

超声协同 - 钛铁双阳极电化学处理印染废水的研究

符德学¹ 缪娟²

(1. 焦作大学, 河南 焦作 454003; 2. 河南理工大学, 河南 焦作 454000)

摘要:采用超声电化学联用技术,探索超声协同 - 钛铁双阳极电解体系降解印染废水。该系统集超声空化、阳极催化氧化、电生自由基氧化和电絮凝等组合物化技术于一体,降解含有碱性湖蓝 - 5B 的印染废水。研究表明:对 COD 为 5342.4 mgL^{-1} 的含碱性湖蓝 - 5B 的印染废水的 COD 去除率达到 90.2%,脱色率达到 98.3%。

关键词:钛铁双阳极;超声空化;电生自由基氧化;印染废水

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1008 - 7257(2005)04 - 0045 - 02

含染料的工业废水成分复杂,往往含有多种有机染料及其中间体而具有色度深、毒性大、难生物降解、pH 值波动大、组分变化大且浓度高的特点,一直是工业废水处理的难点。对该类废水国内外进行了大量的研究,如吸附法、膜法、光催化降解法、电絮凝法等^[1],目前未见超声协同双阳极降解印染废水的报道。作者采用超声波协同 - 钛铁双阳极电解,使电极氧化、电生氢氧自由基氧化、超声空化、电絮凝等组合在同一反应器内,达到了令人满意的降解效果。

1. 实验部分

1.1 主要仪器和药品

MS - 3 型微波消解 COD 测定仪(华南环科所), JY92 - 2D 超声波粉碎机(宁波新芝), KL - 1 型电凝聚气浮实验装置(武汉科林环保公司), UV - 2102 PC 型紫外可见分光光度计(尤尼柯仪器有限公司), 碱性湖蓝 - 5B, 工业印染废水。

1.2 超声电化学反应装置和原理

电解槽由有机玻璃板制作而成,从下而上放置曝气头、钛阳极、不锈钢阴极、铁阳极和超声探头,循环泵用以循环反应器内印染废水。原理为:第一阳极(Ti 电极)起到初步氧化降解和析出氧气作用。第一阳极析出的氧气和空气中的氧气,在第一阳极上部的不锈钢阴极被还原为过氧化氢(阳极析氧得到利用),产生的过氧化氢在阴极上面的第二阳极铁阳极附近被铁阳极产生的二价铁还原为氢氧自由基(Fenton 试剂反应)。氢氧自由基对大部分有机污染物有氧化作用,同时,在超声波作用下传质加强,超声空化

产生局部高温可达 5000°C , 压力可达 50MPa 的高压。这样会大大强化氢氧自由基对有机物的氧化速度,提高降解效率,体系中产生的絮状 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 吸附部分有机物沉降下来,利用废水体外循环过滤法,来减少有毒有机物的氧化处理量,缩短反应时间。整个降解过程为:污染物 \rightarrow 阳极氧化 \rightarrow 氢氧自由基氧化 \rightarrow 超声空化协同氢氧自由基氧化 \rightarrow 氢氧化铁吸附 \rightarrow 过滤 \rightarrow 循环使用或排放。

1.3 实验操作步骤

取碱性湖蓝 - 5B 染料配成的反应液 2000ml, 加入循环式电解槽中,加入 1.5g FeSO_4 作电解质。启动循环泵,使反应液在循环式电解槽中混合均匀,通入直流电、鼓入空气、启动超声波,控制一定反应时间后,取样分析。

2. 结果与讨论

2.1 电流密度的影响

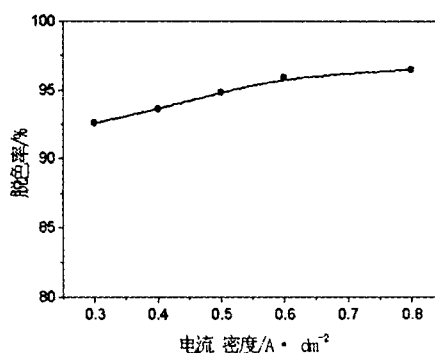


图 1 电流密度对脱色率的影响

收稿日期:2004 - 12 - 25

作者简介:符德学(1962—),男,河南太康人,博士,焦作大学教授,河南师大硕士生导师,主要从事电化学及其在环境中的应用研究,主持完成河南省攻关项目、自然科学基金等,发表论文 30 余篇。

图1为电流密度对脱色率的影响曲线。从图1中可以看出,脱色率随电流密度的增大而增大,达到 0.8 Adm^{-2} 后脱色率不再增加。

2.2 通气量的影响

通入空气是为了提供氧气,通过改变空气通入量,来改变氧化还原的程度。控制电流密度为 0.8 Adm^{-2} ,超声波功率为 0.6 kW ,反应时间为 60 min ,分别在通气量为 $0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ 、 $16 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ 、 $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ 、 $80 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ 、 $120 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ 的条件下电解印染废水。实验结果如图2所示:脱色率随通气量的增加先增加后减小,在通气量为 $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ 时有最大值,说明:通入一定量的空气有利于反应的发生。

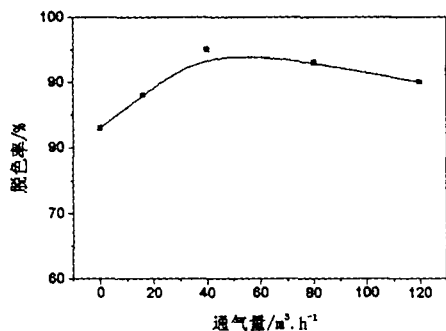


图2 通气量对脱色率的影响

2.3 超声波功率的影响

超声波的功率大小能影响空化的程度^[2]。因此,通过改变超声波的功率能影响反应的进程,从而考察超声波功率大小对反应的影响。控制电流密度为 0.8 Adm^{-2} ,通气量为 $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$,反应时间为 60 min ,超声波功率为 0 kW 、 0.2 kW 、 0.4 kW 、 0.6 kW 、 0.8 kW 的条件下电解印染废水,实验结果如图3所示。

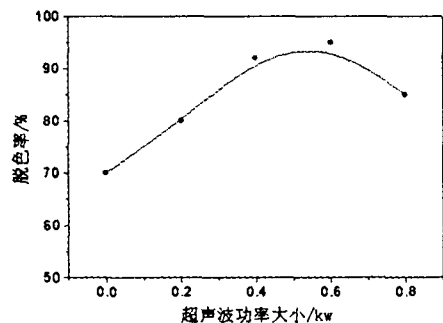


图3 超声波功率大小对吸光度的影响

实验发现:脱色率随超声波功率的增大而增大;当超声波功率为 0.6 kW 时,脱色率为 95.1% 。

2.4 反应时间的影响

反应时间是反应中的重要因素,选取较适宜的反应时间,在化学反应中显得较为重要。控制电流密度为 0.8 Adm^{-2} ,通气量为 $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$,超声波功率为 0.6 kW ,分别在时间为 50 min 、 60 min 、 70 min 、 80 min 的条件下电解印染废水,实验结果如图4所示:溶液脱色

率随反应时间的增大而增大,因此,反应时间越长脱色率越高,但超过70分钟后脱色率增幅变缓。

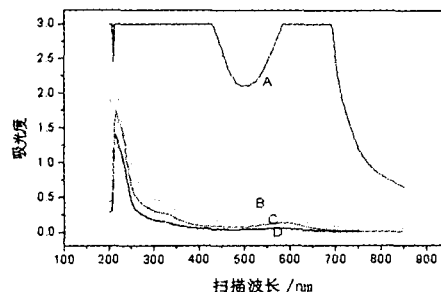


图4 反应时间对吸光度的影响

2.5 电极材料的影响

为考察电极材料及组合方式的影响,分别在电极条件(1)阳极(钛+铁)/阴极(不锈钢网)、(2)阳极(铁)/阴极(不锈钢网)、(3)阳极(钛)/阴极(不锈钢网)情况下作电解实验。原始溶液的 COD_c 值为 5342.4 mgL^{-1} ,控制电流密度为 0.8 Adm^{-2} ,通气量为 $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$,超声波功率为 0.6 kW ,反应时间为 80 min 。反应后 COD_c 去除率分别为(1): 90.2% ; (2): 86.8% ; (3): 88.1% 。从数据上来看,电极组合(1)的 COD_c 去除效果最好。

反应前后溶液的UV光谱如图5所示:三种电极组合的吸收峰都比原液的峰值有大幅度的降低,其中电极组合(1)的峰值最小。溶液脱色率:(1): 98.3% , (2): 92.5% , (3): 91% 。由此可知,电极采用条件(1)即阳极(钛+铁)/阴极(不锈钢网)对 COD_c 较高的印染废水的 COD_c 去除率(90.2%)及脱色率(98.3%)都是最高的。从紫外光谱可知,反应前后吸收光谱发生了变化,说明超声电化学降解了染料分子。用本研究体系对焦作市某印染废水进行处理,原始溶液的 COD_c 值为 2342.4 mgL^{-1} ,控制电流密度为 0.8 Adm^{-2} ,通气量为 $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$,超声波功率为 0.6 kW ,反应时间为 80 min 。反应后, COD_c 去除率为 98.2% ,脱色率 100% 。

3. 机理探讨

反应机理主要有:(1)钛阳极氧化、(2) $\text{HO}\cdot$ 自由基氧化、(3)超声空化、(4)电絮凝、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附。

首先,有机物在第一阳极(Ti电极)被初步氧化降解,同时有部分氧气析出(在单阳极的情况下析氧为副反应而降低电流效率)。

有机物 $-ne$ (第一阳极) \rightarrow 产物

$2\text{H}_2\text{O} - 4e$ (第一阳极) $\rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

第一阳极析出的氧气和空气中的氧气在第一阳极上部的不锈钢阴极被还原为过氧化氢(阳极析氧得到利用),产生的过氧化氢在阴极上面的第二阳极—铁阳极附近被铁阳极产生的二价铁还原为氢氧自由基(Fenton试剂反应)。

(下转第60页)

同步施工的给水工程,由于没有路面结构层,管顶覆土大约只有20-30cm,在管道接口松动、管道局部地方受到石块等硬物挤压时,使管道受损漏水。

(3)管网复杂,且由于种种原因,图纸、资料不全,只能采取被动检漏。明漏易查,暗漏难以及时发现,造成自来水损耗较大。

(4)与同样供水量城市相比,焦作市由于大中型厂矿、企业自备井较多,造成用水人口密度较低,单位面积用水量小,输水管道长度相对较长,造成漏失机率变大。

(5)管子管件、阀门等质量问题,邻近工程施工对管道的干扰与影响等,也会造成供水管道漏水。

3. 控制城市管网漏水的措施

(1)合理地选择管材。供水管道设计人员必须深入调查、了解供水管线与其他管线之间的关系。根据管径、供水压力、接口方式、管道承受外部压力、管沟的故障及管道可能遭受的腐蚀等因素,参照《给排水设计手册》,合理地选择管材。从表1可以看出,镀锌管虽然只占管道总长的27.42%,而修漏次数却占到总修漏次数的53.3%。由于给水PE管的使用年限远远大于镀锌管,所以,设计中应尽量采用小口径的给水PE管,以提高供水管道的使用年限。根据焦作市实际情况,管径在DN300以上的管道可以采用球墨铸铁管,管径在DN25~DN200的管道可以采用PE管,管径在DN25以下的可以采用铝塑管等。

(2)正确处理好新管线与老用户的老新接口问

题。从表2可以看出,管道接头漏水占总修漏次数的比例较大,设计中应注意给水管道尽量采用柔性化接口,并降低管网的管道配件密度,从而达到降低漏耗的目的。

(3)确保工程质量。施工资质的高低是施工企业技术人员和技术设备等综合因素的反映,也是保证工程质量的前提。严禁施工企业无证施工和超越资质施工。同时,要加强工程质量监督,严格按《给水排水管道工程施工及验收规范》(GB50268-97)进行验收。

(4)加强管道内外防腐是防止管道因腐蚀而漏水的有效措施。对新敷设的金属管道应有可靠的防腐措施,内防腐材料主要为水泥砂浆,小口径管道也可使用环氧树脂涂料,外防腐材料可采用煤沥青等。

(5)加强检漏及修漏工作。可以采用区域装表法加强检漏,即通过区域装表,对区域内夜间用水量进行监测,从而确定该区域内有无漏水现象或漏水现象是否严重,便于及时修漏。同时,对漏水机率较高的供水管道,必要时进行更新改造。

参考文献:

- [1] GB50268-97, 给水排水管道工程施工及验收规范[S].
- [2] 上海市政工程设计院. 给排水设计手册[M]. 北京: 中国建筑工业出版社出版, 1986.

(责任编辑 石香玉)

(上接第46页)

钛电极: $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{eTiO}_2(\text{催化剂}) \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$

不锈钢阴极: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2(0.68\text{V})$

铁阳极: $\text{Fe} - 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2 \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

$\cdot \text{OH} + \text{有机物} \rightarrow \text{产物}$

$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附有机物过滤除去

氢氧自由基具有非常强的氧化活性^[3],其氧化活性超过臭氧和过氧化氢,对大部分有机污染物有氧化作用。同时,在超声波作用下传质加强,超声空化产生局部高温可达5000℃,压力可达50MPa的高压,这样会大大强化氢氧自由基对有机物的氧化速度,提高降解效率。

4. 结论

根据上述实验得出以下结论:超声-电化学方法对含碱性湖蓝-5B印染废水的色度有很强的去除作用,特别是超声协同钛、铁双阳极体系对处理高浓度印染废水具有速度快、效率高的特点。

参考文献:

- [1] 梁志荣. 染料废水物理化学技术处理方法的现状与进展[J]. 四川环境, 2003, 22(6): 25-29
- [2] Cogent et al. Anodic oxidation of 2,4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment: study of ultrasound activation, Chemical Engineering Science v 57 n 5 Mar 7 2002. 767-778.
- [3] 蒋雄, 舒平. 电生氢氧自由基用作氧化剂处理有机废水[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2000, 4(3): 41-44.

(责任编辑 石香玉)