

铁碳微电解法处理 1-萘酚-8-磺酸模拟废水的研究

袁俊秀, 王玉萍, 刘 勇, 彭盘英

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 利用铁碳微电解法处理 1-萘酚-8-磺酸模拟废水, 研究了废水的初始 pH、反应时间、反应温度、溶液初始浓度、铁屑粒度、铁碳比对微电解法处理效果的影响, 得出微电解法的最佳工艺条件. 结果表明在溶液初始 pH 为 2.0 铁碳粒径为 0.9 mm, 铁碳质量比为 5:1, 反应时间为 120 min 时, 1-萘酚-8-磺酸的去除率达到 73.4%, 总碳去除率达到 83.0%. 1-萘酚-8-磺酸微电解降解反应符合一级动力学规律.

[关键词] 微电解, 1-萘酚-8-磺酸, 废水处理

[中图分类号] X 703 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2005)02-0074-04

Study on the Treatment of 1-Naphthol-8-Sulfonic Simulant Wastewater by Iron-carbon Micro-electrolysis Technology

YUAN Junxiu, WANG Yuping, LIU Yong, PENG Panying

(School of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Jiangsu Nanjing 210097, China)

Abstract Using the iron-carbon micro-electrolysis technology to treat 1-Naphthol-8-sulfonic simulant wastewater, this paper studies the original pH value of the wastewater, reaction time, reaction temperature, solution initial concentration, iron particle size and the quality rate of iron and carbon to the treatment effects, elicits the best treatment conditions of the micro-electrolysis technology. The results show that when pH value of the solution is 2.0, iron particle size is 0.90 mm, the quality rate of iron and carbon is 5:1, reaction time is 120 minutes, the removal rate of 1-Naphthol-8-sulfonic acid can reach 73.4%, and the removal of TC can reach 83.0%. The process of decomposing reaction conforms to the kinetic rule of first-order reaction.

Key words iron-carbon micro-electrolysis technology, 1-Naphthol-8-sulfonic wastewater treatment

0 引言

工业上以萘为原料, 经磺化、硝化、还原、碱熔等单元操作, 可以合成一系列重要的用于生产染料、医药的萘系有机中间体. 在其生产过程中, 往往产生大量的带有氨基、硝基和磺酸基等取代基团有机化合物废水. 这些废水浓度大、色度深, 对微生物有毒性, 对人体有致畸和致癌作用. 由于萘环是由 10 个碳原子组成的离域共轭键, 结构相当稳定, 因此用常规的物理、化学方法(如吸附、絮凝沉降、化学氧化、生物降解等)处理, 都难以取得满意的效果^[1~4].

1-萘酚-8-磺酸是一种重要的染料中间体, 由于

带有 $-SO_3H$ 基团的芳香族化合物易溶于水, 致使该种废水浓度大、色度深, 必须予以充分的处理才能达标排放.

微电解法又称内电解法、零价铁法, 它是利用铁屑中的铁和碳组分(或另外加入的碳源)构成原电池, 以冲入的污水(pH 值为 3~6)为电解质溶液, 以电化学反应为主, 集合多种去污作用, 对那些生物难降解废水如染料、印染、农药、制药等工业废水进行预处理, 从而实现大分子有机污染物的断链、发色与助色基团的脱色, 提高废水的可生化性, 从而便于后续生化反应的进行^[5,6]. 近年来采用铁碳微电解技术作为物化预处理方法, 无论在试验研究还是在生产实践的应用方面, 都取得了令人满意

收稿日期: 2005-01-08

作者简介: 袁俊秀(1973-), 硕士研究生, 主要从事“三废”治理及资源化的学习与研究. E-mail: zhhy4082@sina.com.cn

通讯联系人: 王玉萍(1963-), 副教授, 主要从事环境监测及工业“三废”处理、资源化实用技术的教学与研究.

E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

的效果,被广泛地用于处理含氟、铬的电镀废水、印染废水、染料废水、制药废水、生活垃圾废水等等的研究中^[7~12]。

本文利用铁碳微电解法处理 1-萘酚-8-磺酸模拟废水,考察了溶液初始 pH、反应时间、反应温度、铁碳粒度、铁碳比对 1-萘酚-8-磺酸微电解处理效果的影响。

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

实验仪器: Cary50型紫外分光光度计(美国瓦里安公司); KQ-100型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); ORDN-818型酸度计(美国奥立龙电化学分析仪器公司); 0.154~0.9 mm 标准分样筛(上虞市道墟路仪器厂); TOC-VCSN 型 TOC 测定仪(日本岛津公司)。

实验试剂: 1-萘酚-8-磺酸(质量浓度为 98%, 山东忠臣化工有限公司); 浓硫酸(分析纯); 铸铁屑; 粒状活性炭(市售)。

1.2 实验装置

实验装置为自制铁碳微电解器,由 130 mm × 340 mm 的有机玻璃制成,内装有铁屑和碳粒,反应器底部置一曝气管曝气。铁屑使用前先用质量百分比浓度为 5% NaOH 溶液常温下浸泡 120 min 去除表面的油膜,然后用清水冲洗至中性,临用前再用 pH = 3 的稀硫酸活化 30 min 去除表面的氧化膜,用清水冲洗至中性待用。

活性炭用清水洗净,过滤,100℃烘干,用标准分样筛分出不同粒径的颗粒备用,在进行微电解实验前用待测溶液吸附至饱和。

1.3 实验方法

采用静态法,在微电解器中放入一定比例的铸铁屑和活性炭颗粒,配制一定浓度的 1-萘酚-8-磺酸模拟废水置于微电解器中曝气反应一段时间后,按不同的反应时间取水样置于烧杯中静置 30 min

取上层清液测定其浓度和 pH,以 $\frac{(c_0 - c_t)}{c_0}$ (c_0 为初始浓度、 c_t 为不同反应时间的浓度)计算微电解反应中物质的去除率(%)。

1.4 分析方法

1-萘酚-8-磺酸的浓度采用紫外分光光度法测定。在 0~100 mg/L 浓度范围内,1-萘酚-8-磺酸的标准曲线为:

$$y = 0.03815 + 0.11945x, R = 0.99999 (n = 4) \quad (1)$$

其中, y 为溶液的吸光度; x 为 1-萘酚-8-磺酸浓度

(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 溶液初始 pH 对微电解效果的影响

配制 7 份 500 mL 100 mg/L 的 1-萘酚-8-磺酸溶液,分别用浓硫酸调节溶液的初始 pH 值为 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0 4.0 5.0 后,分别加入 20.0 g 粒径为 0.45~0.90 mm 的铁屑和活性炭的混合物(铁碳质量比为 10:1),曝气反应 120 min 后取样测定溶液中 1-萘酚-8-磺酸的浓度并计算其去除率,结果如图 1 所示。

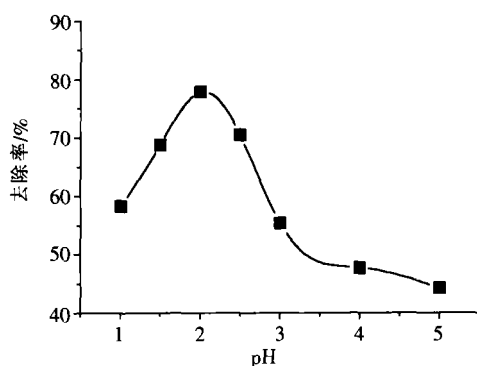


图 1 pH 值对 1-萘酚-8-磺酸微电解效果的影响

由图 1 可知,随着溶液酸性的增强(pH 从 5.0 降低到 2.0),1-萘酚-8-磺酸的去除率逐渐增大。这是由于氧的标准电极电位在酸性条件下比在中性介质中高,酸性增强,Fe-C 原电池电位差增加,促进电极反应的进行,加速铁的溶解,从而使氧化还原、电附聚、絮凝、吸附等作用充分进行,提高了处理效果。从图 1 中还可看出,当溶液 pH 从 2.0 降低到 1.0 时,1-萘酚-8-磺酸的去除率逐渐降低,这是因为溶液 pH 值过低,铁屑中大量的铁和酸反应,溶液中生成大量的氢气,氢气阻碍了铸铁屑和活性炭的进一步接触,从而降低原电池效应。根据实验结果选定 1-萘酚-8-磺酸微电解法的最佳溶液初始 pH 为 2.0。

2.2 反应时间对微电解处理效果的影响

配置 500 mL 100 mg/L 的 1-萘酚-8-磺酸溶液 7 份,分别用浓硫酸调节溶液的 pH 值为 2.0 分别加入 20.0 g 粒径为 0.45~0.90 mm 的铁屑和活性炭的混合物(铁碳质量比为 10:1),考察反应时间对 1-萘酚-8-磺酸微电解效果的影响,结果如图 2 所示。

由实验结果可知,随着反应时间的延长,1-萘酚-8-磺酸的去除率增加,120 min 后 1-萘酚-8-磺酸去除率的增加量变小。另外,随着反应时间的增加,铁屑溶解的量增多,这样在后续絮凝沉淀时所需要

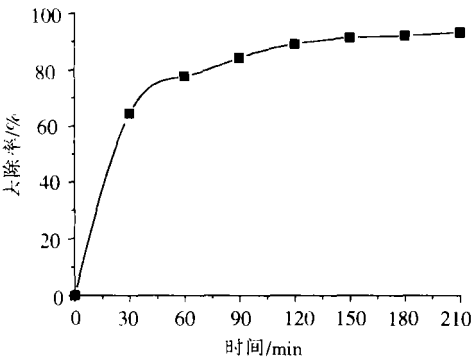


图 2 反应时间对 1-萘酚-8-磺酸微电解效果的影响

的碱量就增多,产生的絮凝沉淀物也增多,这样既增加了废水的处理成本,也增加了产生的固渣量.综合考虑反应时间选择为 120m in

2.3 温度对微电解处理效果的影响

配制 500 mL 100 mg/L 的 1-萘酚-8-磺酸溶液,用浓硫酸调节溶液的 pH 值为 2.0 加入 20.0 g 粒径为 0.45~0.90 mm 的铁屑和活性碳的混合物(铁碳质量比为 10:1),考察反应温度对 1-萘酚-8-磺酸微电解效果的影响,结果如图 3 所示.

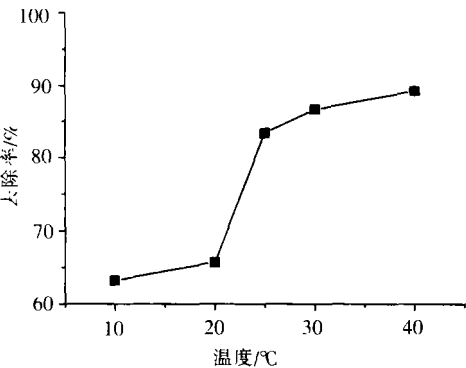


图 3 反应温度对 1-萘酚-8-磺酸微电解效果的影响

由图 3 可知,随着反应温度的提高,1-萘酚-8-磺酸的去除率增大,当反应温度高于 25℃ 时,1-萘酚-8-磺酸去除率的增大幅度逐渐变小.由于实际废水的处理通常在常温下进行,所以本实验选择反应温度为 25℃.

2.4 溶液初始浓度对微电解处理效果的影响

配置不同浓度的 1-萘酚-8-磺酸溶液,调节溶液的 pH 为 2.0 考察不同浓度、不同反应时间对 1-萘酚-8-磺酸微电解反应的处理效果,结果如表 1 所示.根据测定的 C_t-t 数据,分别按零级、一级、二级反应动力学方程以 $C_t \ln(C_0/C_t)$ 、 $(1/C_t - 1/C_0)$ 对 t 作图,计算线性相关系数.各反应级数的线性相关系数计算结果见表 1

从表 1 数据可知,一级反应线性相关性最好,因此判断该微电解反应基本符合一级动力学规律,反应动力学方程可表示如下:

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = k_r \cdot t$$

(2)

式中, c_0 为溶液初始浓度; c_t 为反应时间为 t 时的浓度; k_r 为速率常数; t 为反应时间.

表 1 1-萘酚-8-磺酸微电解反应浓度与时间的关系

时间 /min	浓度 / (mg/L)			
	1	2	3	4
0	1 000.5	493.5	245.6	98.8
15	979.5	440.0	221.4	80.7
30	931.3	430.1	212.0	73.3
45	891.1	394.1	190.5	65.1
60	878.9	373.7	177.6	55.8
75	828.1	354.3	167.2	46.6
90	815.3	335.5	153.1	42.0
105	796.0	324.7	143.8	37.3
120	751.7	312.4	125.6	34.1
零级相关系数	-0.992 5	-0.979 5	-0.994 7	-0.979 4
一级相关系数	0.993 8	0.990 7	0.997 3	0.996 7
二级相关系数	0.993 2	0.912 9	0.912 3	0.992 8

由实验结果计算,当初始浓度在 1 000.5~98.8 mg/L 之间时,反应速率常数 k_r 为 0.002 34~0.008 89 min^{-1} .

2.5 铁屑粒度对微电解效果的影响

配制 500 mL 100 mg/L 的 1-萘酚-8-磺酸溶液,分别调节溶液 pH 为 2.0 并加入 20 g 不同粒度的铁屑和活性碳的混合物(质量比为 10:1,活性碳的粒度为 0.45~0.90 mm),曝气反应一段时间后取样测定并计算其去除率,结果如图 4 所示(0.2 mm 表示铁屑粒度在 0.154~0.28 mm 之间,0.3 表示铁屑粒度在 0.28~0.45 mm 之间,0.6 表示铁屑粒度在 0.28~0.45 mm 之间).

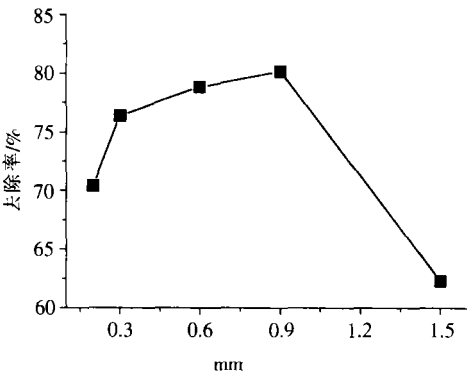


图 4 铁屑粒度对 1-萘酚-8-磺酸的微电解效果的影响

由实验结果可知,随着铁屑粒度从 1.5 mm 减小到 0.90 mm,物质的去除率增大,因为在相同条件下,铁屑粒度越小,比表面积就越大,与废水接触所形成的微电池的数量就越多,物质的去除效果就越好.但当铁屑粒度从 0.90 减小到 0.20 mm,1-萘酚-8-磺酸的去除率反而逐渐减小了,这是因为铁屑粒度很小时,铁屑表面很容易被氧化而被大量消

耗掉,对微电解处理不利;另外在实际应用中铁屑粒度越小越容易沉积,并产生板结现象. 本实验选择铁屑粒度为 0.90 mm.

2.6 铁碳比对微电解效果的影响

在溶液中加入不同质量比的铁屑和活性碳的混合物(铁屑粒度为 0.90 mm, 活性碳的量为定值 1.8 g), 曝气反应 120 min 后取样测定溶液中 1-萘酚-8-磺酸的浓度并计算其去除率, 实验结果如图 5 所示.

从图 5 可以看出, 铁碳比(质量比)为 5:1 时, 处理效果最好, 在铸铁屑中加入碳源(如活性碳), 铸铁屑与活性碳颗粒接触, 则形成大的原电池. 这会使铸铁在受微原电池腐蚀的基础上, 又受到大原电池的腐蚀^[6 13], 从而加速了电极反应, 提高了处理效果. 另外, 活性碳本身对废水中的杂质有一定的吸附作用, 对废水处理有利.

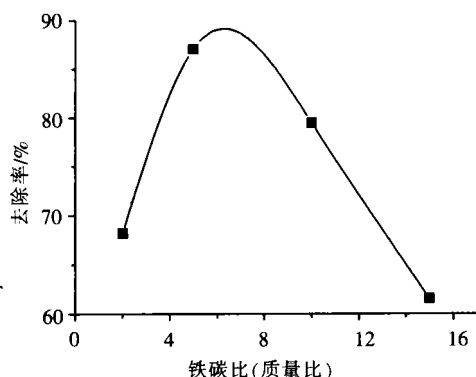


图5 铁碳比对 1-萘酚-8-磺酸微电解效果的影响

2.7 微电解反应与活性碳吸附对 1-萘酚-8-磺酸处理效果的比较

配制 100 mg/L 的 1-萘酚-8-磺酸溶液 500 mL, 在上述最佳条件下进行微电解实验, 曝气反应 2h 后取样测定溶液中 1-萘酚-8-磺酸的浓度并计算其去除率, 实验结果如图 6 所示.

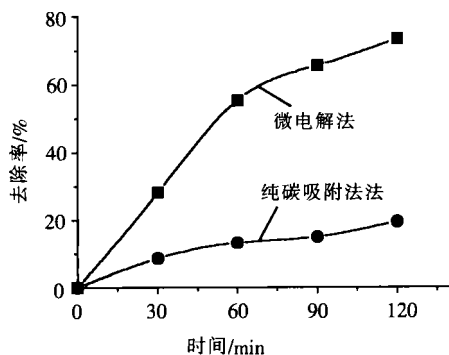


图6 微电解作用与活性碳吸附对物质去除效果的比较

从图中可看出两种方法的处理效果相差很大, 微电解法处理效果明显优于纯碳吸附法.

实验考察了微电解工艺与纯碳吸附法对模拟废水总碳(TC)去除率, 结果如图 7 所示, 同时测定了两种方法不同反应时间时溶液 pH 值的变化, 结果如图 8 所示.

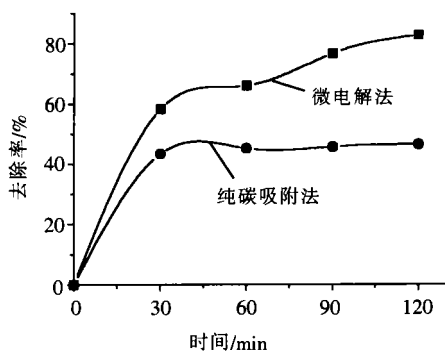


图7 微电解作用与活性碳吸附对溶液 TC 去除效果的比较

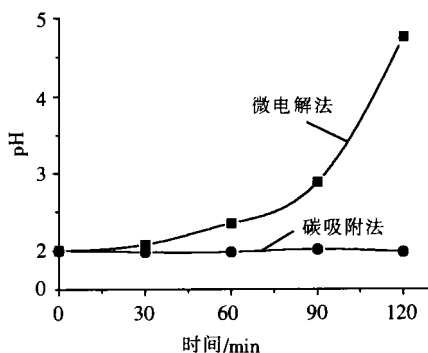


图8 溶液的 pH 随反应时间的变化

由图 7 可见, 在反应 120 min 后, 微电解法对溶液 TC 的去除率达到 83.0%, 纯碳吸附对溶液 TC 的去除率为 46.7%. 铁碳微电解方法对有机物的去除率较高. 从图 8 的结果可知, 随着反应时间的增加, 微电解反应溶液的 pH 增加, 这是因为原电池反应不断消耗溶液中的 H^+ 生成 OH^- , 最终生成 $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$, 而电极反应过程中产生的新生态 $[H]$ 和 Fe^{2+} 能与废水中的有机污染物发生氧化还原反应, 从而使大分子物质被降解为小分子物质或直接生成二氧化碳^[5 6]. 而纯碳吸附处理时, 溶液中发生的是活性碳的吸附过程, 所以溶液的 pH 值基本不变.

3 结论

(1) 用铁碳微法处理 1-萘酚-8-磺酸模拟废水, 100 mg/L 的 1-萘酚-8-磺酸在溶液初始 pH 为 2.0 铁碳粒度为 0.90 mm, 质量比为 5:1, 反应时间 120 min 条件下, 去除率达到 73.4%, 总碳去除率达到 83.0%.

(2) 1-萘酚-8-磺酸微电解降解反应基本符合一级动力学规律.

(下转第 90 页)

格式存储和以 SDE 数据库存储两种方式, 第三方属性表以 DBF 和 SQL Server 两种存储方式, 并给出了部分 ArcXML 语言代码, 对于使用 ArcMS 制作专题图具有参考意义.

[参考文献]

[1] 黄丙湖, 闫国年, 张亦含, 等. 基于 ARCIMS 的环保 WebGIS 的设计与实现 [J]. 南京师范大学学报 (工程

(上接第 77 页)

[参考文献]

[1] 付春. 我国蔡系染料中间体废水治理技术进展 [J]. 染料工业, 2002 25: 35- 38
[2] 谢锐. 我国染料行业几种主要废水的治理技术概况 [J]. 化工环保, 1994, 14(3): 139- 141.
[3] 梁成. 蔡系有机中间体废水治理技术现状与发展 [J]. 化工中间体, 2001, 39(4): 3- 5.
[4] 国家环境保护局有毒化学品管理办公室. 化学品毒性法规环境数据手册 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992 329- 330
[5] 姚培正, 岳贝贝, 常晓听, 等. 铁屑-活性碳内电解法处理废水研究 [J]. 环境科学研究, 1994 7(3): 54- 59.
[6] 周培国, 傅大放. 微电解工艺进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(4): 18- 24
[7] 郝瑞霞, 程水源, 黄群贤. 铁屑过滤法预处理可生化性

技术版), 2004, 4(2): 59- 61.
[2] 谢建华, 陶红, 李培铮. 开发 WebGIS 的 ArcMS 新技术应用分析 [J]. 地球信息科学, 2003, (3): 51- 55
[3] 刘冠蓉. 基于 ArcXML 的图形发布 [J]. 武汉理工大学学报 (信息与管理工程版), 2003 25(3): 91- 93
[4] 张正兰, 刘耀东, 张明. 基于 ArcMS 的 WebGIS 开发 [J]. 河海大学学报 (自然科学版), 2004, 32(1): 113- 116

[责任编辑: 严海琳]

差的印染废水 [J]. 化工环保, 1999, 19(3): 135- 139
[8] 肖羽堂, 王继徽, 张盼月. 电化学腐蚀预处理难生化的染料中间体废水研究 [J]. 工业水处理, 1997, 17(5): 27- 29
[9] 李峥, 吴效东, 程鸣, 等. 微电解法处理电镀废水 [J]. 安全与环境工程, 2003, 10(3): 35- 37.
[10] 欧阳玉祝, 王继徽. 铁屑微电解-共沉淀法处理含钒废水 [J]. 化工环保, 2002, 22(3): 165- 168
[11] 杨南, 张天胜, 姚培正. 内电解法处理含镍废水的研究 [J]. 工业水处理, 1996, 16(4): 28- 29.
[12] 刘兴旺. 改性铁法处理印染废水 [J]. 中国环境科学, 1995, 15(3): 225- 228
[13] 陈水平. 铁屑内电解法处理船舶含油废水的研究 [J]. 水处理技术, 1999, 25(5): 303- 306

[责任编辑: 严海琳]