

负载铁分子筛降解活性艳红 KE-3B 的实验研究

王滨松^{1,2}, 崔福义¹, 林辛², 张杰³, 于杨²

(1 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2 黑龙江大学 化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

3 东北林业大学 生命科学学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 采用负载三价铁离子分子筛对活性艳红 KE-3B 配置的废水进行了脱色研究。染料初始浓度 $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、催化剂 50H 用量是 $40\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始 pH 值为 4、 H_2O_2 质量浓度为 $1153\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应温度在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 脱色反应速率常数达到 0.2663 min^{-1} , 半衰期为 2.6 min , 反应活化能 E_a 为 $4.27\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 分子筛; 活性艳红; 反应动力学; 色度

中图分类号: TQ032.42 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-7011(2010)02-0230-03

0 前言

印染废水具有色度高、COD 高、盐度高、毒性高和 BOD/COD 低的“四高一低”的特点, 是最难处理的工业废水之一^[1-3]。Fenton 体系^[4-5]在解决印染废水污染方面受到日益广泛重视的原因在于其产生的羟自由基·OH 进攻那些难以生物降解的大分子有机物并与之反应, 实现高效的矿化处理, 即使这些污染物只被部分氧化, 它们的氧化产物如乙醇、酸等同最初的有机物相比, 更利于生物降解, 使得含这些污染物的废水能被接纳用于后续的生物处理。Fenton 体系存在的主要问题是均相体系, 作为催化剂的铁离子反应后需形成沉淀除去, 从而增加处理成本和产生含铁污泥, 导致了成本的增加。

为降低处理印染废水成本, 本研究采用不同硅铝比的 25H、38H 和 50H 分子筛负载三价铁离子, 制备出非均相催化剂, 与过氧化氢相结合, 共同处理 KE-3B 活性艳红染料废水, 从而有效地解决 Fenton 体系含铁污泥问题。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

试剂: 分析纯双氧水(金坛市医疗仪器厂); 分析纯硝酸铁(天津市光复精细化工研究所); 活性艳红 KE-3B(上海染料有限公司染料化工八厂); 型号 25H、38H、50H 的沸石分子筛(数字代表不同硅铝比的分子筛, 天津南开大学化工厂)。

仪器: 紫外可见分光光度计 UV-2450(岛津公司); 320-S 型精密 pH 计(梅特勒托利多仪器上海公司); JB-3 型定时恒温磁力搅拌器(上海雷磁新仪器有限公司); DL-101-2 型电热鼓风干燥箱(天津市中环实验电炉有限公司)。

1.2 研究方法

(1) 染料废水最大吸收波长: 测定活性艳红废水的 $400\sim 800\text{ nm}$ 连续波长吸收光谱曲线, λ_{max} 为 512 nm , 水样测定: 反应后取上清液测在 λ_{max} 的吸光度(如超出量程, 稀释一定倍数), 色度去除率 = (反应前后的吸光度差 / 反应前的吸光度) $\times 100\%$ 。

收稿日期: 2009-09-20

基金项目: 黑龙江省青年科学技术专项基金资助项目(QC07C19); 黑龙江省教育厅科学技术面上项目(2008-11531270); 哈尔滨市青年科技创新人才基金资助项目(2009RFQS005)

作者简介: 王滨松(1970-), 男, 副教授, 博士, 博士后, 主要研究方向: 废水处理高级氧化技术

(2) 催化剂的制备: 10 g 不同型号分子筛分别加入到烧杯中, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浓度 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液体积为 100 mL, 搅拌 6 h 后抽滤, 150°C 下干燥 (所制备的催化剂分别命名为 25H、38H 和 50H 催化剂)。

(3) 实验方法: 在 50 mL 比色管中加入 5 mL 浓度为 $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的活性艳红废水, 加入适量蒸馏水稀释, 再加入计算量的沸石催化剂, 调节所需 pH 值, 用水浴控温, 加入过氧化氢启动反应并定容至 50 mL。

2 结果与讨论

2.1 不同型号催化剂对脱色速率的影响

固定催化剂投加量为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 $\text{pH} = 3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 297 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, θ (反应温度) = 50°C , KE-3B 浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 考察了催化剂 25H、38H 和 50H 对 KE-3B 脱色速率的影响, 实验结果见图 1。

由图 1 可见, 催化剂催化 KE-3B 脱色反应符合一级反应动力学特征, 催化剂 25H、38H 和 50H 脱色速率常数分别为 0.0151 min^{-1} , 0.0237 min^{-1} 和 0.0298 min^{-1} 。不同催化剂对 KE-3B 的脱色反应速率的影响较大, 这是由于当 $[\text{AlO}_4]^-$ 取代晶体中的 $[\text{SiO}_4]$ 进入分子筛骨架时^[2], 致使分子筛的骨架结构出现多余的负电荷, 负电荷结合了周围环境的阳离子, 这些阳离子与 Fe^{3+} 进行等离子交换, 随着分子筛 Si/Al 的增加, 高 Si/Al 比的分子筛反应活性位增加, 进而引入更多的 Fe^{3+} , 因此 38H 和 25H 脱色效果不如 50H 理想^[3]。

2.2 初始 pH 值对脱色速率影响

KE-3B 初始浓度 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 50H 催化剂 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 297 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\theta = 50^\circ\text{C}$, 考察初始 pH 对 KE-3B 脱色速率的影响, 结果见图 2。

由图 2 可见, 在不同初始 pH 条件下, 催化剂氧化 KE-3B 的脱色速率常数分别为 0.0298 min^{-1} , 0.0509 min^{-1} , 0.0426 min^{-1} 和 0.0376 min^{-1} , 从而可知初始 pH 值对 KE-3B 的脱色反应影响较大, 初始 pH 为 4 时, 脱色反应速率常数最大为 0.0509 min^{-1} 。因为 pH 能改变分子筛载体表面的电荷分布情况, 进而影响 Fe^{3+} 在分子筛上的分布情况。由于分子筛骨架带有负电荷^[4], 在 $\text{pH} < 4$ 时, 分子筛将以氢质子平衡骨架负电荷, 溶液中的 H^+ 能够将分子筛上负载的 Fe^{3+} 取代, 增加了溶液中游离的 Fe^{3+} ; $\text{pH} > 4$ 时, 分子筛载体表面的酸性减弱, Fe^{3+} 会与溶液中逐渐增多的 OH^- 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 影响了催化剂的催化性能。

2.3 H_2O_2 质量浓度对脱色速率的影响

固定初始 $\text{pH} = 4$, 其他反应条件同 3.2, 考察 H_2O_2 用量对 KE-3B 脱色速率的影响, 结果见图 3。

实验结果表明, H_2O_2 质量浓度分别为 $297 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $588 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $1153 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1429 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 脱色速率常数分别为 0.0509 min^{-1} , 0.0592 min^{-1} , 0.0783 min^{-1} 和 0.0552 min^{-1} , 可见 H_2O_2 质量浓度对 KE-3B 的脱色反应速率影响较大, H_2O_2 浓度为 $1153 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 脱色反应速率最大。 H_2O_2 过量时其脱色效果明显下降, 原因是 H_2O_2 过多会产生 HO_2^\cdot , HO_2^\cdot 不参与 KE-3B 的氧化反应^[5]; 而 H_2O_2 过少, 产生的羟自由基较少不利于反应的进行。

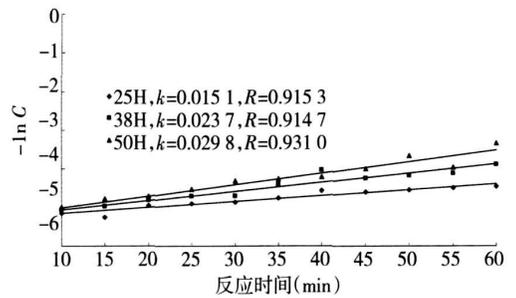


图 1 分子筛对 KE-3B 反应速率的影响

Fig. 1 Influence of different zeolites on reaction rates of KE-3B

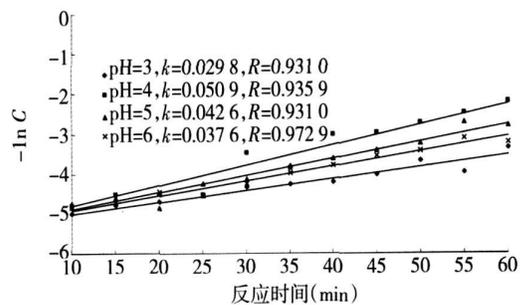


图 2 pH 对 KE-3B 反应速率的影响

Fig. 2 Influence of different pH on reaction rates of KE-3B

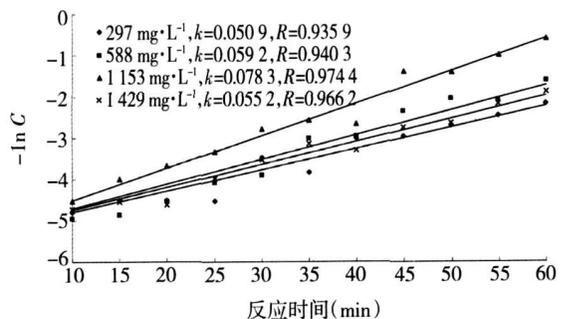


图 3 不同 H_2O_2 质量浓度对 KE-3B 反应速率的影响

Fig. 3 Influence of different mass concentrations of H_2O_2 on reaction rates of KE-3B

2.4 催化剂投加量对脱色速率的影响

固定 KE-3B 的初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, H_2O_2 浓度为 $1153 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 。考察 50H 催化剂投加量对 KE-3B 脱色速率的影响, 实验结果见图 4。

由图 4 可知, 催化剂投加量分别为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应速率常数分别为 0.0644 min^{-1} , 0.0783 min^{-1} , 0.0872 min^{-1} , 0.1028 min^{-1} 和 0.0911 min^{-1} , 催化剂投加量为 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应速率常数最大, 这是因为随着催化剂投加量的增大, 催化剂中催化反应活性点位增多, 反应速率增大; 但是, 催化剂投加量过多, 会消耗大量的 H_2O_2 , 使 H_2O_2 利用效率降低, 反应速率反而会下降, 因此催化剂最佳投加量为 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.5 反应温度对脱色速率的影响

固定 KE-3B 浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 50H 催化剂为 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1153 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。考察反应温度对 KE-3B 脱色速率的影响, 实验结果见图 5。

图 5 表明, 反应温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 脱色速率常数分别为 0.0326 min^{-1} , 0.1028 min^{-1} , 0.1346 min^{-1} , 0.2128 min^{-1} 和 0.2663 min^{-1} , 得到反应活化能 $E_a = 4.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 可知反应的活化能较小, 随着反应温度的升高, 脱色反应速率加快。由于反应温度升高使反应物平均动能增大, 分子中的碰撞次数增多, 同时, 也会促使更多的分子变为活化分子, 分子之间碰撞的几率进而增多, 加快了反应的进行。

3 结 论

实验采用分子筛负载三价铁离子制备非均相催化剂降解 KE-3B 活性艳红染料废水取得较好效果, 高 Si/Al 比的分子筛 50H 催化剂由于反应活性位增加, 脱色效果优于 38H 和 25H, 通过单因素实验找出了 50H 催化剂降解染料废水的最佳工艺条件, 负载铁离子分子筛氧化脱色效率高, 并且催化剂易于回收, 不会形成铁泥沉淀, 具有很好的应用前景。

参考文献

[1] LIU Y, SUN D Z, CHENG L, et al. Preparation and characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2/\text{Y-A} \text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for degradation dye wastewater [J]. Journal of Environmental Sciences 2004, 18(6): 1189-1192.

[2] 丁雷, 刘亚男, 杜娟, 等. Fenton 氧化工艺处理石油树脂生产废水研究 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2008, 25(1): 69-73.

[3] BABAN A, YEDILER A, CLIZ N, et al. Biodegradability oriented treatability studies on high strength segregated wastewater of a woolen textile dyeing plant [J]. Chemosphere 2004, 57(7): 731-738.

[4] 康春莉, 冯淑霞, 郭平, 等. 模拟太阳光条件下草酸钠-Fenton 试剂降解苯酚 [J]. 吉林大学学报 (理学版), 2006, 44(4): 658-662.

[5] NEAMTU M, ZAHARIA C, CATRINESCU C, et al. Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL [J]. Applied Catalysis B Environmental 2004, 48(4): 287-294.

[6] TIZAOUI C, KARODIA N, ABUROWA ISM. Kinetic study of the manganese-based catalytic hydrogen peroxide oxidation of a persistent azo dye [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2010, 85(2): 234-242.

[7] BAUTISTA P, MOHEDANO A F, CASAS JA. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2008, 83(10): 1323-1338.

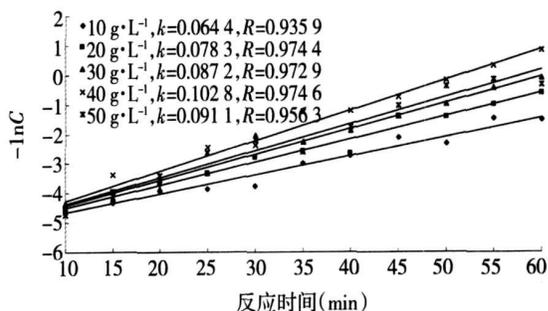


图 4 不同催化剂量对染料 KE-3B 反应速率的影响
Fig. 4 Influence of different doses of catalyst on reaction rates of KE-3B

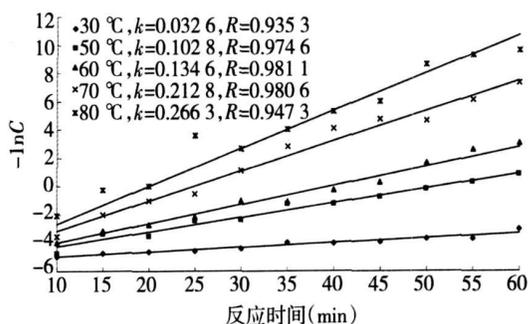


图 5 不同温度对染料 KE-3B 反应速率的影响
Fig. 5 Influence of different temperatures on reaction rates of KE-3B

和吸附是混凝过程中有机物的主要机理,在不同 pH 条件下,三者作用程度不同。通过经济分析对比,达到最佳处理效果的条件采用 PFS 处理煤气废水生物出水药剂成本最低。

参考文献

[1] 何 苗. 杂环化合物和多环芳烃生物降解性能的研究 [D]. 北京: 清华大学, 1995.

[2] ANABELA M F M G, LUISM PM, RUIA R B et al Fenton oxidation of cork cooking wastewater overall kinetic analysis [J]. Water Research 2003 37: 3061- 3069.

[3] 管凤伟,赵庆良. A-O-混凝-固定生物活性炭组合工艺处理煤气废水中试研究 [J]. 燕山大学学报, 2007 31(6): 531- 534.

[4] 赵健夫. 我国焦化废水处理进展 [J]. 化工环保, 1992 12(3): 141- 145

[5] 左晨燕,何 苗,张彭义,等. Fenton氧化/混凝协同处理焦化废水生物出水的研究 [J]. 环境科学, 2006 27(11): 2201- 2205

[6] LAI Peng ZHAO Hua-zhang WANG Chao et al Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes [J]. Journal of Hazardous Materials 2007 25(17): 232- 239

[7] YAN M Q, WANG D S, YOU S J et al Enhanced coagulation in a typical north-china water treatment plant [J]. Water Research 2006, 40 (19): 3621- 3677.

[8] BADA W Y M I ALM E M. Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials 2006 136(3): 961- 966.

Study on treatment of biologically treated coal gasification wastewater by different coagulants

ZHAO Qing-liang GAUN Feng-wei

(School of Municipal and Environmental Engineering Harbin Institute of Technology, Harbin 150090 China)

Abstract Biologically treated coal gasification wastewater was treated by $Al_2(SO_4)_3$, PAC, PFS, $FeCl_3$, respectively, and their COD_{cr} removal efficiencies were 58%, 59%, 62% and 66%, the turbidity removal efficiencies were 91%, 94.5%, 96% and 92%, the chroma removal efficiencies were 33%, 46%, 66% and 68%. The effect of pH and dosage was investigated by using PFS and then the removal mechanism of organic compounds was studied. The treatment costs per ton were lowest by using PFS when achieved the best treatment effect.

Key words coal gasification wastewater; biological effluent; coagulation; mechanism

(上接第 232 页)

Degradation of reactive brilliant red KE-3B catalyzed by molecular sieve loaded with iron(III)

WANG Bin-song^{1,2}, CUI Fu-yi¹, LN Xin², ZHANG Jie³, YU Yang²

(1 School of Municipal and Environmental Engineering Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China 2 School of Chemistry and Materials Science Heilongjiang University, Harbin 150080, China 3 School of Life Science Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract Decolorization of brilliant red KE-3B wastewater by molecular sieve loaded with iron(III) was investigated. The optimized experimental conditions were pH= 4, $[H_2O_2] = 1.153 mg \cdot L^{-1}$, 80 °C and 50H catalyst $40 g \cdot L^{-1}$ when the initial concentration of dye was $200 mg \cdot L^{-1}$. Under such conditions, reaction rate constant, half life, reaction activation energy were $0.2663 min^{-1}$, 2.6 min and $4.27 kJ \cdot mol^{-1}$, respectively.

Key words molecular sieve; reactive brilliant red; reaction kinetics; colority