

微波强化内电解处理活性艳红 X-3B 染色废水

杨良玉^{1,2}, 曾庆福¹, 杨俊¹, 阮新潮¹, 李黎¹

(1 武汉科技学院 环境科学研究所, 湖北 武汉 430073;

2 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:提出一种微波强化内电解处理染色废水的新方法,结果表明:微波不仅可以再生炭铁混合物,而且可以氧化分解活性炭吸附的染料;铁屑不仅与活性炭构成内电解作用同时还可以促进微波再生活性炭;微波作用多次后炭铁混合物对废水的去除率仍能保持色度去除率 99%、COD 去除率 64%;探讨了微波作用时间、微波作用次数、铁屑粒径、炭铁比例、pH 值等因素对废水去除率的影响。并初步探讨了其反应机理。

关键词:微波;内电解;染料废水

中图分类号:X791

文献标识码:A

文章编号:1009-5160(2004)-0036-05

印染废水是我国目前主要的有害、难处理工业废水之一,最大特点是色度深,染料不易被生物降解,印染废水成分复杂、色度大、COD 高,并向着抗氧化、抗生物降解方向发展,已成为我国各大水域的重要污染源。印染废水脱色主要是脱除废水色度即染料分子和 COD^[1,2]。常用的方法有化学法、物理化学法、生物法^[3,4]。其中较经济且效果很好的有吸附法和内电解法,吸附脱色是依靠吸附剂的吸附作用来脱除染料分子的^[5]。内电解法对色度去除率高,能有效提高可生化降解性,同时也有一定的 COD 去除功效。且该法工艺简单、操作方便,设备投资省,又能以废治废,故运行成本低,成为当前印染废水处理研究的热点,极具发展前景^[6]。

本实验采用活性炭与铸铁按一定比例混合,利用活性炭的吸附作用、炭与铸铁以及铸铁本身的内电解作用处理印染废水;然后利用微波再生炭铁混合物。这样不仅吸附饱和的活性炭被微波再生,吸附作用恢复并稍有提高;同时微波起到了强化炭铁混合物的内电解作用的效果。采用这种新方法对染料模拟废水进行处理结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

自制微波反应器(输出功率 800W,2450Hz),水浴恒温振荡器(THZ-82A),自制石英反应器,活性艳红 X-3B,椰壳活性炭(HA-A,粒径为 8-12 目,产自江西怀玉山),铁屑是取自武汉空压机厂车间的废铁屑,UV-9100 型紫外可见分光光度计(北京瑞利仪器公司)。

1.2 实验方法

活性炭与铁屑使用前均需进行预处理,活性炭用自来水冲洗 4h 以防止碳黑及其他杂质的干扰,烘干、密封。铁屑先用工业碱清洗粘附的油污,再用稀盐酸洗去表面的氧化物,然后用自来水洗净、烘干、分样筛按粒径分类、密封待用。

将 50g 活性炭与铁屑按 1:1 混和装入石英反应器,加入 150ml 初始浓度为 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的活性艳红 X-3B,恒温下振荡 30min,作用后的染液经微滤膜抽滤后取样,滤液为样品;再将炭铁混合物放入微波中辐射一定时间,取出后再加入同样体积的染液,恒温下振荡 30min,残液抽滤后为样品,测定样品的吸光度 A, COD_{Cr}

收稿日期:2004-03-18

作者简介:杨良玉(1974-),女,在读硕士生,研究方向:水污染控制与技术。

值。

本实验的工艺流程如下

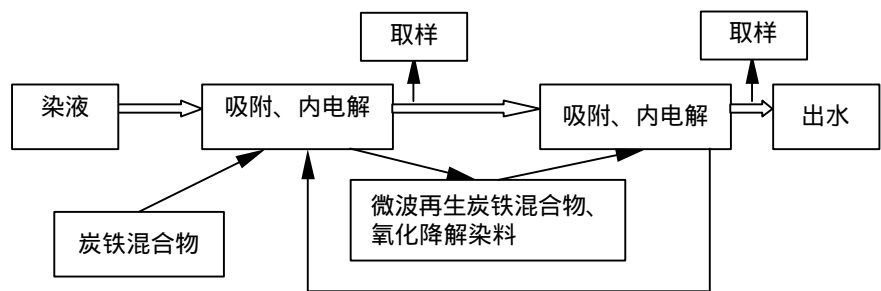


图 1 工艺流程图

1.3 脱色率的计算

活性艳红 X-3B 在低浓度时符合朗伯—比耳定律。由于其浓度与吸光度成正比关系，故由其吸光度的变化就可以推算出染料的降解情况，而其在最大吸收波长的吸光度可以代表其染料浓度，因此测定活性艳红 X-3B 在最大吸收波长 538nm 处的吸光度的变化，就可以计算出其脱色率。
脱色率计算公式：脱色率（%）=（C₀—C）/C₀×100%=（A₀—A）/A₀×100%
其中 A₀：原液的吸光度；A：样品的吸光度

2 结果讨与论

2.1 铁炭混合物与单独活性炭、单独铁屑在微波作用前后对染液色度、COD 去除率的比较

50g 活性炭和 50g 铁屑混合物、50g 活性炭、50g 铁屑分别按工艺流程进行实验，结果如下：

表 1 微波作用前后单独活性炭、单独铁屑与铁炭混合物处理染液的结果

	微波作用前		微波作用后	
	色度去除率%	COD 去除率%	色度去除率%	COD 去除率%
单独活性炭	58.32	29.85	82.27	46.41
单独铁	85.58	21.49	83.16	20.28
铁炭混合物	98.52	52.34	99.72	65.10

单独活性炭处理染液是利用其较高吸附能力^[7,8]，实验发现在微波辐照下，活性炭粒子之间产生弧光并且很快变得火红，在这样高的温度下活性炭表面粘附的染料很快被降解为 CO₂ 和 H₂O^[9]。在活性炭的孔隙中吸附着染料分子、残留炭和 CO、CO₂、水蒸汽等气体,这些物质大部分集中在小微孔中,微波作用下它们克服范德华力吸引,开始脱附。随着微波能量的聚集,在致热和非致热效应的共同作用下染料分子一部分燃烧分解,放出 CO₂ 气体,一部分炭化。这部分炭和原有的残留炭,在高温下发生水煤气反应后被去除,故而活性炭内部孔隙逐步扩大^[10],即微波起到了活化活性炭和降解染料的双重作用,实验中表现为活性炭经微波辐照后对染液的处理能力提高了约 1 倍。

单独铁屑处理染液，因为所用铸铁屑含有碳，在电解质溶液中炭铁之间有电位差，形成微电池，从而发生内电解作用，所以可以直接降低染液的色度和 COD 值。

在活性炭中混入铁屑，铁屑与活性炭构成内电解作用，从而大大提高了对染液的处理能力，尤其是对色度的去除率有较大提高，较单独活性炭提高 40%，较单独铁屑提高约 13%。更重要的是实验现象表明有铁屑的存在时，微波场中炭铁混合物的“打火”更剧烈；微波作用后混合物对染液的处理效果较微波作用前要好。这一现象的机理可能是：1、铁屑在微波辐照下促进了对活性炭的再生、活化。微波辐照下铁屑粒子间产生弧光，温度很快升高，形成“热点”，因为铁屑与活性炭充分混合在一起，所以“热点”周围的活性炭更快达到 1200℃，故而活性炭内部孔隙扩大，即铁屑的存在促进了微波对活性炭的再生与活化。另外的一组实验：微波同时辐照没有混合的 10g 活性炭与 10g 铁屑 2 min 然后把活性炭与铁屑合并处理染液,色

度去除率为 78.78%；微波辐照混合的 10g 活性炭与 10g 铁屑 2 min 后处理染液，色度去除率为 84.04%。同样也说明了铁屑对再生活性炭的促进作用。2、有铁屑的存在时，微波场中反应物的“打火”更剧烈，此时铁屑“打火”产生等离子体 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 及强氧化剂 O_3 、 OH 等活性物质，同时产生的电弧（紫外）等也有较强的氧化作用，即微波激发产生等离子体，微波等离子体强化处理了染液。不仅铁屑表面粘附的一部分染料得到了降解，而且也加速了活性炭表面和孔隙中染料的降解。

铁屑与活性炭构成内电解作用，微波可以再生活性炭，同时铁屑有促进再生作用，也就是说微波起到了强化内电解的作用，实验中表现为微波辐照后炭铁混合物对染液的处理效果好于辐照前。

2.2 微波强化时间对处理结果的影响

50g 活性炭与 50g 铁屑混合，按流程操作。

从图 1 看出在本实验条件下微波辐照 2min 时炭铁混合物处理效果即恢复如初，色度去除率 99.50，COD 去除率为 63.19%。再增加辐照时间对染液的去除率没有明显变化，实验还发现随着微波辐照时间的加长，反应物会变得通红，部分活性炭会烧毁而减少重复利用的次数、铁屑氧化严重，热能利用率降低。故选 2min 作为最佳微波辐照时间。

2.3 微波作用次数对结果的影响

由图 2 结果可知，反应物经微波处理 5 次后色度去除率为 99.33%、COD 去除率为 64.19%，基本能保持在初始的水平，有利于活性炭的反复使用，从而节约大量资源，经济性良好。

2.4 铁屑的粒径大小对处理结果的影响

表 2 微波作用前后不同粒径的铁屑处理染液的结果

粒径 (mm)	微波作用前		微波作用后	
	色度去除率%	COD 去除率%	色度去除率%	COD 去除率%
大于 2	83.67	12.79	92.56	49.03
0.9-2	99.55	53.85	99.60	64.54
0.45-0.9	96.56	52.75	98.38	46.16
0.125-0.45	85.35	15.39	97.10	42.86

由表 2 可知粒径为 0.9-2mm 的铁屑效果最好、最稳定，虽然从理论上讲铁屑粒径越小形成的微电池越多，因而处理效果越好，但在本实验中由于铁屑粒径过小很容易板结、沉降，尤其是在微波作用时易板结，故与废水的接触面积变小，反而不利于废水降解，所以本实验均采用粒径范围为 0.9 - 2mm 的铁屑。

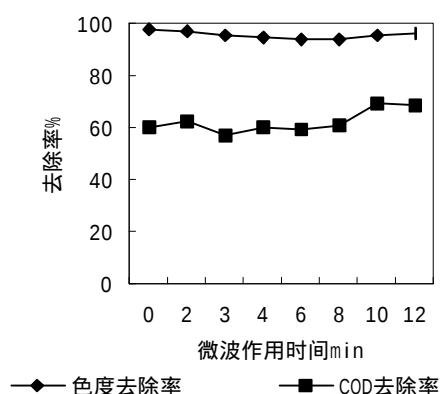


图 1 微波作用时间对染液废水的处理结果

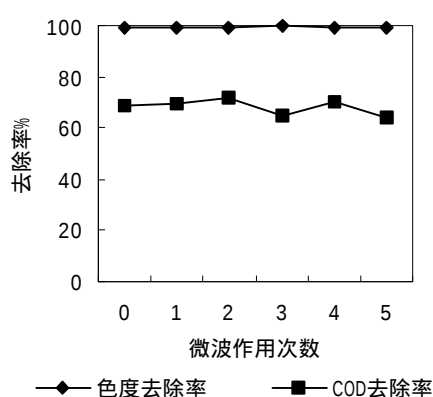
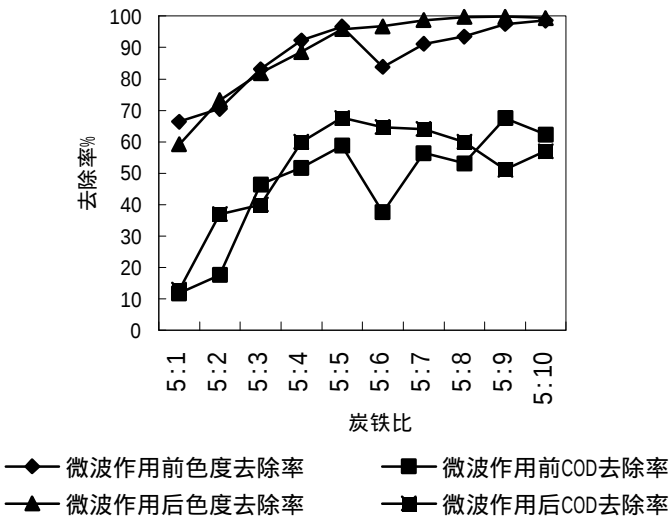


图 2 微波作用次数对染液废水的处理结果

2.5 炭铁的混合比例对结果的影响

50g 活性炭分别与 10 - 100g 铁屑混合，按工艺流程试验。

由图 3 可以看出在炭铁比为 1:1 时色度和 COD 的去除率有一个较大的提高，微波作用前色度去除率 96.69%，COD 去除率 58.82%，微波作用后色度去除率 97.72%，COD 去除率 67.65%，虽然随着铁屑的增加去除率增高，但曲线渐趋平缓，而且在实验过程中发现，如果铁屑的比例过高，不但色度、COD 的去除率提高不多，反而会带来一些副作用如铁屑的结块、投资增加、实际工程中的污泥处理难度增加等，所以本实验选取 1:1 的铁炭比为最佳实验条件。



2.6 不同 pH 值的染液对处理结果的影响

图 3 微波作用前后炭铁比例对染色废水的处理结果

50g 活性炭与 50g 铁屑混合，按流程实验，加入的染液分别用 H_2SO_4 调节 pH 值为 3、5、7、9、11，

表 3 染液 pH 值不同对处理结果的影响

pH	微波作用前		微波作用 2min 后	
	色度去除率%	COD 去除率%	色度去除率%	COD 去除率%
3	93.01	56.10	81.35	49.20
5	94.47	55.37	85.49	59.39
7	98.95	59.33	99.64	62.11
9	96.02	58.79	93.10	51.31
11	95.40	55.43	91.78	48.88

从上表看出染液 pH 值在中性条件下色度、COD 去除率均较好，较适于本方法。

2.7 染料浓度不同对处理结果的影响

50g 活性炭与 50g 铁屑混合，按流程实验，加入的染液浓度分别为 0.5、1、1.5、3、6 g/L

表 4 不同浓度的染液在微波作用前后的处理结果

染液浓度 (g/L)	微波作用前		微波作用 2min 后	
	色度去除率%	COD 去除率%	色度去除率%	COD 去除率%
0.5	98.57	47.03	90.51	53.22
1.0	96.16	58.46	98.24	64.06
1.5	80.46	48.22	72.88	41.84
3.0	51.99	33.98	37.40	20.57
6.0	35.34	18.96	20.44	9.43

由上表可知：染液浓度超过 1g/L 后不论是色度还是 COD 去除率都降低，故适用本方法处理的染料废水浓度最高不应高于 1g/L。

2.8 不同的微波输出功率对结果的影响

微波输出功率按高火、中火、低火三档表示，

表 5 微波功率不同对处理结果的影响

微波档	色度去除率%	COD 去除率%
高火	90.56	63.40
中火	92.22	55.62
低火	94.43	51.65

由表 5 可知：微波档次为高火时铁屑表面氧化情况较其他两档稍重，对色度去除率较低，但对活性炭

的再生效果最好, COD 去除率也最高。故本实验均采用微波档次为高火。

3 结论

通过以上实验得出如下结论:

(1) 采用炭铁混合物构成内电解作用较单独活性炭或单独铁屑对染料废水的去除率明显提高;在微波场中铁屑不仅促进了活性炭的再生与活化,而且加快了炭铁混合物表面以及吸附在活性炭中的染料的降解,即微波起到了强化内电解的作用;

(2) 利用本文提出的实验方法,影响实验结果的几种因素的最佳条件是:铁屑粒径在 0.9 - 2mm;炭铁比为 1:1;微波辐照 2min 即可恢复炭铁混合物的处理性能;微波辐照次数对炭铁混合物处理染料废水影响不大(本实验中微波辐照次数为 5 次);染液 pH 值以中性为宜;染液浓度最高为 1g/L;微波输出功率用高火档。

本实验还只是初步的探索实验,还有待进一步实验研究。

参考文献:

- [1] 阮新潮, 曾庆福, 黎谦, 等. 纺织印染废水处理技术进展[J]. 武汉科技学院学报, 2001, 14 (2): 66~71.
- [2] 郑冀鲁, 范娟, 阮复昌. 印染废水脱色技术与理论评述[M]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1 (5): 29~35.
- [3] 陆瑞才, 计兵, 韩志萍, 等. 印染废水处理技术研究进展[J]. 绍兴文理学院学报, 2002, 22 (3): 58~62.
- [4] 蒋少军. 印染废水处理的探讨[J]. 燃料工业, 2002, 39 (4): 39~42.
- [5] 谭力红. 吸附法处理印染废水的研究[J]. 广东化工, 2000, 4: 48~50.
- [6] 庄玉贵. 内电解法在印染废水处理中的应用[J]. 福建师范大学福清分校学报, 2001, 2: 44~46.
- [7] 张会平, 钟辉, 叶李艺. 苯酚在活性炭上的吸附与脱附研究[J]. 化工科技, 1999, 7 (4): 35~38.
- [8] 戴芳天. 活性炭在环境保护方面的应用[J]. 东北林业大学学报, 2003, 31 (2): 48~49.
- [9] 王金成, 熊力. 微波在环境化学中的应用[J]. 气象水文海洋仪器, 2001, 2: 44~48.
- [10] 傅大放, 邹宗伯, 曹鹏. 活性炭的微波辐照再生试验[J]. 中国给水排水, 1997, 13 (5): 7~9.

Internal Electrolysis Treating Reactive Brilliant Red X-3B Dye Wastewater Intensified by Microwave

YANG Liang-yu^{1,2}, ZENG Qing-fu¹, YANG Jun¹, RUAN Xin-chao¹, LI Li¹

(1 Institute of Environmental Science, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan Hubei 430073, China;

2 School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei 430074, China)

Abstract: This paper presents a new method of treating dye wastewater by applying microwave (MW) in order to intensify internal electrolysis. The experimental results indicate that MW not only reactivates the mixture of carbon and iron (AC/Fe), but can also decompose dye adsorbed onto the AC. Electrolysis will be increased when Fe is mixed with AC, and at the same time the AC can be regenerated more easily by MW energy. The percentage of decolorisation of the dye solution can be over 99% and the reduction in COD_{Cr} is over 64% when MW irradiated AC/Fe is used. The relationship between degradation efficiencies and those factors such as MW irradiation time, number of treatment passes, particle size of Fe, proportions of AC to Fe and the pH are discussed.

Key Words: microwave; internal electrolysis; dye wastewater