

铁屑法处理活性染料废水的实验研究

洪俊明^{1,2} 洪华生¹ 熊小京¹ 黄智贤¹

(1. 厦门大学环境科学研究中心, 福建 厦门 361005; 2. 厦门市环境保护研究所, 福建 厦门 361006)

摘要 研究了反应时间、染料浓度、进水 pH 以及不同的废铸铁屑投加量的条件下, 废铸铁屑内电解法处理模拟印染废水的脱色能力。并采用铁屑滤床强化厌氧-好氧膜生物反应器(A/O MBR)处理含活性染料的模拟废水。研究表明, 铁屑对模拟印染废水的最佳脱色时间为 12 min, 酸性条件下铁屑的脱色率优于碱性条件, 随铁屑投加量的增加, 系统对印染废水的脱色率提高, 铁屑滤床强化 A/O MBR 处理可以提高组合工艺出水色度和 COD 的去除率。

关键词 印染废水 A/O MBR 组合工艺 铁屑 脱色

Scrap iron for treatment of reactive dye wastewater Hong Junming^{1,2}, Hong Huasheng¹, Xiong Xiaojing¹, Huang Zhixian¹. (1. Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005; 2. Xiamen Environmental Protection Research Institute, Xiamen Fujian 361006)

Abstract: Scrap iron was effective for decolorizing reactive dye wastewater due to the redox reactions taking place near surface of scrap iron which functioned as electrode of the micro-cell systems. The effects of reaction time, dye concentration, influent pH and scrap iron dosage were investigated. The optimum reaction time was 12 min; the decolorization was better when the influent pH was acidic and/or a higher iron dose was employed. Scrap iron addition enhanced performance of the anaerobic-aerobic membrane bioreactor process; the combined treatment achieved more than 90 % in color reduction and 95 % in COD removal.

Keywords: Dye wastewater A/O MBR processes Scrap iron Decolor

目前,世界染料年产量约为 $800 \times 10^3 \sim 900 \times 10^3$ t,我国年产量已达 150×10^3 t,位居世界前列。这其中大约有 10% ~ 15% 的染料会直接随废水排入环境中,在我国这种污染现象十分严重^[1]。印染废水具有有机物成分复杂、浓度高、难降解物质多、色度高、毒性大和水质变化大等特点,属于难降解废水,传统的处理方法效果不理想^[2]。随着科学技术的进步,当前染料分子主要是以芳烃和杂环化合物为母体,并带有显色基团和极性基团,结构日趋复杂,性能也越来越稳定,给印染废水的处理带来了更大的困难,这些染料分子的化学结构在设计制造时便是为了在水环境或在光照和有氧化剂的条件下稳定存在。带有乙烯砜基的活性基团的活性染料为生物难降解染料^[3]。

铁屑电解法的主要脱色机理是利用微电池的电极材料及活性产物的氧化还原性。当正极发生 $H^+ + e^- \rightarrow [H]$ 反应时,新生态氢的活性高,能还原染料的发色、助色基团脱色,也能使某些染料分子分解为小分子,提高其生物可降解性。铁负极具有强还原性,能发生如下反应起脱色作用, $R-N=N-R' + Fe^{2+} + H_2O \rightarrow R-NH_2 + R'^- - NH_2 + Fe^{3+} + OH^-$ 。

微电解电极产生的电场,能吸引带异号电荷的污染物粒子,使之沉积在电极上而去除。尤其是当生成的 Fe^{2+} 水解生成 $Fe(OH)_2$ 或进一步氧化聚合形成絮凝剂后,能起到凝聚、吸附、卷扫和聚沉染料粒子的功效,从而达到脱色、去除 COD 的目的。此外,铁屑及外加助剂组成的滤层,也能起吸附、截留污染物颗粒的作用,提高了出水的澄清晰度^[4]。

铁屑内电解法因其工艺简单、操作方便、运行费用低和处理效果好等优点,已成为当前水处理研究的热点之一,这种水处理技术尤其在染料废水脱色处理方面,更显示出良好的应用前景^[5]。采用厌氧/好氧膜生物反应器(A/O MBR)处理工艺,可以使偶氮染料的脱色率达到 75.6%,COD 去除率达到 90%以上^[6]。本研究首先考察铁屑内电解法对染料去除能力,研究其对带有乙烯砜基活性基团活性染料的降解特性,并采用铁屑滤床强化处理 A/O MBR 出水,取得了较好的效果。

1 材料和方法

1.1 静态实验方法

选用厦门大学化工厂的废铸铁屑,其活化处理:

第一作者:洪俊明,男,1974年生,博士研究生,主要从事水污染控制研究。

用 0.5 mol/L 盐酸浸泡 10 min,然后用 0.5 mol/L 的氢氧化钠泡 10 min,以除掉铁屑表面上的氧化物和油。

取 250 mL 模拟废水,加入铁屑,在不同试验条件下,用六联同步搅拌机进行搅拌,搅拌速度为 200 r/min,每隔 3 min 取样,测定样品的吸光度(A)。

1.2 动态实验方法

实验装置如图 1 所示,模拟印染废水从原水槽经泵提升后经过 A/O MBR 处理后,进入铁屑滤床深度处理。铁屑滤床采用 PVC 塑料柱 (d = 50 mm),内填充铸铁屑,填充高度 25 cm,空隙率 59.3%。采用带有刻度的玻璃管,来测量铁屑填料滤柱的水头损失。生物处理出水经过蠕动泵流入玻璃管上端的漏斗,靠重力从柱子的中部流出,停留时间为 12 min,每隔 1 d 取样,测其吸光值。由时间继电器、电磁开关和液位控制器等元件构成自控系统控制装置的连续、稳定运行,调节和控制膜生物反应器的进水、出水和液位等状况。

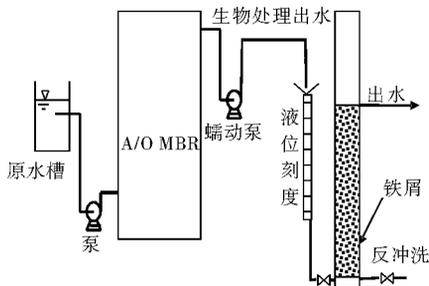


图 1 实验装置

1.3 模拟废水

本实验针对厦门某棉纱染整厂使用的染料进行研究,蓝黑色活性染料 Everzol Black B(最大吸收波长 = 599 nm),带有乙烯砷基的活性基团及双偶氮基的发色基团,通过紫外-可见光扫描,发现活性艳蓝在 599 nm 处有特征吸收峰,而且 pH 对该染料的特征吸收峰没有影响。

静态实验的模拟废水直接用染料和水配置而成。动态实验模拟废水的生物利用基质葡萄糖 400 mg/L,目标污染物染料 60 mg/L,其他营养物和微量元素的组成如下:100 mg/L (NH₄)₂SO₄、100 mg/L Na₂CO₃、25 mg/L CaCl₂、25 mg/L KCl、25 mg/L CaHPO₄和 25 mg/L MgSO₄等组成。

1.4 分析方法

COD_{Cr}采用快速测定法,参照 GB 11914 - 89 中规定方法进行。pH 用 PHB-1,0.01 级便携式酸度计进行测量。

脱色率,用 HP8453 紫外可见分光光度计测定,样品先经离心机在 4 000 r/min 的转速离心 5 min,除去菌体,将上清液在染料的最大吸收波长(= 599 nm)处测定 A,测得进水 A₀以及出水 A₁,根据脱色率 $p = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\%$ 进行脱色率能力计算^[7]。

2 结果与讨论

2.1 染料浓度和反应时间对脱色效果的影响

染料质量浓度分别为 15、30、45 mg/L 的模拟废水,直接加入铁屑 120 g,每隔 3 min 取样,所得结果如图 2 所示。由图 2 可知,铁屑对模拟废水的脱色率随着反应时间的推移而增大。反应时间的长短决定氧化还原等时间的长短,开始时,原电池刚刚形成,没有足够的电子来参与对染料分子的还原反应,而导致脱色效果不理想。随着时间的不断增加,整条曲线的斜率逐渐变小,这可能是由于水中的含铁量增加,影响出水的色度,在 12 min 时脱色率已经达到 93%以上,故系统最佳反应时间为 12 min。当进水染料浓度低时,内电解产生的 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 对系统脱色率产生影响,因此脱色率较低;当进水染料浓度高时,脱色率与进水染料的浓度基本没有关系。因此,进水染料质量浓度为 30、45 mg/L 时两条脱色率曲线基本重叠。

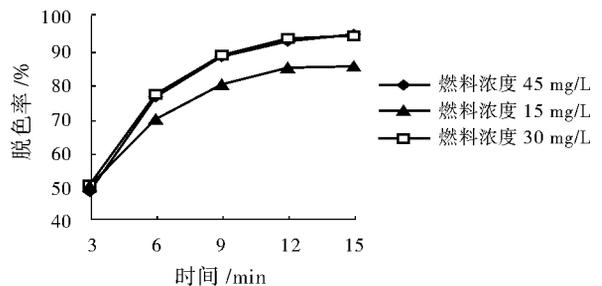


图 2 染料浓度对脱色率的影响

2.2 pH 对内电解脱色效果的影响

分别配置染料质量浓度为 30 mg/L, pH 为 5.3、7.3 和 9.3 的模拟废水,直接加入铁屑 120 g,每隔 3 min 取样,所得结果如图 3 所示。由图 3 可知,pH 直接影响铁屑的脱色效果。酸性条件下处理效果比碱性条件下好,pH 为 5.3 时反应 3 min 系统的脱色率达到 76%,而 pH 为 7.3 的废水只有 63%的脱色率。pH 为 7.3 的脱色效果跟 pH 为 9.3 相差不大。从电解反应可知,氧的标准电极电位在酸性介质中高而在中性介质中低,降低废水的 pH 可以提高氧的电解电位,加大微电池的电位差,促进电极反应的

进行。但是降低 pH 会改变产物的存在形式,如破坏反应后生成的絮体,而产生有色的 Fe^{2+} 使处理效果变差。

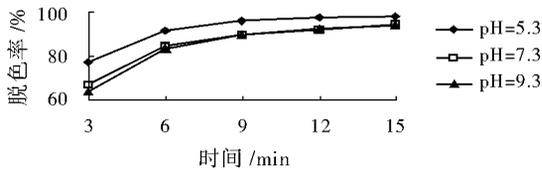


图3 pH对脱色效果的影响

2.3 铁屑用量对内电解脱色效果的影响

染料质量浓度为 30 mg/L、pH 为 7.3 的模拟废水,分别直接投加 40、80 和 120 g 的铁屑进行实验,每隔 3 min 取样,测其吸光值,所得结果如图 4 所示。由图 4 可知,在不同铁屑用量条件下,废水的脱色率不同。随着铁屑用量的增加,脱色率逐渐增加,脱色率的增加幅度减少。铁屑用量增大,则处理单位体积废水的铁屑量增加,相应的铁炭原电池增多,处理效率增加。另外铁屑用量增加,使得铁屑与废水的接触面积增大,更有利于氧化还原反应的进行。但是铁屑用量过多,导致铁屑与废水的接触面积减少,脱色率的增量不和铁屑的投加量成正比关系。

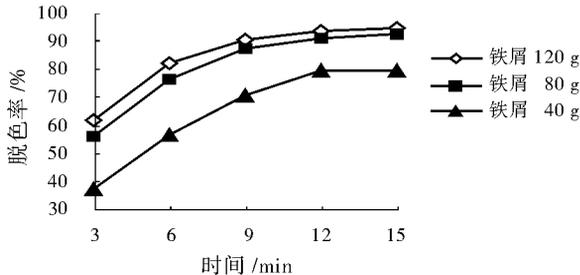


图4 铁屑用量对脱色效果的影响

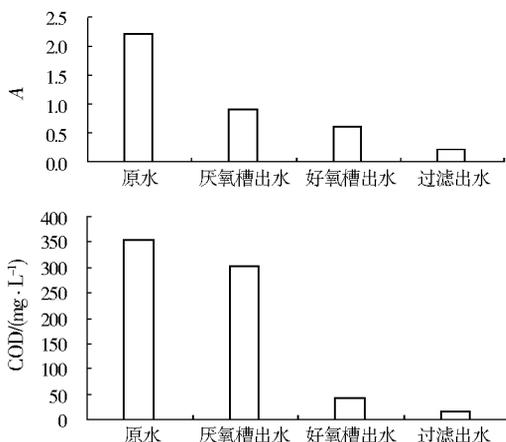


图5 铁屑滤床强化 A/O MBR 处理效果图

2.4 铁屑滤床强化 A/O MBR 脱色

动态实验所得结果如图 5 所示,经过长时间的

稳定运行,由于染料毒性的影响 A/O MBR 对模拟染料废水的脱色率为 75.6%^[4],通过增设铁屑滤床系统出水的脱色率从 75.6% 提高到 90.0%,COD 的去除率从 87.6% 提高到 94.9%,出水的 COD 达到 17.7 mg/L,说明铁屑滤床对强化 A/O MBR 印染废水脱色能力有较好的效果。但是动态实验的效果要低于静态实验的效果,可能是在动态试验中,内电解产生的新生态 $[\text{H}^+]$ 跟废水中的其他有机物反应;内电解产生的 Fe^{2+} 水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 或进一步氧化聚合成絮凝剂后,卷扫吸附的其他杂质会覆盖在铁屑表面,使铁屑与水的接触面减少。另外,铁屑表面的覆盖物使内电解产生的新生态 $[\text{H}^+]$,迁移速度变慢,从而使动态实验脱色率降低。

3 结论

(1) 在静态实验中,铁屑对模拟废水的脱色率随着反应时间的推移而增大。系统最佳反应时间为 12 min。由于内电解产生的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 对系统脱色率产生影响,当进水染料浓度高时,脱色率与进水染料的浓度基本没有关系。

(2) pH 直接影响铁屑的脱色效果。酸性条件下处理效果比碱性条件好。随着铁屑用量的增加,脱色率逐渐增加,但是脱色率的增加幅度减少。

(3) 通过铁屑内电解的强化 A/O MBR 工艺处理印染废水,出水的水质中色度的去除率超过 90.0% 和 COD 的去除率达到 94.9%。

参考文献

- 文湘华,王东海,钱易. 内循环 SBR 处理含染料废水的研究. 环境科学学报, 2000, 20: 54 ~ 57
- 刘梅红. 膜技术在纺织印染工业中的应用. 水处理技术, 2001, 27(5): 308 ~ 310
- 黄永辉,奚旦立,陈季华. 不同类型染料的缺氧生物降解性能研究. 印染, 2002, 28(10): 1 ~ 3
- 顾平,刘奎,杨造燕. Fenton 试剂处理活性黑 KBR 染料废水研究. 中国给水排水, 1997, 13(6): 16 ~ 18
- 洪俊明,洪华生,熊小京,等. A/O-MBR 组合工艺处理三种活性染料废水的实验研究. 印染, 2004, 20(10): 8 ~ 10
- 王连军,黄中华,刘晓东,等. 染料废水内电解的脱色处理研究. 重庆环境科学, 1999, 20(5): 27 ~ 30
- Ashlan I, Akmehtmet B I. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation process: a comparative study. Dyes and Pigments, 1999, 43: 95 ~ 108

责任编辑:贺锋萍 (修改稿收到日期:2005-07-06)