O_3协同内电解处理分散艳蓝 E-4R 废水的研究

刘明月,阮新潮,曾庆福,丁艳华

(武汉科技学院 环境科学研究所,湖北 武汉 430073)

摘 要:基于印染废水具有成分复杂、色度高、难降解物质多等特点,采用臭氧协同内电解(IE/O_3)对分散艳蓝 E-4R进行处理。实验结果表明,在染液浓度为 1 g/L加入铁屑量为 300 g,通臭氧进气量为 150 L/h, pH = 11,反应温度为 40 ℃,铁屑粒径为 0.9～2 mm,铁炭比为 1∶1时处理效果最佳,脱色率、COD_{Cr}去除率和 TOC去除率分别为 99.66%, 75.94%和 56.84%。臭氧协同内电解在最佳条件下处理染液的脱色率和 COD_{Cr}去除率均明显高于二者单独作用, COD_{Cr}去除率分别比单独作用高 59.03%和 37.63%。另外,比较降解染液中的有机卤化物的含量,发现在协同作用下对该染料的降解更为彻底,矿化程度更高,有机氯化物去除率达到 50.60%。

关键词:分散艳蓝 E-4R;内电解;臭氧;有机卤化物

中图分类号: X 703.5 **文献标识码**: A **文章编号**: 1671 - 3206(2008)02 - 0131 - 04

Study of the disposal of disperse blue E-4R dye wastewater with internal electrolysis enhanced by ozone

LIU Ming-yue, RUAN Xin-chao, ZENG Qing-fu, DING Yan-hua

(Research Institute of Environmental Science, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan 430073, China)

Abstract: Due to the complexity, high color and the difficulty of degradation for dye wastewater, disperse blue E-4R, acted as a representative dye, was disposed by internal electrolysis combined with ozone (IE/O_3) in the present study. For 1 g/L disperse blue E-4R model solution, the optimized experimental conditions are as follows: Three hundred grams with a diameter of 0.9～2 mm mixed with same weight carbon, the flow rate of O_3 was 150 L/h, the pH of model solution was 11, and reaction temperature was 40 ℃. The removal rate of color, COD_{Cr}, and TOC under the previously described optimum conditions were 99.66%, 75.94%, and 56.84%, respectively. The removal rate of color and COD_{Cr} by IE/O_3 were significantly superior to those obtained from internal electrolysis or O_3 alone employed. For example, the removal rate of COD_{Cr} by IE/O_3 exceeded 59.03% by internal electrolysis and 37.63% by O_3, respectively. Additionally, the measurement of adsorbable organic halide (AOX) showed the removal of AOX was up to 50.6% when IE/O_3 was employed, which also indicated the higher efficiencies of decolorization and mineralization compared to those in the case of internal electrolysis or O_3 alone.

Key words: disperse blue E-4R; internal electrolysis; ozone; organic halides

随着我国纺织印染工业的迅速发展,染料生产能力已达 10万 t/a以上,染料生产废水和印染废水已成为主要工业污染源之一。目前普遍采用多种处理方法联合的多级处理工艺。预处理方法主要为化学法、物理法、电化学法等,但这些方法通常存在着处理费用高、工艺复杂、过程不易控制等缺点[1]。另外,由于化学纤维纺织品的发展和染整技术的提高,在染色工程中使用大量的新型染料、均染剂、分散剂、媒染剂等难降解染料和有机助剂,使染料废水的可生化性大大降低。导致染料废水成为一种难处理的有机工业废水。

近年来,铁炭内电解法处理染料废水研究活跃。它是基于电化学氧化还原反应的原理,通过铁屑或铁屑/活性炭对絮体的电附集、混凝、吸附、过滤等综合作用来处理废水,具有设备构造简单、易制作、操作方便、处理成本低、适用范围广、易与其它方法联

收稿日期: 2007-12-05

基金项目:国家"十一五"科技支撑计划项目 (2006BAC02A00);湖北省教育厅科研项目 (Q200717004)

作者简介:刘明月 (1982 -),女,辽宁抚顺人,武汉科技学院硕士研究生,师从阮新潮副教授、曾庆福教授,主要从事废水处理方面的研究。电话: 027 - 87181260 - 7328, E - mail: ruanxc72@163.com

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

合使用,且能以废治废等特点成为当前印染废水处理研究的热点,极具发展前景[2-3]。臭氧氧化具有一般常规水处理方法所不具有的优点,如处理效果好、占地面积小、自动化程度高、无二次污染,并且克服了传统处理方法操作复杂,浮渣和污泥产生量较多等缺点,同时还具有杀菌、脱色、防垢等作用[4]。

内电解与臭氧协同处理尚未见报道,本文结合臭氧氧化和内电解处理的优势,采用臭氧协同内电解对分散艳蓝 E-4R进行处理,对处理条件进行了优化,并初步探讨了臭氧与内电解协同氧化的机理,取得了令人满意的结果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

重铬酸钾、硫酸银、盐酸、浓硫酸、硝酸钠、对氯苯酚、硫酸亚铁铵、乙酸、明胶、麝香草酚、百里酚蓝、甲醇均为分析纯;分散艳蓝 E-4R为市售商品染料。

铁屑取自工厂的废铸铁屑,使用前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。

活性炭(工业级)用自来水冲洗 4 h以防止炭黑及其他杂质的干扰,放入烘箱烘干、密封,备用。

印染废水水样采用具有代表性的分散艳蓝 E-4R与蒸馏水配制而成的模拟废水,其浓度为 1 g/L,COD为 1 396 mg/L,TOC为 680.5 mg/L,pH值为 7.05。

UV-1201紫外可见分光光度计;pHs-25C酸度计;CFZY-6臭氧发生器;JH-12COD恒温加热器;Multi N/C TOC测定仪;Multi X 2000 AOX分析仪。

1.2 实验方法

1.2.1 单独内电解作用实验 取 500 mL 1 g/L分散艳蓝 E-4R溶液加入烧杯中,加入铸铁屑 100 g,鼓空气 30 min,静置过滤为样品,测定样品在最大吸收波长 560 nm的吸光度、COD_{Cr}和 TOC。

1.2.2 单独臭氧作用实验 取 500 mL 1 g/L分散艳蓝 E-4R溶液加入烧杯中,通入臭氧 30 min,过滤得样品,测定样品在最大吸收波长 560 nm的吸光度、COD_{Cr}和 TOC。

1.2.3 臭氧协同内电解作用实验 取 500 mL 1 g/L分散艳蓝 E-4R溶液加入烧杯中,加入铸铁屑 100 g,并通入臭氧 30 min,静置过滤为样品,测定样品在最大吸收波长 560 nm的吸光度、COD_{Cr}和 TOC。

2 结果与讨论

2.1 臭氧协同内电解处理效果分析

臭氧、内电解单独作用及协同作用效果见表 1。

表 1 臭氧、内电解单独与协同处理 X-3B效果对比

Table 1 Comparison of the results disposed by internal electrolysis or O_3 alone or IE/O_3

	脱色率/%	COD_{Cr}去除率/%	TOC去除率/%
内电解单独作用	10.64	5.48	4.62
臭氧单独作用	97.56	26.88	14.32
协同作用	99.97	64.51	23.85

由表 1可知,臭氧协同内电解作用处理染液的脱色率、COD_{Cr}和 TOC去除率均高于二者单独作用效果,并且 COD_{Cr}去除率分别比二者高 59.03%和 37.63%。其原因可能是内电解反应过程中产生了大量的新生态的氢,使有机物发生了还原降解作用,且反应过程中产生了大量的 Fe^{2+};而单独臭氧氧化过程中,一方面发生了自身的氧化作用,另一方面产生了强氧化性物种 ·OH自由基,以及 H_2O_2等氧化性物质,使有机物发生了降解作用。当两者进行协同反应时,由于内电解反应中生成的 Fe^{2+}使与臭氧氧化过程中形成的 H_2O_2,·OH自由基形成 Fenton试剂,加强了氧化,发生协同降解作用,从而加速了有机物的降解,使得 COD_{Cr}、TOC去除率大大提高。

2.2 进气量对处理效果的影响

臭氧发生器进气量可由流量计直接读数,改变进气量分别为 50, 100, 150, 200, 250, 300 L/h。取 1g/L分散艳蓝 E-4R 500 mL放入烧杯中,加入铸铁屑 100 g,通入臭氧,时间为 30 min,过滤为样品,测定样品在波长 560 nm的吸光度、COD_{Cr}和 TOC,结果见图 1。

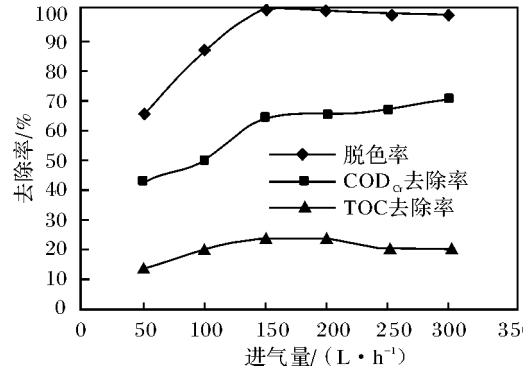

图 1 进气量对处理效果的影响

Fig 1 Effect of flow rate of O_3 on degradation

由图 1可知,降解效率随臭氧投量的增大而增大,说明臭氧投量越大越有利于反应,但并非呈线性增长。当进气量达到 150 L/h时,脱色率达到 99.97%,COD_{Cr}去除率达到 64.51%,TOC去除率达到了 23.85%,再增加进气量三者去除率增加不明显。同时在一定温度下,臭氧的溶解度是一定的,当水中的臭氧浓度未达到其溶解度时,其反应的效率

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

逐渐增大,但是当达到臭氧的溶解度后过多的臭氧并没有被充分利用,使得其处理效率增加不明显,故选择 150 L/h为最佳通气量。

2.3　铁屑用量对处理效果的影响

取 500 mL 1 g/L分散艳蓝 E-4R溶液加入烧杯中,加入铸铁屑量分别为 100, 200, 300, 400 g,并通入臭氧 30 min,静置过滤为样品,测定样品在波长 560 nm的吸光度、COD_{Cr}和 TOC,所得结果见图 2。

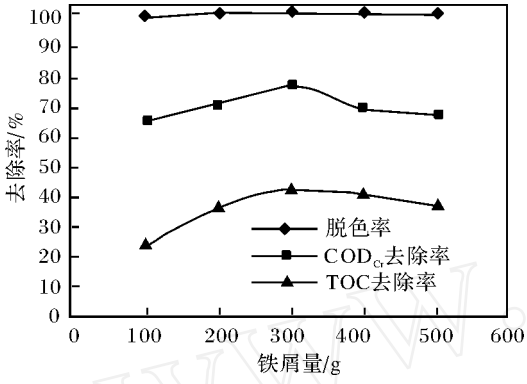

图 2　加入铁屑量对处理效果的影响

Fig 2　Effect of iron dosage on degradation

由图 2可知,铁屑用量少,COD_{Cr}、TOC去除率低,随着铁屑用量的增加,COD_{Cr}、TOC去除率相应增加。当加入铸铁屑量为 300 g时,COD_{Cr}和 TOC去除率均达最大值 75.21%和 41.84%。脱色率效果均达到 98%以上;当铁屑用量超过 300 g/L时,其COD_{Cr}、TOC去除率逐渐下降。这主要因为过多的铁屑量使得废水与铁屑的接触面积、与臭氧的接触面积均受到反应体系的限制,铁屑以及臭氧利用不充分。

2.4　反应温度对处理效果的影响

取 500 mL 1 g/L分散艳蓝 E-4R溶液加入烧杯中,加入铸铁屑 100 g,通入臭氧 30 min,改变反应温度为 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ℃。静置过滤为样品,测定样品在波长 560 nm的吸光度、TOC和 COD_{Cr}(见图 3)。

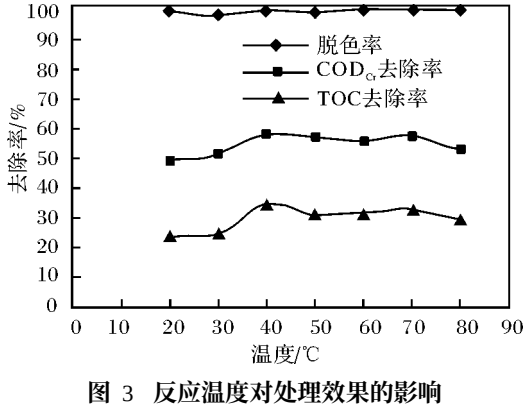

图 3　反应温度对处理效果的影响

Fig 3　Effect of the reaction temperature on degradation

由图 3可知,虽然在 20～80 ℃脱色率有所变化,但均在 97%以上,所以温度的影响不明显。但是,由图 3可明显看出,40 ℃时,COD_{Cr}去除率达到了 57.88%,TOC去除率达到了 34.61%。温度继续增加,其处理效率降低。其原因是在一定温度范围内,活化能基本不受温度变化的影响,但是温度升高增加了反应物质的内能,有利于提高反应速率。但是臭氧一方面在高温下分解加速,另一方面温度升高造成在水中的溶解度下降,使得参加反应的臭氧量降低,处理效果降低。综合上述情况选择 40 ℃时即为反应的最佳温度。

2.5　pH对处理效果的影响

取 500 mL 1 g/L分散艳蓝 E-4R溶液加入烧杯中,调节 pH至 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13,加入铸铁屑 100 g,通入臭氧 30 min,静置过滤为样品,测定样品在波长 560 nm的吸光度、COD_{Cr}和 TOC(见图 4)。

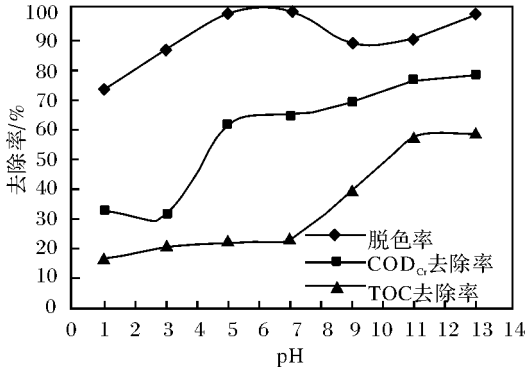

图 4　pH对处理效果的影响

Fig 4　Effect of pH value on degradation

pH值是影响处理效果的重要因素。由图 4可知,染液 pH值较高时色度去除率、COD_{Cr}、TOC去除率均较高。这是因为在碱性溶液中自分解产生的 HO_2^- 离子会催化诱发氧化能力更强的自由基 ·OH,其具有更高的电极电势,且电子亲和能更高,它能快速而无选择地与废水中有机物进行反应[5-6],直接将有机物矿化,而臭氧在低 pH时,以分子形式直接反应占优势。铁离子在有氧和碱性条件下,会生成 $Fe(OH)_2$和 $Fe(OH)_3$,其化学反应如下:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$$

$$4Fe^{2+} + 8OH^- + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3$$

生成的 $Fe(OH)_3$是胶体凝聚剂,它比一般药剂水解法得到的 $Fe(OH)_3$吸附能力强,废水中的悬浮物以及由微电解作用产生的不溶物和构成色度的不溶性染料可被其吸附凝聚。由图 4中也可以看出,pH = 11时,处理后的染液的 COD_{Cr}和 TOC去除率都达到了一个峰值,脱色率达到了 89.83%。但是综合三者的处理效果,选择 pH为 11为最佳值。

2.6　铁屑的粒径大小对处理结果的影响

取 500 mL 1 g/L分散艳蓝 E-4R溶液加入烧杯

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

中,分别加入粒径大于 2,0.9～2,0.45～0.9,0.125～0.45 mm的铸铁屑 100 g,通入臭氧 30 min,静置过滤为样品,测定样品在波长 560 nm的吸光度、COD_{Cr}和 TOC(见图 5)。

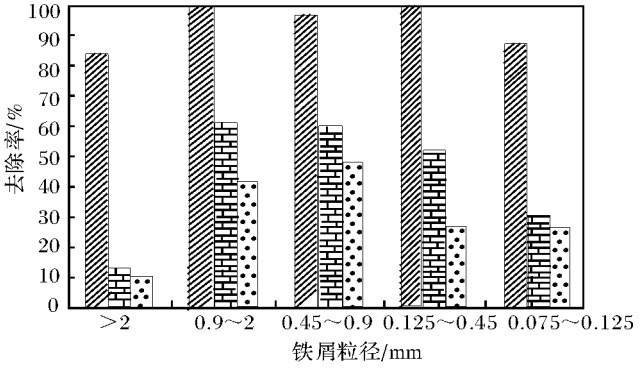

图 5 铁屑粒径对处理效果的影响

Fig 5 Effect of iron particle on degradation

脱色率 COD_{Cr}去除率 TOC去除率

由图 5可知,粒径为 0.9～2 mm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,尤其是在臭氧作用时易板结,故与废水的接触面积变小,反而不利于废水降解,所以采用粒径范围为 0.9～2 mm的铁屑最佳。

2.7 铁炭的混合比例对结果的影响

取 500 mL 1 g/L分散艳蓝 E-4R溶液加入烧杯中,在使炭吸附饱和的情况下,改变铁炭体积比为 1∶6,1∶4,1∶2,1∶1,2∶1,4∶1,6∶1,维持铁炭总体积不变,通入臭氧 30 min进行反应,静置过滤为样品,测定样品在波长 560 nm的吸光度、COD_{Cr}和 TOC(见图 6)。

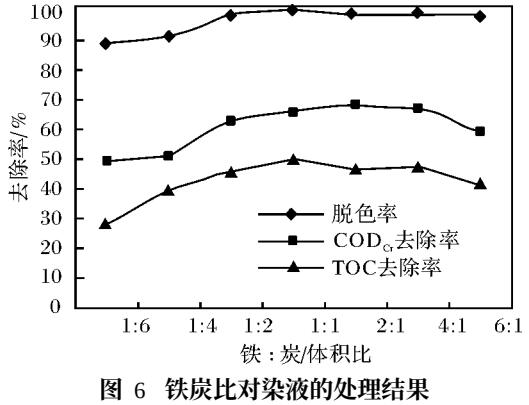

图 6 铁炭比对染液的处理结果

Fig 6 Effect of the volume ratio of Fe to C on degradation

在铁屑中外加炭粒,既可加剧电化学反应,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,增加臭氧接触面积,保持良好的水力条件。但所加炭量也并非越多越好,炭太多形成的原电池数目下降,产生的 Fe^{2+}减少,使得与溶液中臭氧氧化过程产生的 H_2O_2形成的 Fenton试剂减少,协同处理降解染料的作用下降。随着铁炭体积比的提高,脱色率、COD_{Cr}去除率、TOC去除率先是逐渐增大而后有所降低,由图 6可知,当铁炭比为 1∶1时处理效果最好。

3 对可吸附有机卤化物的影响

AOX仪分析原理:水样中的卤代烃(HHC)一般含量很低。因此,必须在前处理阶段对 HHC物质进行富集。富集方法有活性炭吸附、萃取或载气吹脱。用处理好的活性炭,吸附溶液中的有机氯化物,然后在氧气环境中进行燃烧热解,温度大约为 950 ℃,燃烧过程产生卤化氢、二氧化碳和水。产生的热解气体经过干燥后,卤化物以气体形式进入库仑池,用微库仑法进行检测。反应在乙酸环境中进行,反应方程式为:$Ag^+ + X^- \rightarrow AgX$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-$)。卤化物可以与银离子形成沉淀,沉淀需要的银离子由阳极(银)电解产生。通过卤化物的定量转换,电解液中的银离子浓度增加。滴定终点由一对极化指示电极进行判断。当分析物转换完成时卤化物的量根据电荷的消耗量用法拉第定律进行计算。

本实验采用的废水是分散艳蓝 E-4R染料废水,其分子结构为蒽醌结构,蒽醌上连有一个溴离子。可以用上述方法测定其有机卤素的含量。为使样品吸附完全,测试采用两管活性炭吸附,其和值为总有机卤含量,具体数值见表 2。

表 2 不同处理方法对有机卤化物去除的影响

Table 2 Effect of AOX removal rate by different treatment method

	有机氯化物含量总和 /μg	AOX去除率 /%
E-4R原液	1 243	-
铁屑单独作用 30 min	914	26.46
臭氧单独作用 30 min	790	36.44
最优条件下协同处理 30 min	614	50.60

由表 2可知,内电解、臭氧单独作用以及协同作用对染液的有机卤化物去除率分别为 26.46%,46.44%和 50.60%。且由上述实验结果可知,当内电解单独作用时,其对染液的脱色率和有机卤化物去除率很低,说明仅有少量染料被降解,处理效果很不明显。当臭氧单独作用时,脱色率虽能达到 97.56%,但有机卤化物去除率仅为 36.44%,染液颜色基本为无色,说明单独臭氧处理只是打断染料分子的发色基团,使染料脱色,但未能使其继续开环矿化。而两者协同处理时,由于产生的协同作用,不仅使染料的发色基团发生破坏,也使染料分子发生开环反应,染料的降解深度增强,造成 TOC、AOX的

(下转第 139页)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

由图 6可知,钌含量为 0.5%,1.0%和 1.5% Ru/γ-Al_2O_3 催化剂上均出现一个明显的氢气吸附峰,为 RuO_2 的还原峰。这说明在焙烧温度下,$RuCl_3$ 只生成了一种物种 RuO_2,这与 XRD检测结论相吻合。根据不同的钌含量负载催化剂上,RuO_2的还原峰出现的温度位置随着钌含量的增大而升高。可以看到,0.5%,1.0%和 1.5% Ru/γ-Al_2O_3 催化剂上还原峰出现的位置分别在 120,190,210 ℃。说明催化剂表面上活性组分分散度不同,低载量时催化剂单层分散在载体表面,RuO_2与载体相互作用较弱,因而更易还原。而钌载量 2%的 Ru/γ-Al_2O_3-Ru/γ-Al_2O_3 催化剂上出现了双峰,分别为 174 ℃和 206 ℃,这可能是由于催化剂上钌催化剂氧化物物种除了 RuO_2 之外还有其他的氧化态 RuO_x 物种。

3 结论

通过浸渍法制备出分散均匀的 Ru/γ-Al_2O_3 催化剂,用于富氢气体中 CO选择性氧化去除研究表现出良好活性。在温度低于 200 ℃时,载量 1%的 Ru/γ-Al_2O_3 高度分散在载体表面,具有较高的 CO选择性氧化活性,活性温度在 170～190 ℃,CO转化率达到了 99%以上,满足了燃料电池气源的净化要求。通过对催化剂反应条件的考察发现,O_2/CO为 1时,催化剂具有很好的去除能力,O_2/CO比值升高,提高了 CO转化率的同时存在着更多的氢气消耗,氢气的竞争氧化对 CO的氧化反应起了一定的抑制作用;CO_2 的存在对催化剂的性能起着抑制作用,而水的存在对 CO去除反应有促进作用。

参考文献:

[1] Kordesch K, Simader G. In: Fuel Cells and Their Applications[M]. New York: Weinheim, 1996.

[2] Lee S H, Han J, Lee K Y. Development of 10^2 kW preferential oxidation system for fuel vehicles [J]. J Power Sources, 2002, 109: 394-402.

[3] 侯中军,俞红梅,衣宝廉,等. 质子交换膜燃料电池阳极抗 CO催化剂的研究进展 [J]. 电化学, 2000 (4): 379-380.

[4] Oh S H E, Sinkevitch R M. Carbon monoxide removal from hydrogen rich fuel cell feed streams by selective catalyticoxidation[J]. Catal Rev, 2001, 43 (1/2): 256-270.

[5] Luengnaruemitchai A, Osuwan S, Gulari E. Selective catalyticoxidation of CO in the presence of hydrogen over gold catalyst[J]. Int J Hydrogen Energy, 2004, 29: 429-435.

[6] Snytnikov P V, Sobyanin V A, Belyaev V D, et al. Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru-and Pd-supported catalysts[J]. Appl Catal A, 2003, 239: 149-156.

[7] 陈喜蓉,董新法,邹汉波,等. 车载燃料电池富氢气体中 CO选择性氧化去除催化剂研究进展 [J]. 天然气化学, 2007, 60: 59-62.

[8] Han Y F, Kinne M, Behm R J. Selective oxidation of CO on Ru/γ-Al_2O_3 in methanol reformate at low temperatures [J]. Appl Catal B: Eviron, 2004, 52: 124-134.

[9] Chin S Y, Alexeev O S, Amiridis M D. Preferential oxidation of CO under excess H_2 conditions over Ru catalysts [J]. Applied catalysts A: General, 2005, 286: 157-166.

(上接第 134页)

去除率提高,矿化程度增强,染液降解得比较彻底。

4 结论

(1)臭氧协同内电解处理分散艳蓝 E-4R染液的效果明显高于二者单独处理的效果。其脱色率、COD_{Cr}和 TOC去除率均高于二者单独作用效果,并且 COD_{Cr}去除率分别比单独作用高 59.03%和 37.63%。

(2)当染液浓度为 1 g/L,通臭氧进气量为 150 L/h, pH = 11,反应温度为 40 ℃,加入铁屑量为 300 g,铁屑粒径为 0.9～2 mm,铁炭比为 1∶1时,处理效果最佳,脱色率、COD_{Cr}去除率和 TOC去除率分别为 99.66%,75.94%和 56.84%。并比较降解染液中的有机卤化物的含量,表明在协同作用下对 E-4R染液的降解更为彻底,矿化程度更高,有机卤化物去除率达到 50.60%。

参考文献:

[1] 童玲,毕学军,唐国斌,等. 催化内电解法处理染料生产废水对比实验研究 [J]. 华北水利水电学院学报, 2005, 26 (1): 70-73.

[2] 周志刚,李杰. 臭氧污水治理技术应用研究进展 [J]. 中原工学院学报, 2003, 14 (8): 89-91.

[3] 徐新华,赵伟荣. 水和废水的臭氧处理 [M]. 北京:化学工业出版社, 2004: 9.

[4] 王连军,黄中华,刘晓东,等. 染料废水的内电解脱色处理研究 [J]. 重庆环境科学, 1999, 21 (5): 27-30.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net