

试验研究

紫外光下壳聚糖和粉煤灰降解 二甲酚橙废水的性能比较

李 雪, 刘金彦, 杨胜平

(内蒙古科技大学化学与化工学院, 包头 014010)

摘要:在紫外光的作用下,分别用壳聚糖和粉煤灰对二甲酚橙废水进行处理,比较了两者的处理能力,讨论了投加量、降解时间以及温度对脱色效果的影响。得出结果是:最佳投加量均为 0.325 g/L,最佳作用时间为 110–120 min,最佳作用温度为 60 °C。壳聚糖降解废水的能力优于粉煤灰。并且对絮凝剂处理废水的机理进行分析,紫外光照对染料起催化降解作用,壳聚糖和粉煤灰起到絮凝作用,两者综合作用的结果使二甲酚橙废水处理效率达到 95 %以上。

关键词:紫外光;壳聚糖;粉煤灰;二甲酚橙

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2015)02-0030-04

THE PROPERTIES COMPARISON OF CHITOSAN AND FLY ASH FOR TREATMENT THE WASTEWATER OF XYLENOL ORANGE UNDER THE FUNCTION OF ULTRAVIOLET LIGHTS

LI Xue, LIU Jin-yan, YANG Sheng-ping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Abstract: Under the function of ultraviolet lights, the wastewater of xylenol orange was treated by chitosan and fly ash, and the treatment ability of them was compared. The influence factors included the additive amount of flocculants, degradation time and temperature were studied. The following results were concluded: the best amount of chitosan and fly ash were 0.325g/L, the best degradation time was 110min–120min, and the optimal temperature is 60°C. Chitosan's ability to treatment of the wastewater is better than fly ash's. Moreover, the mechanism of treatment waste water was analysed, ultraviolet lights played the role of catalysis degrading the wastewater, chitosan or fly ash only played the role of flocculation. And the effect of treatment reaches more than 95% under both catalysis and flocculation functions.

Key words: Ultraviolet lights; Chitosan; fly ash; Xylenol orange

我国印染行业每年排放的废水达到 1.6 亿 m³,

这类废水有机物含量高,不易降解。而且根据染料的性质不同,降解的方法不同,难易程度也不同。一般是用不同的染料模拟降解废水。壳聚糖和粉煤灰均是人们生产和生活的废弃物,有文献报道

两者在处理废水方面有重要的作用。粉煤灰是煤粉高温燃烧时形成的残渣,其颗粒大部分为空心微球,呈蜂窝状,具有比表面积大、表面活性好和吸附能力强等特征^[1,2],现已在废水处理中有一定的应用。我国是一个产煤大国,粉煤灰来源广,价格低廉,可达到以废治废的效果^[3]。壳聚糖是一种天然有机物,具有絮凝效果明显、安全无毒、易降解、来源广等特点^[4,5],是很实用的絮凝剂。在我国,李春华等^[6]已经对絮凝剂在印染废水脱色中的应用和进展进行了研究。也有人运用粉煤灰或壳聚糖作为絮凝剂在处理含铬废水、工业废水、生活污水等方面做了研究,并取得了不错的成绩。在国外,基于其优良的絮凝性,美国环保局已批准壳聚糖作为饮用水的净化剂^[7]。

实验发现,二甲酚橙不是加入普通絮凝剂就可以降解的染料,对其处理必须采用其它手段,多数是对絮凝剂进行改性,从降解条件入手的比较少。而且紫外光的照射一般起到催化作用,本文所研究的是紫外光照射下,壳聚糖和粉煤灰作为絮凝剂处理二甲酚橙模拟废水,并且探讨了其降解机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)仪器 Cintra 1010 型紫外-可见分光光度计 (Specord), 722 型可见分光光度计 (上海精密科学仪器有限公司), DZKW-S-8 型电热恒温水浴锅 (北京市永光医疗仪器有限公司), 紫外灯 (8W, 无锡市长江医疗器械有限公司)。

(2)试剂 壳聚糖 (生化试剂, 国药集团化学试剂有限公司); 粉煤灰 (包头包铁集团热电厂); 二甲酚橙 (分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司)。

1.2 脱色率的计算

用分光光度计在特征吸收波长下测定染料溶液的吸光度并计算脱色率, 以此来评价壳聚糖的脱色性能。脱色率由(1)式给出:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为脱色率;

C_0 为染料废水处理前的浓度;

C_t 为染料废水处理后的浓度。

1.3 实验方法

称取 0.01010 g 二甲酚橙于 1 000 mL 烧杯中加入蒸馏水溶解, 并转入 2 000 mL 容量瓶中定

容, 制得浓度为 5.0 mg/L 的二甲酚橙溶液。

加入壳聚糖或者粉煤灰作为絮凝剂, 使浓度为 0.125、0.325、0.525、0.725 g/L。在磁力搅拌的情况下, 紫外光照一定时间后, 离心, 取上清液测定溶液的吸光度。按照(1)式计算脱色率。

2 结果与讨论

2.1 二甲酚橙的标准曲线

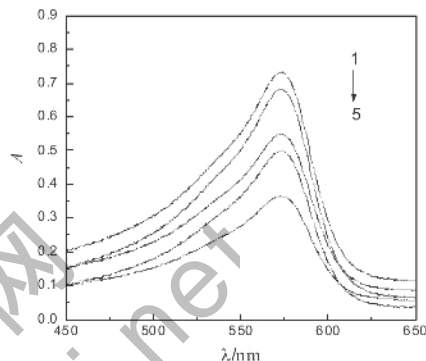


图1 二甲酚橙吸收光谱

(1-1.0 mg/L, 2-2.0 mg/L, 3-3.0 mg/L, 4-4.0 mg/L, 5-5.0 mg/L)

图1为不同浓度下,二甲酚橙的吸收光谱,可见其最大吸收波长 $\lambda_{\max}=580$ nm, 随着浓度的增大,吸光度增大。作吸光度随浓度的变化关系图,如图2所示,得到线性方程为 $A=0.00855c$, 相关系数为 0.9986。将所测溶液的吸光度值代入此式中即得到对应的染料浓度值。

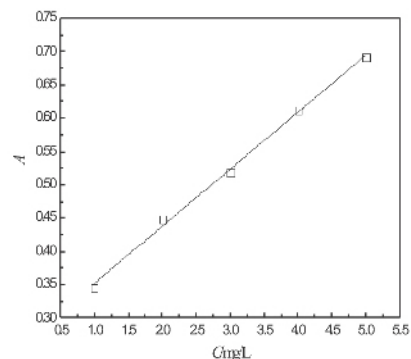


图2 二甲酚橙的吸光度随浓度变化关系

2.2 投加量的影响

图3为降解时间为 60 min 时,絮凝剂投加量的影响。结果表明无论是壳聚糖还是粉煤灰,都是加入 0.325 g/L 处理效果最好,前者达到 78%,后者达到 66%。随着投加量的变化,粉煤灰的处理效率变化不大,仅在 55%至 66%之间波动;而壳聚糖的处理效率却变化较大,加量过少或者过多,都会导致其降解效率降低。从比较来看,壳聚糖的

降解效率要高于粉煤灰的降解效率。

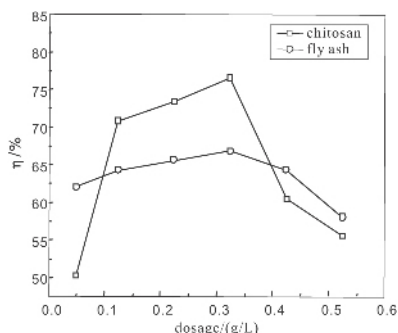


图3 脱色率随投加量的变化关系

2.2 降解时间的影响

图4为壳聚糖和粉煤灰加量均为0.325 g/L时处理效率随时间的变化关系图,30 min时壳聚糖的处理效率达到了55%,而粉煤灰的处理效果只有25%,虽然随着时间的延长,两者的处理效率都有所上升,并在110、120 min时两者处理效率基本上都达到了90%,但可以看出壳聚糖的效果还是优于粉煤灰。

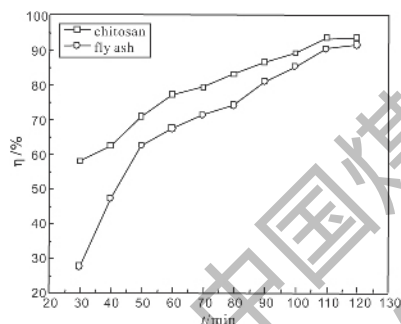


图4 脱色率随时间的变化关系

2.3 温度的影响

从表1可知,随着温度的上升无论是壳聚糖作用还是粉煤灰作用,脱色率都呈上升的趋势。在60℃时壳聚糖的处理效率达到了93.78%,粉煤灰的处理效率也达到了86.35%。但总的看来还是壳聚糖的处理效果更好。

表1 温度对脱色效果的影响

T/℃	30	40	50	60
Chitosan η/%	62.23	73.53	83.56	93.78
Fly ash η/%	47.34	64.78	74.98	86.35

2.4 机理分析

由图5可见,在紫外光照射下,不加絮凝剂的情况下,也会对二甲酚橙有一定的降解,只是降解效果不太好,光照时间120 min时,效果达到75%,没有壳聚糖和粉煤灰的去除效果好。在紫外光的催化作用下,将废水中的有机污染物矿化,最终

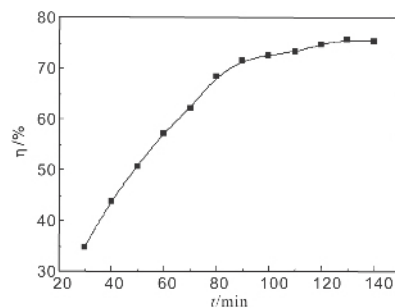


图5 单独紫外光照射下脱色率随时间的变化

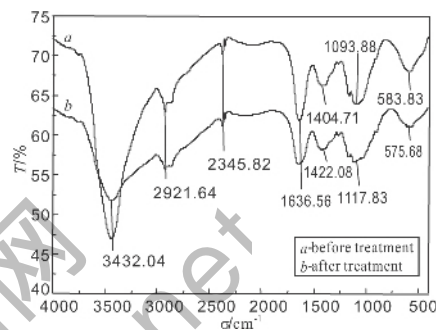


图6 壳聚糖处理废水前后的红外光谱图

使它们转变为二氧化碳、水及无机盐等,使有机污染物得以去除。

以壳聚糖为例,进行红外分析(如图6)。发现在紫外光照射下,加入壳聚糖作为絮凝剂,对二甲酚橙废水处理,将絮凝剂过滤出,100℃下烘干,与处理前的壳聚糖做红外分析。1404 cm⁻¹峰为C-N的伸缩振动峰,1093.88 cm⁻¹峰为-OH峰,处理二甲酚橙后这两个峰都发生了红移,移至1422.08 cm⁻¹和1117.83 cm⁻¹处,说明活性基团NH₂和-OH发生了吸附。而其它峰基本上没有发生改变。

可以得出在紫外光照射下,对二甲酚橙同时发生了降解和吸附过程,二甲酚橙废水的脱色率达到了90%以上,溶液变得澄清。

从以上讨论可知,从投加量、降解时间和温度的影响这三个方面考虑,壳聚糖的处理效果比粉煤灰的好。从吸附机理进行分析:粉煤灰中除SiO₂等主要成分外,还含有一定的活性碳粒子,其组成不单纯是游离碳,而是含碳多、分子量大的有机聚合物,它具有多孔性结构,比表面积较大,且表面存在着许多铝、硅及大量含氧活性基因,如羧基、羟基、磺酸基等,因此,粉煤灰具有较强的吸附能力^[8]。壳聚糖分子内的氨基、羟基使其具有优良的螯合、吸附、架桥作用,与被絮凝物质相应的基团发生化学反应,聚集成大分子而沉淀下来^[9,10]。

3 结论

在紫外光照下,壳聚糖和粉煤灰作为絮凝剂,对二甲酚橙废水处理效果很好。确定了处理废水的条件,最佳投加量为 0.325 g/L,此时壳聚糖的处理效率达到了 78%,粉煤灰的处理效率也达到了 66%;最佳作用时间为 110~120 min(投加量为 0.325 g/L),此时两者的处理效率都达到了 90%;最佳作用温度为 60 °C(投加量为 0.325 g/L,作用时间为 40 min),此时壳聚糖的处理效率达到了 93.78%,粉煤灰的处理效率也达到了 86.35%。总的来看,壳聚糖的处理效果要优于粉煤灰。并且发现在紫外光照下这两种絮凝剂处理废水,是催化和絮凝综合作用的结果。

参考文献

- [1]陈纯馨,陈忻,李宇彬,等.粉煤灰-壳聚糖复合物处理生活污水的研究[J].环境科学与技术,2010,33(12):289-292.
[2]Wey M.,Liu K.,Tsai T. et al.Thermal treatment of the fly ash from

- municipal solid waster incinerator with rotary kiln [J].J.Hazardous Materials.137(2):981-989.
[3]Zuo Y, Zhan, J Costa. Use of shell chitin extracted from seafood processing waste in recycling of industrial wastewater [J]. Proceeding of SPIE -The International Society for Optical Engineering,2000, 41(6-8): 403-412.
[4]Chauha D., Jaiswal M.,Sankaramakrishnan N.Removal of cadmium and hexavalent chromium from electroplating waste water using thio-carbamoyl chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 88(2): 670-675.
[5]赵雪,何瑾馨,展义臻.印染废水处理技术的研究进展[J].化学工业与工程技术,2009,30(2):38-43.
[6]李春华,张洪林,蒋林时.絮凝剂在印染废水脱色中的应用进展[J].辽宁城乡环境科学,2002,22(4):9-12.
[7]Harikishore D.,Seung-Mok L. Application of magentic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions[J]Adv.Colloid Interface Sci.2013, 201-202:68-93.
[8]彭国胜,董贺新.用粉煤灰光催化处理含铬废水的研究[J].中州煤炭,2002,(4):11-12.
[9]朱启忠,赵亮云,赵宏,等.壳聚糖处理印染废水的研究[J].四川环境,2006,25(1):17-19.
[10]刘秉涛.壳聚糖复合剂在水处理中的净化效能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007.

(上接第 25 页)

个膜块串联,平均每个膜块脱盐率约为 15.7%。一级二段系统采用的方式为 4 个膜块串联,平均每个膜块脱盐率为 15.5%,与一级一段系统脱盐率基本相同。二级系统采用的方式为 3 个膜块串联,平均每个膜块脱盐率约为 23.9%,明显高于一级系统。原因是二级系统浓水采用的为一级二段淡水出水,浓淡水之间的浓度差较小,水中离子从浓水向淡水的扩散速率降低。整套电渗析系统脱盐率为 91.8%。经一级系统浓缩后的浓水电导为 120.31 ms/cm,浓缩倍数约为 3.5 倍。大幅降低了废水前往蒸发的水量,降低了蒸发的能耗。

由于系统来水有一定的硬度以及较高的 COD,采用定期倒极以及定期清洗的工艺来保证系统的稳定运行。当系统连续运行 4 h 后,停止直流电源,依次切换电渗析进口和出口倒极阀门。阀门切换完毕,切换直流电源正负极方向,开启电源输出,进入下一个运行周期。当系统连续运行一周后,对系统进行停机清洗。在清洗水箱中按所需浓度配制相应的清洗液(一般清洗液顺序为 0.1~

0.3%碱,0.1~0.3%盐酸),对电渗析进行循环清洗。清洗液循环清洗完毕,用纯水将系统冲干净后,系统投入运行。

5 结论

从运行效果来看,电渗析技术可以将反渗透浓水脱盐至一个较低浓度,并同时可将反渗透浓水进行再次浓缩。电导率约为 35 ms/cm 的反渗透浓水经过一级、二级电渗析系统的脱盐浓缩后,产水电导率降至 3 ms/cm 以下,可配合其他工段产水用于回用;浓水升至 120 ms/cm 以上,送往蒸发系统蒸发结晶。制浆达标废水通过预处理+超滤+反渗透+电渗析+蒸发的工艺处理,实现了废水的循环利用以及废水的零排放。

参考文献

- [1]王江辉.膜分离技术在造纸工业废水回用中的应用[J].当代化工,2011,40(6):628-630.
[2]吕建国,张明霞,索超.电渗析技术在反渗透浓水再利用过程中的研究[J].2010,26(18):85-88.