

非均相电芬顿法处理染料废水

王莹¹, 侯党社¹, 韩莉萍¹, 蒋绪¹, 马红竹²

(1、咸阳职业技术学院能源化工研究所 陕西咸阳 712000; 2、陕西师范大学化学与材料科学学院 陕西西安 710062)

摘要: 本文以改性膨润土为催化剂, 采用电芬顿降解的方法, 研究了不同离子改性膨润土、染料废水初始pH、催化剂的加入量、反应时间对染料废水脱色效果的影响。研究表明铁改性膨润土、pH为4、催化剂加入量为18g/L、反应10分钟活性红染料废水脱色效果最好, 脱色率达到98%。

关键词: 非均相; 电芬顿; 染料废水; 脱色; 膨润土

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 94047- (2015) 02-042-03

印染废水是我国各大水域的重要污染源。染料是印染废水中的主要污染物, 全世界每年以废弃物形式排放到环境中的染料约有 6×10^8 kg, 这些染料大多难以被分解, 容易在环境中滞留积累, 并对正常的生态平衡与人类健康造成严重危害。如何有效地解决染料废水的污染问题已成为当务之急^[1-2]。本文通过金属离子改性膨润土, 制备非均相催化剂, 采用电芬顿方法处理染料废水, 此方法操作简单, 脱色效果较好, 染料废水的脱色率达到98%。

1 实验部分

1.1 实验原料

氢氧化钠, 浓硫酸, 氯化铁, 硫酸铜, 氯化钴以上药品均为分析纯, 活性染料KE-3B, 钠基膨润土等。

1.2 实验仪器

85-2恒温磁力搅拌器; 721型分光光度计; WYK-302B2直流稳压电源(扬州爱克赛电子有限公司); DZF-6050型真空干燥箱(上海精密实验设备有限公司)。

1.3 实验装置

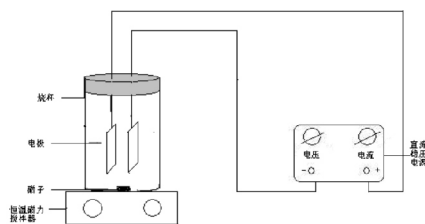


图1 实验装置图

实验装置如图1所示, 电化学催化过程在温度为25℃, 容量为500ml的电解池中进行, 电极使用面积为19.2cm²(3.2cm × 6cm)的石墨电极, 两平行电极被垂直固定在电解池中。

1.4 实验步骤

1.4.1 催化剂的制备

将钠基膨润土与一定量盐溶液混合后, 在80℃恒温搅拌2h, 抽滤, 将固体晾干。然后将所得固体在60℃下真空干燥箱中烘干, 再于马弗炉中400℃下焙烧3h。即制得改性膨润土催化剂。

1.4.2 染料废水降解过程

将染料废水250ml注入电解池中, 调节溶液pH值, 加入适量的催化剂, 调节磁力搅拌器转速为200rpm, 电压15V, 温度25℃, 电解一定时间后停止反应, 并测定, 脱色率(%)=(反应前后最大吸收波长处的吸光度差/反应前最大吸收波长处的吸光度) × 100%。

2 结果与讨论

2.1 初始pH对脱色效果的影响

图2是电压为10V, 体系温度为25℃, 活性红废水浓度为200mg/L, 催化剂为18g/L时, 负载铁离子的改性膨润土为催化剂, 活性红废水初始pH对脱色效果的影响图。由图可见, 初始溶液pH值的变化显著地影响着染料废水的脱色效果。

收稿日期: 2014-12-08

基金项目: 咸阳职业技术学院2012科研基金项目(项目编号2012KYA08)

作者简介: 王莹(1977—), 女, 陕西眉县人, 硕士, 主要研究方向: 催化化学。

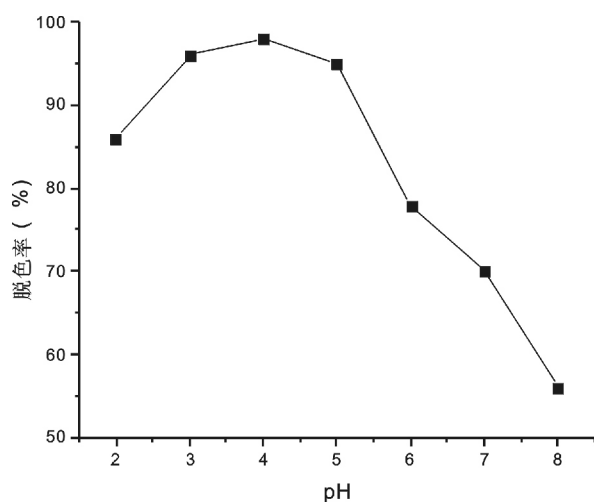


图2 初始pH对脱色效果的影响

由图可见, 活性红废水初始pH值在3~5时, 染料废水脱色效果较好, 废水的脱色率达95%以上, 其中pH值为4时, 脱色率可达98%。当pH值大于5时染料废水的脱色率突然下降。这可能是由于溶液的pH影响着电芬顿反应的速率, 影响着生成 $\cdot\text{OH}$ (羟基自由基) 的数量。在非均相芬顿催化剂生成的 $\cdot\text{OH}$ 具有很强的氧化能力 ($\cdot\text{OH}$ 氧化电位高达+2.8V), 当pH值升高时, 抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 而且使溶液中的 Fe^{2+} 转化为氢氧化物沉淀, 从而失去了催化能力, 所以染料废水的pH值升高不利于印染废水的脱色。同时在pH值较高的情况下, 溶液中的 H_2O_2 易于分解, 也会导致脱色率降低。而pH值在3~5时, 羟基自由基在酸性条件下氧化活性较高, 更易氧化反应中的有机物^[3-4], 同时pH值在3~5时有利于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的相互转化 ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$), 因此脱色率最高。而当初始pH值低于3时, 溶液中的 H^+ 浓度过高, Fe^{3+} 不能顺利地还原为 Fe^{2+} , 催化反应受阻, 即pH值的变化直接影响到 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的络合平衡体系, 从而影响 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[5]。因此, 初始pH值在3~5之间时, 活性红废水的脱色效果最佳。

2.2 催化剂加入量对脱色效果的影响

图3是电压为10V, pH值为4, 体系温度为25℃, 活性红废水浓度为200mg/L, 负载铁离子的改性膨润土为催化剂, 催化剂加入量对脱色效果的影响图。由图可见, 催化剂加入量对脱色效果有着显著的影响。

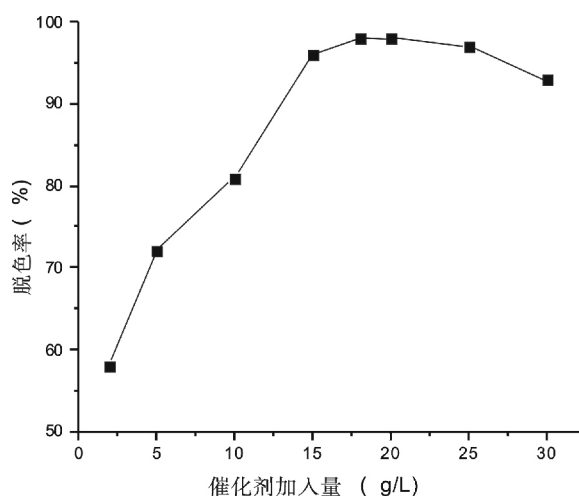


图3 催化剂加入量对脱色效果的影响

由图可见, 当催化剂加入量为2g/L时, 活性红废水的脱色率为58%, 随着催化剂的不断加入, 脱色率逐渐增大。催化剂加入量为15g/L时, 脱色率为96%, 增长逐渐缓慢。催化剂加入量为18g/L、20g/L时, 脱色率基本不变, 都在98%左右, 再增加催化剂, 脱色率反而有所减小。这可能是由于在一定范围内随着催化剂的增加, $\cdot\text{OH}$ 不断增多, 活性红逐渐被降解。而当催化剂加入量大于20g/L时, 可能是溶液中的 Fe^{2+} 消耗了部分 $\cdot\text{OH}$, 而导致脱色率降低。因此催化剂的加入量最佳值为18g/L。

2.3 反应时间对脱色效果的影响

图4是电压为10V, pH值为4, 体系温度为25℃, 活性红废水浓度为200mg/L, 负载铁离子的改性膨润土为催化剂, 催化剂加入量为18g/L时, 反应时间对脱色效果的影响图。由图可见, 反应时间对脱色效果有一定的影响。

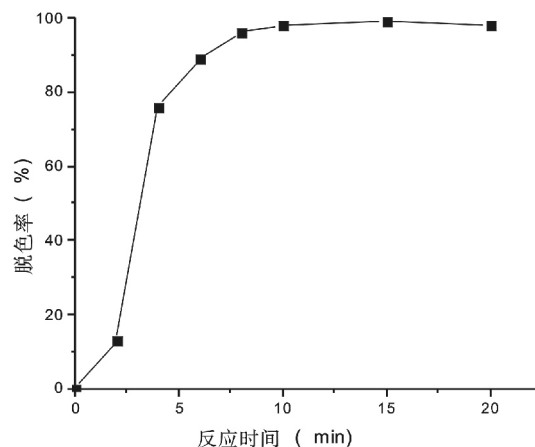


图4 反应时间对脱色效果的影响

由图可见,前2分钟内,染料废水的脱色率变化幅度比较小,可能是前期吸附起主导作用,而随着脱色时间的进行,电芬顿反应起到主导作用,染料的脱色率都开始迅速升高,10分钟左右可达到98%的脱色率,说明电芬顿反应对还原性染料的脱色效果比较明显。

2.4 不同非均相催化剂对脱色效果的影响

图5是电压为10V, pH为4, 体系温度为25℃时, 负载铁离子的改性膨润土为催化剂, 负载铜离子的改性膨润土为催化剂, 负载钴离子的改性膨润土为催化剂, 三种催化剂在pH为4时的脱色效果图。

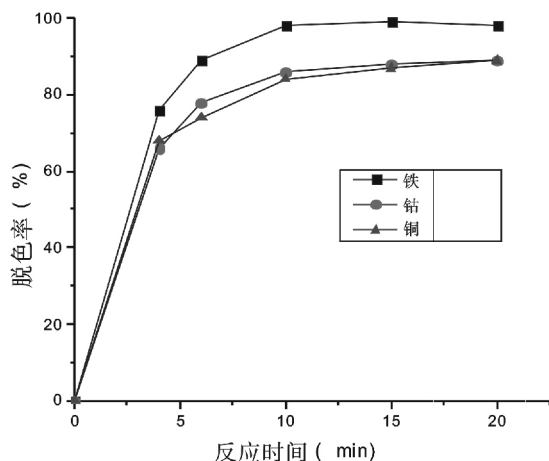


图5 不同金属改性催化剂对脱色效果的影响

由图可见,在脱色过程中,负载铁离子的改性膨润土催化剂的脱色效果最明显,脱色率约98%。而钴改性和铜改性催化剂反应20分钟后脱色率约为

89%和87%。可见,铁改性催化剂其催化性能优于其它两种催化剂。

3 结论

将负载铁离子的改性膨润土催化剂应用到电芬顿法处理活性红染料废水中,其脱色效果最佳。通过不同条件下对脱色效果的对比,表明初始pH值、催化剂的加入量、反应时间对脱色效果的影响较大,当pH为4、催化剂加入量为18g/L、反应10分钟后,铁改性催化剂使活性红染料废水脱色率达到98%。

参考文献

- [1]郑冀鲁,范娟,阮复昌.印染废水脱色技术与理论述评[J].环境污染治理技术与设备,2000,10(1):29-35.
- [2]吴锦斌,夏黎明,岑沛霖.应用Coriolus versicolor催化染料及印染废水脱色[J].化工学报,2002,9(53):967-971.
- [3]Yong J L,Xan Zh J.Phenol degradation by a nonpulsed Diaphragm glow discharge in an aqueous solution[J]. Environ Sci Technol,2005,39:8512-8517.
- [4]Liou R M,Chen Sh H.Fe(III)supported on resin as effective catalyst for the heter- geneous oxidation of phenol In aqueous solution[J].Chemosphere,2005,59:117-125.
- [5]林辛.非均相Fenton催化剂降解印染废水的技术研究[D].黑龙江.黑龙江大学,2010.

[责任编辑、校对:王军利]

The Treatment of Dyeing Wastewater in Heterogeneous Electro-Fenton System

WANG Ying¹, HOU Dang-she¹, HAN Li-ping¹, JIANG Xu¹, MA Hong-zhu²

(1. Research of Institute of Energy Chemical Industry, Xianyang Vocational Technical College, Shaanxi Xianyang, 712000, China; 2. School of Chemistry & Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an, 710062, China)

Abstract: The degradation dyeing wastewater catalyzed by metal ion modified bentonite in the electrochemical reactor has been investigated. The effects of pH, the different metal ion and dosage of catalyst on the efficiency of the electrochemical degradation process were studied. It was found that the bentonite modified by Fe³⁺ had the highest electrochemical catalytic activity for the electrochemical degradation dyeing wastewater in pH 4. Its color removal rate could reach up to 98%.

Keywords: Heterogeneous; Electro-Fenton; Dyeing wastewater; Decoloration; Bentonite