

草酸铁络合物/H₂O₂/UV 体系对靛红染料废水脱色的研究

弓晓峰¹,张 静²,陈心满³,张振辉⁴,陈 洲⁵

(1.南昌大学教育部鄱阳湖湖泊生态与生物资源利用实验室,江西 南昌 330029;2.南昌大学环境科学与工程学院,江西 南昌 330029;3.暨南大学水生生物研究所,广东 广州 510632;4.南昌大学化学系,江西 南昌 330029;5.南昌大学 2004 级预科班,江西 南昌 330029)

摘要:以草酸铁络合物/H₂O₂ 作光氧化剂,利用紫外光对水溶性染料靛红进行了光氧化降解试验研究。结果表明,在 pH 值为 3 [Fe(Ⅲ)][C₂O₄²⁻]=1/3,H₂O₂ 为 100 mg/L 条件下,光照 30 min 后,质量浓度为 30 mg/L 的染料溶液其脱色率达到 98.5%,COD 去除率为 54.4%。与 UV/Fe³⁺、UV/H₂O₂、UV/草酸等光氧化体系相比,脱色效果较为明显。

关键词:草酸铁络合物,H₂O₂,UV,染料废水,脱色

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1004-693X(2006)03-0051-03

Study on discoloration of dye wastewater by ferrioxalate complexes/H₂O₂/UV

GONG Xiao-feng¹,ZHANG Jing²,CHEN Xin-man³,ZHANG Zhen-hui⁴,CHEN Zhou⁵

(1. Key Lab. of Poyang Lake Ecology and Bio-resource Utilization (Nanchang University), MOE, Nanchang 330029, China; 2. Environmental Science and Engineering College, Nanchang University, Nanchang 330029, China; 3. Research Center of Hydrobiology of Jinnan University, Guangzhou 510632, China; 4. Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330029, China; 5. The 2004 Preparatory Class, Nanchang University, Nanchang 330029, China)

Abstract: Taking ferrioxalate complexes/H₂O₂/UV as photo-oxidant, the photo-oxidation degradation of dyes indigo carmine was studied by use of UV light. The results show that under the condition of pH=3, [Fe(Ⅲ)][C₂O₄²⁻]=1/3, and H₂O₂=100 mg/L, the dye solution with a concentration of 30 mg/L was decolorized by 98.5% in 30 minutes, and the removal efficiency of COD was 54.4%. Compared with other photo-oxidation systems, such as UV/Fe³⁺, UV/H₂O₂, and UV/oxalic acid, the ferrioxalate complexes/H₂O₂/UV system is more effective.

Key words: ferrioxalate complex; H₂O₂; UV light; dye wastewater; decoloration

从 20 世纪 70 年代前苏联学者将 Fenton 试剂应用于水处理起,Fenton 法大致经历了从普通 Fenton 法到 UV/Fenton 法,再由 UV/Fenton 法到 UV/H₂O₂/草酸铁络合物法的历程^[1]。UV/H₂O₂/草酸铁络合物法是一种新的高级氧化技术(类 Fenton 技术),是将草酸盐引入 UV/Fenton 体系。铁-草酸盐配合物具有很高的光化学活性,但单一的铁-草酸盐络合物体系的氧化能力不强,只能降解低浓度的有机物。草酸铁络合物/H₂O₂/UV 体系由于 H₂O₂ 的存在,不断产生·OH,使草酸铁的作用具有持续性,从而增加其氧化能力而降解水中高浓度的有机物。靛红是一

种常用于医药、印染的染色原料。其染料废水色度高、毒性大、可生化性差。本文以其为目标污染物进行降解试验,探讨该体系中 pH 值、浓度、温度等因素对光解效果的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

a. 试剂 靛红,工业品;其余试剂均为 A.R 级;H₂O₂ 使用前用 KMnO₄ 法测定其浓度。

b. 仪器 PC-8500 紫外可见分光光度计;恒温水浴槽;Sartorius BS210S 电子天平;PHS-2C 精密数字

酸度计 ;15 W 汞灯.

1.2 实验方法

将 100 mL 模拟染料废水试样(质量浓度 30 mg/L)盛于烧杯中,依次加入一定浓度配比的过氧化氢,置于汞灯下光照处理,灯距离溶液表面约为 15 cm。用 PC-8500 紫外可见分光光度计测定吸收光谱,扫描的波长范围为 400 ~ 700 nm。隔一定时间取样,在靛红的最大吸收峰处(605 nm)测定溶液的吸光度,计算模拟染料废水的脱色率:

$$D = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\%$$

式中: A_0 为光照前溶液的吸光度; A 为光照一定时间后试样的吸光度. 处理前后的 COD_{Cr} 测定按标准方法进行^[2]。

2 结果与讨论

2.1 草酸铁络合物的作用

为考查在 UV/H_2O_2 体系中引入草酸铁络合物对染料废水脱色效果的影响,比较了几个不同体系对靛红的光氧化脱色效果。实验条件:草酸质量浓度为 40 mg/L,硫酸铁(以 Fe^{3+} 计)质量浓度为 5.6 mg/L,过氧化氢质量浓度为 100 mg/L, pH 值为 3。光照 30 min,每 6 min 取样 1 次。实验结果见图 1。

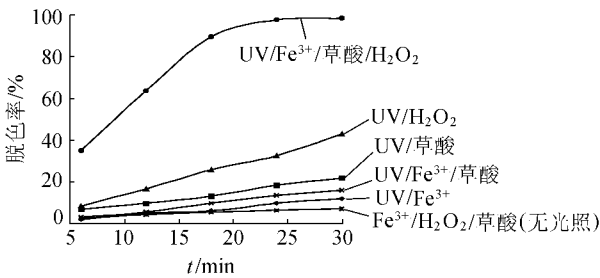
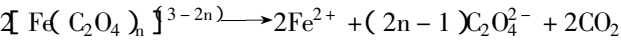


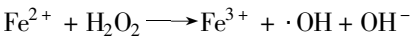
图 1 不同体系对靛红染料的脱色效果

图 1 结果表明,在无紫外光照射下,染料在 Fe^{3+}/H_2O_2 /草酸体系的脱色很不明显,30 min 后脱色率仅为 7.1%。加入紫外光后染料在各个体系发生不同程度的脱色,但 UV/Fe^{3+} /草酸/ H_2O_2 体系的最好,光照 30 min 后,脱色率达到 98.5%,超过了其余几个单独体系脱色效率的简单加和。

加入试样中的草酸和硫酸铁溶液混合后,可形成 3 种稳定的草酸铁络合物: $Fe(C_2O_4)^+$ 、 $Fe(C_2O_4)_2^-$ 、 $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$,它们的累积稳定常数对数值分别为 9.4,16.2,20.2^[3]。草酸铁络合物在紫外光照射下,极易发生光解反应:



光还原生成的 Fe^{2+} 与 H_2O_2 发生 fenton 反应,产生 $\cdot OH$ 自由基,并且量子产率可达 1 左右。



很多实验结果也表明,草酸铁络合物/ H_2O_2 /UV 法在处理高浓度有机废水方面比其他高级氧化技术效率高。

根据草酸铁络合物/ H_2O_2 /UV 系统的测定结果建立动力学方程,结果发现 $\ln C_0/C$ 与反应时间 t 存在良好的线性关系(C_0 和 C 分别为降解前后染料的浓度),如图 2。

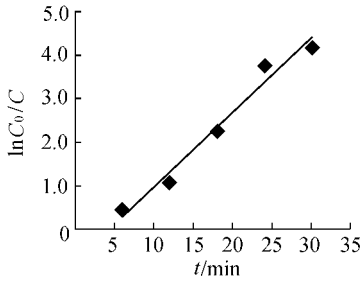


图 2 靛红光降解反应的动力学曲线

在草酸铁络合物/ H_2O_2 /UV 体系中,靛红的降解为动力学一级反应,一元线性回归方程

$$\ln C_0/C = 0.1714t - 0.7495$$

相关系数 $r = 0.985$

式中:斜率为反应速率常数; r 为浓度与时间 2 个变量共同变化的程度^[4]。

2.2 Fe^{3+} /草酸根摩尔比对光解的影响

在保持 Fe^{3+} 和草酸根总浓度不变的条件下,配制一系列不同 Fe^{3+} /草酸根摩尔比的反应液对染料进行光解,每隔 10 min 后测定吸光度,其他实验条件不变,结果见表 1。

表 1 Fe^{3+} /草酸根摩尔比对光解的影响

硫酸铁(以 Fe^{3+} 计) Y / ($mmol \cdot L^{-1}$)	草酸/ ($mmol \cdot L^{-1}$)	Fe^{3+} / 草酸根 摩尔比	脱色率/%		
			10 min 后	20 min 后	30 min 后
0.08	0.32	1:4	43.4	77.6	97.1
0.10	0.30	1:3	44.8	87.1	98.5
0.13	0.26	1:2	26.1	77.4	96.9
0.20	0.20	1:1	40.2	59.6	74.2
0.26	0.13	2:1	32.4	65.0	86.4

从表 1 可看出,在等摩尔系列溶液中, Fe^{3+} /草酸根摩尔比对染料脱色率效果影响较大, Fe^{3+} /草酸根摩尔比为 1:3 时效果最佳。在 pH 值一定的条件下, Fe^{3+} 与草酸的浓度比例决定了草酸铁络合物的形态分布,不同形态的草酸铁络合物的光活性是有差异的,从而造成体系中羟基自由基生成速率的不同,进而决定了有机物氧化降解速率的不同^[5]。由表 1 的实验结果可以推断,草酸铁络合物中以 $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ 的光解活性最强。

2.3 反应液初始 pH 值对光解的影响

改变溶液的 pH 值,固定光照时间 30 min,其他实验条件不变,考查靛红染料的光解效果,所得实验

结果如图 3。

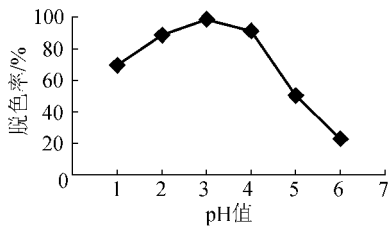


图 3 溶液的 pH 值对光解的影响

由图 3 可见,溶液初始 pH 值对靛红的降解有显著影响。pH 值为 2~4 时,其光解效果最佳,脱色率 >88%。pH 值大于 4 时,其脱色率迅速下降。当溶液中 $\text{Fe}(\text{III})$ 与草酸浓度一定时,pH 值决定了 $\text{Fe}(\text{III})$ 物种的形态分布,即 $\text{Fe}(\text{III})$ 、草酸根和 OH^- 形成络合物的分布,从而决定了进行光化学反应的主体。由于不同形态的物种具有不同的吸收光谱特性和光反应活性,从而具有不同的光化学特性,进而影响光化学反应的量子产率。在 pH 值为 2~4 的范围内, $\text{Fe}(\text{III})$ -草酸盐配合物是 $\text{Fe}(\text{III})$ 的主要存在形态;当 pH 值 >4 时,草酸铁络合物会转化为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 无定形沉淀,导致体系的光活性下降或消失^[6]。同时,pH 值也能影响体系内多种反应的竞争,决定体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产率和生成速率,进而决定体系氧化降解有机物的能力。

2.4 H_2O_2 浓度对光解的影响

改变 H_2O_2 加入量,其他实验条件不变,考查 H_2O_2 浓度对靛红染料脱色的影响,结果见图 4。

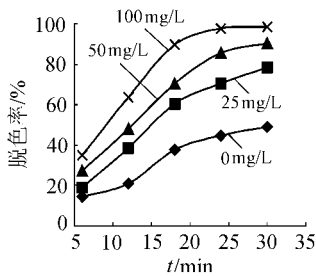
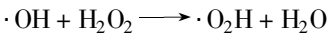


图 4 溶液脱色率与 H_2O_2 浓度的关系

由图 4 可见,在只有草酸铁而无 H_2O_2 存在的情况下,靛红光解速率很慢,加入质量浓度为 25 mg/L 的 H_2O_2 后,脱色率明显提高。但随着 H_2O_2 加入量的继续增大,脱色率增加缓慢, H_2O_2 的有效利用率逐渐降低,这是因为 H_2O_2 既可以与 Fe^{2+} 反应生成 $\cdot\text{OH}$,而且本身也消耗 $\cdot\text{OH}$ ^[6]:



H_2O_2 浓度越大,吸收作用就越强,因此只有 H_2O_2 的浓度合适时,体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成量才会最大。

2.5 温度对光解的影响

固定光照时间为 18 min,其他实验条件同前。采用恒温槽控制反应体系的温度,测定不同温度下

靛红的光解速率,见表 2。

表 2 温度对光解的影响

温度 T/K	初始速率 $v/$ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$\ln v$	$\ln v \sim 1/T$ 直线 拟合结果
313	1.15×10^{-6}	-13.67	$\ln v = -3591.3/T - 1.5129$ 斜率 = $-E/R = -3591.3$ 表观活化能 $E = 32.1 \text{ kJ/mol}$
323	1.24×10^{-6}	-13.60	
333	2.19×10^{-6}	-13.03	
343	3.17×10^{-6}	-12.66	

由表 2 可见,温度对靛红染料的光解有一定的影响,温度升高降解速率缓慢增大。由 $\ln v \sim 1/T$ 直线拟合求得靛红光降解的表观活化能,与一般的化学反应相比,温度对靛红光解反应影响较小。

3 结 论

在光照下,草酸的加入加速了 $\text{Fe}(\text{III})$ 向 $\text{Fe}(\text{II})$ 的转化,并且保证了体系对光线和 H_2O_2 较高的利用率,为高浓度有机物的降解奠定了基础。

a. 水溶性染料靛红在紫外光、 H_2O_2 和草酸铁络合物的联合作用下能迅速氧化脱色,而且 COD 也能明显降低。染料脱色为动力学一级反应。

b. 溶液的 pH 值对光解效果有显著影响,pH 值为 2~4 时有利于光解,且 pH 值为 3 时光解效率最好。

c. 铁/草酸摩尔比不同,染料脱色效果不同。在本实验等摩尔系列溶液中, Fe^{3+} /草酸根摩尔比为 1:3 时效果最佳,即 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 的光化学活性最高。

d. 提高 H_2O_2 浓度,可以提高靛红染料的脱色率,但 H_2O_2 的利用率随其浓度的提高而降低。

e. 温度对靛红的光解反应有一定影响。实验中,反应的表观活化能为 32.1 kJ/mol。

参考文献:

[1] 张乃东,郑威. UV-Vis/ H_2O_2 /草酸铁络合物法光解难降解有机物的研究评述[J]. 化学工程师, 2001, 21(5): 42-43.
[2] 中国标准出版社第二编辑室. 水质分析方法国家标准汇编[M]. 北京: 中国标准出版社, 1996: 280-284.
[3] 中南矿业学院分析化学教研室. 化学分析手册[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 633-644.
[4] 陶澍. 应用数理统计方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994: 378.
[5] 罗凡, 吴峰, 邓南圣, 等. 铁(III)-羧酸配合物对水溶性染料的光化学脱色动力学的比较研究[J]. 环境科学与技术, 1998, 8(2): 1-4.
[6] SUN Y, PIGNATELLO J J. Photochemical reaction involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ [J]. Environ Sci Technol, 1993, 27(2): 304-310.

(收稿日期: 2005-04-04 编辑: 舒建)