

光催化氧化降解活性艳红 X-3B 模拟染料废水试验

张晓敏^{1,2}, 宗汉兴³, 汪德¹, 张义平²

(1. 河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098; 2. 东华理工学院应用化学系, 江西 抚州 344000; 3. 浙江大学宁波理工学院, 浙江 宁波 135100)

摘要 研究 Fenton 氧化技术处理偶氮染料活性艳红 X-3B 模拟废水的反应条件及处理效果, 主要考察了 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的用量、温度以及废水的 pH 值等条件对色度和化学耗氧量(COD)去除率的影响。实验结果显示, Fenton 氧化反应对废水色度和 COD 都有较好的去除效果, 去除率分别为 99.78% 和 94.34%。考察了不同光照条件 Fenton 试剂对废水的处理效果, 结果表明光照能够加快 Fenton 反应速度、提高 COD 去除率。

关键词 活性染料; 催化氧化; 化学需氧量; 色度; 去除率

中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2006)04-0068-03

Experimental study on photocatalytic oxidation of artificial dyeing effluent of reactive brilliant red X-3B

ZHANG Xiao-min^{1,2}, ZONG Han-xing³, WANG De-guan¹, ZHANG Yi-ping²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Department of Applied Chemistry, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China; 3. Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, China)

Abstract The reaction condition and treatment efficiency of artificial dyeing wastewater of reactive brilliant red X-3B were investigated by Fenton oxidation technique. The effects of the concentrations of Fe^{2+} and H_2O_2 , temperature and pH of the wastewater on the removal rates of chroma and COD were studied. The results showed that the Fenton oxidation technique was effective for treatment of chroma and COD, and their removal rates were 99.78% and 94.34% respectively. The treatment under different illumination conditions indicated that illumination could hasten the reaction of Fenton and improve the removal rate of COD.

Key words reactive dye; catalytic oxidation; COD_{Cr} ; chroma; removal rate

染料废水中污染物浓度高, 可生化性差, 难降解。一些物化或生化的方法很难去除其色度, 有些除色剂虽然能去除色度但却会增加化学需氧量。近年来涌现的众多新技术、新工艺中, 催化氧化^[1]及高级氧化技术是处理难降解废水的有效方法之一^[2]。本文利用高级氧化技术中的 Fenton 试剂氧化活性艳红 X-3B 的模拟废水, 考察了其反应条件对色度及化学需氧量(COD)去除率的影响, 根据氧化前后的波

谱变化情况分析了反应可能机理。

1 主要仪器、试剂及实验方法

1.1 主要仪器及试剂

主要仪器及试剂有: Lambda25 紫外/可见分光光度计; 紫外灯 6~8 W; 模拟废水 500 mg·L⁻¹ 活性艳红 X-3B 水溶液; 过氧化氢(质量分数为 30%); 硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)。

基金项目 浙江省科技计划基金资助项目(2003c23018)

作者简介 张晓敏(1963—), 女, 辽宁锦州人, 副教授, 博士, 主要从事环境化学的教学和科研工作。E-mail: XMzhang@ecit.edu.cn

1.2 实验方法

取 250 mL 模拟水样于 500 mL 烧杯中,控制一定的 pH 值,分别加入一定量的硫酸亚铁(0.2 g)和双氧水(1.0 mL),充分搅拌,在一定温度(30℃)下水浴加热一段时间(60 min)后,测其 $\rho(\text{COD})$ (GB 11914—89)^[3]。废水离心后取上层清液在 535 nm 处测定吸光度。按下式计算色度的去除率:

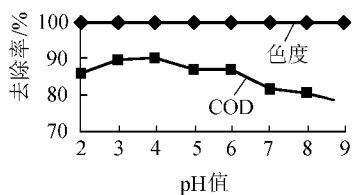
$$\text{色度去除率}(\%) = [(A_0 - A) / A_0 \times 100\%$$

式中: A_0 , A 分别为处理前后废水的吸光度。

2 实验结果与讨论

2.1 初始 pH 值的影响

按本文 1.2 实验方法,控制 pH 值为 2、3、4、5、6、7、8、9 处理废水,测其 $\rho(\text{COD})$ 和吸光度 A ,计算相应 COD 和色度的去除率,结果见图 1。由图 1 可见 pH 值在 3~4 范围内染料废水的 COD 的去除率最高达到了 90.26%。pH 值过高或过低都会使 COD 的去除率降低。结合已有的报道^[4],Fenton 反应通常控制 pH 值在 3~5 的酸性条件下反应,对染料本身的色度去除效果很好,在 353 nm 处色度去除率均大于 95%,且受 pH 值影响不大。这说明 Fenton 技术在对该模拟废水的处理方面,除色效果较除 COD 的效果好,同时也说明对活性艳红 X-3B 来说,Fenton 反应能够破坏其发色结构,但是并不能使其完全矿化。本实验控制 pH 值为 3.5。



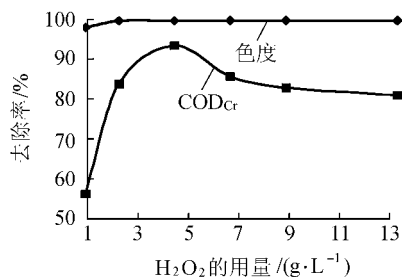
[X-3B] 0.5 g·L⁻¹ 温度 30℃; 反应时间 60 min;

[FeSO₄·7H₂O] 0.80 g·L⁻¹ [H₂O₂] 4.44 g·L⁻¹

图 1 pH 值对 X-3B 废水处理效果的影响

2.2 H₂O₂ 用量的影响

按本文 1.2 实验方法,改变 H₂O₂ 浓度处理模拟废水后,测其吸光度 A 及 COD,计算其相应的去除率,结果见图 2。由图 2 可见 H₂O₂ 用量在试验范围内对废水的色度影响不大,对 COD 去除率在 4.44 g·L⁻¹ 时达到最大后随着用量的增加反而降低。主要因为 Fenton 反应为·OH 自由基的链式反应^[5],H₂O₂ 用量低时,Fenton 试剂引发的·OH 的量能使活性艳红 X-3B 的发色基团—偶氮键破坏,但不能使其完全矿化。但在反应过程中,H₂O₂ 也会与生成的·OH 反应使其有效计量改变,所以 H₂O₂ 用量有一最佳值,用于除色更经济。本实验选择 H₂O₂ 用量为 4.44 g·L⁻¹。



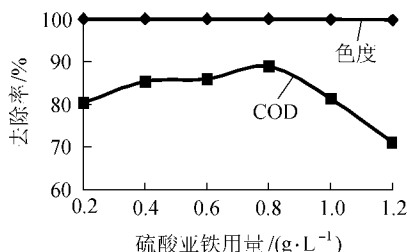
[X-3B] 0.5 g·L⁻¹ 温度 30℃; 反应时间 60 min;

[FeSO₄·7H₂O] 0.80 g·L⁻¹ pH 值 3.5

图 2 H₂O₂ 用量对 X-3B 废水处理效果的影响

2.3 硫酸亚铁用量的影响

按本文中 1.2 实验方法,改变硫酸亚铁用量处理废水,反应后色度、COD 去除率结果见图 3。由图 3 可见,COD 的去除率随硫酸亚铁用量的变化也有一最佳值,而对于色度来说,只需要 0.20 g·L⁻¹ 的硫酸亚铁就达到了最大的去除率。由于 Fe²⁺ 既是引发 H₂O₂ 生成·OH 的引发剂,同时也是·OH 的清除剂^[5],所以 Fe²⁺ 的用量不是越多越好。本试验选择硫酸亚铁用量为 0.80 g·L⁻¹。



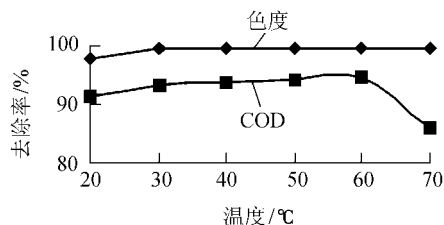
[X-3B] 0.5 g·L⁻¹ 温度 30℃; 反应时间 60 min;

pH 值 3.5 [H₂O₂] 4.44 g·L⁻¹

图 3 硫酸亚铁用量对废水处理的影响

2.4 温度的影响

按本文 1.2 实验方法,改变处理废水的温度,结果如图 4 所示。由图 4 可见当温度为 60℃ 时废水 COD 去除率达到 94.34% 最大值。说明温度有利于氧化反应的进行,但因 H₂O₂ 易分解,温度增高加快 H₂O₂ 的分解速度,所以温度不是越高越好,有一最佳值。本实验控制温度为 30℃。不同温度下废水色度去除率都接近 100%,温度对该废水色度去除率影响不明显。



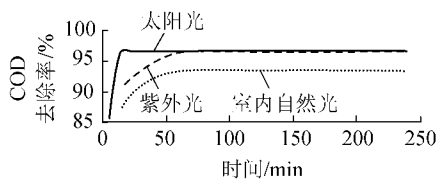
[X-3B] 0.5 g·L⁻¹ pH 3.5; 反应时间 60 min;

[FeSO₄·7H₂O] 0.80 g·L⁻¹ [H₂O₂] 4.44 g·L⁻¹

图 4 温度对废水处理的影响

2.5 不同光照条件的影响

在不同光照条件下处理水样,结果见图 5。(光照条件分别为:阳光下;环境温度为 26~30℃;室内自然光;紫外光:8 W 的紫外灯,采用紫外光时反应容器为 250 mL 量筒,紫外灯置于量筒中间)。由图 5 可见,有光照条件较室内处理效果较好。说明光有利于 Fenton 反应的进行。而且,光照能加快反应的速度,但两种光照条件达最佳效果的时间不同,很可能与光强度及光波长有关^[24]。太阳光能提高废水的处理效果,对于 Fenton 法降低使用成本有实际的指导意义。应用于生产中还需深入研究。



[X-3B] 0.5 g·L⁻¹; 反应时间 60 min;

[FeSO₄·7H₂O] 0.80 g·L⁻¹ [H₂O₂] 4.44 g·L⁻¹ pH 值 3.5

图 5 光照下反应时间对 COD 去除率的影响

3 谱图分析

活性艳红 X-3B 属于单偶氮活性染料。结构式如图 6 所示^[6]:

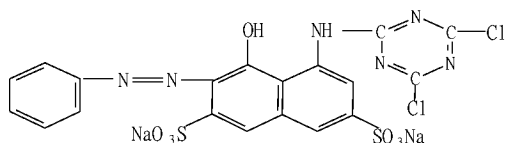
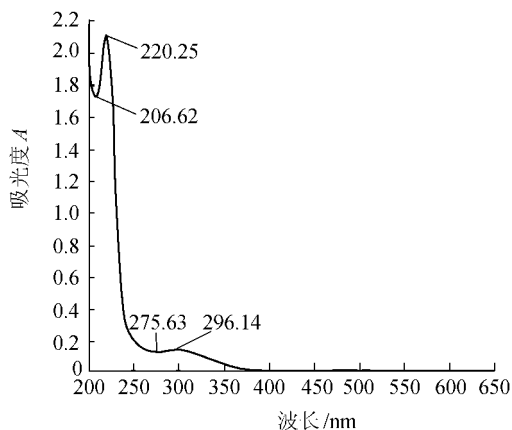


图 6 活性艳红 X-3B 结构式

为了考察该模拟废水处理前后结构变化情况,对处理前后的水样做了紫外-可见波长范围的谱图扫描,结果见图 7、图 8。对于单偶氮染料活性艳红 X-3B,通过偶氮键而形成的大共轭体系在可见区有一最大吸收峰($\lambda_{\max} = 535.92\text{nm}$),在紫外区有两个



[X-3B] 0.5 g·L⁻¹ 温度 30℃; 反应时间 60 min;

pH 值 3.5 [FeSO₄·7H₂O] 0.80 g·L⁻¹ [H₂O₂] 4.44 g·L⁻¹

图 8 废水 Fenton 氧化后的吸收光谱

较大的吸收峰($\lambda_1 = 237.00\text{nm}$; $\lambda_2 = 313.42\text{nm}$)。经 Fenton 催化氧化后废水的吸收光谱中,535 nm 处的吸收峰消失了,可见光范围没有任何吸收,只在紫外区有一较强吸收($\lambda_1 = 220.25\text{nm}$)。显然 535 nm 处的强吸收对应的是偶氮结构。说明在 Fenton 试剂的作用下,其偶氮键被破坏,使该染料脱色。从尚有紫外吸收可见,染料的基本结构被破坏,但并没有完全矿化。这也与前述的 COD 去除率比色度去除率低,在几乎完全脱色的情况下仍有一定的 COD_{Cr} 存在相吻合。

4 结论

a. Fenton 试剂对染料废水的处理作用受到 pH 值、Fe²⁺ 以及 H₂O₂ 的用量的影响。在 pH 值 2~6 之间 Fenton 试剂对活性艳红 X-3B 模拟废水的色度去除率和 COD_{Cr} 去除率都有很好的效果。

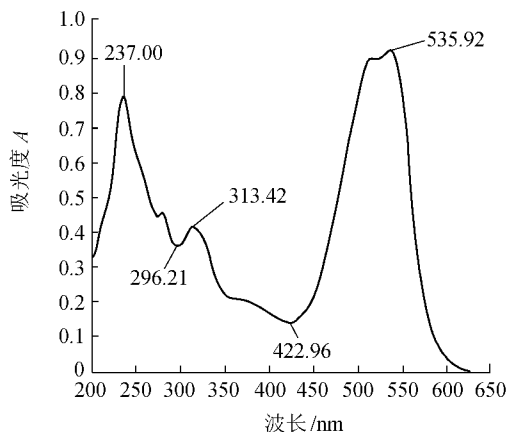
b. 在紫外光和太阳光照射下的光 Fenton 比传统的 Fentons 对活性艳红 X-3B 模拟废水的氧化效率有了提高。太阳光的光助效果可增加该方法的实用性。

c. 同一条件下的色度去除率和 COD_{Cr} 去除率之间没有必然联系,无论 COD 去除率高低其色度去除率都很理想,Fenton 氧化工艺基本上破坏了活性艳红 X-3B 染料分子的结构,去除了其废水的色度,且能去除其大部分的 COD。对有色废水的 Fenton 氧化时,考虑色度和 COD 去除率和只考虑色度去除时的条件应有所不同。但是,反应产物的毒性改变情况有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 侯海军,单宝田,马根之,等.活性炭催化光氧化对活性艳红 X-3B 脱色试验[J].水处理技术,2002,28(3):152-154.
[2] 邓南圣,吴峰.环境光化学[M].北京:化学工业出版社,2003:275-276.

(下转第 85 页)



[X-3B] 0.5 g·L⁻¹ pH 值 3.5

图 7 X-3B 模拟废水的吸收光谱

- [J]. *Wat Res* 2001, 35(10) :2475-2483.
- [11] 中国大百科全书总编辑委员会《水利学》编辑委员会. 中国大百科全书·水利学[M]. 北京 :中国大百科全书出版社, 1983.
- [12] 邬扬善. 城市污水处理——投资与决策[M]. 北京 :中国环境科学出版社, 1992.
- [13] 徐建英, 唐亮. 常州新区水污染控制规划研究[M]. 重庆环境科学, 2001, 23(4) :5-7, 15.
- [14] 唐亮, 左玉辉. 广州市城市水污染控制方案[J]. 给水排水, 2002, 28(11) :27-30.
- [15] LEE D S, JEON C O, PARK J M. Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in a sequencing batch reactor using single sludge system[J]. *Water Res* 2001, 35(16) :3968-3976.
- [16] ROTHMAN M, HULTGREN J. Possibilities for increased nutrient removal with a final filtration stage[J]. *Wat Sci Tech*, 1996, 33(12) :147-153.
- [17] CLARK T, STEPHENSON T. Development of a jar testing protocol for chemical phosphorus removal in activated sludge using statistical experimental design[J]. *Wat Res*, 1999, 33(7) :1730-1734.
- [18] DONNERT D, SALECKER M. Elimination of phosphorus from municipal and industrial waste water[J]. *Water Sci Tech*, 1999, 40(4-5) :195-202.
- [19] 张杰, 曹开朗. 城市污水深度处理与水资源可持续利用[J]. 中国给水排水, 2001, 17(3) :20-21.
- [20] JULIE S. 水危机——寻找解决淡水污染的方案[M]. 张康生等译. 北京 :科学出版社, 2000.
- [21] GARIS Y D. 泰晤士河下游水环境治理. 中英流域水资源综合管理研讨会会议[EB/OL]. <http://www.chinawater.net.cn/cwsnet/szyzhgl/c6.doc>. 2002.
- [22] NAM H U, LEE J H, KIM C W, et al. Enhanced biological nutrients removal using the combined fixed-film reactor with bypass flow[J]. *Wat Res* 2000, 34(5) :1570-1576.
- [23] WITTGREN H B, TOBIASON S. Nitrogen removal from pretreated wastewater in surface flow wetlands[J]. *Wat Sci Tech*, 1995, 32(3) :69-78.
- [24] EKAMA G A, WENTZEL M C. Denitrification kinetics in biological N and P removal activated sludge systems treating municipal wastewater[J]. *Wat Sci Tech*, 1999, 39(6) :69-77.
- [25] AGUILAR M I, SÁEZ J, LLORÉNS M, et al. Nutrient removal and sludge production in the coagulation—flocculation process[J]. *Wat Res* 2002, 36(11) :2910-2919.
- [26] DURANCEAU S J. The future of membranes[J]. *JAWWA*, 2000, 92(2) :70-71.
- [27] 中国大百科全书总编辑委员会《环境科学》编辑委员会. 中国大百科全书·环境科学[M]. 北京 :中国大百科全书出版社, 1983.
- [28] 张忠祥, 钱易. 城市可持续发展与水污染防治对策[M]. 北京 :中国建筑工业出版社, 1998.
- [29] 左玉辉. 环境系统工程导论[M]. 南京 :南京大学出版社, 1985.
- [30] 皮尔斯 F, 胡秀平. 挽救莱茵河绿皮书[J]. 地理译报, 1994, 13(2) :53-56.
- [31] 刘仲桂. 德国、法国、荷兰水资源保护与管理概况[J]. 人民珠江, 2002(3) :4-6.
- [32] TAKASHI A. Wastewater reuse[C]//BISWAS A K. Water resources : environmental planning, management, and development. New York :The McGraw-Hill Companies, 1996.
- [33] 黎运芬. 桂林中心城市环境水利规划[J]. 水利发展研究, 2002, 2(11) :58-60.
- [34] 上海市苏州河综合整治建设有限公司. 上海石洞口城市污水处理厂工程简介[EB/OL]. <http://www.envir.gov.cn/cect/2000-2-03.htm>.
- [35] 连芳, 张帆然. 滇池截污治污是重点[N]. 云南日报, 2001-09-13(4).
- [36] MICHAEL B C, ROBERT H W. A natural system for wastewater reclamation and resource enhancement[EB/OL]. <http://www.epa.gov/owow/wetlands/construct/arcata.htm>. 1993.
- [37] 杨敦, 周埃. 人工湿地脱氮技术的机理及应用[J]. 中国给水排水, 2003, 19(1) :23-24.
- [38] 陈韞真, 叶纪良. 深圳白泥坑、雁田人工湿地污水处理场[J]. 电力环境保护, 1996, 12(1) :47-51.
- [39] 王燕飞. 水污染控制技术[M]. 北京 :化学工业出版社, 2001.
- [40] 王庆九, 唐亮, 柏益尧, 等. 造纸废水处理人工湿地系统规划研究[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(1) :28-31.
- [41] 高拯民, 李宪法. 城市污水土地处理利用设计手册[M]. 北京 :中国标准出版社, 1991.

(收稿日期 2005-09-20 编辑 徐 娟)

(上接第 70 页)

- [3] 魏复盛, 齐文启, 孙宗光, 等. 水和废水监测分析方法[M]. 北京 :中国环境科学出版社, 2002 :210-213.
- [4] 闵怀, 傅亮, 陈泽军. Fenton 法及其在废水处理中的应用研究[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(1) :28-30.
- [5] TANG W Z, CHEN R Z. Decolorization kinetics and mechanism of commercial dyes by H₂O₂/iron powder dersystem[J]. *Chem. Sphere*, 1996, 32(5) :947-958.
- [6] 侯毓汾, 朱振华. 染料化学[M]. 北京 :化学工业出版社, 1994 :178.

(收稿日期 2005-04-04 编辑 徐 娟)