

# 电絮凝气浮法处理分散艳蓝 E-4R 废水的研究

施银桃, 夏东升, 曾庆福

(武汉科技学院 环境与城建学院, 湖北 武汉 430073)

**摘 要:**采用电絮凝气浮法处理分散艳蓝 E-4R 染料废水, 考察了解电时间、废水初始浓度、pH 值及外加电解质氯化钠和絮凝剂等不同反应条件对废水处理效果的影响。结果表明, 染料废水脱色率随着电解时间的加大而逐渐增大并随初始浓度的增大而慢慢降低; pH 值在 2.5~10 范围内电解均可获得较高的脱色率。初始浓度为 400 mg/L 的染料废水, 电解 20 min 后脱色率即达 87.39%, 但 TOC 去除率只有 10.49%。投加 50 mg/L 氯化钠后, 脱色率和 TOC 去除率分别达到 93.61% 和 73.49%, TOC 去除率提高 60% 以上。在电解的条件下投加不同絮凝剂能提高染料废水的处理效果, 其处理效果从大到小依次为: 硫酸铝 > 三氯化铝 > 硫酸亚铁, 它们的适宜用量分别为 50, 100, 100 mg/L。

**关键词:**分散艳蓝 E-4R; 电絮凝; 脱色; TOC 去除率

**中图分类号:** X 703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3206(2009)03-0336-03

## Study on the treatment of disperse blue E-4R dye wastewater by electro-flocculation-floatation method

SHI Yin-tao, XIA Dong-sheng, ZENG Qing-fu

(School of Environment and Urban Construction, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan 470073, China)

**Abstract:** The treatment of 400 mg/L disperse blue E-4R wastewater was studied by electro-flocculation-floatation method. The effects of reaction time, initial concentration, pH and adding sodium chloride (NaCl) and coagulant agents on the degradation of dye wastewater were investigated. The results showed that the color removal was enhanced as the reaction time increased and was decreased with the increase in dye concentration. pH in 2.5 to 10 ranges has relatively little effect on treatment efficiency. When the initial concentration was 400 mg/L, the color and TOC removal was 87.39% and 10.49% after reaction 20 min, respectively. Adding sodium chloride and coagulant agents enhanced the efficiency of treatment. When adding 50 mg/L sodium chloride, the color and TOC removal was up to 93.61% and 73.49%. The TOC removal was enhanced more than 60%. The treatment ability of three coagulant agents were that aluminum sulfate [ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ] (aluminum chloride) ferrous sulfate, and the optimal amount of aluminum sulfate, aluminum chloride ferrous sulfate is 50, 100 and 100 mg/L.

**Key words:** electroflocculation; disperse blue E-4R; decolour; TOC removal

电絮凝或电气浮是近年来出现在水处理领域的新工艺。其原理是在外电压的作用下, 利用可溶性阳极<sup>[1]</sup> (通常为铁阳极或铝阳极) 产生的阳离子在溶液中水解、聚合生成一系列多核羟基络合物和氢氧化物, 作为絮凝剂而起絮凝作用, 其过程机理与化学混凝法相似。另外产生的络合离子与氢氧化物有很高的吸附活性, 其吸附能力高于一般药剂法水解得到的氢氧化物, 它能有效地吸附水中的有机污染物及其它胶体物质。同时, 由于水的离解和其它物质被电解氧化, 在阳极和阴极上将产生氧气和氢气

的微小气泡, 这些气泡具有良好的黏附性能, 可以将电解过程中产生的凝聚胶团及悬浮物带到水面达到分离的目的<sup>[2]</sup>。在电解过程中, 还会发生电解氧化还原反应, 分为直接氧化还原和间接氧化还原。通过氧化作用, 溶液中的某些大分子有机物被分解为小分子有机物, 还有可能直接被氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  而不产生污泥, 而这些小分子有机物能在随后的絮凝、气浮作用下得到有效分离; 通过阴极上产生的新生态氧的还原作用, 可以回收重金属, 并且还原卤代烃及带苯环的物质等。大多数情况下, 使用电絮凝

收稿日期: 2009-01-14 修改稿日期: 2009-01-20

基金项目: 湖北省教育厅重点科研项目 (2004D006); 武汉科技学院校基金项目 (2008Z16)

作者简介: 施银桃 (1975 - ), 女, 湖北武汉人, 武汉科技学院讲师, 硕士, 主要从事水污染控制方面的研究及教学工作。电话: 027-87611623-7338, E-mail: yintaoshihks@163.com

或电气浮工艺会同时产生以上 3 种效应<sup>[3]</sup>。本实验用电絮凝气浮法处理分散染料废水,探讨其对废水色度和 TOC 的处理效果。

1 实验部分

1.1 试剂、材料与仪器

染料来自于天津染化厂,未经纯化;聚丙烯酰胺为化学纯;氯化钠、硫酸铝、硫酸亚铁、三氯化铝等均为分析纯。

实验所用的电解槽为矩形有机玻璃槽 (370 mm ×165 mm ×320 mm),阳极为铝板 (330 mm ×3 mm ×200 mm),阴极为铁板 (330 mm ×1 mm ×200 mm)。极板间距为 15 mm,其有效容积为 16 L,水流为翻腾式,电解电压 8 V,电极对为 8 组。

Varian Cary 50 紫外可见分光光度计; Multi N/C 总有机碳 (TOC) 总氮 (TN) 分析仪; PHS-25B PH 型数字酸度计。

1.2 实验方法

将 16 L 初始浓度为 400 mg/L 分散艳蓝 E-4R 模拟染料废水 (TOC = 207.54 mg/L, 25 °C) 置于电解反应槽中,分别进行单独电解、电解 + 氯化钠、电解 + 混凝剂等实验,每隔 10 min 取样分析,测量水样的色度及 TOC。其余条件实验可根据实际情况改变某些参数进行实验。

2 结果与讨论

2.1 单独电解作用下不同反应条件对反应结果的影响

2.1.1 电解时间及染料废水初始浓度对反应结果的影响 电解时间及不同初始浓度染料废水对电解结果的影响见图 1。

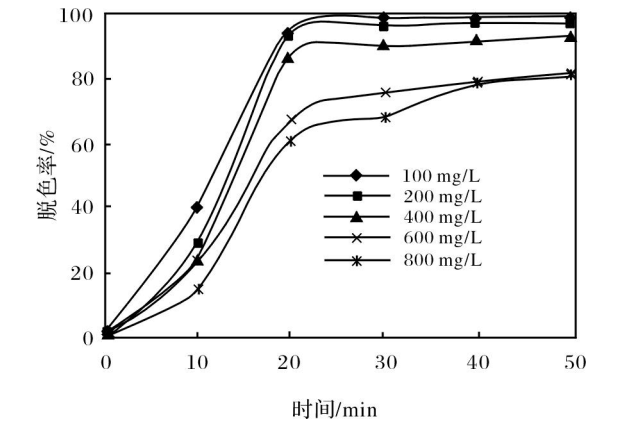


图 1 电解时间对脱色率的影响

Fig 1 The effect of time on the color removal

由图 1 可知,脱色率随电解时间的延长而增加,但是,当达到一定的时间 (20 min) 后,脱色率的变化较为平缓。因此,从经济及处理效果综合分析可选择适宜电解时间为 20 min。染料废水初始浓度在

0~800 mg/L 范围随着染料废水初始浓度的增加,脱色率慢慢降低,但仍可获得较高的脱色率,电解反应 50 min 后脱色率均大于 80%。当染料废水初始浓度在 400 mg/L 以内,20 min 后脱色率即大于 87%,30 min 后脱色率均在 90% 以上;当染料废水初始浓度在 400 mg/L 以上,脱色率有所下降,但 20 min 后仍大于 60%。因此电解法对此染料废水进水浓度的变化有较好的适应性。

2.1.2 pH 值对反应结果的影响 不同 pH 值染料废水电解 20 min 后结果见图 2。

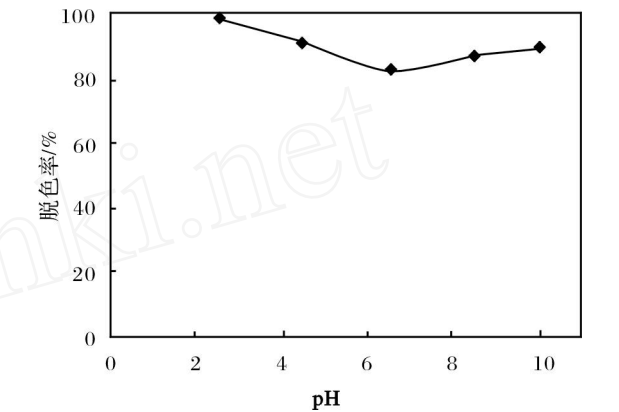


图 2 pH 值对脱色率的影响

Fig 2 The effect of pH on the color removal

由图 2 可知,pH 值在 2.5~10 范围内电解均可获得较高的脱色率,脱色率均大于 83%,在弱酸性和弱碱性的环境下,电解效果较好,脱色率均在 90% 以上,这是因为在弱酸性条件下,可促使阴极保持活化状态,加快反应速度;而弱碱性条件下有利于氧化铝的生成。

2.2 外加电解质及絮凝剂对反应结果的影响

2.2.1 在电解的条件下投加电解质氯化钠对反应结果的影响 在电絮凝气浮装置中,加入不同用量的氯化钠电解 20 min,结果见图 3。

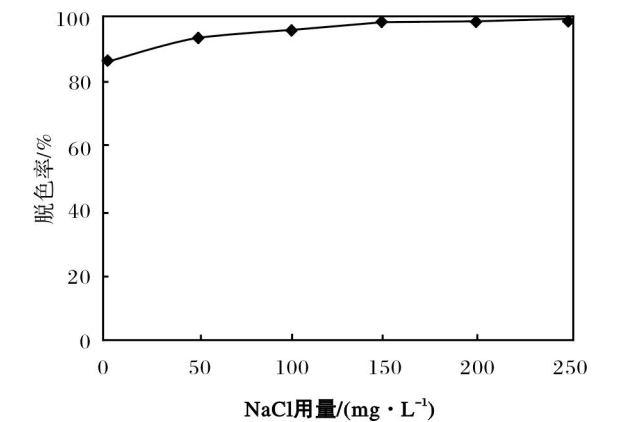


图 3 氯化钠用量对脱色率的影响

Fig 3 The dose of NaCl on the color removal

由图 3 可知,单独电解脱色率即可达 87.39%,

加入电解质氯化钠能提高染料废水的脱色率,随着氯化钠用量的增大,脱色率逐渐增大,加入 50 mg/L 的氯化钠后脱色率提高到 93.61%;加入 150 mg/L 时,染料废水几乎完全脱色。由于染料废水的脱色只是表示染料的发色基团被打断,并不能反应染料结构的实质降解,为了更好的了解染料废水的矿化情况,本实验也测量了染料废水的 TOC,当氯化钠用量为 50 mg/L,电解 20 min 时,结果见表 1。

表 1 氯化钠对染料废水 TOC 去除率的影响  
Table 1 The effect of NaCl on the TOC removal rate of dye wastewater

| 处理方法     | TOC 去除率 / % |
|----------|-------------|
| 单独电解     | 10.49       |
| 单独氯化钠    | 4.61        |
| 电解 + 氯化钠 | 73.49       |

由图 3 和表 1 可知,外加电解质不仅可以提高染料废水的脱色率,并且可以大大提高染料废水的 TOC 去除率,TOC 去除率由单独电解的 10.49% 提高到 73.49%,TOC 去除率提高 60% 以上。电解 + 氯化钠的 TOC 去除率远远大于二者单独作用之和,说明电解和电解质氯化钠存在很好的协同作用,这是因为 NaCl 在形成溶液时发生电离,产生  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$  被电解设备的负极吸引,由于它的活性很强,在负极与水中的氢氧根反应,生成氢氧化钠,水中的氢离子将电子传递给氯离子,失去电子,成为氢气,在负极产生。 $\text{Cl}^-$  被电解设备的正极吸引,在正极处得到电子,生成氯气<sup>[4]</sup>,新生态的氧化剂具有极高的氧化能力。从经济及处理效果综合分析,可选氯化钠的最佳用量为 50 mg/L。

2.2.2 外加絮凝剂对反应结果的影响 在电解系统中投加不同的絮凝剂电解 20 min 后的结果见图 4 和表 2。

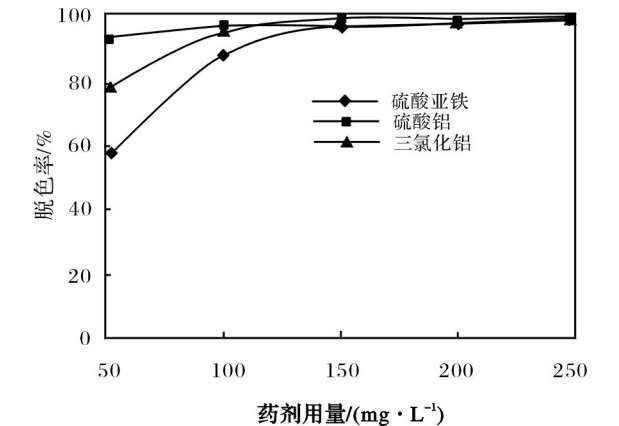


图 4 不同药剂用量对脱色率的影响  
Fig 4 The dose of coagulant agent on the color removal

表 2 不同絮凝剂对染料废水去除率的影响  
Table 2 The effect of different coagulant agents on the dye removal

| 处理方法      | 脱色率 / % | TOC 去除率 / % |
|-----------|---------|-------------|
| 单独电解      | 87.39   | 10.49       |
| 单独硫酸铝     | 13.03   | 23.15       |
| 电解 + 硫酸铝  | 93.34   | 71.05       |
| 单独三氯化铝    | 15.93   | 26.72       |
| 电解 + 三氯化铝 | 95.56   | 79.71       |
| 单独硫酸亚铁    | 13.80   | 9.58        |
| 电解 + 硫酸亚铁 | 88.30   | 34.37       |

注:硫酸铝、三氯化铝、硫酸亚铁的用量分别为 50, 100, 100 mg/L。

由图 4 和表 2 可知,在电解时加入一定量的絮凝剂能一定程度地提高染料废水脱色率,明显地提高 TOC 去除率。不同絮凝剂的处理效果从大到小依次为:硫酸铝 > 三氯化铝 > 硫酸亚铁,结合经济及处理效果综合分析可选择硫酸铝、三氯化铝、硫酸亚铁的适宜用量分别为 50, 100, 100 mg/L。

投加絮凝剂下进行电解的 TOC 去除率远远大于电解和絮凝剂二者单独作用之和,这说明电解和絮凝剂之间存在着良好的协同作用,这是因为加入的絮凝剂能够强烈吸附胶体微粒,通过粘附、架桥和交联作用,从而促使胶体凝聚,同时还发生物理化学变化,中和胶体微粒及悬浮物表面的电荷,降低了 Zeta 电位,使胶体粒子由原来的相斥变成相吸,破坏了胶团的稳定性,促使胶体微粒相互碰撞,从而形成絮状混凝沉淀,极具吸附能力<sup>[5]</sup>。

3 结束语

电絮凝气浮法处理分散艳蓝 E-4R 染料废水,脱色率随着电解时间的增加而逐渐增大,并随初始浓度的增大而慢慢降低;pH 值在 2.5~10 范围内电解均可获得较高的脱色率;初始浓度为 400 mg/L 的染料废水,在电解的条件下投加 50 mg/L 氯化钠反应 20 min 后能使 TOC 去除率提高 60% 以上;在电解的条件下投加不同絮凝剂能提高染料废水的处理效果,其处理效果从大到小依次为:硫酸铝 > 三氯化铝 > 硫酸亚铁,它们的适宜用量分别为 50, 100, 100 mg/L。

参考文献:

[1] 刘增超,刘文辉,郑先俊.电絮凝气浮法处理印染废水[J].化工环保,2006,26(4):280-282  
[2] 黄宏.超微细曝气电絮凝法在印染废水处理中的应用[J].水处理技术,2006,32(8):64-66  
[3] 李圭白,张杰.水质工程学[M].北京:中国建筑工业出版社,2005:358 (下转第 342 页)

剂,作为下次酯化反应的催化剂,重复次数对酯化率的影响见表 9。

表 9 催化剂重复使用次数对酯化率的影响

Table 9 Effect of the catalyst repeated uses on ester production rate

| 使用次数 | 酯化率 /% |
|------|--------|
| 1    | 95.7   |
| 2    | 93.2   |
| 3    | 90.8   |
| 4    | 86.5   |
| 5    | 83.4   |
| 6    | 79.9   |

由表 9 可知,本文所得催化剂,经再生重复使用 6 次,仍具有较高的活性。

2.4 不同催化剂对酯化率的影响

分别用浓硫酸、固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SD}_2$  为催化剂,取异戊醇与乙酸的摩尔比为 1.4 : 1.0 (乙酸用量为 0.2 mol),反应时间为 4.0 h,测定不同催化剂的酯化率,结果见表 10。

表 10 不同催化剂的使用对酯化率的影响

Table 10 Effect of different catalyst on esterification rate

| 催化剂                                                  | 酯化率 /% |
|------------------------------------------------------|--------|
| $\text{H}_2\text{SO}_4$                              | 88.6   |
| $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sb}_2\text{O}_3$             | 50.4   |
| $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SD}_2$ | 95.7   |

由表 10 可知,固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sb}_2\text{O}_3$  的酯化率最高,虽然浓硫酸的酯化率也可达 88.6%,但从经济和环保的角度出发,选用固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sb}_2\text{O}_3$  作催化剂是最为适宜的。

2.5 乙酸异戊酯的表征

2.5.1 折光率 采用阿贝折射仪,在 20 °C 下测得的乙酸异戊酯产品的折光率为 1.409。(文献值:  $n_D^{20}$  = 1.400)。

2.5.2 IR 谱 采用红外光谱仪对合成品进行红外光谱测定,1 744  $\text{cm}^{-1}$  的强峰是  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动引起

的,除甲酸甲酯外,大多数饱和酯的  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  都出现在这个峰位;1 246  $\text{cm}^{-1}$  的谱带是  $\text{C}-\text{O}$  单键伸缩振动产生的,强度同羰基峰相当,形状略宽;1 360  $\text{cm}^{-1}$  的附近分裂的双峰是两个甲基同一个碳原子相连时,由于振动的偶合效应使 1 360  $\text{cm}^{-1}$  峰发生裂分引起的;1 130  $\text{cm}^{-1}$  处尖锐的弱吸收,更加证实了异丙基端基的存在。与乙酸异戊酯的标准谱图一致。

3 结论

(1) 合成乙酸异戊酯的优化反应条件为:  $n$  (异戊醇) :  $n$  (乙酸) = 1.4 : 1.0, 催化剂用量为 1.2 g, 反应时间 4.0 h, 反应温度 108~112 °C, 在此条件下酯化率可达 95.7%。

(2) 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SD}_2$  对乙酸异戊酯的合成具有较高的催化活性。酯化率可达 95.7%, 并可多次重复使用, 酯化率仍能大于 80%。

(3) 固体超强酸与浓硫酸相比, 副反应少, 催化活性高, 对设备腐蚀性小, 生产过程中造成的污染小, 是具有应用前景的环境友好型催化剂。

参考文献:

[1] 崔秀兰,林明丽,郭海福,等. 稀土固体超强酸催化合成乙酸异戊酯的研究 [J]. 化学世界, 2003 (1): 27-30.

[2] 陈丹云,王敬平,柏艳. 乙酸异戊酯合成研究进展 [J]. 湖北化工, 2004 (6): 8-10.

[3] 曾成华,李琨.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$  类固体超强酸研究进展 [J]. 攀枝花学院学报, 2006, 12 (23): 6-9.

[4] 张萍,刘占荣,牛辉.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$  固体超强酸的形成机理及研究趋势 [J]. 河北化工, 2004 (5): 20-21.

[5] 周海峰. 固体酸催化酯化反应的研究进展 [J]. 精细与专用化学品, 2004, 12 (12): 101-104.

[6] 崔波,石文平,高鹏,等. 铁固体超强酸催化剂的改进及结构特征 [J]. 青岛科技大学学报, 2004, 25 (2): 102-106.

[7] 马德桴,黎源.  $\text{WO}_3-\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$  固体超强酸制备及应用研究 [J]. 精细化工, 2002 (19): 36-38.

[8] 张峰,华伟明,高滋. 引入  $\text{SD}_2$  对  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  超强酸体系的影响 [J]. 高等学院化学学报, 1999, 20 (6): 909-913.

(上接第 338 页)

[4] 胡献舟,张盼月,李倦生,等. 混凝电解气浮吸附过滤处理洗染废水 [J]. 长沙电力学院学报, 2006, 21 (2): 90-93.

[5] 纪兰. 几种混凝剂对印染废水处理的比较 [J]. 环境工程, 1997, 15 (2): 59-61.