

Fe⁰ 对活性艳兰 K-3R 的还原降解效果

倪利晓^{1,2}, 阮晓红^{1,2}, 李时银³, 郑 正⁴

(1. 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 江苏 南京 210098;

2. 河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098 3. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097;

4. 南京大学环境学院, 江苏 南京 210093)

摘要 研究了活性染料活性艳兰 K-3R 在 Fe⁰-H₂O/O₂, Fe⁰-H₂O/N₂, Fe⁰-H₂O 3 种实验体系中被 Fe⁰ 还原降解的效果. 结果表明, 氧气对 Fe⁰ 活性艳兰 K-3R 的还原降解有促进作用, Fe⁰ 与活性艳兰 K-3R 的最佳反应条件是在 Fe⁰-H₂O/O₂ 体系中, 体系的 pH 值为碱性, 反应时间为 10~15 min, 增大转速、染料初始质量浓度以及 Fe 粉加入量, 染料的还原降解效率提高, 且 Fe 粉重复使用 3~4 次不影响处理效果.

关键词 染料; 活性艳兰 K-3R; 零价铁还原; 降解

中图分类号 X730.1 **文献标识码** A **文章编号** 1000-198X(2007)05-0501-04

随着染料合成、印染等工业废水的不断排放和各种染料的不断使用, 进入环境的染料数量和种类不断增加, 染料造成的环境污染日趋严重^[1]. 染料废水中含有多种具有生物毒性或“三致性”(致癌、致畸、致突变)的有机物, 采用常规处理方法难以进行治理. 在染料废水处理过程中, 对于氧化态比较高的有机污染物, 例如磺化物、硝基化合物、偶氮化合物和多卤化合物^[2], 需要极强的氧化剂和比较长的反应时间, 而且极难通过氧化途径得到降解, 因此, 还原反应成为染料组分降解的一条重要途径. 在许多还原处理方法中, 零价铁已被广泛用于处理含染料^[3]、重金属^[4]、多氯化物^[5-6]、生物难降解有机物^[7]等废水. Fe⁰ 可以使染料的偶氮键断裂, 从而破坏偶氮分子的发色或助色基, 使其失去发色能力, 同时也将难生化降解的化学物质变成易生化处理的物质, 提高可生化性.

用 Fe⁰ 还原偶氮染料不仅可使染料废水脱色, 而且其还原过程可提供 1 个模型用于研究偶氮键的非生物还原和偶氮键与粒状金属铁快速反应动力学^[8]. 在试验中与粒状金属铁快速反应的动力学似乎受到氧化剂向金属表面的质量传递的影响^[9], 尽管在环境中这种行为的意义仍然不完全清楚^[10-11]. 为进一步了解 Fe⁰ 对环境中染料的还原降解行为, 本文探讨了不同反应氛围条件下, Fe⁰ 对活性艳兰 K-3R 的还原降解效果.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

AR 级铁粉(纯度大于 98%, 比表面积为 1.585 m²/g)(天津市化学试剂三厂); 其他试剂均为分析纯. 活性艳兰 K-3R 由美国 Hartem-Leddon 公司生产. Autosorb-1 型比表面积测定仪, JENCO Model 6171 型 pH 计(上海精科雷磁); 紫外可见分光光度计(UV-VIS 2201, 日本 Shimadzu 公司); SHZ-82 恒温振荡器(江苏太仓医疗仪器厂). 染料的分子结构如图 1 所示.

1.2 实验方法

采用 Autosorb-1 型比表面积测定仪测定 Fe⁰ 的表面积, 准确称取所需的铁粉量, 用 1 mol 的 HCl 预处理

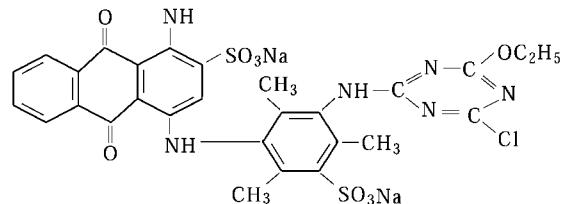


图 1 活性艳兰 K-3R 的分子结构

Fig.1 Molecule structure of reactive brilliant blue K-3R

10 min 以清洗表面氧化层,再用去离子水冲洗 3 次,洗去残留的 HCl 和 Fe^{2+} .然后,将调过 pH 值(酸、中、碱性)的染料废水,充入 N_2 或 O_2 至饱和,或在不加任何处理的自然条件下把一定浓度的染料废水加入到含有处理过的 Fe^0 的 PVC 离心管中,在不同的温度和转速下,放置在恒温水浴振荡器上充分混合,在不同时间间隔取样分析.样品在 14000 r/min 下离心后,立即在紫外-可见光谱仪上测定上清液的吸收光谱,确定染料的脱色率.

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 Fe 还原降解染料的影响

本文在不同 pH 值(2.16 6.60 9.99)条件下,考察了 Fe^0 在 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}/\text{N}_2$ (充 N_2)、 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (充 O_2)和 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ (自然条件)3 种体系中对活性艳兰 K-3R 还原降解的效果,结果见图 2.图 2 中,染料初始质量浓度为 100 mg/L,转速为 160 r/min,Fe 粉质量浓度为 0.04 g/mL,温度为 28℃.

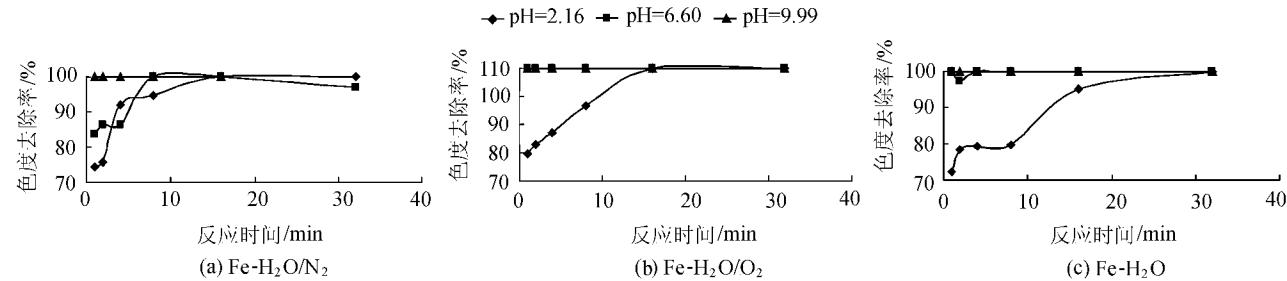


图 2 3 种不同氧气体系中 pH 值对 Fe^0 还原活性艳兰 K-3R 色度去除率的影响

Fig.2 Effects of pH value in 3 oxygen systems on colour removal ratio from reactive brilliant blue K-3R by Fe^0

由图 2 可知,在 3 种实验体系中,pH 值对 Fe^0 还原活性艳兰 K-3R 的影响很大.在酸性条件下,色度去除率都较低.随着 pH 值的升高,脱色率明显上升.在碱性条件($\text{pH} = 9.99$)下,活性艳兰 K-3R 在反应的开始 1 min 就达到 100%脱色,而酸性条件($\text{pH} = 2.16$)时,脱色率仅为 70%~80%.然而,在酸性条件下,3 种体系中的脱色率在反应到 15 min 时都基本达到完全脱色,随着反应时间的延长,脱色率没有太大的变化.

从图 2 还可看出,在有氧气存在的环境中,脱色率要明显高于完全缺氧的条件($\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}/\text{N}_2$),而且氧气浓度高的体系(即 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}/\text{O}_2$)脱色率更高.在 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 体系中,pH 值为中性(6.60)时,在反应的一开始即达到完全脱色,与 $\text{pH} = 9.99$ 的碱性条件下的脱色效果类似,而在 $\text{pH} = 2.16$ 时的脱色率也能在反应 1 min 的时间里达到 85%,明显好于 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 体系下的效果.说明氧气对 Fe^0 还原活性艳兰 K-3R 的降解有促进作用.

活性艳兰 K-3R 是一种没有偶氮双键的蒽醌类染料,染料分子中含有活性染料特有的三聚氯氰活性基团及衍生物,三聚氯氰分子结构如图 3 所示.

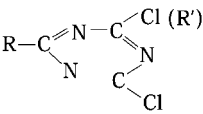


图 3 三聚氯氰的分子结构
Fig.3 Molecule structure of cyanuric chloride

图中 R 为染料母体; R' 为取代基,如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{NHAr}$ 等.在三聚氯氰分子中,由于杂环中氮原子的电负性大于碳原子的电负性,氮原子上电子云密度较大;与之相邻的具有较小电荷密度的碳原子为正电荷中心,易发生亲核反应.杂环上与碳相连的氯原子具有较高的反应活性,易于被羟基、氨基等取代.从氧气能促进活性艳兰 K-3R 的降解效果来推断,活性艳兰 K-3R 在 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 体系中的降解机理为: Fe^{2+} 先与染料分子形成结构复杂的大分子络合物(或螯合物),其亲水性降低,活性艳兰 K-3R 再被吸附在 Fe^{2+} 的水解产物上,沉淀去除.同时,在有氧气存在的情况下,过渡产物被氧化,生成三聚氯氰衍生物的沉淀,促进了活性艳兰 K-3R 的降解.

在 Fe^0 还原降解染料的过程中,染料最大波长处的特征吸收峰逐渐降低,溶液颜色逐渐变浅至无色,同时在紫外区产生新峰.活性艳兰 K-3R 在不同氧气条件下的紫外-可见光扫描图见图 4.图中染料初始质量浓度为 100 mg/L,转速为 160 r/min,Fe 粉质量浓度为 0.04 g/mL,温度为 28℃.从活性艳兰 K-3R 的 UV-VIS 光谱图来看,在不同体系的 Fe^0 还原降解过程中,随着反应时间的延长,溶液中的染料在可见光区的吸收峰基本消失,即在 597.2 nm 处的染料特征吸收峰逐渐降低至消失,溶液颜色也随之变浅至完全脱色,而在 309.4 nm 处的第二特征吸收峰也随着反应的进行而消失,说明染料分子结构中的共轭发色体系已基本被破坏.近紫外区的大部分吸收峰消失,只有很低的边际峰(200 nm)或肩峰,而紫外区产生了新的吸收峰(259~274 nm),说

明染料分子结构中的共轭发色体系已基本被破坏.近紫外区的大部分吸收峰消失,只有很低的边际峰(200 nm)或肩峰,而紫外区产生了新的吸收峰(259~274 nm),说

明染料分子已经被降解为含有苯环、萘环等小分子的物质。

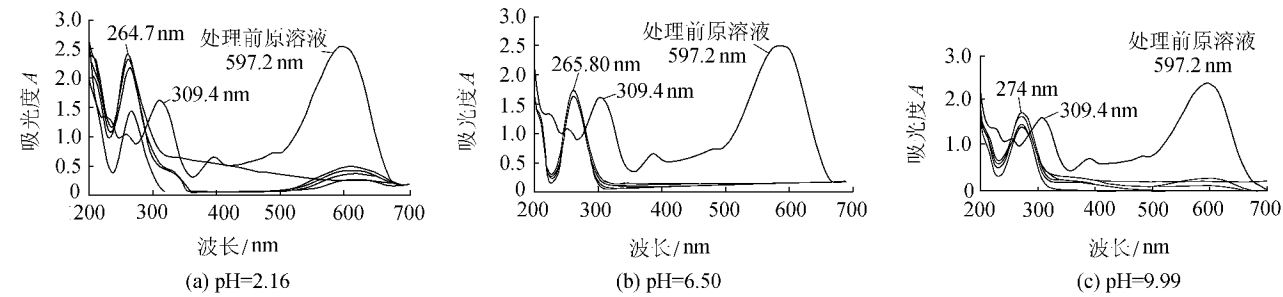


图 4 在 Fe⁰-H₂O/O₂ 体系中 Fe⁰ 在 3 种 pH 值条件下还原降解活性艳兰 K-3R 的 UV-VIS 光谱

Fig.4 UV-VIS spectrogram for reactive brilliant blue K-3R reduced by Fe⁰ at 3 pH values in Fe⁰-H₂O/O₂ system

对于活性艳兰 K-3R 的降解过程,不同反应时间,产生新峰的吸收(A_{bs})大小如图 5 所示.图中染料初始浓度为 100 mg/L,转速为 160 r/min,Fe 粉质量浓度为 0.04 g/mL,温度为 28℃.由图 5 可知,活性艳兰 K-3R 在还原降解过程中,随着反应时间的延长,新峰的吸收逐渐降低.反应刚开始新峰的峰高最高,随着 pH 值的降低,新峰的吸收越大(即 A_{bs} 值越大).但随着反应的进行,新峰吸收逐渐降低,说明产生的新物质在反应开始时浓度最大,然后逐渐被降解,吸收减小,且在酸性 pH 值下,新物质的衰减速度最快.

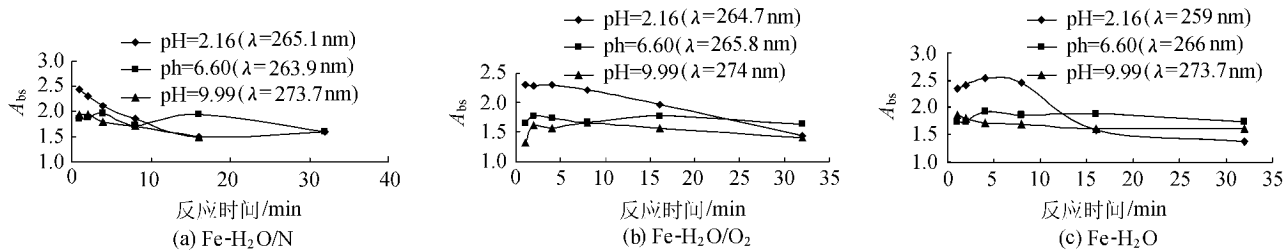


图 5 3 种体系中不同 pH 值下 Fe⁰ 还原活性艳兰 K-3R 产生新峰的 A_{bs} 值

Fig.5 A_{bs} value of new product from reductive degradation of reactive brilliant blue K-3R with Fe⁰ at different pH values in 3 systems

综上所述,活性艳兰 K-3R 在 3 种体系中降解效果的顺序为 Fe⁰-H₂O/N₂ < Fe⁰-H₂O < Fe⁰-H₂O/O₂,且随 pH 值的升高,3 种体系下的降解效果都明显升高,较适宜的 pH 值范围应为中性到碱性.

2.2 Fe 粉加入量以及重复使用次数的影响

在 Fe⁰-H₂O 体系中,活性艳兰 K-3R 在不同 Fe 粉加入量(质量浓度分别为 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1 g/mL)及重复使用 3~4 次后,经 Fe⁰ 还原后的降解效果见图 6.图中染料初始质量浓度为 100 mg/L,Fe 粉质量浓度为 0.04 g/mL,转速为 160 r/min,温度为 28℃.染料活性艳兰 K-3R 在 3 种不同的 pH 值下,当 Fe 粉加入量为 0.04 g/mL 时,第 1 次使用时的脱色率最高.在碱性环境下(pH=9.99),第 2 次重复使用的效果要好于第 3 次,且当反应时间达到 15 min 后,Fe 粉的第 2 次重复使用也能使染料完全脱色.由此说明在用 Fe 粉处理活性染料废水时,Fe 粉可以重复使用几次,并且不影响脱色效果.

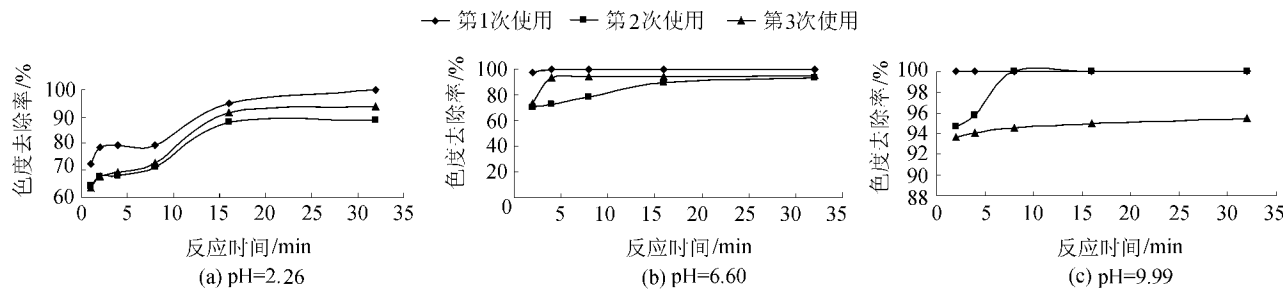


图 6 在 Fe⁰-H₂O 体系中 Fe 粉重复使用次数对 Fe⁰ 还原活性艳兰 K-3R 色度去除率的影响

Fig.6 Effect of repeatedly used times of Fe powder on colour removal ratio from reactive brilliant blue K-3R by Fe⁰ in Fe⁰-H₂O system

3 结 论

- a. 在 Fe^0 对染料的还原降解过程中, 氧气能促进活性染料的还原降解, 活性艳兰 K-3R 在 3 种体系中降解效果的顺序为 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}/\text{N}_2 < \text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O} < \text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}/\text{O}_2$.
- b. 较适宜的 pH 值范围为中性到碱性, 最佳反应时间为 10 ~ 15 min.
- c. 增大染料初始质量浓度、Fe 粉加入量以及提高转速, 可提高染料的还原降解效率, 且 Fe 粉重复使用 3 ~ 4 次不影响处理效果.

参考文献:

- [1] ZHOU Qi-xing. Chemical pollution and transport of organic dyes in water-soil-crop systems of the Chiense coast[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2001, 66(6): 784-793.
- [2] TRATNYEK P G, HOIGNE J, ZEYER J, et al. QSAR analyses of oxidation and reduction rates of environmental organic pollutants in model system[J]. Sci Total Environ, 1991, 109/110: 327-341.
- [3] CAO Jia-sheng, WEI Li-ping, HUANG Qing-guo, et al. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution[J]. Chemosphere, 1999, 38: 565-571.
- [4] DAVID W B, GAROL J P, JOHN L. In-situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls laboratory studies[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31: 3348-3357.
- [5] CHENG Shu-fen, WU Shian-chee. Feasibility of using metals to remediate water containing TCE[J]. Chemosphere, 2001, 43: 1023-1028.
- [6] LIU Y H, YANG F L, YUE P L. Catalytic dechlorination of chlorophenol in water by Palladium/Iron[J]. Water Research, 2001, 35(8): 1887-1890.
- [7] GHAUCH A, GALLET C, CHAREF A, et al. Reductive degradation of carbaryl in water by zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2001, 42: 419-424.
- [8] SANGKIL N, PAUL G T. Reduction of azo dyes with zero-valent iron[J]. Wat Res, 2000, 34(6): 1837-1845.
- [9] AGRAWAL A, TRATNYEK P G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(1): 153-160.
- [10] SCHERER M M, WESTALL J C, ZIOMEK-MOROZ M, et al. Kinetics of carbon tetrachloride reduction at an oxide-free iron electrode[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(8): 2358-2391.
- [11] SCHERER M M, WESTALL J C, TRATNYEK P G. The kinetics of nitro reduction by iron metal: a case of mixed control[J]. Div Environ Chem, 1999, 39(1): 346-348.

Study on reductive degradation of reactive brilliant blue K-3R with Fe^0

NI Li-xiao^{1,2}, RUAN Xiao-hong^{1,2}, LI Shi-yin³, ZHENG Zheng⁴

(1. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

3. School of Chemistry & Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China;

4. School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract The reductive degradation of a reactive dye, namely reactive brilliant blue K-3R, by Fe^0 in the experimental systems $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}/\text{O}_2$, $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}/\text{N}_2$, and $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ was investigated. The result shows that oxygen can promote the reductive degradation of reactive brilliant blue K-3R by Fe^0 , and that the optimal reaction conditions for Fe^0 and reactive brilliant blue K-3R are the $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}/\text{O}_2$ system with alkaline pH value and the reaction time 10-15 minutes. Moreover, the increase of mixing rate, initial dye concentration, and amount of Fe powder is helpful to improve the reductive degradation efficiency, and Fe powder can be used repeatedly for 3-4 times with little influence on the treatment efficiency.

Key words dye; reactive brilliant blue K-3R; reduction of Fe^0 ; degradation