

氧化-絮凝耦合处理酸性大红废水的机理研究

刘红 余薇 刘娟 徐文婷
(武汉科技大学资源与环境工程学院, 武汉 430081)

摘要 用氧化-絮凝耦合法处理酸性大红 GR 废水,以高锰酸钾为氧化剂、聚硅硫酸铁为絮凝剂,脱色率达到 94.9%, COD 去除率达到 55.2%。通过用倒置式生物显微镜观察絮体,对反应机理进行推测。对高锰酸钾与酸性大红之间氧化还原反应产物和氧化-絮凝耦合处理的絮体进行紫外和红外吸收光谱扫描分析,探讨了氧化-絮凝耦合的反应历程和机理:酸性大红被高锰酸钾氧化成小分子有机物而脱色,还原产物新生态水合二氧化锰胶体吸附小分子有机物,并被聚硅硫酸铁卷裹成紧密絮体,氧化与絮凝之间产生协同作用,从而有效去除了色度和 COD。

关键词 酸性大红 氧化-絮凝耦合 高锰酸钾 聚硅硫酸铁 机理

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)08-1040-04

Study on the mechanism of coupled oxidation and flocculation treatment of acid brilliant scarlet GR

Liu Hong Yu Wei Liu Juan Xu Wenting

(College of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract Coupled flocculation and oxidation process has been used in treating acid brilliant scarlet dye wastewater. The color and COD removal rates reached 94.9% and 55.2%, respectively, when potassium permanganate was used as oxidant and poly-silicic-ferric sulfate was used as flocculant. The reaction mechanism was primary conjectured after observing the aggregates morphology with biomicroscopy. The oxidative and reductive reaction outcome and aggregates were analyzed though UV-Vis adsorption spectrum and infrared adsorption spectrum. The results show that acid brilliant scarlet GR is oxidized into small organic molecules by potassium permanganate, then small organic molecules are adsorbed by the reduction product—newly formed hydrous manganese dioxide, which is enwrapped by poly-silicic-ferric sulfate in the next step, at last aggregates form and the color and COD are removed efficiently. Synergistic effect between oxidation and flocculation is produced in this process.

Key words acid brilliant scarlet GR; coupled flocculation and oxidation; potassium permanganate; poly-silicic-ferric sulfate; mechanism

用絮凝法处理染料废水时,发现无机类混凝剂较易处理水溶性较差的染料,而对水溶性较好的酸性染料和活性染料则处理效果不佳^[1,2]。本研究采用氧化与絮凝相结合的方法处理偶氮染料酸性大红 GR 的模拟废水,以聚硅硫酸铁为絮凝剂,高锰酸钾为氧化剂。聚硅硫酸铁作为一种越来越受到关注的絮凝剂,具备有效脱除有机物、无毒、低成本、金属离子残余量小等特性^[3,4];高锰酸钾作为强氧化剂,在酸性条件下具有较高的氧化还原电位,其氧化产物还能起到吸附、助凝作用,将它与聚硅硫酸铁联合使用,氧化法与絮凝法之间产生耦合,可提高酸性大红的脱色效果。

本研究使用自制的聚硅硫酸铁与高锰酸钾联合处理酸性大红废水,通过对处理过程中氧化还原产物以及絮体的检测分析,初步探讨了氧化-絮凝耦合

法的机理,为该方法在印染废水处理中的应用提供了依据,并为进一步的研究提供了新的思路。

1 实验部分

1.1 实验仪器与药剂

UV-754 紫外-可见分光光度计, XDS-1B 型倒置生物显微镜, 日立 U-3010/3310 紫外-可见光谱仪, VERTEX70 型傅立叶远红外光谱仪(德国 Bruker 公司)。

浓硫酸, 硫酸铁, 高锰酸钾, 以上药剂均为分析纯; 工业水玻璃(模数为 3.2, SiO₂ 质量分数为

基金项目:湖北省教育厅重点研究项目(B200611003)

收稿日期:2007-10-24; 修订日期:2007-12-24

作者简介:刘红(1964~),女,硕士,教授,主要研究方向:水处理技术。E-mail:liuhong64@126.com

23%)、氢氧化钙、酸性大红 GR(工业产品)。

1.2 实验方法

1.2.1 聚硅硫酸铁的制备

取一定量工业水玻璃并将其稀释,用等量一定浓度的硫酸酸化,调节 pH 值到 2 以下,将其放在搅拌机上搅拌至溶液颜色略呈淡蓝,此时硅酸已缩聚为有较大聚合度的聚硅酸。将一定量的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液加入到已制好的聚硅酸盐中,搅拌并静止陈化即得金属铁含量为 5.5 g/L 的聚硅硫酸铁。

1.2.2 絮凝实验

取酸性大红浓度为 25 mg/L 的模拟废水 200 mL 于烧杯中,加入一定量聚硅硫酸铁,以 180 r/min 快搅 2 min,再以 40 r/min 慢搅 10 min。

1.2.3 氧化实验

取酸性大红浓度为 25 mg/L 的模拟废水 200 mL 于烧杯中,加入一定量高锰酸钾,以 180 r/min 快搅 15 min,用 UV-254 紫外-可见分光光度计测废水处理前后的吸光值 A 计算脱色率,用重铬酸钾法测 COD 值计算 COD 去除率。

1.2.4 氧化-絮凝耦合实验

取酸性大红浓度为 25 mg/L 的模拟废水 200 mL 于烧杯中,用稀硫酸调节其 pH 值至 4~5 之间,同时分别投加高锰酸钾 10 mg/L、聚硅硫酸铁 15 mg/L(以 Fe^{3+} 计)到废水中,并进行搅拌:先以 180 r/min 的转速快搅 10 min,使高锰酸钾与酸性大红充分接触并将其氧化,然后加入饱和氢氧化钙溶液调节 pH 至 8~10,以使絮凝剂发生水解起到絮凝作用,继续以 180 r/min 快搅 2 min,再以 30 r/min 慢搅 5 min,出水 pH 在 9 左右,用 UV-254 紫外-可见分光光度计测废水处理前后的吸光值 A 计算脱色率,用重铬酸钾法测 COD 值计算 COD 去除率。

1.2.5 絮体的形貌观察

用滴管取适量经氧化-絮凝耦合处理后所形成的絮体,使其均匀地覆盖在表面皿中,然后用倒置式生物显微镜观察并放大拍照。

1.2.6 紫外可见吸收光谱测定

以氧化-絮凝耦合法处理酸性大红废水,分别取处理前水样、氧化完成后水样以及絮凝完成后水样,用紫外-可见光谱仪进行测定。

1.2.7 傅立叶红外吸收光谱测定

将 25 mg/L 的酸性大红模拟废水 pH 值调至 4~5 之间,仅投加 10 mg/L 高锰酸钾进行氧化处理,滴加氢氧化钠溶液至析出深褐色悬浊物,抽滤分离出深褐色固体。再按“1.2.4”所述方法用氧化-絮凝耦合法处理 25 mg/L 的酸性大红废水,通过抽滤使絮体和水分离,得到的固体呈棕黄色。分别对深褐

色固体、棕黄色固体以及酸性大红粉末进行干燥处理,然后用傅立叶远红外光谱仪对这 3 种样品进行红外测定。

2 结果与讨论

2.1 絮凝法处理酸性大红的效果

改变聚硅硫酸铁的投加量(以 Fe^{3+} 计)处理酸性大红废水,当聚硅硫酸铁投加量为 10、20、30 和 40 mg/L 时,脱色率分别为 3.1%、1.8%、2.8% 和 7.6%。

2.2 絮凝法处理酸性大红的效果

改变酸性大红废水的初始 pH 值,投加 10 mg/L 高锰酸钾进行氧化处理。结果是:当废水初始 pH 值为 2.0、3.2、6.3 和 10.3 时,脱色率分别为 93%、85.6%、41% 和 73.6%。当脱色率达到 93% 时,测定其 COD 值,发现 COD 去除率仅有 8.3%。因此,单独使用氧化法难以达到处理要求。

2.3 氧化-絮凝耦合实验过程观察与分析

25 mg/L 的酸性大红废水经聚硅硫酸铁与高锰酸钾联合处理后,脱色率达到 94.9%,COD 去除率达到 55.2%。在实验过程中,加药并开始快搅后,红色渐渐褪去,10 min 后已褪至极浅的黄色,但絮体还未出现。添加饱和氢氧化钙溶液调节废水 pH 值至 8~10 后,进入慢搅阶段,黄褐色细小絮体开始出现,随着时间推移,絮体成长变大,溶液也渐渐接近无色,在搅拌结束后静置 10 min 的时间里,絮体迅速下沉,上层水逐渐变清,底层絮体密实紧凑。在 pH 值小于 5 的酸性条件下,为氧化脱色阶段;加碱调节 pH 值至 8~10 后,为絮凝阶段。聚硅硫酸铁与高锰酸钾同时投加的优点是:聚硅硫酸铁的加入降低了溶液 pH 值(降至 3 左右),使其更接近于高锰酸钾最佳氧化环境,并节省了调节 pH 值的酸量,氧化过程中生成的产物也能及时通过架桥作用被聚硅硫酸铁吸附。

2.4 絮体的形貌观察与分析

用倒置式生物显微镜观察“2.3”中所形成的絮体,分别得到放大 25 倍和 40 倍的絮体照片,如图 1 中看出絮体呈网状结构,并有黄褐色的细小颗粒镶嵌在网状物中,推测黄褐色的细小固体为高锰酸钾氧化酸性大红后生成的有巨大表面积的二氧化锰胶体,可以吸附酸性大红分子及其氧化产物,而二氧化锰胶体又具有阳离子交换性^[5],能和聚硅硫酸铁的带正电的水解多羟基络合物^[6]发生络合,并插入到聚硅硫酸铁的网络结构中,这将在下面的检测分析中进一步予以证实。

2.5 紫外-可见吸收光谱分析

利用紫外-可见分光光度计对酸性大红模拟废

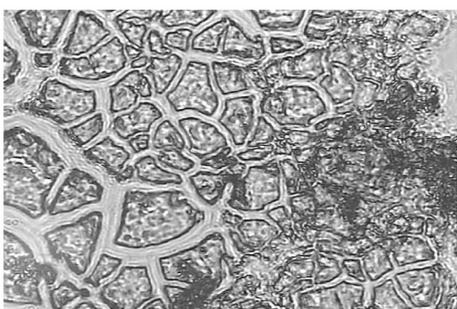


图1 生物显微镜絮体照片(×40倍)
Fig. 1 A picture of aggregates took by biomicroscopy with 40 times magnification

水氧化-絮凝处理前水样、氧化完成后水样和絮凝完成后水样进行连续扫描,得到3个紫外-可见吸收光谱图,如图2所示,可以看到处理前水样在207 nm、331 nm和506 nm出现明显的吸收峰,331 nm处为偶氮基单取代苯环的特征吸收。506 nm处所出现的峰为酸性大红 GR 分子的2个苯环、1个萘环和2个偶氮基所组成的超大共轭体系的可见光区域特征吸收峰^[7]。

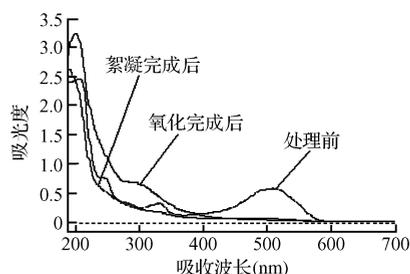


图2 各阶段紫外吸收光谱图
Fig. 2 UV-Vis adsorption spectrogram of each stage

从氧化完成后水样的谱图可以看出,506 nm处的吸收峰已经完全消失,250~350 nm之间也不再出现明显的吸收峰,204 nm处仍然存在较强的吸收。这个结果表明偶氮基已经在高锰酸钾的氧化作用下断裂,而化学活性较小的苯环和萘环并未开环分解,生成一些小分子的芳烃衍生物。

从絮凝完成后水样的谱图可以看出,250~350 nm之间的吸收已基本消失,所剩的主要是溶剂水和一些其他杂质的干扰吸收峰。这说明氧化过程所生成的小分子的芳烃衍生物已经大部分在絮凝剂的作用下通过吸附桥连、网捕等作用被去除。

2.6 红外光谱分析

用压片法分别对酸性大红粉末、氧化-絮凝法处理酸性大红产生的絮体、高锰酸钾氧化酸性大红的固体产物进行红外扫描,得到3个谱图,分别如图3

~图5所示。图3中在 $1\,381\text{ cm}^{-1}$ 处出现的 $\text{N}=\text{N}$ 伸缩振动特征吸收峰并未在图4出现,表明了偶氮基的消失^[8]。图4中 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 附近的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰明显增大增强,说明有较小的苯环体系生成。在图3中 $1\,629\text{ cm}^{-1}$ 处出现的芳环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰在图4中移至 $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 波数处,该特征峰向高波数的移动进一步说明:经高锰酸钾氧化后,偶氮基断裂,酸性大红分子原有的超大共轭体系已经变成了更多较小的苯环体系^[9]。

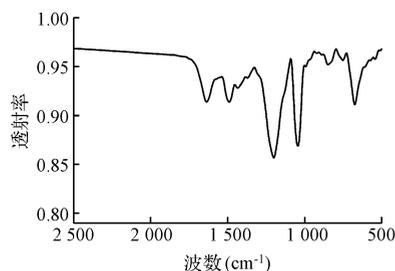


图3 酸性大红红外吸收光谱图
Fig. 3 Infrared adsorption spectrogram of acid brilliant scarlet

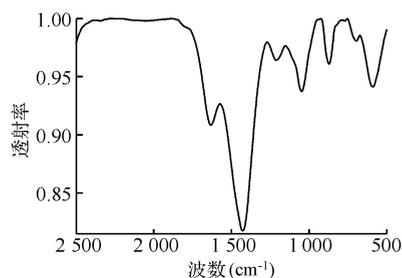


图4 氧化还原产物红外吸收光谱图
Fig. 4 Infrared adsorption spectrogram of oxidative and reductive reaction outcome

图5中 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 处的峰几乎消失了,而 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 处的峰增大增强,说明苯环与絮凝剂之间发生了化学反应,元素铁和硅的供电子能力使苯环体系的键能降低。在 $710\sim 550\text{ cm}^{-1}$ 之间出现 $\text{O}-\text{Mn}-\text{O}$ 伸缩振动和面内振动的特征吸收谱带,验证了 MnO_2 晶胞的存在^[10],波数在 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 以下($1\,043\text{ cm}^{-1}$ 附近)出现了明显吸收,这对应着 $\text{Mn}(\text{OH})_4$ 表面羟基 $\text{Mn}-\text{OH}$ ^[11]。此图说明高锰酸钾被酸性大红还原后产物确为新生态水合二氧化锰。图5中 $710\sim 550\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收谱带明显变小变弱,图4中位于 711 cm^{-1} 与 582 cm^{-1} 处的吸收峰在图5中移位到 786 cm^{-1} 和 669 cm^{-1} ,这说明水合二氧化锰可能已通过络合反应,与铁和硅发生羟基或羟基桥联^[12],从而插入到聚硅硫酸铁的无定形聚合物体系中。

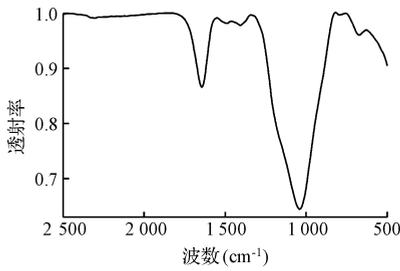


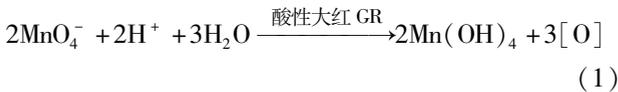
图 5 酸性大红絮体红外吸收光谱图
Fig. 5 Infrared adsorption spectrogram of aggregates of acid brilliant scarlet

2.7 机理推测

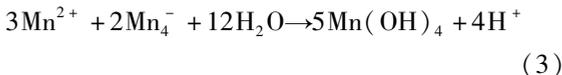
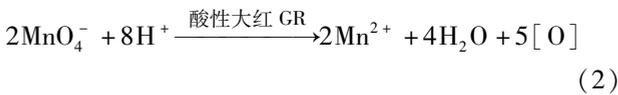
通过上述检测结果,对氧化-絮凝工艺处理酸性大红 GR 废水的机理推测如下:

(1) 在 pH = 3 ~ 4 条件下加入聚硅硫酸铁和高锰酸钾,聚硅硫酸铁此时并未起到絮凝作用,而高锰酸钾则在酸性条件下与酸性大红 GR 分子发生氧化还原反应,高锰酸钾被还原的过程可能有两种机制^[13,14],分析如下:

①高锰酸根将氧传递给酸性大红分子,生成新生态水合二氧化锰:

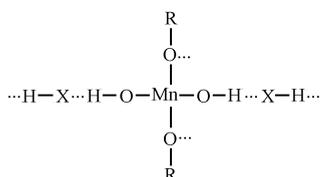


②高锰酸根被还原成 Mn^{2+} , 调节 pH 值到中性以上后,大部分 Mn^{2+} 被高锰酸根氧化成水合二氧化锰:



酸性大红 GR 分子的偶氮基则被氧化而断裂,生成一些带苯环、萘环以及羟基的小分子芳烃衍生物,由于发色基团被破坏,溶液红色褪去。

(2) 细小的新生态水合二氧化锰胶体不仅有催化氧化作用,还具有巨大比表面积和丰富的羟基,不仅容易通过范德华力吸附氧化反应生成的小分子有机物,还可与有机物分子上的羟基结合生成氢键从而将其吸附^[14,15]:



(3) 当 pH 值调到 8 ~ 10 之间达到聚硅硫酸铁

的最佳絮凝条件时,新生态水合二氧化锰与聚硅硫酸铁水解产物发生络合作用,作为絮凝的初级核子以促进絮体的生长,形成以水合二氧化锰为核心的网状密实棕色絮体。

3 结 论

酸性条件下,高锰酸钾与酸性大红 GR 分子发生氧化还原反应,酸性大红分子偶氮基断裂,生成小分子有机物,改变 pH 值为弱碱性后,大量新生态水合二氧化锰生成,水合二氧化锰胶体通过范德华力和氢键的作用吸附小分子有机物,并与聚硅硫酸铁水解产物发生络合作用,作为絮凝的初级核子以促进絮体的生长,形成以水合二氧化锰为核心的网状密实棕色絮体。

参 考 文 献

- [1] 张林生,蒋岚岚. 染料废水的脱色方法. 化工环保, **2000**, 20(1):14 ~ 18
- [2] 张林生,蒋岚岚. 染料废水的混凝脱色特性及机理分析. 东南大学学报(自然科学版), **2000**, 30(4):72 ~ 76
- [3] Fu Ying, Yu Shui-li, Li Wei, *et al.* Preparation and performance of oxidative poly-silicon-ferric coagulant PSFN. Journal of Marine Science and Application, **2006**, 5(4):62 ~ 67
- [4] 宋永会,栾兆坤. 聚硅硫酸铁(PFSS)的混凝性能及其应用. 环境化学, **1997**, 16(6):600 ~ 605
- [5] 格林伍德 N. N.,厄恩肖著 A.,王曾隽,张庆芳,林蕴和,等译. 元素化学(下册). 北京:高等教育出版社, **1996**. 208 ~ 209
- [6] 付英,于水利,聚硅酸铁水解规律及混凝机理的探讨. 环境科学, **2007**, 28(6):113 ~ 119
- [7] 孟令芝,龚淑玲,何永炳. 有机波谱分析. 武汉大学出版社, **2003**. 261 ~ 273
- [8] John A. Dean. Analytical Chemistry Handbook. USA: McGraw-Hill Book Co., **1995**. 939 ~ 940
- [9] 陈洁,宋启泽. 有机波谱分析. 北京理工大学出版社, **1996**. 49 ~ 57
- [10] 闻轲,梁婉雪,章正刚,等. 矿物红外光谱学. 重庆大学出版社, **1989**. 114 ~ 115
- [11] 刘锐平,杨艳玲,夏圣骥,等. 水合二氧化锰界面特性及其除污染效能. 环境化学, **2005**, 24(3):338 ~ 341
- [12] 常青. 水处理絮凝学. 北京:化学工业出版社, **2003**. 53 ~ 60
- [13] 天津大学无机化学教研室编. 无机化学. 北京:高等教育出版社, **2002**. 418 ~ 421
- [14] 李星,杨艳玲,刘锐平,等. 高锰酸钾净水的氧化副产物研究. 环境科学学报, **2004**, 24(1):56 ~ 59
- [15] 李圭白,杨艳玲,马军. 高锰酸钾去除天然水中微量有机污染物机理探讨. 大连铁道学院学报, **1998**, 19(2):1 ~ 4