

doi:10.11830/ISSN.1000-5013.201607002



废铁屑活化过硫酸盐降解 偶氮染料 RB5 废水

王炳煌^{1,2}, 张倩^{1,2}, 汤须崇^{1,2}, 薛秀玲^{1,2}, 洪俊明^{1,2}

(1. 华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021;

2. 厦门市工业废水生化处理工程技术研究中心, 福建 厦门 361021)

摘要: 采用废铁屑活化过硫酸盐(PS)降解偶氮染料废水,研究铁屑投加量、过硫酸盐浓度和初始 pH 值对活性黑 5(RB5)降解过程的影响及动力学模型.结果表明:初始 pH 值为 6,PS 浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,废铁屑投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件为最优的反应条件;反应 50 min 后,活性黑 5 去除率可达到 90.22%,180 min 后去除率可达到 96.97%,反应后溶液中总铁的溶出量为 $97.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;RB5 降解后,产生的副产物苯胺的质量浓度为 $0.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应后出水的 pH 值从初始的 6 变为 4.01,废铁屑/PS 体系降解 RB5 的降解动力学符合一级动力学反应;采用废铁屑活化过硫酸盐工艺降解偶氮染料废水具有反应速度快,不需调整初始 pH 值、运行成本低等优势.

关键词: 过硫酸盐; 废铁屑; 活性黑 5; 染料废水

中图分类号: X 703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5013(2017)05-0653-06

Degradation of Azo Dye RB5 Using Persulfate Activated With Iron Chips

WANG Binghuang^{1,2}, ZHANG Qian^{1,2}, TANG Xuchong^{1,2},
XUE Xiuling^{1,2}, HONG Junming^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. Xiamen Engineering Research Center of Industrial Wastewater Biochemical Treatment, Xiamen 361021, China)

Abstract: This study revealed potassium persulfate (PS) activated by waste ferrous scurf to degrade Reactive Black 5 (RB5). Three variables (i. e. , pH, persulfate concentration, and ferrous concentration) were defined as significant factors for decolorization to investigate the influence on the degradation and dynamics. The results showed that the optimal efficiency could be achieved under the conditions of: pH=6, persulfate concentration= $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, and ferrous concentration= $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. When the reaction time increasing from 50 min to 180 min, the decolorization rate of RB5 increased from 90.22% to 96.97% with the Fe release of $97.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. After 180 min reaction, aniline, as the main intermediates of RB5 degradation, was accumulated to $0.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the pH changed from 6 to 4.01. In addition, the rate constant fitted the first-order kinetics. Overall, the ferrous scurf activated PS system has the advantages of rapid reaction rate, less pH adjust and low cost.

Keywords: potassium persulfate; waste ferrous scurf; reactive black 5; dye wastewater

收稿日期: 2016-08-21

通信作者: 洪俊明(1974-),男,教授,博士,主要从事水污染控制工程、清洁生产的研究. E-mail:jmhong@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省厦门市科技计划项目(3502Z20140057, 3502Z20153025, 3502Z20151256);福建省高校重大产学研项目(2014Y4006)

染料废水的排放影响水生生物和微生物生长,易造成视觉上的污染,对受纳水体产生严重危害.目前使用的有机染料中有60%~70%为偶氮染料,活性黑5(RB5)是一种应用广泛的活性偶氮染料,除具有偶氮键之外,还含有苯环、萘环、磺酸基等基团^[1],化学性质稳定,传统的物化法和生物法处理难度大^[2-3].过硫酸盐(PS)是高级氧化技术中常用的一种氧化剂,过硫酸盐与过氧化氢相比,过硫酸盐易存储,水溶性好^[4],能够与废水中的多种有机污染物发生反应^[5],而且反应条件温和简单,同时,过硫酸盐的价格远低于高锰酸盐的价格,有很好的应用前景.由于过硫酸盐常温下比较稳定,反应速率慢,对有机物降解效果不明显,而经活化后产生的硫酸根自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($E^0 = 2.6 \text{ V}$),其反应的速度是过硫酸盐的 $10^3 \sim 10^5$ 倍^[6].常见的活化方式有过渡金属离子、超声、紫外和加热等方式^[7-10].铁活化过硫酸盐处理难降解有机物具有反应过程简单,容易控制等优点,杨世迎等^[11]利用零价铁活化过硫酸盐处理水中的硝基苯,在零价铁的投加量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,硝基苯的去除率为98%.零价铁不仅可以替代 Fe^{2+} 作为活化剂,同时,在其表面能够循环利用 Fe^{3+} ,减少反应过程中铁的氢氧化物沉淀生成^[12-13].Weng等^[14]研究废铁屑活化过氧化氢(H_2O_2)降解偶氮染料RB5,在初始pH值为3, H_2O_2 的浓度为 $10.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,铁屑的投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,能够去除率达99%.利用废铁屑代替零价铁作为过硫酸盐的活化剂,廉价易得,操作简单,目前还鲜有报道.本文采用废铁屑活化过硫酸盐降解偶氮染料活性黑5废水,探讨在不同的过硫酸盐的剂量浓度、pH值和铁屑的投加量等反应条件下,废铁屑/PS体系降解RB5的影响,分析反应动力学的过程和降解产物苯胺的去除.

1 材料及方法

1.1 实验材料

过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钠(NaOH)均为分析纯;废铁屑购自泰州市长浦化学试剂有限公司;实验室用水为去离子水;染料活性黑5购于Everlight化学公司,纯度 $>99\%$,最大吸收波长为600 nm,分子结构式如图1所示.

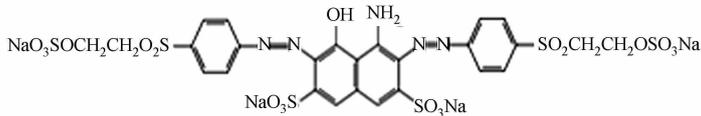


图1 活性黑5的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of Reactive Black 5

1.2 实验方法

采用RB5配制不同质量浓度的染料废水,在常温下,用浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 H_2SO_4 调节初始的pH值,加入过硫酸盐,再加入废铁屑.将锥形瓶置于恒温的振荡器振荡,振荡的速度为 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,每隔一定的时间取样测定.

1.3 分析方法

实验过程中,总铁质量浓度采用邻菲罗啉分光光度法进行测定,苯胺采用N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法,染料质量浓度测定采用TU-1900双光束紫外可见分光光度计,在600 nm波长下测定,并根据Langmuir-beer通过定律,浓度的计算公式为

$$C_t = C_0 \times A_t/A_0. \quad (1)$$

式(1)中: A_0 为初始RB5的吸光度值; A_t 为 t 时刻RB5的吸光度值; C_0 为溶液的初始浓度.

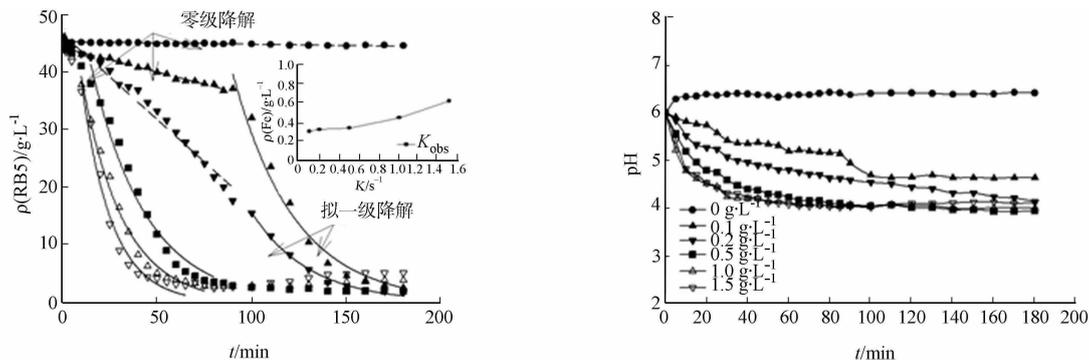
2 结果与讨论

2.1 废铁屑投加量对RB5脱色的影响

在 $c(\text{PS}) = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{RB5}) = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$ 的条件下,废铁屑投加量对RB5脱色的影响,如图2所示.图2中: K 为速率常数.

由图2(a)可知:单独投加过硫酸盐时,在180 min内,RB5的去除率仅为3.00%,几乎没有降解,这是由于过硫酸盐虽具有氧化性,过硫酸根的氧化反应速度慢^[6];当投加 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 废铁屑时,反应50 min

后活性黑 5 去除率可达到 90.22%, 180 min 时, 去除效率为 92.78%, 几乎完全降解; 而当废铁屑的投加量增加到 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应时间为 45 min 时, RB5 的去除效率为 91.8%, 反应速率较投加 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 废铁屑快, 但是 180 min 时, 去除率为 89.53%, 略有下降, 主要原因是过多废铁屑的投加, 在反应之初, 铁屑慢慢的氧化产生 Fe^{2+} , 并未出现抑制现象, 随着反应的进行, 溶液中的 Fe^{2+} 不断增加, 体系中会瞬间产生过量的硫酸根自由基发生自我淬灭的自发反应^[15]. 因此, 随着废铁屑的投加量增加, 反应速度加快, 但是最终染料去除率下降, 所以选择投加 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的废铁屑较为合适.



(a) 剩余质量浓度和降解速率常数

(b) pH 值变化情况

图 2 废铁屑投加量对 RB5 脱色的影响

Fig. 2 Effect of waste ferrous scurf dosage on RB5 degradation

由图 2(b) 可知: 在相同的初始条件下, 随着废铁屑投加量的增加, 系统的 pH 值下降到 3.96~4.65 之间. 这是由于 PS 的分解过程中将会不断的产生氢离子, 导致溶液 pH 值下降, 这与 Zou 等^[16] 研究成果相符. RB5 脱色的降解速率常数, 如表 1 所示. 表 1 中: K^0 为零级动力学常数; K^1 为一级动力学常数; R 为标准平方差.

由图 2 和表 1 可知: 拟一级反应能够更好地模拟 RB5 的脱色过程, 随着废铁屑投加量的增加, 拟一级反应降解速率常数随之增大, 原因在于铁屑的增加将释放出更多的 Fe^{2+} , 活化过硫酸盐产生更多^[17-18], 因此, 加快了 RB5 的降解.

表 1 RB5 脱色的降解速率常数

Tab. 1 Degradation rate constant of RB5 decolorization

$\rho(\text{废铁屑}) / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	pH		零级动力学			伪一级动力学		
	初始	结果	t / min	K^0 / min^{-1}	R^2	t^* / min	K^1 / min^{-1}	R^2
0	6	6.42	0~180	0.004 4	0.647 5	NA	NA	NA
0.1	6	4.65	0~90	0.085 1	0.972 4	100~180	0.030 7	0.979 7
0.2	6	4.15	0~90	0.296 1	0.980 1	100~180	0.032 9	0.993 8
0.5	6	3.96	0~15	NA	NA	15~80	0.034 4	0.973 4
1.0	6	4.01	0~10	—	—	10~75	0.045 0	0.989 8
1.5	6	4.13	0~10	—	—	10~65	0.062 1	0.979 0

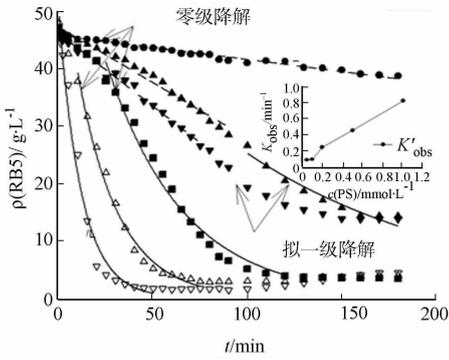
2.2 初始 PS 浓度对 RB5 脱色的影响

在 $c(\text{废铁屑}) = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{RB5}) = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$ 的条件下, 初始 PS 的浓度对 RB5 脱色的影响, 如图 3 所示.

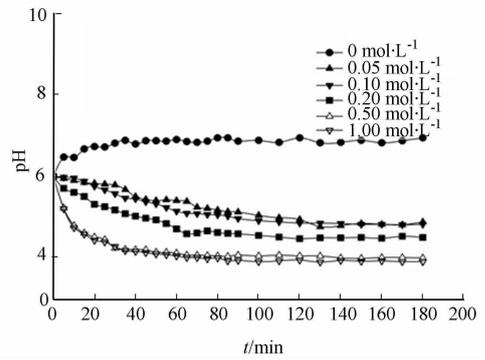
由图 3(a) 可知: 在仅投加废铁屑时, 180 min 后, 溶液中 RB5 的去除率为 18.05%, 这是由于废铁屑具有还原性, 在偏酸性的条件下能够将偶氮染料还原成色度较低的胺基物质^[19]; 当初始的 PS 浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 180 min 后, RB5 的去除率为 96.3%; 随着初始 PS 浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, RB5 的降解速率明显的增快, 25 min 去除率达到 92.32%, 但是最终的去除效果只有 93.03%, 原因在于过硫酸盐浓度的增加, 体系产生过多的过硫酸根自由基, 发生的自我的淬灭反应^[15], 最终处理效果变差. 因此, 选择初始 PS 的浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为最佳条件. RB5 脱色的降解速率常数, 如表 2 所示.

由图 3 和表 2 可知: 拟一级降解速率常数随 PS 浓度增加而增大, 由于 PS 的增加, 不断地分解产生氢离子, 溶液的 pH 值下降, 有助于废铁屑更快的产生 Fe^{2+} , 加快活化过硫酸盐产生硫酸根自由基, 提

高染料 RB5 的脱色速率.



(a) 剩余质量浓度和降解速率常数



(b) pH 值变化情况

图 3 初始 PS 的浓度对 RB5 脱色的影响

Fig. 3 Effect of initial PS concentration on RB5 degradation

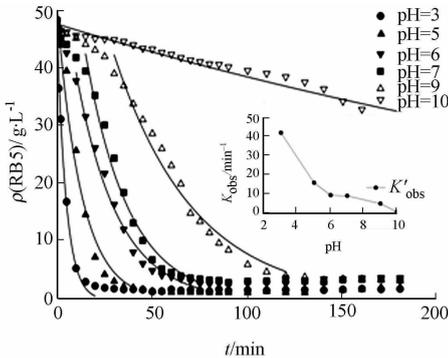
表 2 RB5 脱色的降解速率常数

Tab. 2 RB5 decolorization degradation rate constant

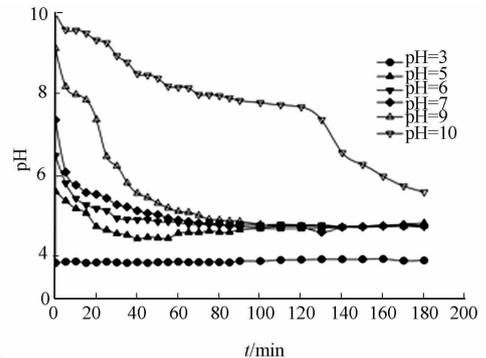
$c(\text{PS})/$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	pH		零级动力学			伪一级动力学		
	初始	结果	t/min	K^0/min^{-1}	R^2	t^*/min^{-1}	K^1/min^{-1}	R^2
0	6	6.94	0~180	0.042 2	0.972 0	NA	NA	NA
0.05	6	4.89	0~90	0.193 4	0.978 3	90~180	0.008 7	0.949 3
0.10	6	4.83	0~75	0.254 0	0.989 0	75~160	0.009 4	0.964 4
0.20	6	4.51	0~25	NA	NA	25~100	0.024 5	0.989 7
0.50	6	4.01	0~10	—	—	10~75	0.045 6	0.989 8
1.00	6	3.92	0	—	—	0~50	0.082 3	0.985 2

2.3 初始 pH 值对 RB5 脱色的影响

在 $c(\text{废铁屑})=0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{RB5})=50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{PS})=0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 初始 pH 值对 RB5 脱色的影响, 如图 4 所示.



(a) 剩余质量浓度和降解速率常数



(b) pH 值变化情况

图 4 初始 pH 值对 RB5 脱色的影响

Fig. 4 Effect of initial pH value on degradation

由图 4(a)可知:随着 pH 值得减小, RB5 的脱色率增大, 当初始 pH 值为 7 和 10 时, 180 min 后 RB5 的去除率分别为 93.41% 和 41.44%, 均低于初始 pH 值为 3 时(96.84%), 说明了相对于中性和碱性的条件下, 在酸性条件处理能力更强. 主要原因是在酸性条件下, 废铁屑更快的释放出 Fe^{2+} , 活化过硫酸盐产生硫酸根自由基, 提高 RB5 的脱色速率^[20-21], 而在碱性条件下, 将不利于废铁屑释放出 Fe^{2+} , 所以废铁屑/PS 处理 RB5 时应控制好溶液中的 pH 值, 以便达到更好的脱色效果.

由图 4(b)可知:在不同初始 pH 值的条件下, 随着反应的进行, pH 值变小. RB5 脱色的降解速率常数如表 3 所示.

由图 4 和表 3 可知:在酸性条件的拟一级降解速率常数大于在中性条件和碱性条件.

表 3 RB5 脱色的降解速率常数
Tab. 3 RB5 decolorization degradation rate constant

pH		零级动力学			伪一级动力学		
初始	结果	t/min	K^0/min^{-1}	R^2	t^*/min	K^1/min^{-1}	R^2
3	3.07	NA	NA	NA	0~20	0.207 9	0.995 5
5	3.94	—	—	—	0~40	0.078 0	0.979 7
6	4.01	0~10	—	—	10~75	0.045 6	0.989 8
7	4.04	0~10	—	—	10~75	0.044 1	0.981 3
9	4.03	0~30	—	—	30~120	0.023 8	0.975 9
10	4.42	—	—	—	0~180	0.002 1	0.937 7

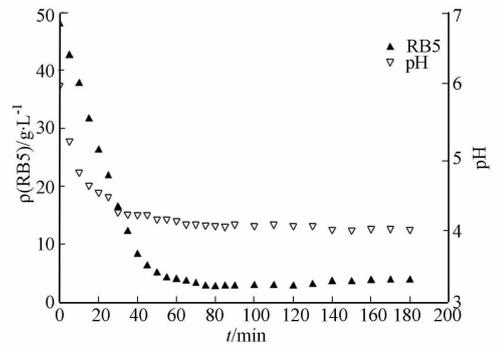
2.4 脱色过程中总铁和苯胺的变化

苯胺类化合物是偶氮染料的生产原料,其水溶性强,脱色难度大,对人体和微生物具有毒害作用,且长期接触有可能致癌^[22]. 在 $c(\text{PS})=0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{废铁屑})=1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{RB5})=50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6$ 的条件下,研究在氧化脱色的过程中,溶液中总铁的释放情况和 RB5 脱色产物苯胺类的质量浓度. RB5 的降解过程和 pH 的变化,如图 5 所示.

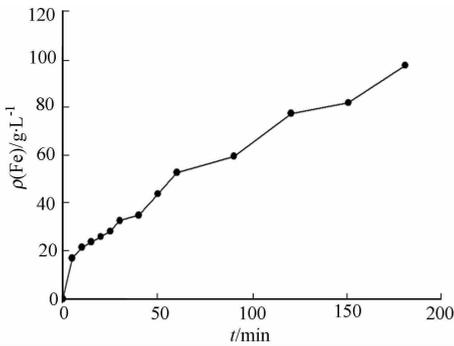
由图 5(a)可知:随着反应的进行,RB5 质量浓度不断下降,去除率可达 96.97%,在此反应过程中溶液的 pH 值也随之下降,最终稳定在 4 左右.

由图 5(b)可知:随着反应的继续进行,溶液中总铁离子的质量浓度不断的增加,最后达到 $97.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

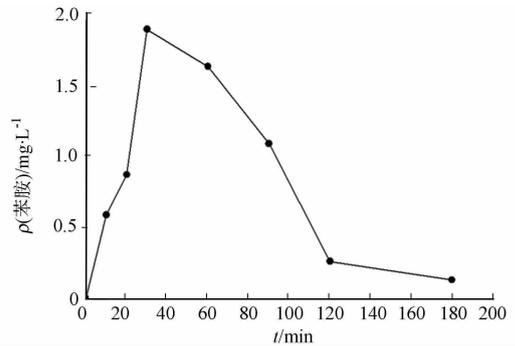
由图 5(c)可知:溶液中苯胺的质量浓度是先上升后下降,在 30~40 min 之间苯胺的质量浓度最大,之后,质量浓度不断地降低,随着 RB5 的不断脱色,苯胺的溶度上升,而后来反应过程产生的硫酸根自由基又进一步的降解了苯



(a) 染料的剩余质量浓度和 pH 值的变化



(b) 处理过程中总铁的质量浓度



(c) 处理过程中苯胺的质量浓度

图 5 RB5 的降解过程和 pH 值的变化

Fig. 5 Degradation of RB5 and pH value changes

胺,常影等^[23]研究二价铁活化过硫酸盐除去水中苯胺也有相似的结果.

3 结论

1) 采用废铁屑活化过硫酸盐,可以有效处理废水中的 RB5 染料,当投加废铁屑量大于 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在 70 min 内去除率达到 90% 以上.

2) RB5 的降解过程中,在 $\rho(\text{PS})=0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{废铁屑})=1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{RB5})=50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6$ 的条件下,在 30~40 min 之间降解中间产物苯胺的质量浓度达到最大,在 180 min 时检测到苯胺最终质量浓度为 $0.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

参考文献:

- [1] 邱丽娟,陈亮,黄满红,等. 3种污泥对活性黑 KN-B 的生物吸附及降解研究[J]. 环境工程学报,2010,4(1):96-100.
- [2] GHONEIM M M, EL-DESOKY H S, ZIDAN N M. Electro-fenton oxidation of sunset yellow FCF azo-dye in aqueous solutions[J]. Desalination,2011,274(1/2/3):22-30.
- [3] LI Aaiun, XIONG Zhongduo, DAI Xibin, *et al.* The effect of perspiration on photo induced chemical reaction of azo dyes and the determination of aromatic amine products[J]. Dyes and Pigments,2012,94(1):55-59.
- [4] CHEN Juliang, WANG Zihsin, MOHANTYY N. Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 °C[J]. Science of the Total Environment,2006,370(2/3):271-277.
- [5] KHAN N E, ADEWUYI Y G. Absorption and oxidation of nitric oxide (NO) by aqueous solutions of sodium persulfate in a bubble column reactor[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research,2010,49(18):8749-8759.
- [6] WALDEMER R H, TRATNYEK P G, JOHNSON R L, *et al.* Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products[J]. Environmental Science and Technology,2007,41(3):1010-1015.
- [7] TSITONAKI A, PETRI B, CRIMI M, *et al.* In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review Critical Reviews in Environmental Science and Technology[J]. 2010,40(1):55-91.
- [8] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2004,54(3):155-163.
- [9] HUTSON A, KO S, HULING S G. Persulfate oxidation regeneration of granular activated carbon: Reversible impacts on sorption behavior[J]. Chemosphere,2012,89(10):1218-1223.
- [10] LI Bingzhi, LI Lin, LIN Kuangfei, *et al.* Removal of 1,1,1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2013,284(1):855-863.
- [11] 杨世迎,杨鑫,梁婷,等. 零价铁还原和过硫酸盐氧化联合降解水中硝基苯[J]. 环境化学,2012,31(5):682-686.
- [12] RUIZ N, SEAL S, REINHART D. Surface chemical reactivity in selected zero-valent iron samples used in groundwater remediation[J]. Journal of Hazardous Materials,2000,38(80):107-117.
- [13] WU Xiaoliang, GU Xiaogang, LU Shuguang, *et al.* Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by persulfate activated with citric acid chelated ferrous ion[J]. Chemical Engineering Journal,2014,255(9):585-592.
- [14] WENG Chihuang, LIN Yaotung, YUAN Homien. Rapid decoloration of Reactive Black 5 by an advanced Fenton process in conjunction with ultrasound[J]. Separation and Purification Technology,2013,117(9):75-82.
- [15] MC-ELROY W J, WAYGOOD S J. Kinetics of the reactions of the SO_4^- radical with SO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O and Fe^{2+} [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions,1990,86(14):2557-2564.
- [16] ZOU Xiaoli, ZHOU Tao, MAO Juan. Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a heterogeneous ultrasound-enhanced Fe^0 /persulfate Fenton-like system[J]. Chemical Engineering Journal,2014,257(12):36-44.
- [17] HUSSAIN I, ZHANG Yongqian, HUANG Shaobin, *et al.* Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron[J]. Chemical Engineering Journal,2012,203(9):269-276.
- [18] ROMERO A, SANTOS A, VICENTE S, *et al.* Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, $\text{Fe}(\text{II})$ and oxidant dosage[J]. Chemical Engineering Journal,2010,162(1):257-265.
- [19] 陈郁,全燮. 零价铁处理污水的机理及应用[J]. 环境科学研究,2000,13(5):24-26.
- [20] WEI Xingya, GAO Naiyun, LI Changjun, *et al.* Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for oxidation of bentazon in water[J]. Chemical Engineering Journal,2016,285(1):660-670.
- [21] HUSSAIN I, ZHANG Yongqing, HUANG Shaobin, *et al.* Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron[J]. Chemical Engineering Journal,2013,203(9):269-276.
- [22] HIDALGO A M, LEON G, GOMEZ M, *et al.* Modeling of aniline removal by reverse osmosis using different membranes[J]. Chemical Engineering and Technology,2011,34(10):1753-1759.
- [23] 常影,姜宁,雷抗,等. 二价铁活化过硫酸盐除去水中苯胺[J]. 世界地质,2014,33(3):702-707.

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 刘源岗)