

文章编号 1000-5013(2005)03-0299-04

光助类 Fenton 降解结晶紫染料废水

林金清 龙明策 吴宝林 许庆清

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 研究阳离子染料结晶紫在 $UV/Fe^{3+}/H_2O_2$ 体系下的均相降解, 考察 pH 值、 H_2O_2 和 Fe^{3+} 用量等条件对脱色率及 COD 去除率的影响. 结果表明, 紫外光能促进染料的脱色与矿化. 当 $pH = 2.70$, $H_2O_2 = 340\text{ mg} \cdot L^{-1}$, $Fe^{3+} = 28\text{ mg} \cdot L^{-1}$ 时, 结晶紫废水在 80 min 下的脱色率大于 99%, COD 去除率达到 60.1%. H_2O_2 分次投加时, COD 去除率可提高到 70.6%, 反应表观活化能测定为 $79.0\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 反应 20 min 后, 水样的紫外-可见光谱表明, 染料分子共轭结构被破化, 但仍以小分子化合物存在. 水样中的 BOD_5/COD 由 0.034 提高到 0.320, 可生化性大大改善.

关键词 Photo-Fenton, 过氧化氢, 染料废水, 结晶紫, 降解

中图分类号 X 703; TQ 613

文献标识码 A

近年来, 利用羟基自由基处理难降解有机废水的高级氧化技术 (Advanced Oxidation Technologies, AOT) 受到普遍关注^[1]. 光 Fenton 氧化法能有效地产生 $\cdot OH$, 而且其操作简单、成本低廉, 故研究与应用颇多^[2]. 但是, 该体系中催化分解 H_2O_2 需要大量的 Fe^{2+} , 反应后由于升高 pH 值会产生大量铁泥沉淀, 造成二次污染^[3]. 而且, 局部高浓度的 Fe^{2+} 消耗 H_2O_2 , 又会降低有机物的矿化程度^[4]. $UV/Fe^{3+}/H_2O_2$ 构成的类 Fenton 体系, 因可以利用较低浓度的 Fe^{3+} 催化 H_2O_2 分解而更受欢迎^[3]. 此外, 自然环境中存在 Fe^{3+}/H_2O_2 体系, 对其研究也具有一定科学意义^[5]. 染料废水是公认的较难处理的工业废水之一^[6], 特别是含阳离子型难生化降解的染料废水, 本身对微生物产生毒害作用. 采用混凝处理, 其效果不理想, 故多采用 Fenton 氧化等高级氧化技术处理或预处理. 本文研究了含阳离子染料结晶紫在 $UV/Fe^{3+}/H_2O_2$ 体系下的降解规律, 为实际染料废水的处理提供依据.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

硫酸铁、 H_2O_2 (体积分数为 0.30)、结晶紫 (CV) 等均为 A R 级; 20 W 紫外灯 (上海仁和照明), 400 W 金属卤灯 (广东欧陆照明), 756P 紫外可见分光光度计 (上海光谱), COD 消解器 + DR890 比色计 (美国 HACH), 868 型 pH 计 (美国 ORION).

1.2 实验方法

将一定体积和浓度的结晶紫模拟水样置于浅池反应容器中, 加入一定体积浓度为 $26.789\text{ g} \cdot L^{-1}$ 的 $Fe_2(SO_4)_3$, 用 $1\text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 H_2SO_4 或 $NaOH$ 调节 pH 值. 再加入浓度为 $36.482\text{ g} \cdot L^{-1}$ 的 H_2O_2 , 迅速混匀, 在光源照射或暗处恒温搅拌反应. 经一定时间取样, 加入中止剂, 测定剩余的结晶紫浓度和 COD 值.

1.3 分析方法

Fe^{3+} 浓度 (M) 的测定采用邻二氮菲分光光度法; H_2O_2 浓度 ($C_{H_2O_2}$) 的测定采用钛溶液分光光度法; 结晶紫浓度 (C_{cv}) 测定采用 583 nm 测定其吸光度; COD 值测定采用密封法, 并按文 [7] 排除 H_2O_2 的干

收稿日期 2004-10-23

作者简介 林金清 (1963-), 男, 教授, 博士, 主要从事高级氧化水处理技术的研究. E-mail: linlab@hqu.edu.cn

基金项目 福建省自然科学基金资助项目 (E0210022); 华侨大学科研基金资助项目 (03 HZR5)

扰. 脱色率 $S = (C_0 - C) / C_0$, 其中 C_0 为反应前结晶紫浓度, C 为反应一定时间的结晶紫浓度.

2 结果和讨论

2.1 结晶紫在不同条件下的降解

图 1 是结晶紫在不同条件下的降解规律. 实验中的其它条件, $pH = 2.72$, $C_{cv} = 105.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $M = 158.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 由图中可知, 结晶紫在紫外光下比较稳定(曲线 a, 紫外光), 而 Fe^{3+} 的存在能部分破坏染料分子的共轭结构而脱色, 80 min 脱色率(S)大于 40% (曲线 b, $M = 28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 紫外光). 这是因为 Fe^{3+} 的羟基络合物光解产生高活性的 $\cdot\text{OH}$ (反应式(1)), 同时还存在染料本身的敏化作用^[8] (反应式(2) ~ (4)). 但是反应的总量子产率不高, 而且缺少 Fe^{3+} 再生的机制. 因此脱色效率不高, 降解程度也低. 该水样 80 min 剩余的 COD 值为 $162 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 几乎没有变化. $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系能使结晶紫较快地脱色(曲线 c, $\text{CH}_2\text{O}_2 = 340 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 紫外光). 这是因为 H_2O_2 的光解会产生 $\cdot\text{OH}$ (反应式(5)), 但由于

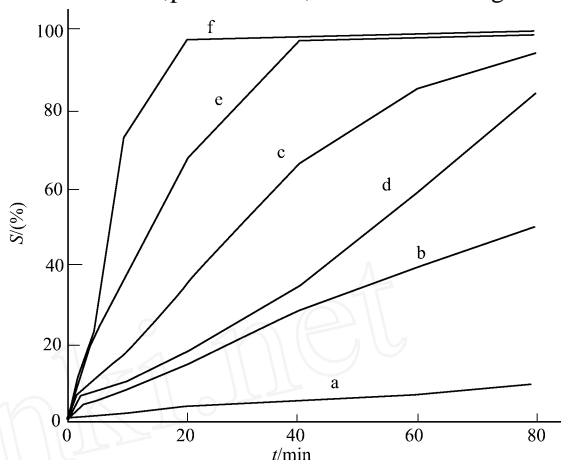
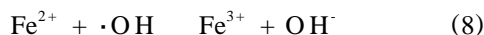
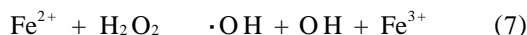
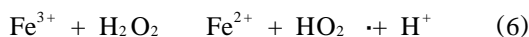
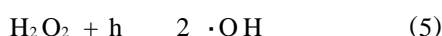
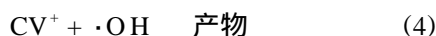
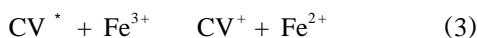
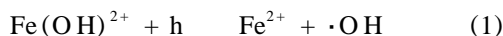


图 1 不同条件下结晶紫的降解

$\cdot\text{OH}$ 容易复合失活, 导致降解速度和矿化效率不高. 80 min 后剩余的 COD 值升高到 $218 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 这是因为生成的大量小分子中间产物不能进一步完全矿化, 致使水样 COD 值升高. 文 [9] 观察到类似现象. $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 暗反应降解结晶紫速度很慢(曲线 d, $M = 28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CH}_2\text{O}_2 = 340 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 暗反应), 而且矿化效果很差. 反应 80 min 后, COD 值为 $148 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 基本不变. 这是因为暗 Fenton 反应需要通过反应式(6)引发, 生成的 Fe^{2+} 与 H_2O_2 进一步经反应式(7)产生 $\cdot\text{OH}$. 反应(6)的动力学常数 k 较小 ($2 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$), 一般认为是 Fenton 反应的控制步骤. 引入紫外光, 能加速结晶紫的脱色速度(曲线 e, $M = 28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CH}_2\text{O}_2 = 340 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 紫外光), 同时提高矿化程度, 40 min 结晶紫几乎完全脱色, 80 min 的 COD 降至 $61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 这是由于除反应(6), (7)外, 反应(1)也能引发 Fenton 反应, 存在催化 H_2O_2 分解的协同效应. 采用金属卤灯模拟可见光, 能以更快的速度降解结晶紫(曲线 f, $M = 28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CH}_2\text{O}_2 = 340 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 模拟可见光). 这是光源的光强较高, 能提供更大的能量的缘故, 表明利用太阳光助 Fenton 降解有机污染物是可行的.



2.2 初始 pH 值的影响

在不同 pH 值下, 采用 $\text{UV}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解结晶紫, 如图 2 所示. 图中 $M = 28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CH}_2\text{O}_2 = 340 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{vc} = 104.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 在 pH 值等于

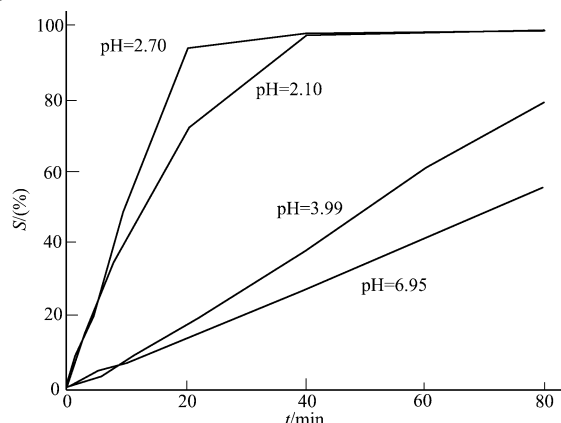


图 2 不同 pH 值对结晶紫脱色的影响

2.70 时, 脱色速度最快, 这与暗 Fenton 或光 Fenton 规律是一致的. 表明该反应机理与降解的有机物或光源的种类无关. Pignatello 的研究表明, Fe^{3+} 存在形态随 pH 值变化而不同, 而光解效率直接与 Fe^{3+} 的形态有关. 当 pH 值大于 5 时, Fe^{3+} 容易形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀; 当 pH 值在 2.8 左右时, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 形态

的量达到最大值^[6],占铁总量的一半左右,而 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 是引发光 Fenton 反应的关键(反应式(1)). 故在此 pH 值时,Fenton 反应速度最大.

2.3 H_2O_2 投加量的影响

由图 3 可见,结晶紫的脱色速度很快. 图中曲线 a,b,c,d,e 分别对应 CH_2O_2 浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)为 85, 170,340,680 和 340. 当 H_2O_2 大于 $170 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,20 min 脱色率均达到 98 % 以上. 再增大投加量,对提高脱色率没有实际意义,但能进一步提高 COD 的去除效率. 这表明染料废水的矿化滞后于脱色,而且 H_2O_2 用量越多,矿化程度越高. 对于相同 H_2O_2 用量($\text{CH}_2\text{O}_2 = 340 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),分别采用一次投加及第 0 min,15 min,30 min 等 3 次投加,实验其它条件为 $M = 28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{vc}} = 104.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{COD}_0 = 153 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.72$, $T = 15$,能将 COD 去除率从 60.1 % 提高到 70.6 %. 这说明在实际废水处理中, H_2O_2 宜采用连续流或分批的投加方式.

2.4 Fe^{3+} 投加量的影响

图 4 是不同铁离子用量下的脱色规律. 实验条件为 $\text{CH}_2\text{O}_2 = 340 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{vc}} = 104.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{COD}_0 = 153 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.70$, $T = 20$. Fe^{3+} 用量越多,由于引发反应的速度越快,故脱色速度越快. 铁用量大于 $16.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,80 min 脱色率均大于 98 %. 从最终矿化程度来看, M 值为 $28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 最佳. 因为过多的 Fe^{3+} 生成 Fe^{2+} ,高浓度的 Fe^{2+} 存在清除 $\cdot\text{OH}$ 作用(反应(8)),从而降低了矿化效率;而 $16.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 用量时,COD 去除率也较高,达到 66 %. 由此可见, Fe^{3+} 用于 Fenton 反应在较少铁离子用量的条件下,仍有很好的结果.

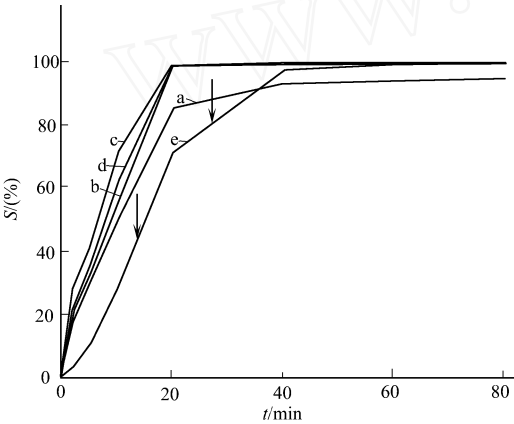


图 3 H_2O_2 投加量的影响

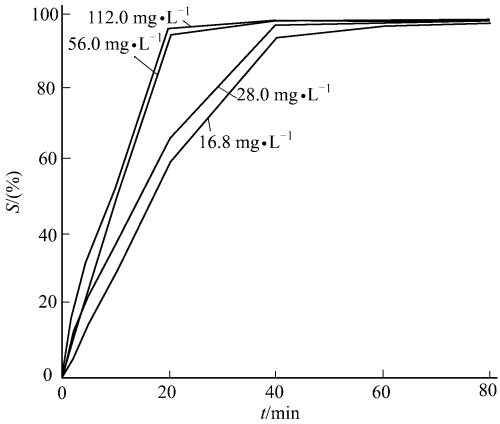


图 4 铁离子投加量的影响

2.5 温度的影响

在反应条件为 $\text{CH}_2\text{O}_2 = 340 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $M = 28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.72$, $C_{\text{vc}} = 104 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,考察不同温度下 UV/ Fe^{3+} / H_2O_2 体系降解结晶紫的规律. 当温度高于 40 时, H_2O_2 热分解显著,降低了反应的脱色与矿化程度. 为此,仅分析 40 以下的反应. 结果表明,反应符合 Arrhenius 规律. 按准一级动力学拟合 20 min 反应数据,计算表观一级动力学常数 k . 对 $\ln k$ 与 $1/T$ 线性回归得

$$\ln k = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A = - 9\,502.7 \cdot \frac{1}{T} + 30.7, \quad R^2 = 0.95,$$

可计算表观活化能为 $79.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与 Fenton 反应表观活化能接近^[10].

2.6 结晶紫废水氧化前后的特性分析

采用紫外-可见吸收光谱分析 Fenton 氧化前后的分子变化情况,如图 5 所示. 反应 20 min 后水样的吸收光谱表明,波长在 563 nm 的吸收峰消失,而且波长在 300 nm 以下的吸收峰也消失. 说明分子的大 π -共轭体

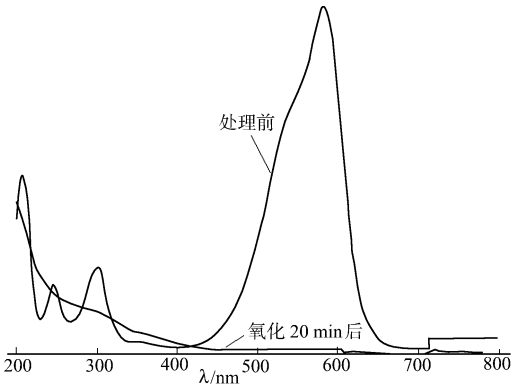


图 5 结晶紫废水氧化前后的紫外 - 可见光谱

系已被破坏,苯环结构也被打开.紫外区有部分吸收,主要来自于小分子的化合物,染料分子尚未完全矿化.比较反应前后的可生化性,反应 20 min 后水样 BOD_5/COD 从 0.034 提高到 0.320,剩余的 COD 可以进一步采用好氧化技术处理.因此,对于高浓度的有机染料废水,可以采用 Fenton 氧化-生化降解的组合工艺,以降低运行成本.

3 结束语

(1) 采用 $UV/Fe^{3+}/H_2O_2$ 体系有效地降解了难降解阳离子染料结晶紫,当 $pH = 2.70$, $C_{H_2O_2} = 340 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, $M = 28 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 时,模拟水样 80 min 脱色率大于 99%,COD 去除率达 60.1%. (2) 通过 H_2O_2 分次投加方法,COD 去除率可提高至 70.6%. Fe^{3+} 用量在 $16.8 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 时,仍有 66% 的 COD 去除率,表明利用 Fe^{3+} 有利于降低铁用量.该反应表观活化能为 $79.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. (3) 分析反应前后水样的紫外-可见光谱可知,染料分子的大共轭结构被破坏,水中 COD 物质以小分子有机化合物存在.水样 BOD_5/COD 由 0.034 提高至 0.320,可生化性大大提高,因此可以联合生物技术处理实际废水.

参 考 文 献

- 1 Jesus B H, Joaquin T, Joaquin R D, et al. Comparison of the degradation of *p*-hydroxybenzoic acid in aqueous solution by several oxidation processes[J]. Chemosphere, 2001, 42: 351 ~ 359
- 2 杨岳平, 吴星义, 徐新华等. 印染废水的 UV-Fenton 氧化处理研究[J]. 高校化学工程学报, 2001, 15(3): 242 ~ 246
- 3 Lee Y, Lee C, Yoon J. High temperature dependence of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by Fe^{3+}/H_2O_2 system[J]. Chemosphere, 2003, 51(9): 63 ~ 971
- 4 Taha M E, Moustafa M E. Homogeneous degradation of 1,2,9,10-tetrachlorodecane in aqueous solutions using hydrogen peroxide, iron and UV light[J]. Chemosphere, 2002, 47: 343 ~ 348
- 5 Pignatello J. Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide[J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26(5): 944 ~ 951
- 6 郑冀鲁, 范娟, 阮复昌. 印染废水混凝脱色技术的分子结构基础[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(1): 23 ~ 25
- 7 张乃东, 吕明, 孟祥斌. Fenton 体系中 COD 的测定[J]. 哈尔滨商业大学学报, 2001, 17(2): 27 ~ 28
- 8 Wu Kaiqun, Xie Yinde, Zhao Jincai, et al. Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation[J]. Journal of Molecular Catalysis (A): Chemical, 1999, 144(1): 77 ~ 84
- 9 韦朝海, 陈传好, 王刚等. Fenton 试剂催化氧化降解含硝基苯废水的特性[J]. 环境科学, 2001, 22: 60 ~ 64
- 10 Anabela M, Luis M, Rui A, et al. Fenton oxidation of cork cooking wastewater-overall kinetic analysis[J]. Wat Res, 2003, 37: 3 061 ~ 306 9

UV Light-Aided Degradation of Crystal Violet in Dyeing Wastewater with Fenton Reaction

Lin Jinqing Long Mingce Wu Baolin Xu Qingqing

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract Regarding the cationic dye crystal violet in the system of $UV \text{ light-}Fe^{3+}/H_2O_2$, the authors study its homogeneous degradation and investigate the effects of pH value and dosage of H_2O_2 and Fe^{3+} and other condition on rate of decolorization and rate of COD removal. The results show that the UV light is able to promote decolorization and mineralization of dyestuff. The results are obtained under the condition of $pH 2.70$, $H_2O_2 340 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ and $Fe^{3+} 28 \text{ mg} \cdot L^{-1}$. After oxidation for 80 minutes, more than 99% crystal violet is degraded; COD removal attains 60.1% and increases to 70.6% when H_2O_2 is put in fractionally; while reaction apparently activated energy is determined as $79.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. After oxidation for 20 minutes, UV-VIS spectrum of dye solution sample shows the destruction of the conjugation structure of dye molecules which still exist as chemical of small molecules; BOD_5/COD of dye solution sample increases from 0.034 to 0.32, which indicated that the biodegradability of wastewater is greatly improved.

Keywords photo-Fenton, hydrogen peroxide, dyeing wastewater, crystal violet, degradation