

煤渣在改良 Fenton 法处理结晶紫废水中的应用

王 艳,王曙光,宋祖德,李孝洋,胡宗林,刘凯丽

(安徽科技学院 环境科学与工程系,安徽 凤阳 233100)

摘 要:针对当前常规 Fenton 法存在的 H_2O_2 耗量大和产生铁污泥的问题,提出了以煤渣作为催化剂载体的改良 Fenton 法。对比了常规 Fenton 法以及改良 Fenton 法对结晶紫废水的降解效果,分别从煤渣粒径、 H_2O_2 投加量和初始 pH 值出发分析比较了两种处理方法对结晶紫去除率的影响。结果显示,改良 Fenton 法优于常规 Fenton 法的处理效果,达到了以废治废的目的。

关键词:煤渣;染料废水;结晶紫;改良 Fenton 法

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2014)01-0064-04

Application of Cinder in Treatment of Crystal Violet Wastewater in the Improved Fenton Method

Wang Yan, Wang Shuguang, Song Zude, Li Xiaoyang, Hu Zonglin, Liu Kaili

(Department of Environmental Science and Engineering, Anhui Science and Technology University, Fengyang, Anhui 233100, China)

Abstract: In order to solve the problem of large consumption of H_2O_2 in traditional Fenton method, a new approach called the improved Fenton method which uses cinder as catalytic carrier was put forward. A comparative study was conducted on the degradation efficiency of crystal violet between conventional Fenton method and the improved Fenton method with particle sizes of cinder, H_2O_2 dosage and pH value examined. The result shows that the improved Fenton method is better than the traditional Fenton method in the crystal violet removal efficiency and can serve the purpose of treating waste with waste.

Key words: cinder; dye wastewater; crystal violet; improved Fenton method

染料废水是印染行业生产中常见的对环境污染严重的难以生物降解的废水^[1-2]。Fenton 法是一种利用亚铁离子催化 H_2O_2 分解产生氧化性很强的 $\cdot OH$ 自由基来氧化分解有机物的高级氧化技术^[3-4],具有反应速度快、操作简单、反应物易得、反应条件温和等优点而受到国内外水处理界的广泛重视^[3]。

虽然 Fenton 试剂在去除废水中难降解有机污染物时具有明显优势,但由于在该过程中 H_2O_2 、 Fe^{2+} 的投加大,且受到废水 pH 值限制,易产生大量含铁污泥需进一步处理等问题而导致 Fenton 试剂在使用过程中成本较高。本实验的目的在于尝试将具有催化功能的 Fe^{2+} 负载在固体废弃物煤渣上作为催化剂,以结晶紫溶液模拟染料废水作为研究对象,考察煤渣粒径、pH 值、 H_2O_2 投加量与去除效率的关系,并将其与常规 Fenton 法的处理效果进行对比。为确保 Fe^{2+} 不会随水流失而产生含铁污泥,并降低 H_2O_2 用量,改善 Fenton 法的经济性能提供依据。

收稿日期:2013-07-31

基金项目:安徽省教育厅自然科学基金项目(KJ2012B054);高等学校人才引进专项基金项目(ZRC2012328);国家大学生创新创业训练项目(201210879001);安徽科技学院大学生创新基金项目

作者简介:王 艳(1983—),女,湖北天门人,讲师,博士,主要从事高级氧化技术在水污染控制领域的研究工作。

E-mail:wangyanht@163.com

1 实验部分

1.1 实验仪器与材料

pH 酸度计, Mettler Toledo 公司生产; 721 紫外分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司。结晶紫, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 (30%), H_2SO_4 , NaOH 等均为分析纯; 煤渣为锅炉房取材。

1.2 负载型催化剂的制备

取煤渣进行研磨, 然后在 0.3~0.5 mm, 0.2~0.3 mm, 0.15~0.2 mm, 0.1~0.15 mm 和 0.05~0.1 mm 的筛子上分级过筛后备用。

分别称取 10 g 不同粒径的煤渣浸泡在 100 mL 10 g/L 的 FeSO_4 溶液中, 震荡 24 h, 过滤后于 100~110 °C 下烘干 2 h, 在 400 °C 下焙烧 3 h 备用。

1.3 实验方法

配制 1 000 mg/L 的结晶紫模拟废水储备液, 实验时取一定量该模拟废水储备液于 200 mL 容量瓶内, 加纯净水至刻度线, 定容。然后倒入锥形瓶中, 加入一定量的负载型催化剂, 开启恒温震荡器, 加入设定量的 H_2O_2 , 反应至所设定时间, 取样, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 采用分光光度法在 590 nm 处测定其吸光度值, 结晶紫去除率 = 反应前后吸光度值差 / 反应前的吸光度值 $\times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同氧化工艺对脱色去除效果的影响

为了考察改性煤渣在改良 Fenton 法处理染料废水中的作用, 在 pH 值为 3, 染料初始浓度为 40 mg/L, H_2O_2 投加量为 20 mg/L, 煤渣投加量为 3 g/L, 常规 Fenton 法中亚铁离子的投加量为 9.84 mg/L 的条件下, 探讨了改性前后煤渣对染料的吸附情况, 单独 H_2O_2 , 常规 Fenton 法和改良 Fenton 法对染料脱色去除效果, 结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 单独 H_2O_2 对染料的氧化脱色作用非常小, 几乎可以忽略。煤渣在改性前后对结晶紫均有一定的吸附作用, 而且煤渣在改性前对染料吸附去除率比改性后煤渣对染料吸附去除率略高。为了初步探究其原因, 用表面孔径测定仪, 测定了煤渣改性前后表面性质, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 改性后煤渣的比表面积及孔径均小于改性前。可能是由于煤渣在改性过程中部分孔洞因氧化物的存在而受到堵塞。

同时, 由图 1 可知, 在开始阶段, 无论是采用常规的 Fenton 法还是改良的 Fenton 法, 结晶紫的去除率均随反应时间的延长而增大, 但当反应时间达到 60 min 之后, 反应时间的延长不会对结晶紫的去除率产生显著的影响。产生这种现象的原因主要是因为随着反应的进行氧化剂逐渐消耗直至全部消耗, 从而导致了反应后期因缺乏氧化剂而导致脱色去除反应逐渐停止。

在反应初始阶段常规 Fenton 法对结晶紫的脱色去除速率高于改良 Fenton 法, 而在反应后期常规 Fenton 法对结晶紫的去除率明显低于改良 Fenton 法。在同样的条件下, 由于常规 Fenton 法体系为均相体系, 更加有利于氧化剂与结晶紫相接触而发生反应; 而改良 Fenton 法体系为非均相体系, 氧化剂和污染物结晶紫必须要溶质的传质达到催化剂表面, 进而发生反应, 故其脱色速率低于均相体系的常规 Fenton 法体系。但是, 常规 Fenton 法体系为均相体系, 一方面, 氧化剂双氧水在亚铁离子的催化作用下迅速分解为氧化能力极强而生存寿命极短的羟基自由基, 在这个过程中部分自由基可能因来不及与结晶紫反应而消失, 从而导致了双氧水的浪费; 另一方面, 亚铁离子在催化 H_2O_2 分解氧化降解结晶紫的同时转化为对 H_2O_2 催化能力很

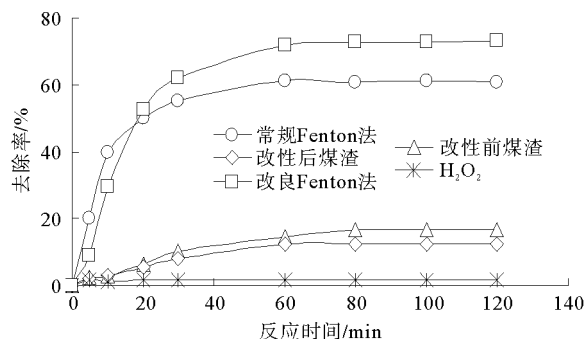


图 1 不同氧化工艺对废水脱色去除率的影响

Fig. 1 Effect of the different oxidation conditions on the decolorization rate

表 1 煤渣的表面性质

Tab. 1 Surface properties of cinder

样品名	比表面/(m^2/g)	平均孔径/mm
改性前煤渣	3.69	40.7
改性后煤渣	2.62	8.4

弱的三价铁离子,随着反应的进行催化剂逐渐消耗直至全部转化为三价铁离子,从而导致了反应后期因缺乏强有力的催化剂而导致脱色反应减慢或停止。而在改良 Fenton 法中的活性催化组分存在于催化剂的表面及孔径表面,双氧水要分解为羟基自由基需要经过传质过程,虽然会导致反应速率的降低,但也由此减少了双氧水的浪费。与此同时,煤渣是一种多孔物质,对结晶紫也存在一定的吸附作用,从而也为该法提高结晶紫废水的脱色去除率做出了一定的贡献。

2.2 煤渣粒径对脱色去除效果的影响

在 pH 值为 3,染料初始浓度为 40 mg/L, H₂O₂ 投加量为 20 mg/L,煤渣投加量为 3 g/L 的条件下,反应 60 min 后,考察了 5 种不同粒径的煤渣对结晶紫去除效果的影响,其结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,随着煤渣粒径逐渐减小,结晶紫溶液的脱色去除效果就越好,粒径在 0.05~0.1 mm 范围内的催化剂效果最佳。0.05~0.1 mm 范围内煤渣的比表面积相比其他几种范围粒径的较大,利于活性基团的负载,使其在催化氧化过程中提供了更多的活性部位,所以其对结晶紫的去除效果也最佳。

2.3 H₂O₂ 投加量对脱色去除效果的影响

在 pH 值为 3,染料初始浓度为 40 mg/L,煤渣投加量为 3 g/L 的条件下,根据改良 Fenton 法在反应过程中铁滤出量的最大值确定常规 Fenton 法中亚铁离子的投加量为 9.84 mg/L,反应 60 min 后,比较了常规 Fenton 法和改良 Fenton 法在不同 H₂O₂ 投加量下对结晶紫去除效果的影响,其结果如图 3 所示。

由于体系中虽然存在 ·OH, H₂O₂ 和 H₂O· 等具有氧化能力的基团,但 H₂O₂ 和 H₂O· 均无法在短时间袭击氧化结晶紫的中心碳原子而使得结晶紫脱色^[7-8]。而 ·OH 的氧化还原电位均高于 H₂O₂ 和 H₂O·,能使得结晶紫的结构被破坏而脱色^[7]。由图 3 可以看出, H₂O₂ 投加量对结晶紫模拟废水的脱色去除率有很强影响。在投加量过低(小于 20mg/L)的时候,常规 Fenton 法和改良 Fenton 法均无法产生足够多的 ·OH 来使结晶紫充分脱色。随着 H₂O₂ 投加量的不断增加,结晶紫废水的脱色去除率也不断增加。采用改良 Fenton 法,当 H₂O₂ 投加量达到 20 mg/L 时,结晶紫脱色去除率达到最大为 81%;而采用常规 Fenton 法,当 H₂O₂ 投加量达到 30 mg/L 时,结晶紫去除率达到最大为 62%。继续增加 H₂O₂ 投加量,在两种处理方法中,结晶紫的去除率都没有明显的增加,可能是因为体系中发生了如下反应^[5-6]:



也就是过量的 H₂O₂ 同时成为 ·OH 的抑制剂而使得结晶紫的去除率不再明显增加。因此处理过的废水中残留大量的 H₂O₂,而造成耗材的浪费。常规的 Fenton 法在 H₂O₂ 投加量为 30 mg/L 时,结晶紫废水的脱色去除率达到最大,而改良的 Fenton 法在 H₂O₂ 投加量为 20 mg/L 时就已经达到最高点。也就是说在同等条件下,改良的 Fenton 法比常规的 Fenton 法降低了 H₂O₂ 的消耗,节约了成本。

2.4 pH 值对脱色去除效果的影响

在染料初始浓度为 40 mg/L, H₂O₂ 投加量为 30 mg/L,煤渣投加量为 3 g/L,常规 Fenton 法中亚铁离子的投加量为 9.84mg/L 的条件下,根据改良 Fenton 法在反应过程中铁滤出量的最大值确定在反应 60 min

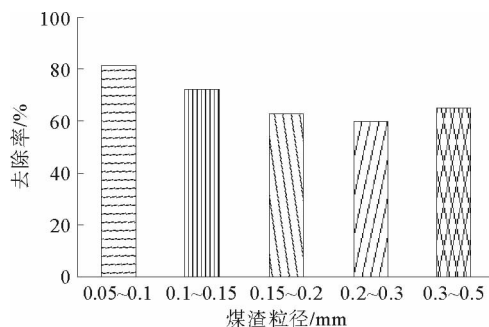


图 2 煤渣粒径对废水脱色去除率的影响

Fig. 2 Effect of particle sizes of cinder on the decolorization rate

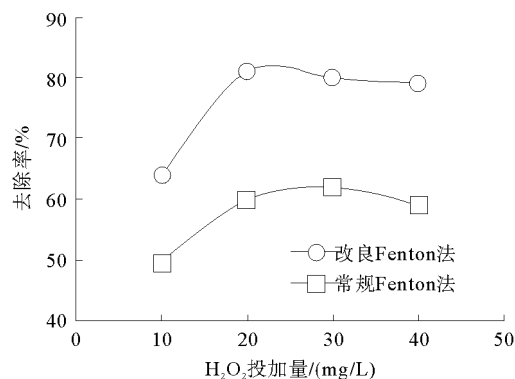


图 3 H₂O₂ 投加量对废水脱色去除率的影响

Fig. 3 Effect of H₂O₂ dosage on the decolorization rate

后,考察了常规 Fenton 法和改良 Fenton 法不同初始 pH 值对结晶紫去除效果的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,采用常规 Fenton 法和改良 Fenton 法降解结晶紫废水时,其去除率均随溶液初始 pH 值的升高而先增加后减少。根据 Fenton 氧化法的反应理论,pH 值过高会使溶液中的 Fe^{2+} 沉淀而失去催化能力,从而抑制 $\cdot\text{OH}$ 的产生^[9]。当 pH 值过低时,溶液中的氢离子浓度过高,溶液中大量的 H^+ 与反应体系中的 $\cdot\text{OH}$ 反应生成无氧化能力的水,催化反应就会受到抑制^[10]。改良 Fenton 法与常规 Fenton 法比较,改良的 Fenton 法在中性和偏碱性的条件下都能达到相对较好的处理效果,节约了酸的使用量。

3 结论

实验对比了常规 Fenton 法和改良 Fenton 法对结晶紫模拟废水的处理效果,结果显示改良 Fenton 法优于常规 Fenton 法。常规 Fenton 法和改良 Fenton 法中结晶紫染料的去除率均随 H_2O_2 投加量的增加而增加,随初始 pH 值的升高而先增加后逐渐减少。而且改良 Fenton 法中结晶紫染料的去除率均随煤渣粒径的增加而下降。由于煤渣来源丰富,处理工艺简单,使得改良 Fenton 法在提高回收利用率方面具有一定的效果,也达到了以废治废的目的。

参考文献:

- [1]任南琪,周显娇,郭婉茜,等.染料废水处理技术研究进展[J].化工学报,2013,64(1):84-94.
Ren Nanqi,Zhou Xianjiao,Guo Wanqian,et al. A review on treatment methods of dye wastewater[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China),2013,64(1):84-94.
- [2]马万征,陈冬,戴明星,等.壳聚糖-活性炭复合材料处理印染废水的研究[J].山东科技大学学报:自然科学版,2013,32(3):55-58.
Ma Wanzheng,Chen Dong,Dai Mingxing,et al. Treatment of dyeing wastewater by chitosan-activated carbon composite[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology:Natural Science,2013,32(3):55-58.
- [3]阮洋,邹有良,沈卓贤,等.Fenton 法处理低浓度含氰电镀废水的研究[J].水处理技术,2012,38(1):114-117.
Ruan Yang,Zou Youliang,Shen Zhuoxian,et al. Cyanide removal from electroplating wastewater by Fenton[J]. Technology of Water Treatment,2012,38(1):114-117.
- [4]王辉,蒋进元,周岳溪,等.Fenton 法深度处理腈纶废水的特性[J].环境科学研究,2012,25(8):911-915.
Wang Ye,Jiang Jinyuan,Zhou Yuexi,et al. Characteristics of Fenton process in advanced treatment of acrylic fiber wastewater[J]. Research of Environmental Sciences,2012,25(8):911-915.
- [5]Hsueh C,Huang Y H,Wang C,et al. Photoassisted Fenton degradation of non-biodegradable azo-dye (Reactive Black 5) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral pH[[J]]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2006,245(1/2):78-86.
- [6]Herney-Ramirez J,Vicente M A,Madeira L M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment:A review[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2010,98(1/2):10-26.
- [7]Zhang H,Wu J,Wang Z,et al. Electrochemical oxidation of Crystal Violet in the presence of hydrogen peroxide[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology,2010,81(11):1436-1444.
- [8]Palma-Goyes R E,Guzmán-Quque F L,Peñuela G,et al. Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products[J]. Chemosphere,2010,81:26-32.
- [9]周美珍,郭涓,李萍.Fenton 试剂氧化处理甲基橙模拟废水的条件研究[J].化学工程与装备,2011(12):195-197.
Zhou Meizhen,Guo Juan,Li Ping. Study of simulated wastewater methyl orange by Fenton reagent oxidation[J]. Chemical Engineering and Equipment,2011(12):195-197.
- [10]Gulkaya I,Surucu G A,Dilek F B. Importance of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater[J]. Journal of Hazardous Material,2006,B136:763-769.

(责任编辑:吕海亮)

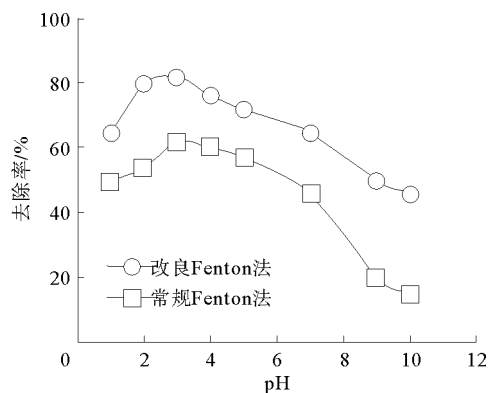


图 4 pH 值对废水脱色率的影响

Fig. 4 Effect of pH on the decolorization rate