

微波强化铁屑 焦炭处理活性艳红 X-3B 废水

阮新潮, 曾庆福, 侯 静, 曾国亮

(武汉科技学院 环境科学研究所, 湖北 武汉 430073)

摘要: 以活性艳红 X—3B 为主要对象, 在传统的内电解处理法的基础上, 利用微波使铁炭床再生, 强化处理染料废水, 并初步探讨铁炭内电解和微波强化的作用机理。实验结果表明, 在铁炭体积比为 4:3, 铁屑粒径为 2-4mm, 染液 pH 为 5, 反应时间为 90min 时, 处理染料浓度为 0.75g/L 的染液, COD_{Cr} 的去除率可达 80% 以上, 脱色率也达 99%。在最佳反应条件下研究微波对铁炭床的强化作用, 结果显示原始的铁炭床可以重复使用 4 次以上, 当处理效果有明显下降时, 利用微波再生铁炭床 2min, 处理效果恢复, 且还可继续使用两次, 再次再生, 铁炭仍有一定的处理效果。微波不仅加强了铁炭床的处理效果, 还延长了铁炭床的使用周期。

关键词: 铁屑; 焦炭; 微波; 活性艳红 X—3B

中图分类号: X791

文献标识码: A

文章编号: 1009-5160(2004)-0009-06

内电解法因其工艺简单、操作方便、运行费用低、处理效果好等优点, 已成为当前水处理研究的热点之一。近几年来, 许多刊物报导了采用铁屑(粉)处理各种工业废水的技术, 包括电镀废水、石油化工废水、印染废水和制药废水等难处理的工业废水^[1~4]。这种水处理技术尤其在染料废水处理方面更显示出良好的应用前景。

目前该法的反应机理、应用工艺等的研究仍需深入和加强。在实际应用中, 对铁屑的活化、铁屑使用时的最佳 pH 值、反应时间等条件的确定、铁屑和炭粒的再生、铁屑的粒径、铁炭比等的研究都有待于加强和深化。本文以微波强化再生铁以及价格比活性炭更低廉的焦炭, 以焦炭和铁屑混合物处理活性艳红 X-3B 废水, 考察了各种影响因素, 取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 实验仪器

JH—12 型 COD 恒温加热器 (青岛崂山电子仪器总厂); YZ2515 型蠕动泵 (保定兰格恒流泵有限公司); HR6702—UV 海尔微波炉 (青岛海尔微波制品有限公司); UV1100 紫外可见分光光度计 (北京瑞利分析仪器有限公司)

1.2 实验材料

废铁屑: 将铁屑拣选后用工业碱清洗粘附在表面的油污, 然后用自来水冲洗干净, 烘干, 并用分样筛按粒径分类, 密封。在用之前用稀盐酸洗去表面的氧化物, 用自来水清洗干净。

焦炭: 将大粒径焦炭粉碎至粒径为 3-5mm, 用自来水冲洗干净, 以防止炭黑以及其他杂质的干扰, 烘干, 备用。

本实验采用的废水是活性艳红 X-3B 染料废水。其分子结构中含有二氯均三嗪基及两个苯环和一个萘

收稿日期: 2004-05-28

作者简介: 阮新潮 (1972-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向: 废水处理和环境监测。

基金项目: 国家 863 重点攻关项目 (项目编号: 2002AA601300)。

环。其中苯环和萘环组成的偶氮结构为染料母体，-NH-为连接基，二氯均三嗪基为活性基团。染料的共轭双键系统是由偶氮基联接芳环构成的。染料通过偶氮基增长共轭系统产生深色效应。此染料与纤维的反应能力强，在较低温度（25-45℃）和碱性较弱的条件下即可反应。分子结构见图 1。

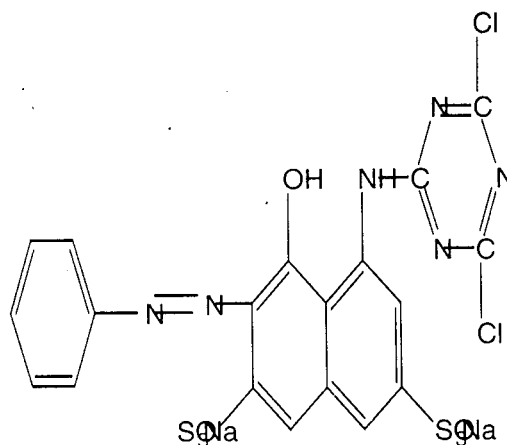


图 1 活性艳红 X-3B 分子式

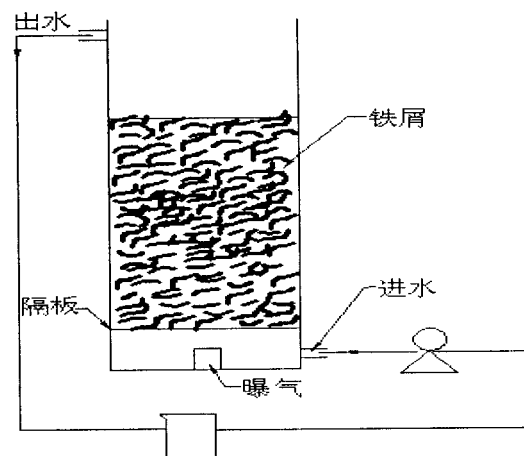


图 2 实验装置图

1.3 实验方法（按图 2 所示实验装置图进行实验）

（1）确定最佳反应条件：

将铁屑与焦炭按一定的比例装入自制的铁炭反应器中，将 3000ml 染液经反应床连续循环反应，在一定的时间取样并过滤，滤液为样品，测定样品的吸光度和 COD_{Cr} 值。分别改变反应时间、铁炭比、铁屑粒径、染液 pH 值以及染液的浓度的因素，重复实验，确定最佳反应条件。

（2）铁炭床再生：

在最佳反应条件下，进行实验，当铁炭床的处理效果有明显的下降时，用微波再生，重复实验。

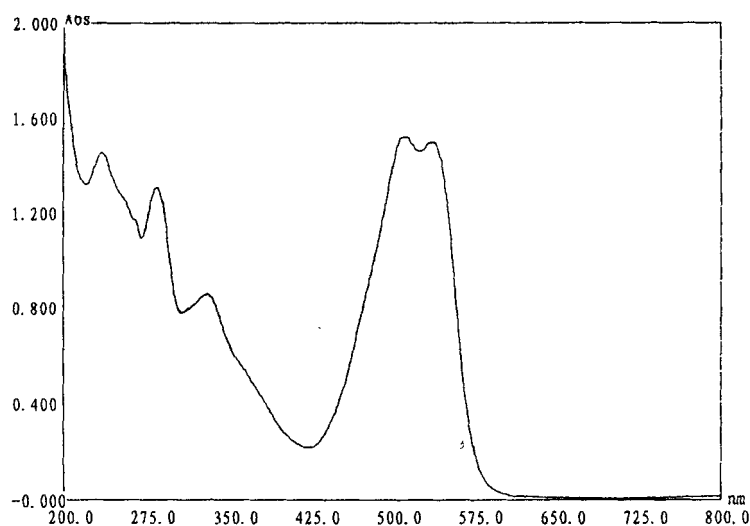


图 3 活性艳红 X-3B 的紫外可见吸收光谱

1.4 水质分析方法

COD 的去除率

COD_{Cr} 去除率的计算公式为：

$$\text{COD}_{\text{Cr}} \text{ 的去除率} = (\text{COD}_0 - \text{COD}_1) / \text{COD}_0 \times 100\%$$

其中:COD₀—为染料废水原液的化学需氧量;

COD₁—为染料废水降解处理后化学需氧量;

脱色率

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,而其在最大可见吸收波长处的吸光度即可代表其染液浓度,因此测定活性艳红 X—3B 在最大可见吸收波长处的吸光度的变化就可计算出其脱色率。

$$\text{脱色率}(\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$$

其中: C₀—原液的浓度 (g/L), C—样品的浓度 (g/L); A₀—原液吸光度, A—样品吸光度

经过波长扫描,活性艳红 X—3B 在可见部分的最大吸收波长为 539.5nm (见图 3)。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对处理效果的影响

实验中,铁屑和焦炭各 600ml,铁屑未经分筛,pH 值为 7.11,染液浓度为 0.5g/L。经过反应一段时间后取样并过滤,测定其 COD_{Cr} 的去除率和脱色率,其结果见图 4。

从图 4 中可以看出,随反应时间的增加,COD_{Cr} 的去除率和脱色率呈增大的趋势。COD_{Cr} 的去除率在 90 分钟时较高,在此后变化不明显,而脱色率在 90 分钟后基本趋于稳定,从经济和实用的角度考虑选择 90 分钟为最佳反应时间。反应刚开始时原电池也刚刚形成,电子得失较少,电极反应产物[H]、Fe²⁺以及发生混凝沉淀吸附的 Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃ 等较少,所以处理效果不明显。经过一段时间后,COD_{Cr} 的去除率和脱色率均明显增加,表明此时 Fe²⁺、[H]较多,与染料分子发生氧化还原反应较充分,将染料的大分子基团降解为小分子物质,使其 COD_{Cr} 及色度降低。

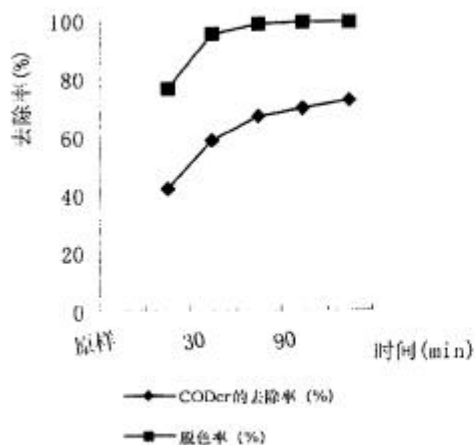


图4 时间对处理效果的影响

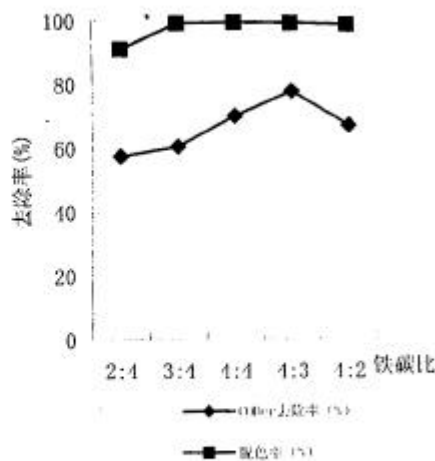


图5 铁碳对处理效果的影响

2.2 铁炭比对处理效果的影响

实验中,pH 值为 7.11,铁屑未经分筛,染液浓度为 0.5g/L,保持铁炭总量为 1200ml,反应时间为 90 分钟。测其 COD_{Cr} 的去除率和脱色率的变化,结果如图 5。

由图 5 随着铁比例的增加,COD_{Cr} 的去除率是增大的,在铁炭比例为 4:3 时最好,后来稍有下降,而脱色率缓慢增大后基本处于稳定,故选择铁炭比为 4:3 时为最佳。这是因为铁的比例小时,内电解中的主要作用如电场作用、氢的氧化还原作用、铁离子的混凝作用以及铁的还原作用均不充分,废水得不到有效的处理。增加铁屑比例其处理效果会相应的提高。但是如果铁屑增加过多,比例过高,不但 COD_{Cr} 的去除率和脱色率提高不多,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。而当铁屑比例大而焦炭比例小时增加焦炭的量可以加剧电化学反应,提高处理效果,还能维持

填料层一定的空隙率,防止铁屑结块,保持良好的水力条件,延长内电解柱的再生周期。但也并非所加炭量越多越好。姚培正等[5]对色度为 650 和 1000 的两种染料实验得到:随着柱内炭量的增加,脱色率增加,当铁炭比达到 6.67 (重量比)后,脱色率分别为 97%和 98%,此后在增加炭量,脱色率几乎不变。

2.3 铁的粒径的大小对处理效果的影响

实验中,铁炭比例为 4:3,染液 PH 值为 7.11,浓度为 0.5g/L,反应时间为 90 分钟,取不同粒径的铁进行实验,取样,测定处理前后废水的 COD_{Cr} 的去除率和脱色率。

表 1 不同的粒径的铁屑处理染液的结果

铁屑粒径 (mm)	0.45-2	2-4	>4
COD _{Cr} 去除率 (%)	61.43	66.75	51.64
脱色率 (%)	99.15	99.84	94.02

由表 1 可知,当粒径为 2-4mm 时处理效果最好。从理论上来说,铁屑粒径越小越好,因为粒径小,可以增大表面积,形成的微电池就多,反应就充分,处理效果就好。但是如果粒径太小,铁屑容易结块,沉降,与废水的接触面积变小,反而不利于降解,所以取粒径为 2-4mm 时为最佳。

2.4 染液 pH 值对处理效果的影响

实验中,铁炭比为 4:3,染液浓度为 0.5g/L,反应时间为 90 分钟,在处理前调节染液的 pH 值。COD_{Cr} 的去除率和脱色率见图 6。

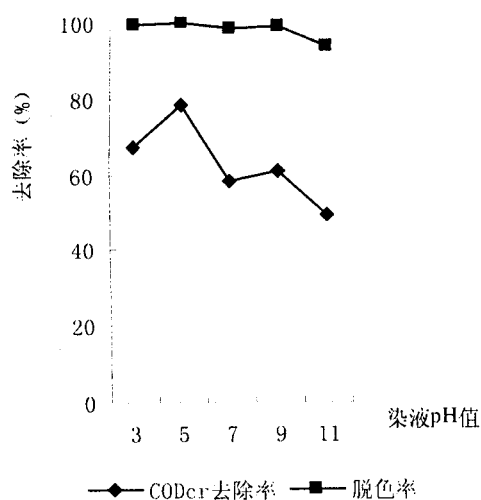


图 6 染液 pH 值对处理效果的影响

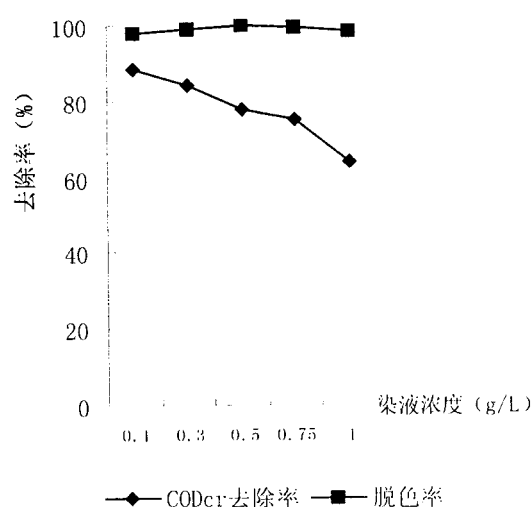
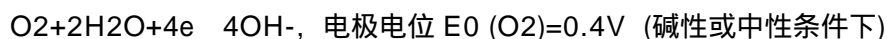
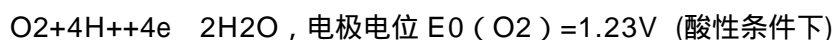


图 7 染液浓度对去除率的影响

从图 6 中可以看出,随着 pH 值的变化,COD_{Cr} 的去除率和脱色率基本保持相同的变化趋势,且一般是随着 pH 值的减小而增大的。这是因为降低 pH 值,能提高氧的电极电位,加大微电解的电位差,促进电极反应,如下:



电极产物中的新生态[H]和 Fe^{2+} 可使有机物中的大分子转化为小分子,破坏发色基团,使环状有机物断裂,降低了废水的 COD_{Cr} 值和色度。溶出的 Fe^{2+} 形成的胶体对有机物和发色基团的吸附作用也是一个重要的原因。但 pH 值过低,溶铁量增大,同时,过量的 H^+ 会和 Fe 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 反应,破坏絮凝体,并产生多余的有色 Fe^{2+} 。另外,pH 值过低,就需要投加大量的酸,工程上应用也不合理。所以在本实验中取 5 为最佳 pH 值。

2.5 染液浓度对处理效果的影响

实验中, 染液 pH 值为 5, 铁屑粒径为 2-4mm, 铁炭比为 4:3, 反应时间为 90 分钟, 改变染料的浓度进行实验, 取样, 测定处理前后废水的 COD_{Cr} 的去除率和脱色率。

由图 7 中可以看出 COD_{Cr} 的去除率是随着浓度的增大而变小的, 而脱色率比较稳定, 都在 97% 以上。这是因为在低浓度下, 铁的各种反应性能、铁和炭的处理能力发挥较充分, 因而染料的脱色率和 COD 去除率较高, 当染料的浓度增大时, 铁炭的处理能力有限, 不能使染料降解完全, 因而染料的脱色率和 COD 去除率逐步降低。如果浓度太低, 在以后的实验中, 结果的变化不明显, 所以基于实验需要取染液浓度为 0.75g/L 继续实验。

2.6 微波再生对处理效果的影响

利用以上实验结果所得的最佳反应条件 (即 PH=5, 铁屑粒径为 2-4mm, 铁炭比为 4:3, 反应时间为 90 分钟) 处理浓度为 0.75g/L 的染液, 研究微波再生对处理效果的影响, 处理效果见表 2。

表 2 微波再生处理染液的结果

	铁炭床	COD _{Cr} 去除率 (%)	脱色率 (%)
原始的铁炭	第一次	53.74	98.86
	第二次	68.62	75.17
	第三次	64.62	45.64
	第四次	45.43	11.70
	第五次	37.58	8.17
第一次再生	第一次	56.98	64.94
	第二次	51.44	35.96
	第三次	46.76	9.55
	第四次	23.03	6.03
第二次再生	第一次	42.28	/
	第二次	20.49	/
第三次再生		26.93	/

由表 2 可知, 原始的铁炭的第一次处理效果比第二次差, 属不正常情况, 其原因可能是由于铁在预处理是没有洗干净, 导致 COD_{Cr} 的去除率较差, 而经过一次反应后, 铁表面的杂质、油污等被冲刷干净, 所以第二次处理效果很好。从第二次后的结果看处理效果随着铁炭床使用次数的增多而降低, 第五次的处理效果很差, 无论是 COD_{Cr} 的去除率还是脱色率都很低。而使用微波将铁炭床再生, 将其表面吸附的物质降解炭化后, 可以看出 COD_{Cr} 的去除率恢复到原始水平, 脱色率也有较明显的提高; 之后铁炭床又用了三次, 处理效果才不明显。再次再生后, 处理效果 COD_{Cr} 的去除率仍有提高。由此可见, 微波再生对铁炭内电解加强的作用, 不仅可以强化铁炭床的处理效果, 而且还延长了铁炭床的使用周期。但是, 由于铁炭的反复使用和再生, 其体积逐渐损耗, 所以当使用一定的次数后, 处理效果有较明显的降低, 所以在实际应用时, 为了保证处理效果, 应当及时补充适量的铁和炭。

3 结论

通过以上实验得出以下结论:

(1) 当反应时间是 90 分钟, 铁炭比例是 4:3, 铁屑粒径是 2-4mm, 染液的 pH 值是 5, 处理浓度是 0.75g/l 的染液, COD_{Cr} 的去除率可达 80%, 脱色率可达 99%。

(2) 新的铁炭床可以至少可以使用 4 次, 处理效果降低后, 利用微波再生铁炭床, 铁炭床还可再使用 3 次, 再次再生后仍可以使用一次, 但为了保证处理效果, 应当及时补充适量的铁和炭。由此可知微波不仅能够强化其处理废水的效果, 而且还能延长其使用周期, 提高了铁炭床的利用率, 在实际工程中, 具

有很好的经济性和实用性。

参考文献：

- [1] 黄一兵. 铁屑内电解法处理综合性电镀废水[J]. 重庆环境科学, 1995, 17(4):41 ~ 432.
- [2] 顾毓刚, 黄雪娟, 刘东航. 内电解法处理工业废水的试验[J]. 上海环境科学, 1998, 17(3):26 ~ 273.
- [3] 赵健夫, 顾国维. 染料化工废水的内电解混凝处理研究[J]. 同济大学学报, 1993, 21(3):339 ~ 3424.
- [4] 庄玉贵. 水处理中含铁废料综合利用的研究进展[J]. 环境污染与防治, 1997, 19(6):27 ~ 29.
- [5] 姚培正. 铁屑 - 活性炭内电解法处理废水研究[J]. 环境科学研究, 1994, 7 (3): 54 ~ 59.

Microwave Intensifying Iron and Coke for Treating Active X-3B Wastewater

RUAN Xin-chao , ZENG Qing-fu, HOU Jing , ZENG Guo-liang

(The Research Centre of Environmental Science, Wuhan University of Science & Engineering ,Wuhan Hubei 430073,China)

Abstract: This paper has showed a new method of applying iron (Fe) and coke (C) intensified by microwave to treat reactive X-3B dye wastewater. The mechanism of inner-electrolysis and microwave intensify has been discussed. The results showed on the condition that proportions of Fe to C was 4 : 3 , particle size of Fe was 2-4mm, pH value was 5 and the reaction time was 90 min, the percentage of COD_{Cr} removal was more than 60% and decolorisation of the dye solution could be 99%. The results showed that original iron and coke could be used more than 4 times. When there was a marked drop in the effect, the mixture of iron and coke was irradiated for 2 minutes by MW for regeneration. We found the effect could be resumed, and the mixture of iron and coke could be used for more than 2 times. It showed that MW could not only intensify the effect, but also prolong the cycle of the mixture of iron and coke.

Key Words: iron; coke; microwave; active red X-3B