

活性炭纤维电极法处理染料废水机理初探*

贾金平 杨 骥 廖 军

王文华 王子健

(上海交通大学应用化学系, 上海 200240)

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 以活性炭纤维作为新型电极材料, 在 15-25V 的电解电压下对几种还原、酸性、活性、硫化等商品染料的模拟废水进行处理, 色度去除率接近 100%, COD 去除率在 30% - 80%; 通过红外、紫外、荧光、TOC 等各种表征手段, 初步研究了反应机理: 处理过程可能主要是自由基反应的过程, 同时伴随着絮凝的作用。在被电极吸附的情况下, 自由基反应可以使染料分子通过偶合作用变大, 从而易于被絮凝除去。

关键词 活性炭纤维, 电化学, 染料废水, 反应机理。

本方法利用活性炭纤维(active carbon fibre, ACF) 的导电、吸附及催化^[1]等综合性能, 将其作为一种新型催化电极, 成功地对腐殖酸^[2]及多种染料废水^[3]进行了处理, 取得了良好的效果。在此基础上, 进一步对处理过程中的反应机理进行了初步探讨。实验结果表明, 处理过程主要为: ①有机分子 ACF 吸附 有机分子自由基化 偶合成大分子 絮凝除去(脱附); ②对于偶氮染料, $\begin{matrix} \diagup & & \diagdown \\ & \text{N}=\text{N} & \\ \diagdown & & \diagup \end{matrix}$ 在还原气氛

下断裂是脱色的主要原因。

1 实验方法与材料

1.1 染料废水

以商品染料(上海某染料厂产)作为实验样品, 用去离子水配成 50mg/L 溶液 1000ml, 其起始色度见文献[3]; 起始 TOC 见表 1; 加入一定量无水 Na_2SO_4 , 使溶液具备实际废水的电导能力。

表 1 模拟废水的起始 TOC

染料名称	还原深蓝 VB	还原蓝 RSN	酸性红 B	活性艳红 K-2G	硫化艳绿 GB
TOC/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	26.2	26.3	21.8	16.2	12.0

1.2 实验装置及方法

实验装置、方法、色度、TOC 及 pH 的测定见文献[3]。用 RF-520 荧光分光光度计扫描样品荧光光谱; 将处理后的染料废水用定性滤纸过滤, 滤渣烘干后和原商品染料分别在 5ZDX 傅利叶红外分光光度计上扫描其红外吸收。

2 结果与讨论

2.1 水质处理结果

2.1.1 脱色率、TOC

脱色率、TOC 去除率的实验结果见图 1^[3]。反应开始后 5min, 溶液脱色率与 TOC 去除率略有上升, 这可能是由于电极吸附所造成的^[3]。20min 以后, 溶液的色度及 TOC 有一个

大的下降, 这可能是由于电极的吸附而使电极表面的有机分子相对富集, 在 ACF 的催化作用下, 偶合产生了亲水性较差的大分子胶体或 SS 物质^[4], 易于被絮凝除去。此时, 阳极铁的溶解已经产生了足够量的新生态高活性 Fe^{2+} , 它在溶液中形成具有很强吸附能力的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及 $n\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot m\text{Fe}(\text{OH})_3 (n, m = 1, 2, \dots)$, 絮凝反应便可以比较容易地将催化产物从液相转移到固相中去。对于 TOC 去除率不高的染料, 如酸性红 B 与活性艳红 K-2G, 由于其分子空间位阻较大, 偶合反应不易发生, 因此大部分有机物

* 环境模拟与污染控制国家重点环境水化学实验室开放基金资助项目
收稿日期: 1997-04-15

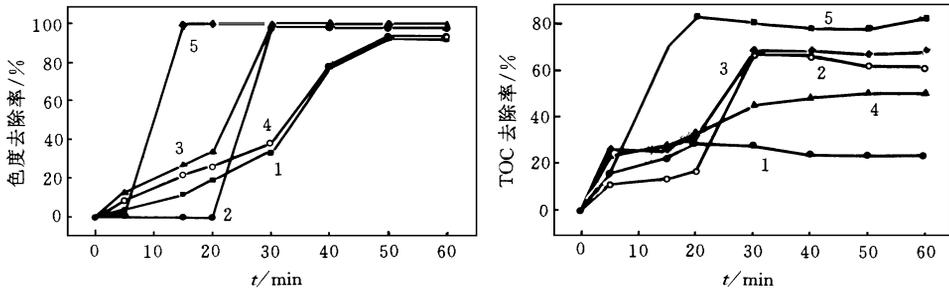
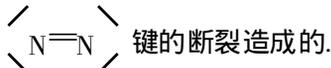


图1 色度及TOC的去除率与处理时间关系

1. 酸性红 B 2. 还原深蓝 VB 3. 硫化艳绿 GB 4. 活性红 K-2G 5. 还原蓝 RSN

仍保留在液相中, 脱色只是其发色基团



以下实验中, 阳极采用 Fe、阴极采用 ACF 对还原深蓝 VB 及酸性红 B 进行处理, 结果见表 2.

表 2 阳极用 Fe、阴极用 ACF 对染料废水的处理/%

处理时间/min	0	20	40	60
还原深蓝 VB 色度去除率	0	3.8	4.3	5.2
还原深蓝 VB TOC 去除率	0	1.2	2.4	7.9
酸性红 B 色度去除率	0	11.4	86.4	90.3
酸性红 B TOC 去除率	0	13.7	17.4	29.2

结果表明, 当阳极只采用 Fe 时, 还原深蓝 VB 的处理效果非常差. 这证明在电解过程中, 还原深蓝 VB 是在阳极 ACF 上进行吸附的. 电絮凝对它难以起到良好的处理效果. 酸性红 B 的处理效果则与阳极只用 ACF 相差不大.

2.1.2 pH 值

从图 2 可以看到, 溶液的 pH 值始终具有下降的趋势, 但幅度不大. 说明反应过程中产生了酸性物质, 如 CO_2 、有机酸及羟基化的有机分子等; 同时由于所用染料带有 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 等结构, 也有可能是在电化学处理过程中产生 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 或 NO_3^- .

2.1.3 无机碳(inorganic carbon, IC)

随着反应的进行, 溶液中逐渐产生了 IC (图 3). 这表明处理过程中存在着有机分子矿化的反应(产生 CO_2 、 CO_3^{2-} 等). 若产生的 IC 以

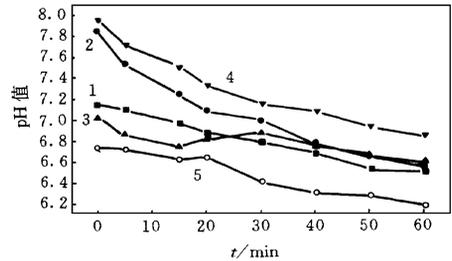


图 2 溶液 pH 与处理时间关系

1. 还原蓝 RSN 2. 酸性红 B 3. 活性艳红 K-2G
4. 还原深蓝 VB 5. 硫化艳绿 GB

CO_2 形式存在, 这正好与 pH 的变化相符合.

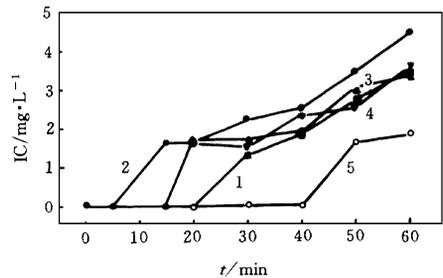


图 3 溶液中的 IC 与处理时间关系

1. 还原蓝 RSN 2. 酸性红 B 3. 活性红 K-2G
4. 还原深蓝 VB 5. 硫化艳绿 GB

2.2 光谱表征

2.2.1 紫外光谱

一份试样加 6 份去离子水稀释后测定其紫外光谱(图 4).

从图 4 看到, 还原深蓝 VB 溶液 20min 时的紫外吸收强于 0 时刻的, 这是由于 $n-\pi^*$ 、 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的, 可能是由于 ACF 的催化作用,

在染料分子上引入了助色团^[5],使生色团吸收强度加强.对还原染料来说,也有可能是原本被还原成隐色体的染料分子又被氧化, $-OH$ 变成了 $\begin{matrix} / \\ C=O \\ \backslash \end{matrix}$,产生 $n-\pi^*$ 跃迁.

酸性红 B 与活性艳红 K-2G 在 20min 左右在 230 与 280nm 处出现 2 个小吸收峰,这表明其偶氮键断裂生成了芳胺^[6].

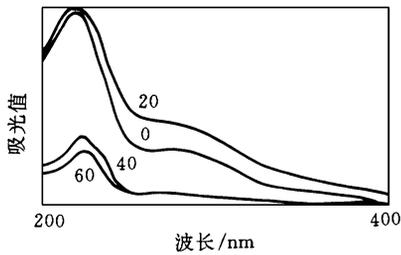


图 4 还原深蓝 VB 在处理过程中的紫外光谱

2.2.2 荧光光谱

还原深蓝 VB 溶液的荧光效率随着反应时间的变化,在 0-20min 是逐渐降低的,最大发射波长并有红移的现象.从 30min 起,荧光效率猛然上升,然后又逐渐下降,同时最大发射波长也发生少许红移.在前 20min,由于分子的偶合,使生成的有机大分子的共轭度下降,导致了荧光效率的降低,并产生红移现象^[7].20min 后,溶液的最大激发波长发生了明显变化,这表明发出荧光的结构已经改变.从 TOC 可知,这时溶液中的有机分子已被大部分除去, $nFe(OH)_2 \cdot mFe(OH)_3$ 胶体已经形成,它对部分有机分子的吸附可能产生有较强共轭效应的配合物,使荧光效率有较大上升.随着絮凝反应的发生,溶液浓度的不断下降导致荧光发射强度又不断下降,使最大激发波长不变.还原蓝 RSN、硫化艳绿 GB 与之具有相同的情况(图 5).

而酸性红 B 随着处理时间的延长,溶液的荧光效率一直处于上升的状态,并且最大发射波长蓝移.酸性红 B 的分子结构为互相垂直的 2 个芳环,与其它分子偶合的空间位阻较大.其脱色主要是 $\begin{matrix} / \\ N=N \\ \backslash \end{matrix}$ 发色团的断裂(TOC 去

除率表明大部分有机物依然保留在溶液中),使原来不共轭的分子变为 2 个平面的共轭小分子,所以荧光效率上升^[7].活性艳红 K-2G 与之情况相仿.

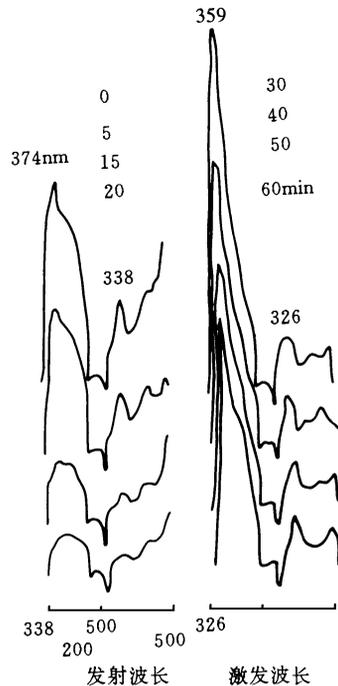


图 5 还原深蓝 VB 在处理过程中的荧光光谱

2.2.3 红外光谱

电化学处理后,沉淀的红外只有 3400cm^{-1} ($-OH$ 或 $N-H$ 的伸缩振动)、 $2400-2470\text{cm}^{-1}$ (CO_2 的吸收)、 $1637-1651\text{cm}^{-1}$ (氢键结合的 $C=O$ 及芳环的环振动)及 1050cm^{-1} ($C-O$ 的伸缩振动)4个峰比较明显^[8].这可能是 $nFe(OH)_2 \cdot mFe(OH)_3$ 吸附了偶合后的有机分子,生成了具有复杂空间的产物.由于它们之间极强的相互作用,改变了有机分子原有集团的特性,使得在红外区强的特征吸收带很少(图 6).

2.3 机理探讨

一般认为,电化学方法处理染料废水过程中可能涉及的机理有电絮凝、电浮选、电氧化^[9]及电还原^[10].有人认为^[9]:电化学处理过程中,染料分子在阴极被电还原成有机小分子,这些有机小分子被阳极溶出的 $Fe(OH)_3$ 絮凝或被

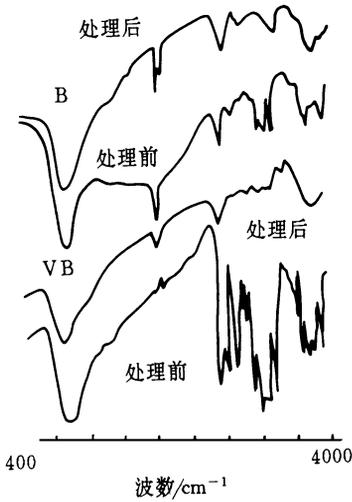
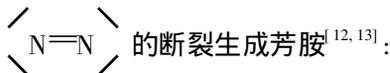


图 6 还原深蓝 VB 与酸性红 B 处理前与处理后沉淀的红光谱

阴极产生的 H_2 气浮,从而达到处理的目的.但是在阳极单纯采用铁的本对比实验中,处理效果比采用 ACF 和 Fe 的复合电极处理效果差,尤其是还原深蓝 VB.这说明 ACF 有特殊的催化作用. Shizuo 等人在对活性炭及 ACF 进行研究时发现活性炭纤维具有特殊的催化作用^[1].本实验中染料分子有可能先被 ACF 吸附,然后在它的催化作用下电氧化产生有机自由基,吸附使有机自由基相对富集,从而偶合产生吸附性较差的大分子.这一点在阴阳极均采用 ACF 的实验中,已经用光子相关光谱 (PCS) 激光光散射技术证明^[11].而且,阳极溶出的新生态、高活性铁离子,可以产生吸附性很强的 $nFe(OH)_2 \cdot mFe(OH)_3$ ($n, m = 1, 2, \dots$) 与 $Fe(OH)_3$, 从而起到絮凝剂的作用,将脱附后的大分子絮凝除去.

对于偶氮染料,其脱色的主要原因是



但 ACF 的催化作用依然存在,这可以从 IC、pH 及对比电解实验中得到证明.

3 结论

(1) 处理过程中 ACF 的作用机理可能如下:

有机物分子 吸附 有机自由基
 { 分子破碎 有机小分子 矿化
 有机分子自由基 偶合 有机大分子 沉淀

(2) 在处理过程中,还原深蓝 VB 在阳极吸附.其脱色由自由基反应和絮凝反应共同作用.

(3) 在处理过程中,偶氮染料的脱色主要是 $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N}=\text{N} \\ \diagup \end{array}$ 的断裂,自由基偶合不易发生.

参 考 文 献

- Shizuo Kawano et al. Reduction of Low Concentration NO with NH_3 at Ambient Temperatures over Pitch Based Active Carbon Fibers Further Activated with Sulfuric Acid. The Chemical Society of Japan, 1993, 6: 694-702
- 贾金平, 廖军等. 含腐殖酸溶液的光电化学研究. 上海环境科学, 1997, 16(3): 24-26
- 贾金平, 杨骥, 廖军等. 活性炭纤维 (ACF) 电极法处理染料废水的探讨. 上海环境科学, 1997, 16(4): 19-22
- 李多译. 染料及染料中间废水的新处理法. 国外环境科学技术, 1993, (4): 66-67
- 汪昆合, 罗传秋, 周啸. 聚合物近代仪器分析. 北京: 清华大学出版社, 1991: 15
- 张宗恩, 徐传宁. 废铁屑净化偶氮染料废水及其机理的研究. 上海环境科学, 1995, 14(10): 25-27
- 赵德丰, 高欣钦. 荧光与分子结构的关系. 染料工业, 1995, 32(6): 1-5
- 吴瑾光. 近代傅利叶变换红外光谱技术及应用 (下卷). 北京: 科学技术文献出版社, 1994: 448-454
- Lin S H and Peng C F. Treatment of Textile Wastewater by Electrical Method. Water Research, 1994, 128(2): 277-282
- 刘永松. 电化学还原-中和絮凝-生化-吸附法处理分散染料生产废水. 化工环保, 1995, 15(6): 259-264
- 廖军. 新型催化电极处理可溶性难降解有机物研究. 上海交通大学硕士学位论文, 1996: 38-43
- 王连生. 有机物污染化学. 北京: 科学出版社, 1991: 66
- 乌锡康等. 铁系、镁系化学凝聚剂脱色机理探讨. 中国化学会第二届水处理化学讨论会论文集 (一), 上海: 1993: 22-31

azo-dye aqueous solutions. The photodegradation products of phenol were also determined.

Keywords: photochemistry, photodegradation, wastewater treatment, oil refinery wastewater, coking industry wastewater, phenol.

The Preliminary Study on The Mechanism of Dyes Waste Water Treatment with ACF Electrode

Jia Jinping et al. (Dept. of Applied Chem., Shanghai Jiao Tong Univ., Shanghai, 200240): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 31—34

In this article, a new type of electrode made of ACF to treat several simulated dye waste water was studied. Under the electrolytic voltage ranged from 15V to 25V, all the wastewater's chromaticity removals are near 100%, with COD removals within 30%—80%. And the reaction mechanism were figure out preliminarily by various characterization means such as IR, UV, spectrofluorimetry and TOC. Mainly, it may be that the treating processes involve radical reaction and coagulation simultaneously. The radical reaction can combine several organic molecules by radical coupling, so the larger molecule can be coagulated easily.

Keywords: active carbon fiber, electrode, electrochemistry, dyes waste water, reaction mechanism.

Determination and Discussion of Hydraulic Retention Time in Membrane Bioreactor System

Zhang Shaoyuan, Wang Jusi et al. (Research Center for Eco-Environ. Sci., Chinese Academy of Sci., Beijing 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 35—38

Based on the microorganism kinetic model the formula for computing the hydraulic retention time in the membrane bioreactor system (MBR) is derived, and then influencing factors of MBR are discussed. The results showed that the influencing factors are listed in order from strength to weakness as maximum specific removal rate K , saturation constant K_s , maintenance coefficient m , net bacteria yield coefficient Y_c and maximum specific growth rate μ_m . Finally, the formula is simplified and its simple form is as follows: $T = 1.1 \times (1/\beta -$

$1) (K_s + L) / K S_0$.

Keywords: membrane bioreactor, wastewater treatment, hydraulic retention time, microbial kinetic model, kinetic constant, operation constant.

The Pilot Test of Electrostatics-cyclone Precipitation Technology

Xu Dexuan and Qu Zhihe (Institute of Electrostatics, Northeast Normal University, Changchun 130024): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 39—41

The mechanism of electrostatics-cyclone precipitation technology has been researched in this paper. The pilot demonstration showed that this technology, using to improve the wet cyclone precipitator of power station, can heighten the precipitation efficiency from 92.55% to 98.4%. The precipitation efficiency for different concentration of flue gas is quite stable. When the gas flow is 10600 Nm³/h, the resistance is 800—920 Pa and the consumption per unit flow of high voltage power supply is 0.2 W·h/(m³·h).

Keywords: electrostatics-cyclone precipitation technology, wet cyclone precipitation, high voltage power.

A Study of Sulfate Reducing Bacteria in Two Phase Anaerobic Process of UASB Reactors

Zhu Jianrong et al. (Dept. of Environ. Eng. Tsinghua Univ., Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 42—44

This paper described the properties of numeration and distribution of sulfate reducing bacteria (SRB) in two phase process of UASB reactors. Using Hungate anaerobic technique and MPN determination method, it was showed that SRB of acidogenic phase are $2.0 \sim 5.7 \times 10^6$ cells/ml, and the population of SRB in methanogenic phase are $0.93 \sim 9.3 \times 10^7$ cells/ml. The difference of SRB between acidogenic and methanogenic phase is about 1 order of magnitude. The numeration of SRB in single UASB reactor is similar to that of methanogenic phase. The distributions of SRB exhibited that the bacterial population of acidogenic and methanogenic phase are 7.5×10^5 and 4.3×10^5 in upper layer of suspended mixed liquids, and 2.5×10^6 and 2.5×10^7 cells/ml in lower layer of anaerobic sludge, re-