
磁助混凝沉淀-fenton 氧化法处理酸性红 4-BE 染料 废水的实验研究

贺志强 鲁秀国* 焦玲 任焕娣

(河北大学化学与环境科学学院 河北保定 071002)

摘要: 本文首先采用混凝沉淀-fenton 氧化法对酸性红 4-BE 染料废水进行处理, 讨论了影响 COD_{Cr} 去除率的各种因素, 另在外加磁场条件下, 协助 fenton 氧化对混凝沉淀后的废水进行了进一步处理。结果表明, 对初始浓度为 400mg/L、COD_{Cr} 为 346 mg/L、色度为 2200 倍的 4-BE 染料废水, COD_{Cr} 去除率达到 95%, 脱色率达到 99.3%; 外加磁场作用时, 使 fenton 氧化处理废水的时间缩短, 提高了反应效率。

关键词: 磁助 絮凝沉淀 fenton 氧化 酸性红 4-BE

1. 引言

目前我国印染废水的排放量相当大, 全国印染废水排放量约为每天 $3 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6 \text{m}^3$ ^[1], 印染废水色泽深, 组分繁多, 处理起来相当复杂, 因而印染废水的处理仍为我国工业废水处理中的难题之一。作为印染行业中的偶氮染料是商业产品中最重要的染料系列, 占工业应用染料的 50% 以上^[2], 其结构中存在偶氮键和萘环, 其性质十分稳定, 难于降解, 通常对其采用的处理方法有: 生化法, 吸附法, 物化法等, 但处理效果都不是很好^[3]。

本文在引入磁场情况下, 采用磁助混凝沉淀-fenton 试剂氧化法对酸性红 4-BE 废水进行了处理研究, 取得了显著的效果。

2. 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

磁力搅拌器 (山东甄城新华仪器厂)、UV-1200 型紫外-可见分光光度计 (北京瑞利分析仪器公司)、KC-70C 型永磁磁化器 (上海杰灵磁性器材有限公司)、H₂O₂ (15%)、FeSO₄·7H₂O (分析纯)、絮凝剂: 固体聚铁 PFS (自制)。

2.2 模拟废水水质

取 400mg 活性红染料溶于 1000mL 蒸馏水中, 配成染料模拟废水。

表 1 模拟废水水质

浓度 (mg·L ⁻¹)	色度 (倍)	COD _{Cr} (mg·L ⁻¹)	pH 值
--------------------------	--------	---	------

2.3 实验方法

将盛有 100mL 水样的烧杯放置于磁力搅拌器上，调节溶液的 pH 值及搅拌速度，加入一定量的絮凝剂 PFS 进行混凝，经过一段时间后过滤，调节滤液 pH 值，再加入一定量的 fenton 试剂，反应一段时间，调节溶液的 pH 值，使亚铁离子全部转化成氢氧化铁沉淀，过滤，测定滤液的 COD_{Cr} 和吸光度。

磁化实验是将磁场加入到 fenton 试剂处理混凝过滤后废水实验过程当中，考察磁场对 ·OH 产率、产生速率的影响。

2.4 分析方法

1) COD_{Cr} 采用重铬酸钾法测定，计算 COD_{Cr} 去除率。

2) 脱色率的测定采用 UV-1200 紫外可见分光光度计，用 1cm 比色皿分别测定染料废水的吸光度，用吸收峰比色法计算脱色率。

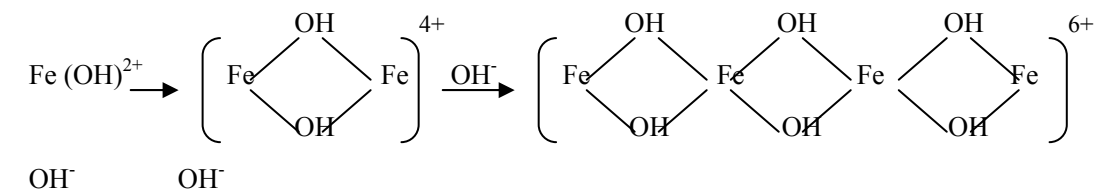
$$\text{脱色率} = (1 - A/A_0) \times 100\%$$

式中：A，A₀ 分别为处理前、后染料废水在最大吸收峰出的吸光度。

3、结果与讨论

3.1 混凝实验机理探讨

PFS 在水溶液中会产生强烈的水解和聚合反应。水解反应式为： $X\text{Fe}^{3+} + Y\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+} + Y\text{H}^+$ 。水解可产生单核或多核羟基络合物，如： $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ， $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ， $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 等。聚合反应式为：



$\xrightarrow{\text{OH}^-} \dots \xrightarrow{\text{OH}^-} [\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$ ，水解和聚合反应交替进行时，生成一系列复合的动力学中间产物，它们具有较高的分子量和较高的电荷，酸性红 4-BE 阴离子即发色基团就可以与之产生配位键，使配位化合物表面电荷趋向中性，胶体脱稳产生无定型絮体，絮体不断由小变大，产生沉淀，与溶液分开，从而达到去除的目的。

3.1.1 絮凝剂投加量的影响 pH 为 4，适宜的搅拌条件，改变 PFS 的投加量，按 2.3 项进行实验，测定并计算 COD_{Cr} 的去除率和脱色率，结果见图 1。

由图 1 可看出，随着絮凝剂量的增加，COD_{Cr} 的去除率和脱色率逐渐升高，但当 PFS 的量超过 100mg·L⁻¹ 时，都不再有多大提高，这是由于絮凝剂在水中形成了大量的矾花，形成

网状结构所致。考虑到实际应用，因而选 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的PFS投加量为最佳。

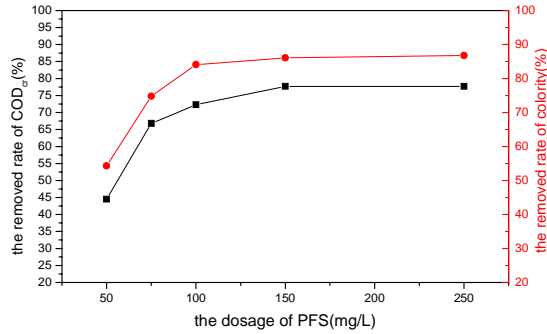


图1 PFS 投加量对 CODCr 和色度的影响

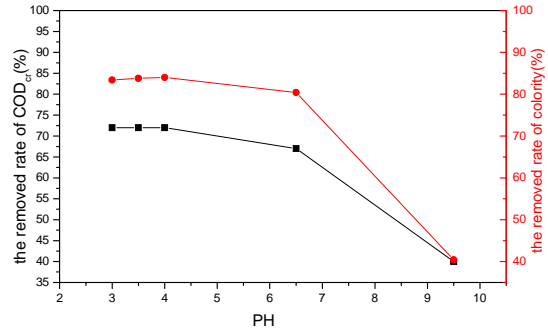


图2 PH 对 CODCr 和色度的影响

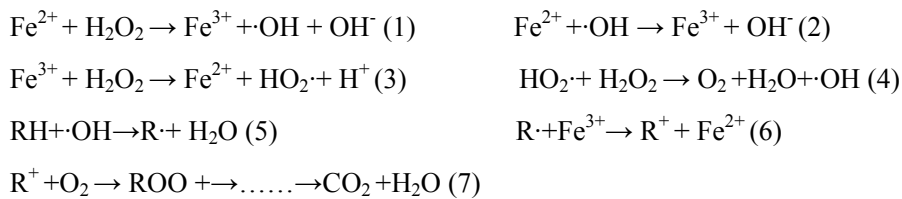
3.1.2 pH值的影响 投加PFS $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，适宜的搅拌条件，改变溶液的PH值，按 2.3 项进行实验，测定并计算COD_{Cr}的去除率和脱色率如图2。

在酸性条件pH=4 时，可以达到很好的处理效果，pH值升高，COD_{Cr}去除率、脱色率减小，这是因为在酸性条件下，发色基团可与铁的络合物形成不溶性的复合物而产生沉淀，而随着PH值的升高，形成的氢氧化铁胶体表面电荷较少，对发色基团的吸附力就会减小，导致脱色率降低。本实验所用的固体PFS本身为酸性，在最佳用量时，可使水样的PH值调为 3.5，考虑到实际操作过程中的简便，选pH值为 3.5 最佳。

3.2 Fenton 试剂氧化反应机理

通过最佳的絮凝条件，对废水进行混凝处理后，得到的滤液其COD_{Cr}去除率为 72%，脱色率为 84%，对其进一步进行氧化处理。

Fenton 试剂具有极强的氧化能力,其作用机理如下:



即H₂O₂在Fe²⁺的催化作用下生成氧化能力更强的羟基自由基，·OH的氧化电位为 2.8V，仅次于氟的 2.87V，对生物降解或一般化学氧化剂难以奏效的有机废水有较好的处理效果。

3.2.1 H₂O₂投加量的影响 在PH值为 3 条件下，投加FeSO₄·7H₂O固定为 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，反应时间为 60min,测定COD_{Cr}，所得结果如图 3 所示。

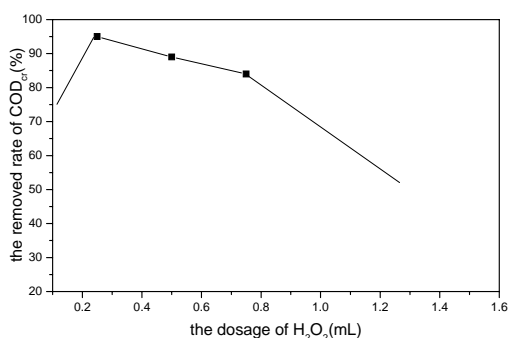


图 3 H₂O₂投加量对COD_{Cr}去除率影响

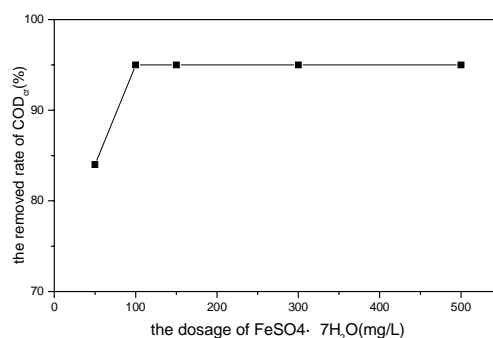


图 4 FeSO₄·7H₂O投加量对COD_{Cr}去除率的影响

从图 3 中可以看出，当H₂O₂=0.25mL时，COD_{Cr}的去除率达到 95%，随着H₂O₂量逐渐增高，COD_{Cr}的去除率降低，这是由于H₂O₂在浓度较低时，随着H₂O₂的浓度增加，产生的·OH量增加；当H₂O₂的浓度超过一定浓度时，H₂O₂在反应一开始就把Fe²⁺迅速氧化为Fe³⁺，而使反应在Fe³⁺的催化下进行，这样既消耗了H₂O₂又抑制了·OH的产生，并且过量的H₂O₂其还原性从一定程度上增加了出水中的COD_{Cr}值^[4]。因而，选H₂O₂=0.25mL为氧化剂最佳投加量。

3.2.2 FeSO₄·7H₂O投加量的影响 在PH=3, H₂O₂=0.25mL, t=60min时，测定不同FeSO₄·7H₂O投加量反应终了时水样的COD_{Cr}，如图 4。

当无Fe²⁺条件下，H₂O₂难以分解产生羟基自由基；当Fe²⁺的浓度过低时，羟基自由基的产生量和产生速度都很小，降解过程受到抑制。从图 4 可以看出，当FeSO₄·7H₂O = 100mg·L⁻¹时，COD_{Cr}的去除率达到 95%。随着FeSO₄·7H₂O值逐渐增高，COD_{Cr}去除率不再变化，表明反应已经进行彻底，因而选择FeSO₄·7H₂O =100mg·L⁻¹较为理想。

3.2.3 反应时间的影响 在pH值 3 条件下，H₂O₂ =0.25mL，FeSO₄·7H₂O =100mg·L⁻¹，测定不同反应时间水样的COD_{Cr}，如图 5 所示。

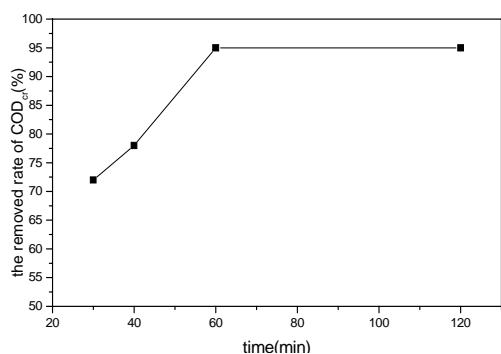


图 5 反应时间对 COD_{Cr} 去除率的影响

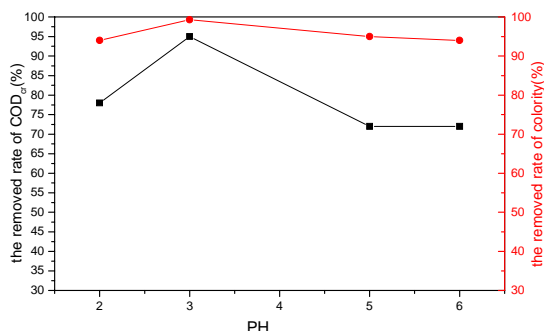


图 6 PH 对 COD_{Cr} 和色度的影响

从图 5 中不难看出, 当时间为 60min 时, COD_{Cr} 去除率已经达到最大, 时间再长对反应来说已经没有任何意义, 所以 $t=60\text{min}$ 为最佳反应时间。

3.2.4 pH 值的影响 当 $\text{H}_2\text{O}_2=0.25\text{mL}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}=100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 $t=60\text{min}$ 时, 则不同 pH 值对 COD_{Cr} 去除率和脱色率的影响见图 6。

Fenton 试剂是在酸性条件下发生作用的, 而在中性和碱性的环境中, Fe^{2+} 不能催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 而是生成了 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体, 该胶体可以吸附部分有机物, 从而使溶液的 COD_{Cr} 得到部分去除。当 pH 值低于 3 时, 溶液中的 H^+ 浓度过高, 反应 $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$ 受到抑制, $\text{Fe}(\text{III})$ 不能顺利地还原为 $\text{Fe}(\text{II})$, 从而影响 Fenton 试剂的氧化能力^[4]。从图 6 可以看出 COD_{Cr} 的去除率, 脱色率在 pH=3 条件下最高, 分别达到 95% 和 99.3%, 随着 pH 值的升高 COD_{Cr} 去除率显著下降。因此, 选择 pH=3 的反应条件最为理想。

3.3 磁化实验机理探讨

选取 Fenton 试剂处理经混凝后废水在最佳反应条件下引入强磁场中进行反应, 测定不同磁场强度、不同反应时间对 COD_{Cr} 去除率的影响, 如图 7。

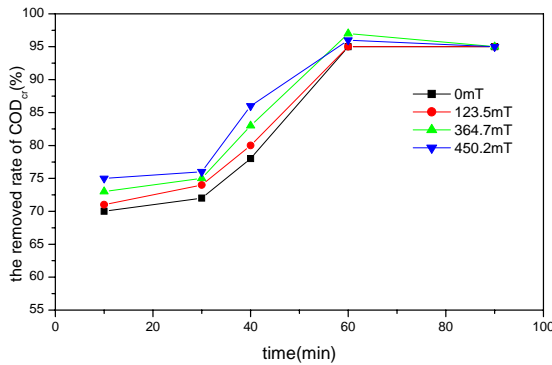


图 7 反应时间对 COD_{Cr} 去除率的影响

由左图可以看出, 在相同的磁化时间下, COD_{Cr} 去除率随着磁场强度的增加而增加。但是随着磁化时间的增加, 不同磁场条件下的 COD_{Cr} 去除率趋于一致。结果表明, 随着磁场强度的增加从 Fenton 试剂中产生 $\cdot\text{OH}$ 速率随之增加, 但是产率并没有变化。

我们可以从自由基的角度对机理进行分析: 自由基重结合只能发生在单重态自由基对之间。自由基对的单重态向三重态的转化可以防止自由基的重结合。在外加磁场作用下, 自由基对的自旋矢量的拉莫尔(Larmor)旋进速度会发生变化。两个自旋矢量的旋进速度之差 ($\Delta\omega$) 可下式表示:

$$\Delta\omega = \left(\frac{\Delta g \mu_B H_0}{h} \right) \pm (a_1 - a_2) I$$

式中, $\Delta g = |g_1 - g_2|$, g_1 与 g_2 是两个自由基独电子的 g 值, 与体系本性相关, μ_B 是玻尔磁子, h 是普朗克常数, H_0 是外磁场强度, a_1 、 a_2 是两个自由基的超精细耦合常数, I 是核自旋量子数。 $\Delta\omega$ 值的大小可决定自由基对两个自旋矢量的 S 态 (单重态) 向 T 态 (三重态) 转变的速度。按上面公式, 上述转变速度会随 Δg 的增大 H_0 的增大而提高^[5]。对于要处理的酸性红 4-BE 染料废水而言, 微观结构的 Δg 为定值, 因此拉莫尔旋进速度之差 $\Delta\omega$ 的值仅取决于宏观外加磁场的强弱。

大小。按照上式, H_0 越大, $\Delta\omega$ 就越大, S态与To态之间转化的时间越短, S态向To态转变的速度也就越快, 即单重态的总数就越少, 发生重结合的可能性就越小, 化学反应速度就越快。即磁场强度越大从Fenton试剂中产生 $\cdot\text{OH}$ 的速率也越快。 $\cdot\text{OH}$ 生成越快, 其发生氧化反应的速度也就越快, 在相同的时间下, COD_{Cr} 去除率也就会相应的提高。

4、结论

4.1 实验处理前后水样指标

表 2 实验处理前后水的指标

指标	COD_{Cr} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	色度
原液	346	2200
PFS 混凝沉淀	95	352
磁强化 Fenton 试剂氧化	19	15

4.2 处理前后水样紫外-可见光谱图比较

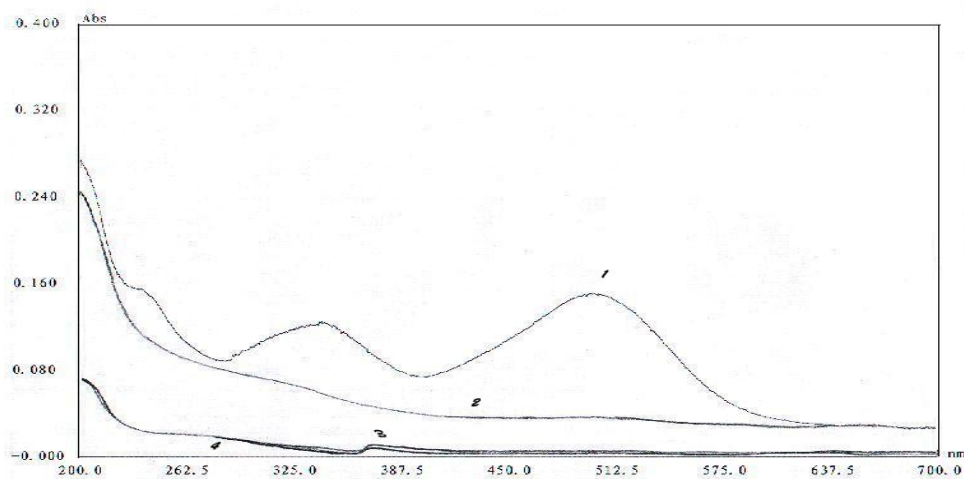


图 8 处理前后水样紫外可见光谱图

(1-处理前水样紫外可见光谱图; 2-混凝沉淀后水样紫外可见光谱图; 3-fenton 试剂氧化处理后水样紫外可见光谱图; 4-磁 fenton 试剂氧化处理后水样紫外可见光谱图)

由图可知, 未处理前水样在紫外可见区有明显的吸收峰。混凝沉淀处理后, 最大吸收峰基本上消失, 说明发色基团已被破坏; 经 fenton 试剂进一步氧化后, 水样已经完全被氧化, 达到了深度净化; 而磁强化氧化后和单独氧化后的水样的紫外可见光谱图非常近似 (反应时间不同), 这也很好的证明了外加磁场提高了 $\cdot\text{OH}$ 的产生速率, 但是没有提高其产率。

4.3 实验结论

(1) 采用混凝-fenton 试剂,对初始浓度为 400mg/L, COD_{Cr} 为 346 mg/L, 色度为 2200 倍的染料废水进行了多重优化, 可使 COD_{Cr} 去除率达到 95%, 脱色率达到 99.3%, 而且减少了 PFS 和 fenton 试剂单独处理废水的使用量, 可以说既经济又合理。

(2) 外加磁场虽然没有提高产率, 但却改变了 Fenton 试剂体系中·OH 的产生速率, 这对于实际应用很有价值。

参考文献

- [1] 余祚洁. 环境科学丛刊, 1985, 6 (1): 10.
- [2] Chunmei Zhu, Liangyan Wang, Linren Kong, et al. Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution[J]. Chemosphere, 2000, 41:303-309.
- [3] 李凤亭. 印染废水脱色技术发展近况[A]. 第五届全国混凝技术研讨会论文集[C]. 2001.
- [4] 陈传好, 谢波, 任源等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制 2000(5): 93-96.
- [5] Mills Andrew, Morris Sian .Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide :A study of the intermediates[J]. J Photochem Photobiol, A. 1993, 70(2):183-191.

Study on Treatment of Acidic Red 4-BE Dye Wastewater by Magnetic-assistant Coagulation-Fenton method

HeZhiQiang LuXiuGuo* JiaoLing RenHuanDi

(College of Chemistry and Environmental Science , HeBei University , Baoding 071002 , China)

Abstract

The Coagulation-Fenton was used in treating acidic red 4-BE dye wastewater in first and all kinds of influential factors of removal COD_{Cr} were discussed in this article, by importing magnetization assisted Fenton to optimize wastewater more after coagulation. As is indicated in the results of the experiment by using Coagulation-Fenton, when the initial concentration of the dye was 400mg/L, COD_{Cr} was 346mg/L and chroma was 2800 times, the total removed rate of COD_{Cr} reached 95% and colority reached 99.3%; besides, the time to treat wastewater by using fenton in magnetization was decreased, which improved the efficiency of reaction.

Keywords: magnetization coagulation fenton acidic red 4-BE

作者简介: 贺志强 (1980、11-), 男, 河北大学 04 级硕士研究生, 主要研究方向高级氧化技术在水处理中的应用基础研究。电话: 13673283520。E-mail: hzq203@sina.com。

鲁秀国 (1964、10-), 男, 河北大学教授, 主要从事高级氧化技术及其水处理药剂的合成和应用研究。