

文章编号: 1001-411X(2000)04-0085-04

氧化絮凝复合床降解废水中染料的最优化工艺

刘 怡¹, 熊 亚², 朱锡海²

(1 华南农业大学资源环境学院, 广东 广州 510642; 2 中山大学环境与工程研究中心, 广东 广州 510275)

摘要: 应用氧化絮凝复合床技术处理含酸性湖蓝、酸性黑和活性艳红等染料的废水, 系统地研究了催化剂种类、填料颗粒粒度、槽电压、电极间距离、压缩空气流量、处理时间以及试样的浓度、酸度、电导率等主要的物理化学因素对脱色效果的影响, 找到了相关的影响规律, 确定了最佳的物理化学条件。首次采用以电能为激发能、利用体系内产生的羟基自由基处理印染废水和染料废水的新方法, 不单为实现氧化絮凝复合床技术处理含这类污染物的废水提供了理论依据, 同时还为确定工业生产实际操作的技术参数提供了详实可靠的基础数据。

关键词: 氧化絮凝复合床; 染料; 废水处理; 羟基自由基

中图分类号: X506

文献标识码: A

印染废水和染料废水中染料的去除一直是污染治理领域里的难题, 这类废水具有水量大、成分复杂、难降解的有机污染物多、水质变化大等特点^[1-3]。目前国内外通常采用的方法有吸附、混凝、电解、还原、氧化和生化等, 但这些方法都有其自身难以克服的缺点^[1-5]。作者提出了氧化絮凝复合床降解废水中的染料。该技术是根据三维电极的原理, 巧妙地配以催化氧化的水处理新技术^[6-9]。在一定的操作条件下, 利用装置内产生的氧化能力极强的羟基自由基和新生态的混凝剂将染料氧化分解, 并发生吸附、混凝等物理化学作用, 使染料迅速被去除, 达到满意的脱色效果。

1 材料与方法

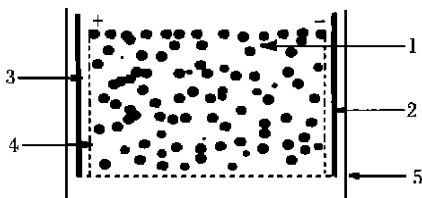
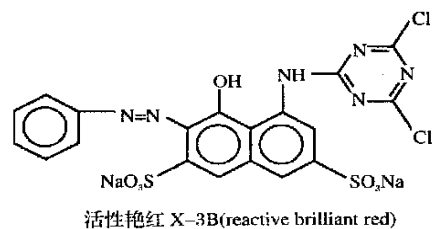
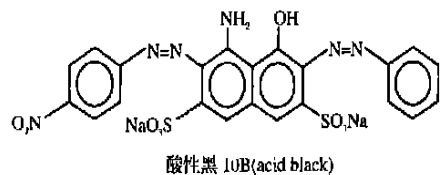
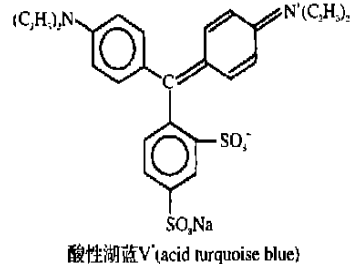
1.1 实验装置

氧化絮凝复合床装置如图 1 所示, 长方体槽体内的液流方向与电流方向垂直, 槽体为 PVC 材料, 下部装有均匀分布小孔的铜管通入压缩空气, 电极极板分别紧贴在两侧的槽体壁上, 用尼龙筛网或纤维纸板做隔膜分开电极与填料, 避免它们接触导电而导致短路, 填料装入两极板间的槽体内, 填料是用过渡金属元素的合金作基体, 均匀混以 5%~10% 催化

剂, 配以适量的其他辅助剂(粘结剂、疏松剂等)而制成一定粒径的颗粒状物料(粒子电极)。

1.2 实验方法

(1) 模拟废水的配制: 分别称取 1.000 0 g 的市售染料, 用蒸馏水溶解并稀释至 1 L 制成 1 000 mg/L 的储备液, 临用时再用水稀释至所需色度。若无特别说明, 一般采用模拟废水的浓度为 10 mg/L, 酸性湖蓝的色度为 500 倍, 酸性黑的色度为 625 倍, 活性艳红的色度为 2 500 倍。3 种染料的结构式为:



1. 填料 packing materials; 2. 阴极 cathode; 3. 阳极 anode;
4. 隔膜 isolate membrane; 5. 压缩空气 pressed air

图 1 氧化絮凝复合床实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of Oxido-Flocculation Reactor

收稿日期: 2000-05-29

作者简介: 刘怡(1966-), 女(满族), 讲师, 硕士。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29977030); 广东省自然科学基金资助项目(990274)

(2) 氧化絮凝复合床降解废水中的染料: 复合床内的电极极板表面做适当的处理, 与隔膜一起放入实验装置内。经筛选合适的填料用稀酸浸泡几分钟, 用自来水冲洗干净后使用。实验时将填料沥干, 并将填料均匀充填于实验装置内, 加入待处理的模拟废水, 通入一定流量的压缩空气, 接通电源, 调节电压至所需值, 反应一定的时间后取样进行分析。废水色度的测定采用稀释倍数法^[10]。

2 结果与分析

2.1 影响氧化絮凝复合床技术脱色效果的物理化学因素

(1) 催化剂种类。在填料中分别加入等量不同的催化剂 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 和 ZnO , 其他条件不变的情况下, 分别处理 3 种染料废水, 并与未加催化剂的脱色效果进行比较。由于三维电极所产生的 $\cdot\text{OH}$ 已足以使有机染料分解, 故这 5 种催化剂对于染料脱色的催化作用不太明显。

(2) 填料颗粒粒度。在其他条件不变的情况下, 只改变填料的粒度。结果表明, 填料的颗粒粒度越小, 其脱色效果越好。这是因为颗粒越小, 参与反应的粒子电极表面积越大, 因而反应越充分, 效果也越好, 但粒度过小, 填料颗粒过于紧密, 容易结块。一般来说处理酸性湖蓝和酸性黑废水选择粒度为 14~18 目的填料颗粒为好; 处理活性艳红废水选择粒度为 12~18 目的填料颗粒均可。

(3) 槽电压。调节不同的槽电压, 保持其他条件不变, 槽电压 10 V 时酸性黑脱色效果最好, 槽电压在 5~25 V 范围内变化对酸性湖蓝和活性艳红的脱色影响不明显(图 2-a)。一般来说槽电压过高, 处理过程中废水的温度显著上升, 表明有一部分电能转化为热能, 这不仅消耗电能, 给环境造成热污染, 而且也影响反应器 PVC 材料的使用寿命。

(4) 电极间距离。保持其他条件不变的前提下, 使用不同电极间距离的反应器, 结果(图 2-b)发现: 随着电极间距离的增大, 其脱色率逐渐降低。这是因为电化学反应要在一定的分解电压下才能发生, 而电极间距离的增大, 会造成电势分布不均匀, 致使

反应器的某些部位上电势达不到分解电压, 最终导致脱色效果减弱, 因此电极间距离选在 15~30 cm 为好。

(5) 压缩空气流量。以不同压缩空气流量通入反应器, 其他条件均不变, 结果(图 2-c)表明: 通入压缩空气流量越大, 脱色效果越好。可见借助这种方式将空气中的氧引入到反应体系内, 不仅提供了电致 H_2O_2 或 $\cdot\text{OH}$ 的必要反应物, 而且通气能起到搅拌的作用, 保持颗粒电极的活性, 使氧化和絮凝作用在良好的状态下持续进行下去。

(6) 废水酸度。废水酸度对脱色效果有很大影响(图 2-d), 通常情况下, pH 值为 6, 酸性黑的脱色效果最好, 对于酸性湖蓝和活性艳红, pH 值愈低, 脱色效果愈好, 但由于酸度过高, 对填料、电极的腐蚀也大, 因此实验应选择水样的 pH 值为 5.0~6.0。

(7) 废水电导率。用 Na_2SO_4 调节废水的电导率。随着废水电导率的升高, 电流增大, 会出现放热现象, 且脱色率下降(图 2-e)。由于实际印染废水中助剂的含量高, 其电导率也高, 在相同的条件下脱色效果就不如纯染料的模拟废水, 这说明影响染料脱色的主要因素是槽电压, 而非电流, 外加电压的目的在于给体系提供激发能, 诱发其产生 $\cdot\text{OH}$ 。

(8) 废水色度。以不同色度的废水进行实验, 酸性湖蓝和酸性黑处理 10 min, 活性艳红处理 20 min, 脱色结果不同, 废水色度越高, 反应器的负荷越大, 脱色率下降(图 2-f)。

(9) 处理时间。由上述实验可找到最佳操作条件, 在最佳操作条件下观察 3 种染料的脱色随时间的变化情况, 处理酸性湖蓝和酸性黑在 10 min 内可以达到排放标准, 处理活性艳红也在 20 min 内能达到排放标准(图 2-g)。

2.2 氧化絮凝复合床技术处理印染废水和染料废水的最佳处理条件

通过大量的实验研究, 找到氧化絮凝复合床处理模拟染料废水的最佳条件(表 1)。从 3 种染料的最佳条件看出, 酸性黑的处理条件比其他 2 种染料要温和些, 说明处理酸性黑比处理酸性湖蓝和活性艳红容易, 这是因为酸性黑分子结构所含富电子基团的数目多于其他 2 种染料, 因此, 它与羟基自由基发生亲电反应就容易。

表 1 处理模拟染料废水的最佳条件(脱色率在 95% 以上, 出水达标)

Tab. 1 Optimal conditions of treating simulated dye wastewater (decolor rate is above 95%, colority close to emission standard)

处理染料 treatment	填料颗粒粒度 filler size/ 目	槽电压 cell volage/ V	电极间距离 interelectrode distance/ cm	压缩空气流量 air flow/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	pH	色度 colority/ 倍	时间 time/ min
酸性湖蓝 acid turquoise	14~18	10~20	15~30	> 0.12	5.0	< 500	> 10
酸性黑 acid black	14~18	10	15~30	> 0.04	6.0	< 625	> 10
活性艳红 reactive brilliant red	12~18	15~20	15~30	> 0.12	6.0	< 2500	> 20

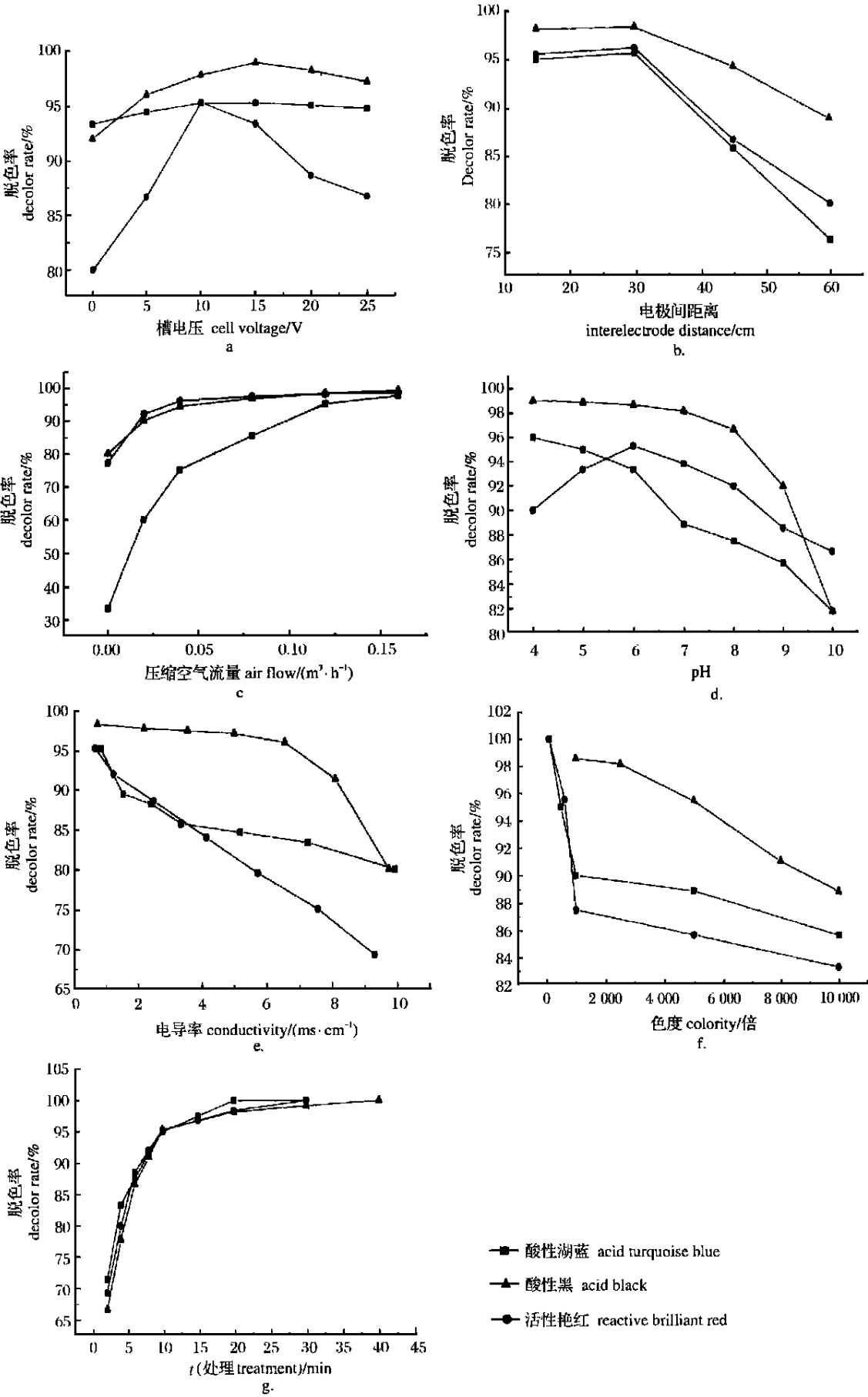


图 2 不同物理化学因素对染料脱色率的影响

Fig.2 Effects of various physical or chemical factors on decolor rate of three dyes

3 结论

本文应用氧化絮凝复合床新技术处理含酸性湖蓝、酸性黑和活性艳红 3 种染料的废水,较全面、系统地研究了影响脱色效果的各种主要物理化学因素,找到了相关的规律和最佳物理化学条件.因此,本课题进一步丰富了氧化絮凝复合床水处理新技术应用基础研究的内容,为拓展此项技术的应用范围提供了理论依据.

参考文献:

[1] 沈东升,冯孝善,沈益民,等.我国印染废水处理技术的现状和发展趋势[J].环境污染与防治,1996,18(1):26—28.

[2] 余刚,杨志华,祝万鹏,等.染料废水物理化学脱色技术的现状与进展[J].环境科学,1994,15(4):75—79.

[3] 顾平,刘奎,杨造燕.Fenton 试剂处理活性黑 KBR

染料废水研究[J].中国给水排水,1997,13(6):16—18.

[4] 王萍.印染废水处理方法的研究进展[J].化工环保,1997,17(5):273—276.

[5] 杨卫身,周集体,杨凤林.微电解法降解染料的研究[J].上海环境科学,1996,15(7):30—35.

[6] 朱锡海,陈卫国,范娟,等.氧化絮凝复合床水处理新技术的研究[J].中山大学学报(自然科学版),1998,37(4):80—83.

[7] 刘怡,张剑辉,梁龙武,等.高色度印染废水脱色研究[J].工业水处理,1998,18(5):15—16.

[8] 熊英健,范娟,朱锡海.三维电极电化学水处理技术研究现状[J].工业水处理,1998,18(1):5—8.

[9] 陈卫国,朱锡海.电催化产生 H₂O₂ 和[•]OH 机理及在有机物降解中的应用[J].水处理技术,1997,23:354—357.

[10] 国家环保局.水和废水监测分析方法[M].第 3 版.北京:科学出版社,1989.91—93.

Studies on the Optimal Technique for the treatment of Dyes in Wastewater with the Oxido-Flocculation Reactor (OFR)

LIU Yi¹, XIONG Ya², ZHU Xi-hai²

(1 College of Resources and Environmental Sciences, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China;
2 Environmental Science and Engineering Center, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: OFR system was applied to the treatment of dyes in wastewater by electrogenerated hydroxyl radical ([•]OH). In the paper, three dyes: acid turquoise blue, acid black and reactive brilliant red were selected for basic studies on the efficiency of the system. Various physical or chemical factors affecting decolor rate have been investigated, including: type of catalyst, filler size, cell voltage, interelectrode distance, air flow rate, treating time, the concentration, pH and conductivity of testing solution etc. . At last, the optimal treating condition has been found out. The dye removal from wastewater under the optimal treating conditions was >99%. The method showed superior to adsorption, flocculation, biochemistry and general electrochemisty methods. This study can provide a reliable theoretical basis on the OFR technique for wastewater treatments but also widen its application fields.

Key words: OFR; dyes removal; hydroxyl radical; wastewater treatment

【责任编辑 周志红】