第 20 卷 第 6 期
2004 年 12 月

哈 尔 滨 商 业 大 学 学 报(自然科学版)
Journal of Harbin University of Commerce (Natural Sciences Edition)

Vol. 20 No. 6
Dec. 2004

H_2O_2/ Fe^{3+} 系统氧化活性染料废水的研究

王滨松[1],黄君礼[1],张　杰[2]

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090;
2. 东北林业大学 生命科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘　要:采用 H_2O_2/ Fe^{3+} 系统对商业染料活性红(FN - 2BL red)、活性蓝(C - R blue)和活性黄(C - 2R yellow)配制的废水进行了脱色研究. 结果表明,当染料质量浓度为 400 mg/L 时,pH 值为 2.5,H_2O_2 质量浓度为 646 mg/L,Fe^{3+} 浓度是 0.25 mmol/L,反应温度在 60 ℃,反应 20 min,3 种活性染料废水的色度去除率均达到 99 %以上;在以上优化的脱色工艺条件下,通过正交试验以 COD 去除率为指标确定最佳降解工艺条件. 结果表明,初始 pH 值为 2.5,过氧化氢质量浓度对于活性红、活性蓝和活性黄废水分别为 850、782、646 mg/L,Fe^{3+} 浓度为 1 mmol/L,反应温度为 60 ℃,反应 60 min. 在最优工艺条件下,活性红、活性蓝和活性黄废水的 COD 去除率分别达到 93.6 %、94.5 %和 96.3 %.

关键词:活性染料;催化氧化;色度;降解

中图分类号:X703　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1672 - 0946(2004)06 - 0691 - 05

Study on oxidation of reactive dye waste water with H_2O_2/ Fe^{3+}

WANG Bin-song[1], HUANG Jun-li[1], ZHANG Jie[2]

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
2. School of Life Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Three types of simulated commercial reactive dye waste water, separately prepared with FN - 2BL red, C - R blue, and C - 2R yellow, were decolorized with H_2O_2/ Fe^{3+}. The experimental results showed that the colority removal efficiencies were above 99 % at pH = 2.5, Fe^{3+} 0.25 mmol/L, H_2O_2 646 mg/L, 20 min and 60 ℃ when the concentration of dye was 400 mg/L. Based on the optimized decolored conditions, the optimum conditions required for degradation, determined by perpendicular test, were pH = 2.5, Fe^{3+} 1 mmol/L, H_2O_2 850 mg/L for FN - 2BL red, H_2O_2 782 mg/L for C - R blue, H_2O_2 646 mg/L for C - 2R yellow, 60 ℃, and 60 min. The observed COD removal efficiencies were 93.6 %, 94.5 %, and 96.3 % for FN - 2BL red, C - R blue, and C - 2R yellow, respectively.

Key words: reactive dye; catalytic oxidation; colority; degradation

活性染料已成为纺织印染行业应用最广的一类染料,主要用于棉、毛、丝、麻及聚酰胺织物的染色[1]. 采用活性染料在纺织品染色加工过程中,排出废水的共同特点是高色度和含有较低的 BOD 和 COD 值,如果直接排放,势必造成严重的环境污染. 目前印染废水的脱色问题已成为国内外研究的热点,例如已有大量研究及应用的报道采用生化处理法[2,3]、吸附脱色法[4]和混凝脱色法[5]等处理染料,但是一般效果并不十分理想[6].

以生成羟基自由基为标志的高级氧化工艺,如 Fenton 试剂、光化学氧化法、超声辐射降解法等,被认为是有效处理活性染料废水高色度的方法[7],其中 Fenton 试剂以其设备简单和操作方便等优点得到最广泛的研究与应用[8~10]. Fenton 试剂产生 ·OH

收稿日期:2004 - 09 - 18.
基金项目:黑龙江省自然科学基金资助项目(E01 - 06).
作者简介:王滨松(1970 -),男,博士生,研究方向:废水处理高级氧化技术.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

机理如下[11]

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^- \quad (1)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+ \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2 \quad (3)$$

$$H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow HO_2\cdot + H_2O \quad (4)$$

$$Fe^{2+} + \cdot OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (5)$$

$$HO\cdot + \text{organic compound(s)} \rightarrow \text{product(s)} \quad (6)$$

反应(5)的速率常数 k 达到 $1.4 \sim 4.3 \times 10^8$ L/(mol·s)[12],与反应(6)竞争 Fenton 试剂生成的·OH,而采用 H_2O_2/Fe^{3+} 系统的优点是即时生成的 Fe^{2+} 与 H_2O_2 产生·OH,从而减少了·OH 被 Fe^{2+} 还原的几率,提高了·OH 的利用效率.

首先采用 H_2O_2/Fe^{3+} 系统对商业染料活性红(FN - 2BL red)、活性蓝(C - R blue)和活性黄(C - 2R yellow)配制的废水进行了脱色研究;在优化的脱色工艺条件下,通过正交实验以 COD 去除率为指标进行了降解研究,确定最优工艺条件.

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

仪器:TU - 1800 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);pHs - 25 型 pH 计(上海精科雷磁);电子恒温水浴锅(天津泰斯特仪器有限公司)等. 试剂:商品染料活性红(FN - 2BL red)、活性蓝(C - R blue)和活性黄(C - 2R yellow)(Ciba specialty chemicals Ltd.);H_2O_2(30 %)、$Fe_2(SO_4)_3$ 等试剂均为分析纯.

1.2 研究方法

1) 3 种活性染料废水可见光区最大吸收波长

用连续波长扫描法测定 3 种活性染料废水的 400～800 nm 吸收光谱曲线,得到 3 种活性染料废水的 λ_{max},分别为 527 nm(活性红)、618 nm(活性蓝)和 470 nm(活性黄).

2) 模拟废水配制

在 100 mL 比色管中加入 10 mL 4 000 mg/L 的染料液,加入适量蒸馏水稀释,再加入计算量的 $FeCl_3$ 溶液,调节所需 pH 值,用水浴控温,加入过氧化氢进行反应并定容至 100 mL,至所设反应时间加入浓 NaOH 溶液终止反应,静置 6 h.

3) 水样测定

取上清液测在最大吸收波长处的吸光度(如超出量程,稀释一定倍数),色度去除率 = (反应前后最大吸收波长处的吸光度差/反应前的吸光度) × 100 %;COD 值测定采用密封法[13].

4) 正交实验方案

H_2O_2/Fe^{3+} 系统降解染料废水过程中,影响 COD 去除效果主要有 4 个因素,分别是过氧化氢质量浓度(mg/L)、三价铁离子浓度(mmol/L)、反应温度(℃)和初始 pH 值,依次记为 A、B、C 和 D. 并且确定了各因素的 3 个不同水平,H_2O_2/Fe^{3+} 系统降解活性红、活性蓝和活性黄正交实验因素水平表见表 1. 本实验有 4 个因素和 3 个水平,所以选用 $L_9(3^4)$ 正交表,表头设计见表 2.

表 1 正交实验因素水平表

3 种活性染料的不同水平		因素 A	B	C	D
活性红	1	510	0.5	20	2.5
	2	850	1	40	3
	3	1 190	2	60	3.5
活性蓝	1	340	0.5	20	2.5
	2	782	1	40	3
	3	1 020	2	60	3.5
活性黄	1	340	0.5	20	2.5
	2	646	1	40	3
	3	1 020	2	60	3.5

表 2 $L_9(3^4)$ 正交表

试验号	因素 A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

2 结果与讨论

2.1 H_2O_2/Fe^{3+} 系统对色度的去除效果

1) 初始 pH 值对色度去除的影响

固定 $[Fe^{3+}] = 1$ mmol/L, θ(反应温度) = 60 ℃, t(反应时间) = 60 min,过氧化氢质量浓度对于活性红、活性蓝和活性黄分别为 850、782、646 mg/L,考察了初始 pH 值对色度去除率的影响,结果见图 1. 由图 1 可看出,初始 pH 值在 2.5～3.5,对 3

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

种活性染料废水的色度去除率均可达 98 %以上;当初始 pH 值小于 2.5 或者大于 3.5 时,3 种活性染料废水的色度除率均下降. 因为初始 pH 值过高,Fe^{3+}易形成 $Fe(OH)_3(s)$而失去催化能力,pH 值过低不利于反应(2)和(3)的进行,所以初始 pH 值在 2.5～3.5 时,Fe^{2+}和 Fe^{3+}之间的相互转化有利于反应的进行,从而得到最佳的色度去除率.

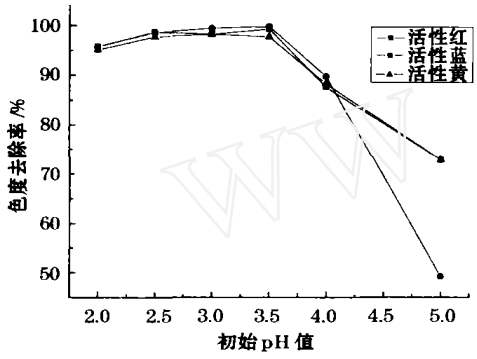

图 1　初始 pH值对色度去除的影响

2) Fe^{3+}浓度对色度去除的影响

固定初始 pH 值为 2.5, θ = 60 ℃, t = 60 min,过氧化氢质量浓度对于活性红、活性蓝和活性黄分别为 850、782、646 mg/L,考察了 Fe^{3+}浓度对色度去除率的影响,结果见图 2. 由图 2 可见,当[Fe^{3+}] = 0.25 mmol/L, H_2O_2/ Fe^{3+}系统对 3 种活性染料废水的色度去除率均达 98 %以上,表明低浓度的 Fe^{3+}有良好的脱色效果;当 Fe^{3+}浓度增加到 1 mmol/L, 3 种活性染料废水的色度去除率没有增大;再增加 Fe^{3+}浓度,3 种染料废水的色度去除率均下降. 说明 Fe^{3+}浓度过大,一方面导致 Fe^{3+}形成 $Fe(OH)_3$沉淀,另一方面消耗了大量的 H_2O_2,使 H_2O_2 利用效率下降,并且过高的 Fe^{3+}浓度增加了出水色度和工程成本,因此最适宜的 Fe^{3+}浓度是 0.25 mmol/L.

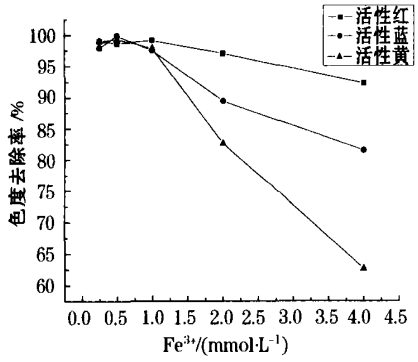

图 2　Fe^{3+}浓度对色度去除的影响

3) H_2O_2 质量浓度对色度去除的影响

固定初始 pH 值 = 2.5,[Fe^{3+}] = 0.25 mmol/L, θ = 60 ℃, t = 60 min,考察了 H_2O_2 质量浓度对色度去除效果的影响,结果见图 3. 由图 3 可知,随着 H_2O_2 质量浓度的增加,3 种活性染料废水的色度去除率增大,当 H_2O_2 质量浓度达到 646 mg/L 时,3 种染料废水的色度去除率均达到 98 %以上;再增加 H_2O_2 质量浓度,色度去除率变化不大,说明过量的 H_2O_2 对色度的去除并无有害作用但增加了工程成本,因此最适宜的 H_2O_2 质量浓度是 646 mg/L.

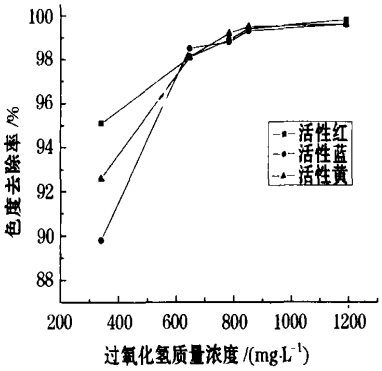

图 3　H_2O_2 质量浓度对色度去除的影响

4) 反应温度对色度去除的影响

固定初始 pH 值 = 2.5,[Fe^{3+}] = 0.25 mmol/L, t = 60 min,[H_2O_2] = 646 mg/L,考察了反应温度对色度去除效果的影响,结果见图 4. 由图 4 可看出,随着反应温度从 20 ℃上升到 60 ℃,3 种活性染料废水的色度去除率均增大到 99 %;反应温度再上升到 80 ℃,色度去除率反而下降,可能是因为温度升高使 H_2O_2 分解加速,因此最佳的反应温度是 60 ℃. 印染废水的温度很高而且染色过程中洗涤水的温度经常达到 90 ℃[14],对于实际应用 H_2O_2/ Fe^{3+}系统氧化处理印染废水具有实际意义.

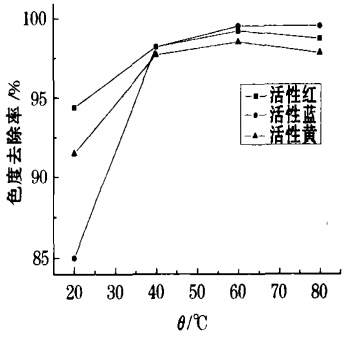

图 4　反应温度对色度去除的影响

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

5) 反应时间对色度去除的影响

固定初始 pH 值 = 2.5, [Fe^{3+}] = 0.25 mmol/L, θ = 60 ℃, [H_2O_2] = 646 mg/L, 考察了反应时间对色度去除效果的影响, 结果见图 5. 实验结果表明 3 种活性染料废水的色度去除率随着反应时间的延长而增大, 由图 5 可见当反应到 20 min 时, 活性红、活性蓝和活性黄废水的色度去除率均超过 99 %. 说明 H_2O_2/ Fe^{3+} 系统产生的羟基自由基攻击活性染料分子的发色基团, 使染料废水色度去除的速率较快.

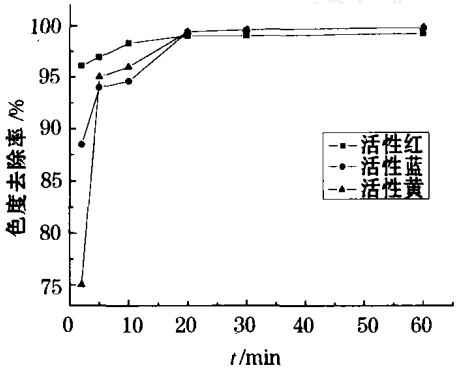

图 5 反应时间对色度去除的影响

2.2 H_2O_2/ Fe^{3+} 系统对 COD 的去除效果

在以上优化的脱色工艺条件下, 通过 $L_9(3^4)$ 正交实验, 考察了 H_2O_2/ Fe^{3+} 系统对活性红、活性蓝和活性黄 3 种染料废水的 COD 去除效果, 结果分别见表 3、4、5.

表 3 正交实验结果和极差分析数据(活性红)

试验号	A 1	B 2	C 3	D 4	COD 去除率/ %
1	1	1	1	1	31.4
2	1	2	2	2	55.1
3	1	3	3	3	30.8
4	2	1	2	3	82.6
5	2	2	3	1	2.6
6	2	3	1	2	68.7
7	3	1	3	2	9.6
8	3	2	1	3	89.6
9	3	3	2	1	40.8
k_1	39.1	41.2	63.2	24.9	
k_2	51.3	49.1	59.5	44.5	
k_3	46.7	46.8	14.3	67.7	
R	12.2	7.9	48.9	42.8	

表 4 正交实验结果和极差分析数据(活性蓝)

试验号	A 1	B 2	C 3	D 4	COD 去除率/ %
1	1	1	1	1	65.2
2	1	2	2	2	78.3
3	1	3	3	3	36.4
4	2	1	2	3	88.3
5	2	2	3	1	38.3
6	2	3	1	2	82.6
7	3	1	3	2	30.4
8	3	2	1	3	85.7
9	3	3	2	1	37.2
k_1	60.0	61.3	77.8	46.9	
k_2	69.7	67.4	67.9	63.8	
k_3	51.5	64.2	35.0	70.1	
R	18.6	6.1	42.8	23.2	

表 5 正交实验结果和极差分析数据(活性黄)

试验号	A 1	B 2	C 3	D 4	COD 去除率/ %
1	1	1		1	47.1
2	1	2	2	2	70.6
3	1	3	3	3	41.2
4	2	1	2	3	79.4
5	2	2	3	1	11.8
6	2	3	1	2	70.6
7	3	1	3	2	8.1
8	3	2	1	3	83.1
9	3	3	2	1	29.4
k_1	53.0	44.9	67.0	29.4	
k_2	53.9	55.2	59.8	49.8	
k_3	40.2	47.1	20.4	67.9	
R	13.7	10.3	46.6	38.5	

H_2O_2/ Fe^{3+} 系统降解 3 种活性染料的反应中, 影响 COD 去除率的因素按照极差大小顺序都是 C > D > A > B. 由此可以看出初始 pH 值(因素 C) 是最重要的影响因素, 因此在实际工程中要特别控制好初始 pH 值, 反应温度(因素 D) 为另一个重要因素, 过氧化氢质量浓度(因素 A) 和三价铁离子浓度(因素 B) 是次要因素.

依据表 3、表 4 和表 5 的分析, 对于 COD 去除率的最优工艺条件是即初始 pH 值为 2.5, 过氧化氢质量浓度对于活性红、活性蓝和活性黄废水分别

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

为 850、782、646 mg/L,Fe^{3+}浓度为 1 mmol/L,θ = 60 ℃, t = 60 min. 在最优工艺条件下,活性红、活性蓝和活性黄废水的 COD 去除率分别达到 93.6 %、94.5 %和 96.3 %.

3　结　论

1) 采用 H_2O_2/ Fe^{3+}系统对染料活性红、活性蓝和活性黄配制的废水进行脱色研究. 结果表明:当染料质量浓度为 400 mg/L 时,pH 值为 2.5,H_2O_2 质量浓度为 646 mg/L,Fe^{3+}浓度是 0.25 mmol/L,温度在 60 ℃,反应 20 min,3 种活性染料废水的色度去除率均达到 99 %以上.

2) 在以上优化的脱色工艺条件下,通过正交试验以 COD 去除率为指标进行了降解研究. 结果表明:初始 pH 值是最重要的影响 COD 去除率的因素,反应温度为另一个重要因素,过氧化氢质量浓度和三价铁离子浓度是次要因素;确定了最优工艺条件即初始 pH 值为 2.5,过氧化氢质量浓度对于活性红、活性蓝和活性黄废水分别为 850、782、646 mg/L,Fe^{3+}浓度为 1 mmol/L,反应温度为 60 ℃,反应 60 min. 在最优工艺条件下,活性红、活性蓝和活性黄废水的 COD 去除率分别达到 93.6 %、94.5 %、和 96.3 %.

参考文献:

[1] 陈荣圻,王建平. 禁用染料及其代用[M]. 北京:纺织工业出版社,1996:162 - 163.

[2] CARLIELL C M, BARCLAY S J, BUCKLEY C A. Treatment of exhausted reactive dye bath effluent using anaerobic digestion: Laboratory and full - scale trials[J]. Water S A, 1996, 22:225 - 233.

[3] LUANGDILOK W, PANSWAD T. Effect of chemical structures of reactive dyes on color removal by an anaerobic - aerobic process[J]. Water Science and Technology, 2000, 42(3 - 4):377 - 382.

[4] HAGER D G. Industrial Treatment by Granular Activated Carbon [R]. Dyestuff Reporter, 1998, 62(11):69 - 75.

[5] 许　坤. 氢氧化镁对水溶性阴离子印染废水脱色的研究[J]. 环境化学, 1998, 17(1):94 - 99.

[6] 李风亭. 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.

[7] SWAMINATHAN K, SANDHYA S, CARMALIN S A, *et al*. Decolorization and degradation of H - acid and other dyes using ferrous - hydrogen peroxide system[J]. Chemosphere, 2003, 50:619 - 625.

[8] PEREZ M, TORRADES F, DOMENECH X, *et al*. Fenton and photo - Fenton oxidation of textile effluents [J]. Wat. Res., 2002, 36:2703 - 2710.

[9] KUO W G. Decolorizing dye wastewater with Fenton ' reagent[J]. Wat. Res., 1992, 26(7): 881 - 886.

[10] CHAMARRO E, MARCO A, ESPLUGAS S. Use of Fenton reagent to improve the biodegradability of effluents[J]. Wat. Res., 2001, 35: 1995 - 1999.

[11] TUBA T E, MIRAT D G. Oxidation of diethylene glycol with ozone and modified Fenton processes[J]. Chemosphere, 2002, 47:293 - 301.

[12] TAHA M E, MOUSTAFA M E, HASSAN M H, *et al*. Homogeneous degradation of 1,2,9,10 - tetrachloro - decane in aqueous solutions using hydrogen peroxide, iron and UV light[J]. Chemosphere, 2002, 47:343 - 348.

[13] 黄君礼. 水分析化学(第 2 版)[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 1997:320 - 322.

[14] LIN S H, PENG C F. Treatment of textile by electrochemical method[J]. Wat. Res., 1994, 28:277 - 282.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net