

## 研究报告

## 酸性橙 II 废水催化铁内电解法脱色研究

刘剑平,周荣丰,高廷耀

(同济大学 城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092)

**[摘要]** 对催化铁内电解法处理酸性橙 II 废水进行了研究,考察了进水 pH、搅拌速率、进水酸性橙 II 浓度、铁铜比、支持电解质浓度、进水温度等因素对脱色效果的影响。在最优反应条件下,酸性橙 II 的去除率大于 98%,COD 的去除率大于 76%。催化铁内电解法对酸性橙 II 的去除非常有效,且有较宽的 pH 适应范围。

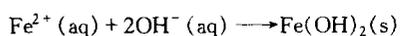
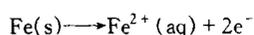
**[关键词]** 铁;铜;催化内电解;酸性橙 II;脱色;废水处理

**[中图分类号]** X788 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1006-1878(2004)06-0391-05

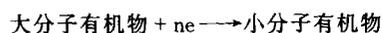
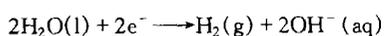
印染废水的大量排放不仅造成感观上的污染,而且影响水体的透光性,进而影响生化过程,而且还可能含有化学有毒物、致癌物、诱导有机突变物质等<sup>[1]</sup>。其处理方法主要有生物法、化学混凝法、活性炭吸附法、超滤法、高级氧化法、电解法等,但反应速度慢、处理时间长及运行成本高是其共同缺点。铁屑/炭法即是其中一种处理技术,它是利用铁炭在废水中组成腐蚀电池的原理处理废水。本研究利用金属催化剂铜作阴极,强化铁屑内电解阴极过程的能力来处理酸性橙 II 废水。试验考察了进水 pH、进水酸性橙 II 浓度和反应温度等因素对处理效果的影响。

催化铁内电解法处理废水的机理有铁直接还原、铜电极表面还原、新生态[H]的还原<sup>[2]</sup>、铁离子的络合聚沉作用及铁的氢氧化物的静电吸附作用等<sup>[1-3]</sup>。电极反应为:

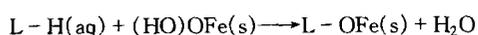
阳极(铁):



阴极(铜):



不溶性的铁的氢氧化物也可以通过表面络合和静电吸附去除污染物,络合作用是污染物作为配合体与铁的氢氧化物的配合<sup>[1]</sup>,具体可表示为:



静电吸附是铁的氢氧化物颗粒带有明显的正负电荷,它能够吸附去除带有相反电荷的污染物<sup>[1-3]</sup>。

## 1. 试验部分

## 1.1 试验仪器

721 紫外-可见分光光度计;756MC 紫外-可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);HYG-A 摇瓶柜(太仓市实验设备厂);便携式 pH 笔;具塞广口瓶;HACH 比色仪;COD 测定仪(美国 HACH 公司)。

## 1.2 试验材料和试剂

铸铁屑取自同济大学机械厂,除油后用蒸馏水洗净备用;铜件为市售薄片,剪成细条形备用。试验用水均为自来水配制,所用药品均为分析纯。采用印染厂常用的、具代表性的偶氮染料酸性橙 II。

## 1.3 试验方法

将铁屑和铜片按一定比例(除考察铁铜比对处理效果的影响外,其余试验的铁铜质量比都是 6:1,总质量为 140 g)混合均匀后,置于 500 mL 广口试剂瓶中,倒入 250 mL 待处理的废水,密闭恒温震荡(除考察搅拌速率影响外,其余搅拌速率均为 140 r/min)反应一定时间,除测定温度影响之外,其余反应温度均为恒温 25 ℃,取样过滤稀释后进行吸光度的测定(在 484 nm),同时将脱色后的上清液进行紫外-可见光光谱扫描,从峰值的变化鉴别物质结构的变化。酸性橙 II 的标准工作

**[收稿日期]** 2004-05-27; **[修订日期]** 2004-06-14

**[基金项目]** 国家高新技术研究发展计划(863 计划)研究课题(2002AA601270)

**[作者简介]** 刘剑平(1974—),男,山西省朔州市人,同济大学硕士生,主要从事水中难生物降解污染物的去除研究。

曲线为:

$$A = 0.0247C + 0.0346$$

$$r = 0.9996$$

按下式计算废水脱色率和染料去除率:

$$\text{废水脱色率} = \left(1 - \frac{nA_i}{mA_0}\right) \times 100\%$$

$$\text{染料去除率} = \frac{\text{原染料浓度} - \text{处理后染料浓度}}{\text{原染料浓度}} \times 100\%$$

式中:  $A_i$  为脱色后脱色液稀释  $n$  倍后的吸光度;  $A_0$  为脱色前脱色液稀释  $m$  倍后的吸光度。

## 2 结果与讨论

酸性橙 II 处理前后的分光光度计扫描图见图 1。由图 1 可以看出,酸性橙 II 在 484 nm 处的吸收

峰几乎完全消失,这是由于偶氮键断裂的结果;紫外区的特性吸收峰从 206 nm 和 228 nm 移动到 210 nm 和 246 nm,这是由于随着反应的进行,生成芳香胺产物而发生了移动。由于氨基是一个助色基团,它使得吸收峰红移<sup>[4]</sup>。从图 1 也可看出,苯环和萘环的破坏不太明显,具体过程见图 2。

### 2.1 支持电解质浓度对酸性橙 II 去除效果的影响

支持电解质浓度对酸性橙 II 去除效果的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,酸性橙 II 去除率随支持电解质( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )浓度的增加而明显增加。支持电解质浓度的增加实际上造成 Fe-Cu 组成的微电池电导率的增加,使铁的氧化速率加快,进而还原和吸附络合速率也相应地加快。

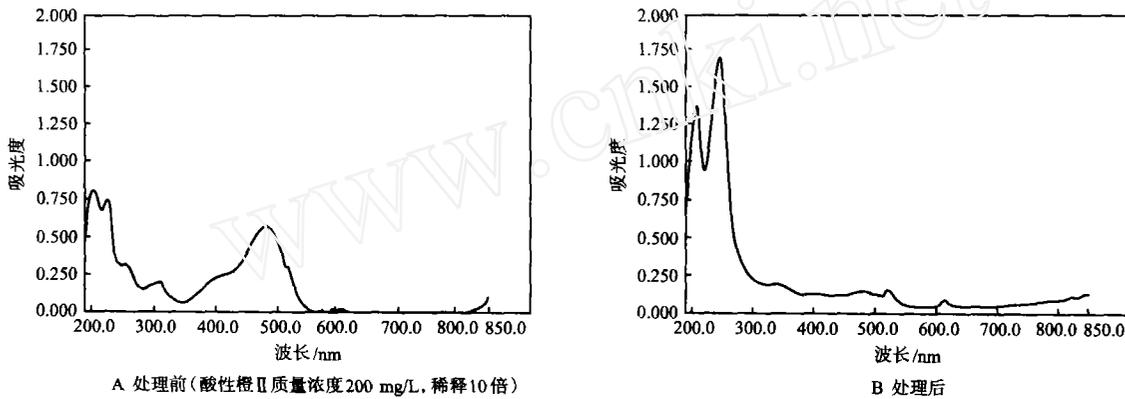


图 1 酸性橙 II 处理前后的分光光度计扫描图

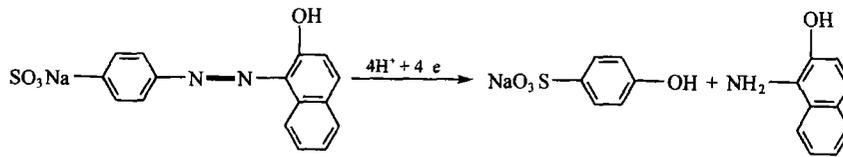


图 2 酸性橙 II 的还原过程

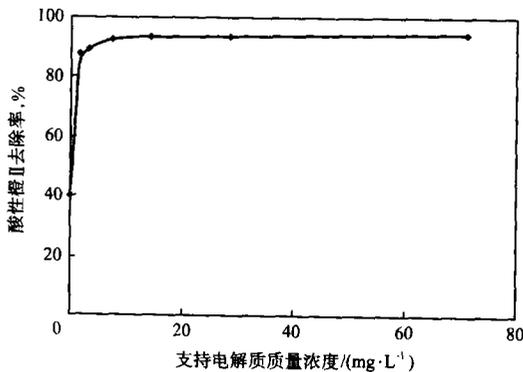


图 3 支持电解质浓度对酸性橙 II 去除效果的影响  
酸性橙 II 初始质量浓度 200 mg/L, 反应时间 0.5 h,  
反应温度 25℃, 搅拌速率 140 r/min, pH 7.0。

### 2.2 支持电解质浓度对 COD 去除效果的影响

支持电解质浓度对 COD 去除效果的影响(反应条件见图 3)如图 4 所示。由图 4 可以看出, COD 随支持电解质浓度的增加而减少,原因如上节所述。

### 2.3 反应时间对酸性橙 II 去除效果的影响

反应时间对酸性橙 II 去除效果的影响如图 5 所示。图 5 表明,反应时间对酸性橙 II 的去除率影响显著,在前 0.5 h 内酸性橙 II 的去除率就达到了 68%,而后的 2.5 h 内去除速率增加较慢。这可能是因为 Fe-Cu 微电池电解法对酸性橙 II 的去除过程可分为两个阶段:吸附混凝阶段和还原阶段,在吸附混凝阶段,主要是废水中的酸性橙 II 转移到铁屑表面上及铁离子和铁的氢氧化物上;在还原阶段,主

要是转移到铁屑上的和在铜表面的酸性橙 II 发生还原, 吸附混凝阶段很短, 而还原阶段较长。

#### 2.4 反应时间对 COD 去除效果的影响

反应时间对 COD 去除效果的影响(反应条件见图 5)如图 6 所示。图 6 表明, 反应时间对 COD 去除效果的影响也比较显著, 不同的是 COD 在降到一定程度以后就稳定维持在 50 mg/L 左右。这主要是因为还原产生的芳香胺类物质不能被进一步降解所致。

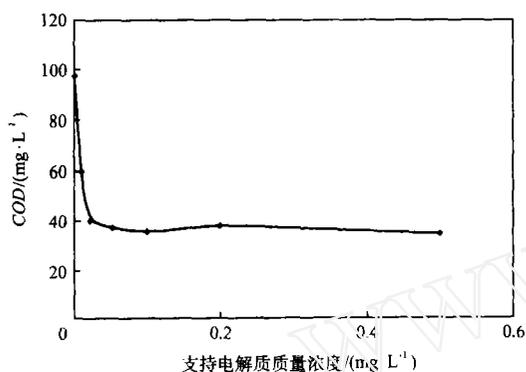


图 4 支持电解质浓度对 COD 去除效果的影响

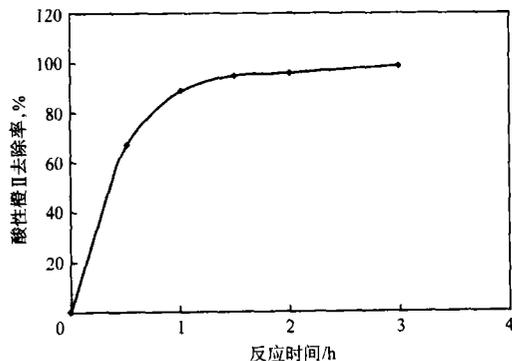


图 5 反应时间对酸性橙 II 去除效果的影响  
酸性橙 II 初始质量浓度 200 mg/L, 反应温度 25℃,  
搅拌速率 140 r/min, pH 7.0。

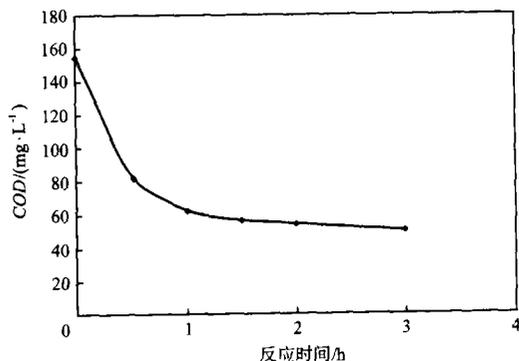


图 6 反应时间对 COD 去除效果的影响

#### 2.5 铁铜比对酸性橙 II 去除效果的影响

不同铁铜比对酸性橙 II 去除效果的影响如图 7 所示。图 7 表明, 铁铜比对酸性橙 II 的去除效果有一定的影响。铜的量太少, 形成不了足够的有效微电池, 而铸铁屑含量多时尽管在酸性条件下可以取得不错的去除效果, 但是在碱性条件下效果不好<sup>[5]</sup>。

#### 2.6 铁铜比对 COD 去除效果的影响

铁铜比对 COD 去除效果的影响(反应条件见图 2.5 节)如图 8 所示。图 8 表明, COD 的去除效果也是和铁铜比有一定的关系, 原因如上节所述。

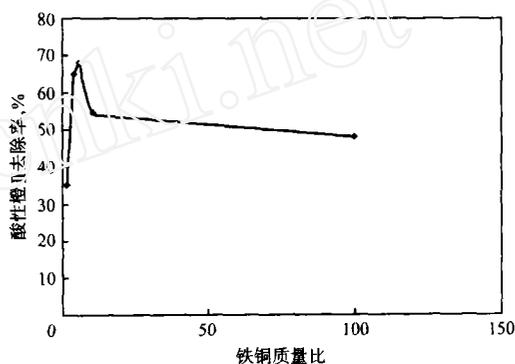


图 7 铁铜比对酸性橙 II 去除效果的影响  
酸性橙 II 初始质量浓度 200 mg/L, 反应温度 25℃,  
搅拌速率 140 r/min, pH 7.0, 总铁量 120 g,  
溶液体积 250 mL, 反应时间 0.5 h。

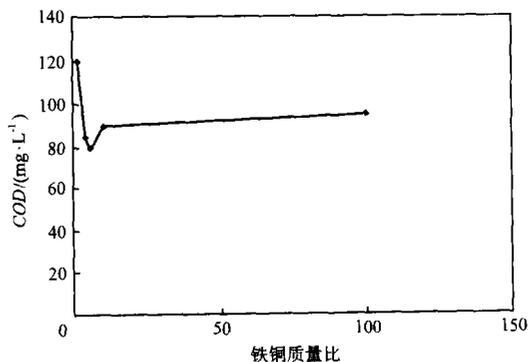


图 8 铁铜比对 COD 去除效果的影响

#### 2.7 反应温度对酸性橙 II 去除效果的影响

反应温度对酸性橙 II 去除效果的影响如图 9 所示。图 9 表明, 随着温度升高到 30℃ 酸性橙 II 的去除率增加, 其原因可能是流动性和碰撞的增加使得分子及离子更容易络合沉淀和被还原; 但是在更高的温度下(大于 30℃), 酸性橙 II 去除率却有所下降, 其原因可能是沉淀物的溶解性在温度高时增加所致。

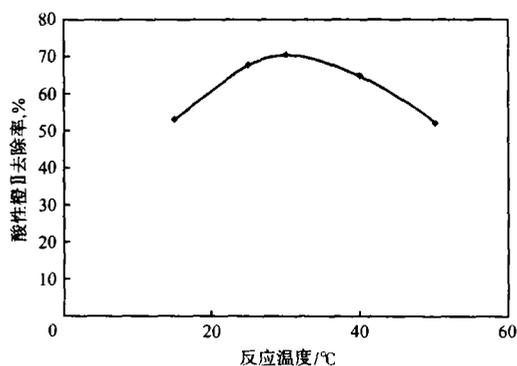


图 9 反应温度对酸性橙 II 去除效果的影响  
酸性橙 II 初始质量浓度 200 mg/L,  
搅拌速率 140 r/min, pH 7.0, 反应时间 0.5 h。

### 2.8 搅拌速率对酸性橙 II 去除效果的影响

搅拌速率对酸性橙 II 去除效果的影响如图 10 所示。图 10 表明,当搅拌速率从 0 增加到 150 r/min 时,0.5 h 内酸性橙 II 的去除率从 54.2% 提高到 68.3%。这时染料容易形成大分子团并且互相粘在一起,沉淀变得更容易;但随着搅拌速率的进一步增加,大分子团分解,吸附在它上面的染料分子解吸,染料去除率下降。

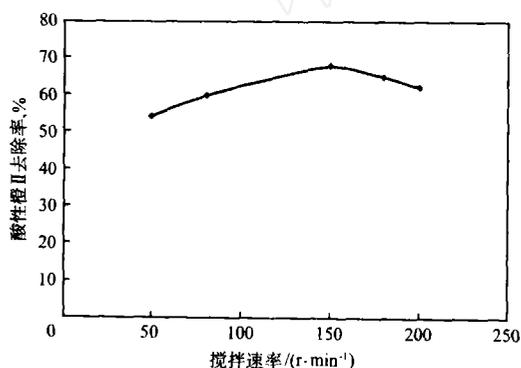


图 10 搅拌速率对酸性橙 II 去除率的影响  
酸性橙 II 初始质量浓度 200 mg/L,  
反应温度 25 °C, pH 7.0, 反应时间 0.5 h。

### 2.9 酸性橙 II 初始浓度对其去除效果的影响

酸性橙 II 初始浓度对其去除效果的影响如图 11 所示。当酸性橙 II 初始浓度从 100 mg/L 增加到 200 mg/L 时,其去除率下降不太明显,在从 200 mg/L 到 400 mg/L 时,其去除率下降较快。其原因可能是缺少足够的铁泥来吸附染料。

### 2.10 溶液初始 pH 对酸性橙 II 去除效果的影响

溶液初始 pH 对酸性橙 II 去除效果的影响如图 12 所示。图 12 表明,酸性橙 II 的去除率在弱酸性和弱碱性条件下最高。这是因为当溶液 pH 增加到强碱性时,铁的氢氧化物量增加,随后部分 OH<sup>-</sup> 可能在阳极被氧化,阻止了相同数量铁离子的形成,所

以染料去除率有所下降;在强酸性条件下, H<sup>+</sup> 被还原成 H<sub>2</sub>, 可能造成相同比例的 OH<sup>-</sup> 无法生成,使去除率也有所下降<sup>[4]</sup>。

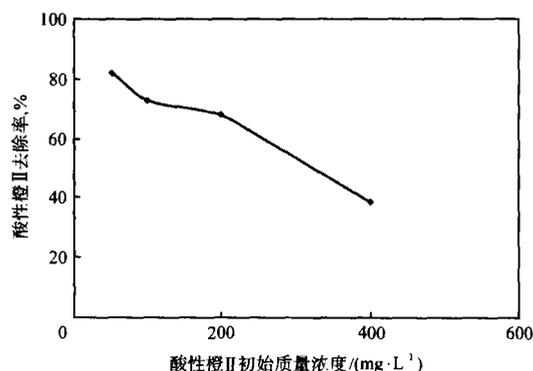


图 11 酸性橙 II 初始浓度对其去除效果的影响  
反应温度 25 °C, pH 7.0, 反应时间 0.5 h, 搅拌速率 140 r/min。

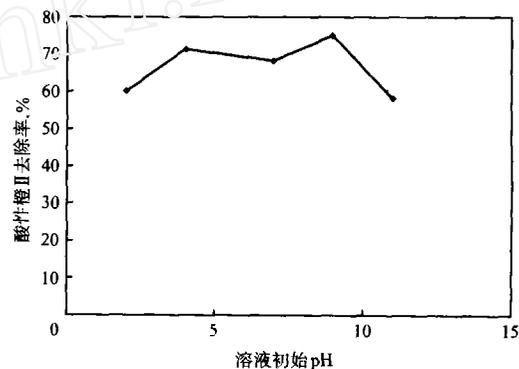


图 12 溶液初始 pH 对酸性橙 II 去除效果的影响  
反应温度 25 °C, 酸性橙 II 初始质量浓度 200 mg/L,  
反应时间 0.5 h, 搅拌速率 140 r/min。

### 2.11 溶液初始 pH 对 COD 去除效果的影响

溶液初始 pH 对 COD 去除效果的影响(反应条件见第 2.10 节)如图 13 所示。图 13 表明, COD 的去除效果也是在弱酸性和弱碱性条件下最好。因为在强酸性和强碱性条件下铁泥不能有效生成,所以吸附没起到太大的作用。

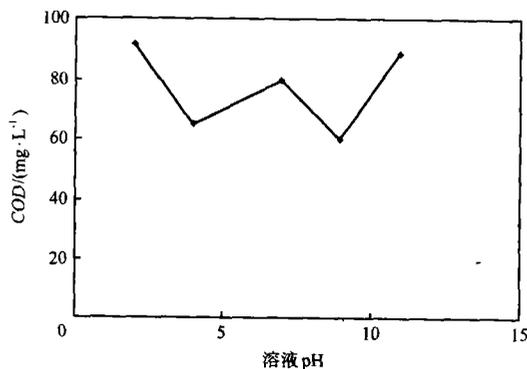


图 13 溶液初始 pH 对 COD 去除效果的影响

### 3 结论

a) 催化铁内电解法对酸性橙 II 具有较好的去除能力。去除过程可分为吸附混凝阶段和还原阶段,酸性橙 II 被还原为芳香胺。

b) 进水 pH 对酸性橙 II 的去除效果影响显著,不同 pH 下酸性橙 II 去除率的大小依次为:弱碱性、弱酸性、中性、强碱性、强酸性。

c) 进水酸性橙 II 浓度对其去除效果影响显著,在试验浓度范围内,浓度越高其去除率和 COD 去除率越小。

d) 反应温度在 25~35℃ 之间,酸性橙 II 去除效果较好,温度太高或者太低效果都不好。

e) 搅拌速率和铁铜比对酸性橙 II 的去除效果

都有一定的影响,在搅拌速率为 150 r/min、铁铜质量比为 6:1 时去除率较高。

#### 参考文献

- 1 Willcock A, Brewster M, Tincher W. American Dye Stuff Reporter, 1992. 15~22
- 2 徐文英,周荣丰. 催化铁内电解法处理难降解有机废水. 上海环境科学, 2003, 22(6): 402~405
- 3 张林生,蒋岚岚. 染料废水的混凝脱色特性及机理分析. 东南大学学报, 2000, 30(4): 72~76
- 4 Jiasheng Cao, Liping Wei. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution. Pergamon, 1998, 38(3): 565~571
- 5 何德云,王云燕. 微电解法处理染色废水试验研究. 中南工业大学学报, 2003, 34(1): 28~31

## Decolorization of Orange II Containing Wastewater by Fe - Cu Internal Electrolysis

Liu Jianping, Zhou Rongfeng, Gao Tingyao

(The National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The decolorization of orange II containing wastewater by Fe - Cu internal electrolysis process has been studied. The effects of influent pH, stirring rate, influent concentration, ratio of Fe/Cu, electrolyte concentration, wastewater temperature etc were examined. In the optimum reaction conditions, the removal rates of orange II and COD are over 98% and 76% respectively. The process is found to be quite effective in removing of orange II from wastewater with a wide pH range.

**Key words:** iron; copper; catalytic internal electrolysis; orange II; decolorization; wastewater treatment

### ·国内简讯·

#### 炼油废水深度处理回用技术

大港石化分公司处理能力为 500 m<sup>3</sup>/h 的污水处理场处理来自各生产单元的含碱、含盐、含油及脱硫废水。污水处理场出水水质除 pH、硫化物浓度和 BOD 符合回用水水质要求外,含油量、COD 和氨氮质量浓度均没有达到要求。大港石化分公司与同济大学环境科学与工程学院合作开发了悬浮填料生物接触氧化深度处理外排废水技术,并于 2002 年采用该技术对污水场外排污水进行再处理,取得了良好的预期效果。该项目获得了中国石油集团公司技术创新二等奖。

采用悬浮填料生物接触氧化深度处理外排废水

技术对污水场外排污水进行深度处理后再回用,污水平均含油量由 3.0 mg/L 下降到 0.6 mg/L, COD 由 97.2 mg/L 下降到 25 mg/L, 氨氮质量浓度由 21.6 mg/L 下降到 3.72 mg/L。2003 年上半年回用污水 605 kt, 加工吨原油耗新鲜水 1.14 t, 与 2002 年同期相比下降了 31.3%。

大港石化分公司采用废水深度处理回用技术后,经过近 1 年的运行,每年可创效益 368 万元,该项目投资约 1500 万元,4 年可收回全部投资费用。该项目投用后,每年可减少废水排放量 1750 kt, 其中 COD 122 t, 氨氮 27 t, 其他污染物排放量也大大降低,用水量也大幅度下降,节水效果显著,环境效益和社会效益十分突出。

(孙云)