

文章编号:1005-0523(2009)04-0063-04

微电解—双氧水处理模拟染料废水的实验研究

张涛,鲁秀国,饶婷,王芳芳

(华东交通大学 土木建筑学院,江西 南昌 330013)

摘要:研究了铁炭微电解—双氧水氧化工艺处理模拟染料废水的效果。结果表明,对于色度为1 000倍,COD为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的次甲基蓝模拟废水,在铁炭比1.5:1、反应时间1 h、pH值2.0的条件下处理,色度去除率达到94.7%,COD增长到 $734.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。双氧水与 Fe^{2+} 摩尔比10:1,pH值2~5,反应50 min的条件下处理后,COD去除率达到93.1%,色度去除率达到62.5%。经两步处理后,色度降低为3倍,COD为 $51.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。同时对反应机理进行了探讨。

关键词:铁炭微电解,双氧水氧化,染料废水,Fenton试剂

中图分类号:X131.2

文献标识码:A

染料废水一般具有高浓度、高色度、成分复杂等特点,是一种典型的难降解有机废水,如果未经处理,直接排放,将对周围水体造成严重污染,影响人们的正常工作生活。采用常规的生物方法难以使其彻底达标,是工业废水处理中亟待解决的一大难题^[1]。铁炭微电解—过氧化氢氧化工艺具有投资少、运行成本低、设备占地面积小、工艺操作简单等特点,能显著提高废水的可生化性,可以很好地去除废水的色度,有利于后续生物处理的进行。

实验中的铁粉取自工厂的废铁屑或者铁刨花,活性炭可以用粉煤灰或焦炭代替,具有“以废治废”的意义。

1 实验部分

1.1 废铁屑的预处理方法

铁屑来源于华东交通大学机械加工厂的铁刨花。用10%碱液浸泡并小火加热5~10分钟,除去表面油污。然后用3%的盐酸浸泡30分钟除去表面氧化物,最后用清水洗干净,待用。

1.2 模拟染料废水的配制

实验采用次甲基蓝模拟染料废水。废水水质:浓度: $8.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;吸收波长:665 nm;pH值:7;溶液颜色:深蓝色;色度:1 000倍(稀释倍数法);COD_{Cr}: $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。选择次甲基蓝水溶液作模拟染料废水,一方面是因为次甲基蓝成分单一,而且次甲基蓝属于分析纯,相对于工业级别的染料能更准确更容易地把握反应的规律和本质;另一方面,次甲基蓝结构复杂,分子中含有N、S、二甲氨基、不饱和键及发色基团,属于杂环染料和活性染料,与多数染料在化学组成和性质上相似,具有一定的代表性。

1.3 实验步骤

铁炭微电解实验步骤:取40 mL模拟废水放入50 mL的烧杯中,调节一定的pH后,再分别加入适当比例的铁和炭,在室温下反应一定的时间,再过滤,测定滤液COD_{Cr}和色度以及 Fe^{2+} 浓度。该步实验影响因素有Fe/C、反应pH值、反应时间。

双氧水氧化实验步骤:取一定量的项处理后出水,根据 Fe^{2+} 浓度,加入一定量的双氧水,反应一定时间后,测定COD_{Cr}和色度。该步实验影响因素有双氧水投加量、反应pH值、反应时间。

收稿日期:2009-05-08

基金项目:华东交通大学科学基金(01306015)

作者简介:张涛(1986-),男,山东青岛人,华东交通大学2009级硕士研究生,主要从事水污染控制的研究。

1.4 分析方法

COD_{Cr}的测定:微波密封消解法;水中色度的测定:分光光度计间接测定法。

$$\text{色度去除率} = (1 - A/A_0) \times 100\%$$

式中: A —废水处理后的吸光度; A_0 —废水处理前的吸光度。

$$\text{COD}_{Cr} \text{ 去除率} = (1 - C/C_0) \times 100\%$$

式中: C —废水处理后的 COD_{Cr}/mg·L⁻¹; C_0 —废水处理前的 COD_{Cr}/mg·L⁻¹

2 结果与讨论

2.1 实验机理探讨

铁炭微电解反应生成的 $[H]$ 、 Fe 和 Fe^{2+} 有还原作用, Fe 表面及反应中产生的大量新生态的 Fe^{2+} 和 $[H]$ 具有较强的活性, 能改变废水中许多有机物的结构和特性, 使有机物发生断链、开环等作用^[2]。此外 Fe^{2+} 在 $[H]$ 的作用下可以将偶氮键断裂, Fe^{2+} 起到还原剂的作用。通过此反应可以有效的破坏染料的发色基团, 达到有效去除色度的效果。

投加 H_2O_2 后, 进入 Fenton 试剂反应, 生成的 $OH\cdot$ 有极强的氧化性, 可以进一步去除残余色度和显著降低 COD_{Cr}。

2.2 铁炭微电解实验影响因素

(1) 铁炭比对处理效果的影响

在常温、pH 值为 2.0 的条件下, 分别取 40 mL 模拟废水加入 5 个 50 mL 的烧杯中, 按照铁炭质量比为 1:1, 1.5:1, 2:1, 3:1, 5:1 加入 1 g 炭和相应的铁屑, 测定反应结束时的 COD_{Cr} 和吸光度, 结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 5 种铁炭比中, 1.5:1 的比例对废水色度的去除率 93.83%, 为最高值。这是因为, 加入炭是为了组成宏观和微观电池^[3], 当铁中炭量低时, 增加炭, 可使体系中的原电池阴极表面增多, 提高对有机物等的去除效果。但当炭过量时, 使 Fe 、 C 电极表面失去平衡, 效果反而变差^[4]。另外由于铁炭的作用, 使得次甲基蓝发色基团遭到破坏的同时, 改变原有分子结构, 使其能够使重铬酸钾氧化, 从而使 COD_{Cr} 升高。

(2) 反应时间对处理效果的影响

在常温、pH 值为 2.0、铁炭比为 1.5:1, 处理 40 mL 模拟染料废水水样的条件下, 每隔 30 分钟时测定处理后水样中的色度和 COD_{Cr}, 并计算去除率, 结果如图 2 所示。

由图 2 可见, 反应开始阶段随着反应时间的推移, 色度的去除率也在上升。但是到 1 h 后, 色度的去除率增加不大。这是因为, 随着反应时间的延长, 铁的腐蚀速度减缓, 易降解物质基本反应完全, 难降解物质反应在此条件下很难被破坏。综合考虑, 选择反应时间为 1 h。

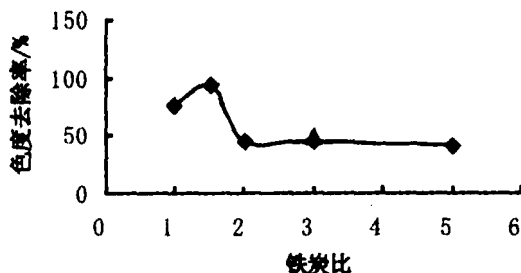


图1 铁炭比对铁炭微电解处理效果的影响

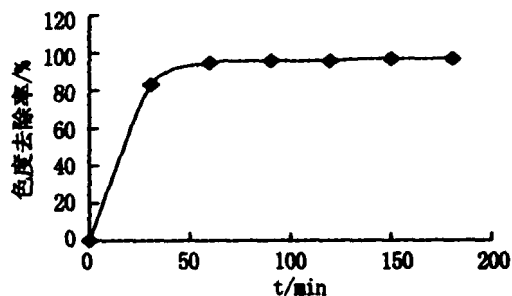


图2 反应时间对铁炭微电解处理效果的影响

(3) pH 值对处理效果的影响

在常温、铁炭比为 1.5:1, 反应时间 1 h, 改变废水 pH, 处理 40 mL 模拟染料废水水样, 时间结束时测定处理后水样中的色度和 COD_{Cr}, 并计算去除率, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知,废水 pH 值对铁炭微电解的处理效果影响较大,反应在酸性条件下效果较好,在接近中性条件下对色度的去除率较低。这是由于 pH 值直接影响到反应的电位差,pH 值越低,电位差越大,越有利于反应的进行。试验确定铁炭微电解处理废水的最理想 pH 为 2。

经过以上最佳处理条件处理过的废水水质情况是:吸光度 0.016、COD_{Cr} 值 734.4 mg·L⁻¹。对以上处理的出水再进行与双氧水结合成 Fenton 试剂的强化氧化进行进一步处理。

2.3 双氧水氧化实验影响因素

(1) 双氧水的投加量对处理效果的影响

通过实验测定铁炭处理后的废水中 Fe²⁺ 含量为 0.002 8 mol·L⁻¹,pH 值为 3 左右,按照双氧水和 Fe²⁺ 的摩尔比为 1.25:1,2.5:1,5:1,10:1,20:1,30:1,50:1 投加双氧水(质量浓度 30 %),反应 2 h 后,测定色度和 COD_{Cr} 值,结果如图 4 所示。

从图 4 可知,Fe²⁺ 与双氧水的浓度存在一个最佳配比,当双氧水浓度逐渐增高,COD_{Cr} 的变化较为复杂,一开始当双氧水浓度增加,产生的羟基自由基量增加,其 COD_{Cr} 的去除率增加;但当双氧水浓度超过一定值时,双氧水将出水的 Fe²⁺ 迅速氧化为 Fe³⁺,这样就抑制了羟基自由基的产生^[5]。结果表明,当双氧水和亚铁离子摩尔比为 10:1 的时候,处理效果最好。色度已经达到最好效果,COD_{Cr} 的去除率为 88.24 %。故选择双氧水和亚铁离子摩尔比为 10:1 最理想。

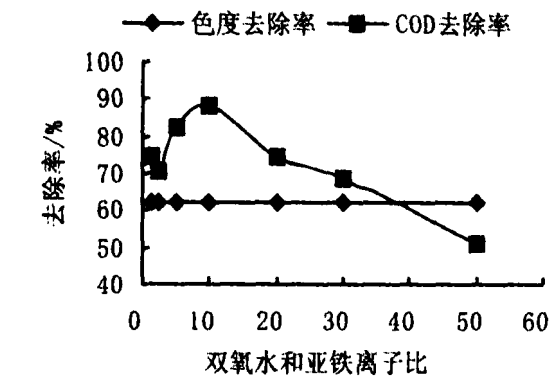


图 4 双氧水投加量对 Fenton 试剂处理效果的影响

(2) pH 值对处理效果的影响

在常温、水样 40 mL、双氧水投加量为 10:1、反应时间为 1 h 的条件下,测定 pH 值为 2,3,4,5,时的处理效果,如图 5 所示。

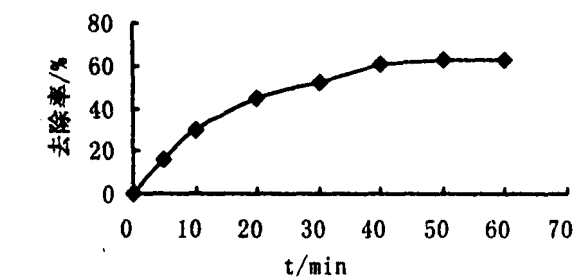


图 6 反应时间对色度去除效果的影响

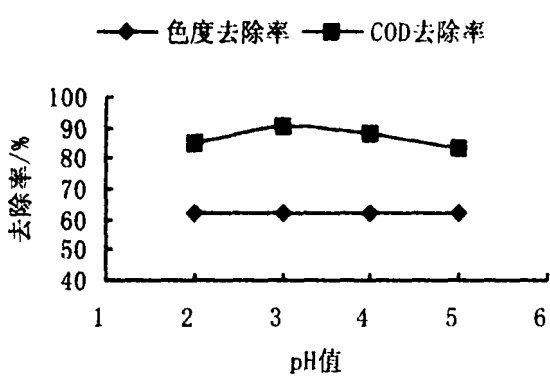


图 5 不同 pH 值对 Fenton 试剂处理效果的影响

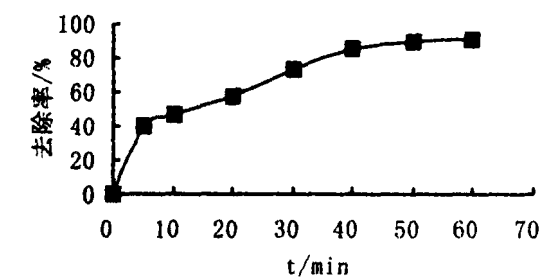


图 7 反应时间对 COD_{Cr} 去除处理效果的影响

由于 Fenton 试剂在酸性条件下均能保证较好的除污效果^[6,7],由图 5 可知,当 pH 值为 2~5 的时候,处理效果都比较好,色度去除达到最佳效果,COD_{Cr} 去除率在 82.3%~90.8%之间。这里 pH 值为 3 时效果最好。因为在铁碳处理后出水在 3 左右,因此,可以不调节 pH 值,直接进行双氧水氧化实验。

(3) 反应时间对处理效果的影响

在常温、水样 40 mL、pH 值为 3、双氧水投加量为 10:1、反应时间为 1 h 的条件下,测定反应时间为 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 min 时的处理效果,如图 6、7 所示。

由图 6、7 可知,随着反应时间的增加,处理效果越来越好。在 50 min 之后,效果增加不大。COD_{Cr} 去除率稳定在 90.2 % 左右,色度去除率在 62.5 % 左右。因此,反应时间定为 50 min。

3 结论

采用铁炭微电解处理后的染料废水色度显著下降,加入双氧水后,形成 Fenton 试剂,进一步处理残余色度和 COD_{Cr};酸性条件有利于反应的进行。对于含次甲基蓝 $8.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、COD_{Cr} 为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、色度为 1 000 倍的 40 mL 水样,经 1.5 g 铁屑和 1 g 炭在 20 ℃、反应时间 1 h、pH 值 2.0 的条件下处理后,色度去除达到 93.83 %,按照双氧水与 Fe^{2+} 比例 10:1 的摩尔比例投加双氧水,pH 在 2~5,20 ℃下反应 50 min 的条件下处理后,色度去除率达到 99.7 % (即降低为 3 倍)。而 COD_{Cr} 值出现上升后再下降的规律,但废水中有机物分子结构得到破坏,由大分子转变为小分子物质,更加利于后续其它工艺如生化等处理。铁屑最终以铁离子的形式存在于水中,通过调节 pH 值,使其形成絮状沉淀,有利于对废水进一步净化处理,而生成含铁污泥经过稳定化处理后,可以制成建材等进行资源化利用。

参考文献:

- [1] 傅平青,程鸿德.印染废水治理研究现状[J].地质地球化学,2001,29(4):87-88.
- [2] 孟刚,郑泽根,周小兵,等.铁炭微电解-亚铁还原氧化法处理花管废水的研究.感光科学与光化学,2002,20(4):303-312.
- [3] 詹艳,熊忠.铁炭内电解法对苧麻废水的预处理研究.工业水处理,2003,23(1):28-31.
- [4] YAO Peizheng, YUE Beibei, CHANG Xiaoxin, et al. Study on micro-electrolysis process for treating wastewater[J]. Research of Environmental Sciences, 1994, 7(3):54-59.
- [5] 陈传好,谢波,任源,等.Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J].环境科学,2000,21(3):93-96.
- [6] Delaat J, Gallard H, Ancelin S, et al. Comparative study of oxidation of atrazine and acetone by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}(\text{III})/\text{UV}$, $\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and $\text{Fe}(\text{II})$ or $\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. Chemosphere, 1999, 39(15):2693-2706.
- [7] 郝火凡,田维平.Fenton 试剂氧化处理拆弹炸药废[J].净水技术,2005,24(3):27-29.

Study on Treatment Process by Fe-C Micro-electrolysis and H_2O_2 Oxidation Process for Simulated Printing and Dyeing Wastewater

ZHANG Tao, LU Xiu-guo, RAO Ting, WANG Fang-fang

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The combined techniques of ferric-carbon micro-electrolysis and H_2O_2 Oxidation for treating simulated printing and dyeing wastewater are studied. Results show that when the COD in influent is $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the color ratio is 1 000, the reaction time for the micro-electrolysis is approximately 60 minutes, the iron to carbon ratio is 1.5:1, and pH is 2.0, COD reaches $734.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the removal rate of color ratio is above 94.7 %. Fe^{2+} to H_2O_2 ratio is 10:1, pH is 2.0 to 5.0, and the reaction time is 50 minutes, the removal rate of COD is 93.1 % and the removal rate of color ratio is 62.5 %. After the process of two steps, the color ratio is reduced to 3, and COD is reduced to $51.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Meanwhile, the article discusses the mechanism of this experimental.

Key words: Fe-C Micro-Electrolysis, hydrogen peroxide oxidation, dye wastewater, Fenton reagent

(责任编辑:王全金)