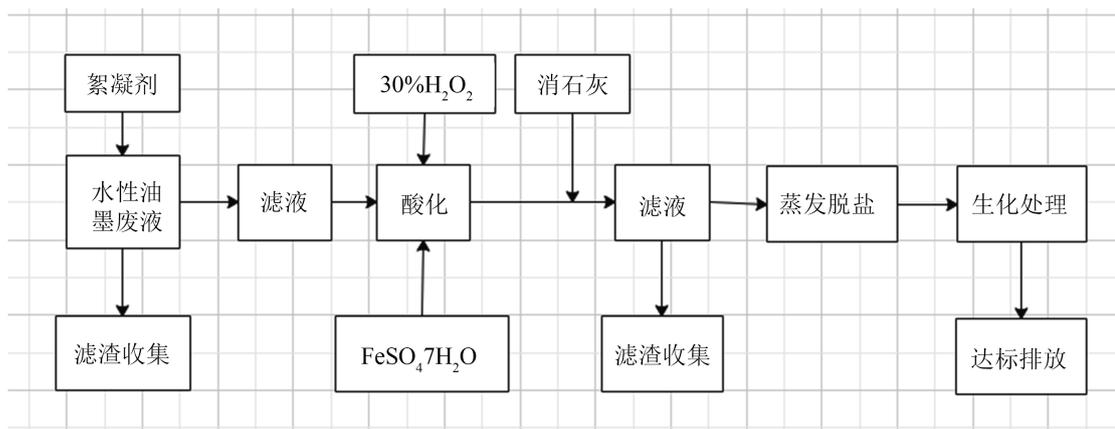


Figure 1. Water-based ink waste liquid treatment process flow chart

图 1. 水性油墨废液处理工艺流程图

Table 2. The main equipment and instruments of the experiment

表 2. 实验的主要设备和仪器

设备仪器名称	规格	生产厂家
电子天平	FA2104A	北京普析通用仪器有限责任公司
磁力恒温搅拌器	90-4	上海精密科学仪器有限公司
pH 计	PHS-3C	厂家上海精密科学仪器有限公司

3.2. 主要实验试剂

实验过程中用到的主要实验试剂如表 3 所示。

Table 3. The main reagent of the experiment

表 3. 实验的主要实验试剂

原材料及试剂	分子式	规格	来源
消石灰	Ca(OH) ₂	500 g	国药集团
硫酸	H ₂ SO ₄	500 mL	国药集团
七水合硫酸亚铁	FeSO ₄ ·7H ₂ O	500 g	国药集团
双氧水	H ₂ O ₂	500 mL	国药集团
聚丙烯酰胺	PAM	500 g	国药集团
聚合氯化铝	PAC	500 g	国药集团
聚合硫酸铁	[Fe ₂ (OH) _n (SO ₄) _{3-n/2}] _m	500 g	国药集团

3.3. 实验步骤

取 200 mL 水性油墨废液置于 500 mL 的烧杯中，打开磁力恒温搅拌器，加入絮凝剂，搅拌反应一段时间后进行固液分离。滤液加入硫酸调节 pH 值至酸性，再加入双氧水和硫酸亚铁搅拌反应，反应一段时间后，加入消石灰回调 pH 值至碱性，静置后过滤，取样检测。如图 2。

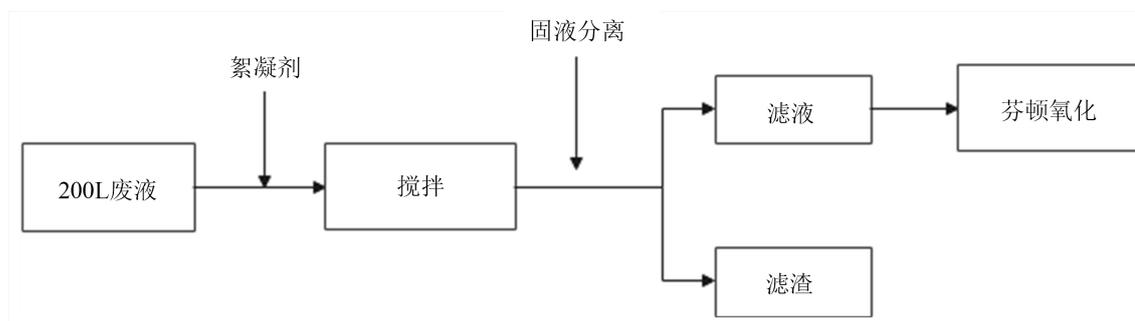


Figure 2. Water-based ink waste liquid treatment experimental steps
图 2. 水性油墨废液处理实验步骤

4. 结果与讨论

本实验通过单因素实验分别对絮凝剂，芬顿氧化的硫酸亚铁量、双氧水量、pH 值以及反应时间进行研究，利用单因素法寻找适宜的实验条件。

4.1. 絮凝剂对废液 COD 降解的影响

分别取 200 mL 油墨废液置于 500 mL 的烧杯中，打开磁力恒温搅拌器，分别加入 1% 的 PAM、PAC、聚合硫酸铁，反应 1 h 后过滤检测，如表 4 所示。

Table 4. Screening of flocculant
表 4. 絮凝剂的筛选

处理前 COD 含量(mg/L)	250,000		
絮凝剂	PAC	PAM	聚合硫酸铁
处理后 COD 含量(mg/L)	100,000	80,000	40,000

从实验结果看聚合硫酸铁絮凝效果优于 PAC 和 PAM。

4.2. 硫酸亚铁投加量对废液 COD 降解的影响

分别取 200 mL 油墨废液置于 500 mL 的烧杯中，打开磁力恒温搅拌器，加入硫酸溶液，调节 pH 至 4.0，加入 30% 双氧水 20 mL，分别加入七水合硫酸亚铁 0.5 g、1 g、2 g、3 g、4 g，搅拌反应 90 min 后，滤液调节 pH 至 9.0，静置后过滤，检测滤液 COD 含量，如表 5 所示。

Table 5. Effect of ferrous iron addition on COD degradation rate
表 5. 亚铁加入量对 COD 降解率的影响

滤液 COD 含量(mg/L)	40,000				
亚铁加入量(g)	0.5	1	2	3	4
处理后 COD 含量	11,000	9000	8000	10,000	13,000
COD 降解率(%)	72.5%	77.5	80%	75%	67.5%

从表 5 中可以看出随着药剂量的增加，COD 降解率逐渐升高，当加入 2 g 时，COD 去除率达到 80%，然后随着药剂量的继续增加，出现降解率下降的情况，过量的亚铁会还原双氧水，导致芬顿效果不佳，

因此得出最佳加药量为 1 g/100mL。

4.3. 过氧化氢投加量对废液 COD 降解率的影响

分别取 200 mL 油墨废液置于 500 mL 的烧杯中，打开磁力恒温搅拌器，加入硫酸溶液，调节 pH 至 4.0，加入 2 g 七水合硫酸亚铁，分别加入 30%双氧水 10 mL、15 mL、20 mL、25 mL 和 30 mL。搅拌反应 90 min 后，滤液调节 pH 至 9.0，静置后过滤，检测滤液 COD 含量，如表 6 所示。

Table 6. Influence of hydrogen peroxide addition amount on COD degradation rate

表 6. 双氧水加入量对 COD 降解率的影响

滤液 COD 含量(mg/L)	40,000				
双氧水加入量(mL)	10	15	20	25	30
处理后 COD 含量	10,500	8700	8000	9000	10,000
COD 降解率(%)	73.75%	78.25%	80%	77.5%	75%

从上表中可以看出随着双氧水量的增加，COD 降解率不断增加，当加入 20 mL 时达到 80%。但继续添加双氧水时，COD 降解率有所下降。过量的双氧水会生成氧气，降低产生羟基自由基的能力。而且过量的双氧水会将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ， Fe^{3+} 的催化能力远不如 Fe^{2+} ，降低了芬顿的反应效率。因此最佳的 30% 双氧水的投加量 1 mL/10mL。

4.4. pH 值对废液 COD 降解率的影响

分别取 200 mL 油墨废液置于 500 mL 的烧杯中，打开磁力恒温搅拌器，加入硫酸溶液，分别调节 pH 至 2.0、3.0、4.0、6.0、8.0，分别加入 2 g 七水合硫酸亚铁，加入 30%双氧水 20 mL。搅拌反应 90 min 后，滤液继续调节 pH 至 9.0，静置后过滤，检测滤液 COD 含量，如表 7 所示。

Table 7. Influence of pH value on COD degradation rate

表 7. pH 值对 COD 降解率的影响

滤液 COD 含量(mg/L)	40,000				
pH 值	2.0	3.0	4.0	6.0	8.0
处理后 COD 含量	23,000	10,000	8000	18,000	35,000
COD 降解率(%)	42.5%	75%	80%	55%	12.5%

从表中可以看出 pH 值为 4.0 时，COD 去除效果较好，强酸性和弱酸性、碱性条件下均对 COD 的降解产生负影响。强酸的环境会减缓羟基自由基的产生，而酸性过弱会导致过氧化氢氧化电位过低，抑制羟基自由基的产生，还会产生部分氢氧化铁沉淀，使得 Fe^{2+} 的催化作用降低。

4.5. 反应时间对废液 COD 降解率的影响

分别取 200 mL 油墨废液置于 500 mL 的烧杯中，打开磁力恒温搅拌器，加入硫酸溶液，分别调节 pH 至 4.0，加入 2 g 七水合硫酸亚铁，加入 30%双氧水 20 mL。搅拌反应时间 30 min、60 min、90 min、120 min、150 min 后，滤液调节 pH 至 9.0，静置后过滤，检测滤液 COD 含量，如表 8 所示。

Table 8. The effect of reaction time**表 8.** 反应时间的影响

滤液 COD 含量(mg/L)	40,000				
反应时间(min)	30	60	90	120	150
处理后 COD 含量	12,000	10,000	8000	7996	7992
COD 降解率(%)	70%	75%	80%	80.01%	80.02%

从表 8 中可以看出反应时间从 30 min 到 120 min, 滤液的 COD 降解率逐渐增加, 90 min 后趋于平缓。因此, 确定反应时间为 90 min。

4.6. 优化条件下废液 COD 的降解率

根据此油墨废液的实验数据, 拟定絮凝剂选择聚合硫酸铁, 在 pH = 4.0, 亚铁添加量为 0.1 g/L, 30% 双氧水的投加量 100 mL/L, 反应时间 90 min 为适宜实验条件, COD 降解率达到 96.8%, 如表 9 所示。

Table 9. COD degradation rate under optimized conditions**表 9.** 优化条件下 COD 的降解率

絮凝剂	pH	亚铁(g/L)	30%双氧水(mL/L)	反应时间(min)	处理前 COD (mg/L)	处理后 COD (mg/L)	去除率%
聚合硫酸铁	4.0	0.1	100	90	250,000	8000	96.8

5. 结论

1) 针对印刷、广告行业产生的水性油墨废液, 实验数据表明通过絮凝预处理后, 滤液进行芬顿氧化后达到预期目标。

2) 本文通过实验研究, 得出某卷烟厂产生的水性油墨废液的预处理适宜条件, 在处置废液的同时可达到经济最优化。

3) 去除了水性油墨废水中的大部分可溶解和不可溶解的污染物, 可以削减 COD、氨氮、BOD 等指标的排放量, 减轻了市政污水处理厂的运行负荷, 间接减轻了自然水体的耐受能力, 从源头上保护了自然环境。

参考文献

- [1] 王军. 我国油墨市场的发展[J]. 广东印刷, 2009(1): 56-58.
- [2] 郑育英. 国内外油墨市场[J]. 印刷杂志, 2004(7): 86-87.
- [3] 刘晓丽. 2016 全球油墨市场回顾[J]. 印刷技术, 2017(2): 3-5.
- [4] 白木. 水性油墨发展综述[J]. 化工科技市场, 2004(2): 23-27.
- [5] 赵俊成, 张瑞娟. 网印油墨市场现状与未来趋势解析[J]. 网印工业, 2008(5): 47-48.
- [6] 孙志勇, 张平平, 刘晓丽. 水性油墨和 EB 油墨的应用现状与发展[J]. 印刷技术, 2018(10): 102-104.
- [7] 周春隆. 精细化工文献检索手册[M]. 天津: 天津颜料工业公司, 1993.
- [8] 周春隆. 高档有机颜料结构特征与发展趋势[J]. 上海染料, 2001, 29(4): 21.
- [9] 周春隆, 穆振义. 有机颜料——结构、特性与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [10] 周春隆, 穆振义. 有机颜料索引卡[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.

-
- [11] Mtttes, A., Kovacevic, D., Vujevic, D. and Papic, S. (2004) The Role of Zeolites in Waste Water Treatment of Printing Inks. *Water Research*, **38**, 3373-3381. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.012>
- [12] 杨正男, 等. 絮凝剂[EB/OL]. <http://baike.baidu.com/view/152373.htm>, 2007-06-07.
- [13] Ersu, C.B., Braida, W., Chao, K.-P., *et al.* (2004) Ultrafiltration of Ink and Latex Wastewater Using Cellulose Membranes. *Desalination*, **164**, 63-70.
- [14] 薛懂, 李长波, 张洪林. 絮凝-Fenton 试剂氧化处理印染废[J]. 环境工程学报, 2014, 8(9): 3601-3606.
- [15] 单宁, 汤梅洁. 芬顿法深度处理印染废水[J]. 浙江化工, 2015, 46(2): 47-49.
- [16] 张群英, 黄红军, 王盼, 等. 芬顿-活性炭处理钾长石反浮选废水的研究[J]. 矿山工程, 2020, 8(2): 165-172.