

海绵铁感应热固定床对染料废水脱色研究

王 明,李剑超*,毛 勇,李 青,徐 娜,靳 菁,郑 伟 (陕西师范大学环境科学系,陕西 西安 710062)

摘要: 感应热固定床(IHBF)在有机废水非均相反应中,通过能量靶向作用于磁性滤料微界面,形成固液相界面高温微反应区,实现了有机废水低能耗高效降解.本文探讨了海绵铁感应热固定床处理直接紫 D-BL 废水的运行条件和机理.结果表明,在进水 pH 值 6~7,水温为 30℃,HRT 为 2.08min 的条件下,运行 30min 后脱色率高达 93.5%.降解溶液的 UV-vis 结果表明,直接紫 D-BL 在 554nm 和 220nm 的特征峰消失.通过 SEM-EDS 技术对 Ni-SI 降解前后的样品进行表征,结果显示,降解后 Ni-SI 中的 Fe 形成了 Fe 的氧化物和氢氧化物.根据降解、表征分析其反应机理,推断是直接紫 D-BL 首先吸附在海绵铁颗粒表面,接着铁与水反应产生的 H_2 在 Ni 的催化和局部高温作用下产生大量的氢自由基,并与直接紫 D-BL 发生催化还原反应,使得分子中最毒性的共轭双键和苯环断开而降解.此外对酸性黑 10B 废水、直接大红 D-GLN 废水和实际染料废水分别进行试验,脱色率分别达到 82%、78%、81%左右,表明海绵铁感应热固定床在染料工业废水处理中具有良好的应用潜力.

关键词: 海绵铁; 感应热固定床; 直接紫 D-BL; 脱色; 染料废水; 降解机理

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2014)02-0337-08

Decolorization of dye wastewater with spongy-iron induction-heating fixed bed reactor (IHFB). WANG Ming, LI Jian-chao*, MAO Yong, LI Qing, XU Na, JIN Jing, ZHENG Wei (Department of Environmental Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China). *China Environmental Science*, 2014,34(2): 337~344

Abstract: For the heterogeneous reactions of organic-pollutants in wastewater, a novel reactor, the induction-heating fixed bed reactor (IHFB) realizes the targeted energy transfers on the micro-interface of catalyst particles. Due to the high temperature on the solid-liquid phase interface deriving from the ferromagnetic heating, the degradation of aqueous organic pollutants was significantly promoted with the lower energy consumption. The decolorization experiments showed that the decolorization percentage could reach 93.5% after running 30minutes in the optimal reaction conditions, i.e. influent pH 6~7 and 30℃, HRT of 2.08min. The UV-vis absorption peak of direct blending purple (D-BL) at 554nm disappeared after Ni-SI react with D-BL. SEM-EDS revealed the formation of iron oxide and iron hydroxides on the surface of Ni-SI after degradation of direct blending purple (D-BL) after D-BL reaction. A degradation mechanism of direct blending purple (D-BL) was proposed. First, molecular was adsorbed on the surface of modified sponge iron, then the iron nanoparticles react with water to produce hydrogen radical by the Ni catalysis and local high temperature, finally the hydrogen radical destroyed the most toxic conjugated double bond and benzene ring in D-BL molecular. In addition, in the optimal operation conditions, the decolorization percentages of the acid black (10B), the direct red (D-GLN) and the real dye wastewater reached 82%, 78% and 81% respectively. The study revealed that IHBF had a tremendous application potential in dye wastewater treatment.

Key words: sponge iron; induction-heating fixed bed; direct blending purple (D-BL); decolorization; dye wastewater; degradation mechanism

印染废水中的偶氮染料稳定性高、水溶性大,是一种难降解的有机物,且当今市场上使用的染料的稳定性越来越强,传统的生化处理方法效率不高^[1-5].因此开发一种经济有效的处理技术成为日益关注的课题.

有机废水处理的非均相反应中,污染物从水

相中去除的关键步骤是颗粒内部的反应过程和

收稿日期: 2013-05-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50309011);陕西省攻关计划项目(2011K17-03-06);中央高校基本科研业务专项基金(JK200902019, GK201302034)

* 责任作者, 教授, jianchaolee@snnu.edu.cn

质量传递过程.伴随着质量传递,一般催化反应同时存在热量传递过程,而热量传递的很大程度上影响着催化反应的进程.对于颗粒状介质的多相催化反应体系,现阶段的技术,能量传递的途径大致是从能量发生设备→水相→颗粒催化剂表面;而更优的途径应该是从能量发生设备→颗粒催化剂→水相.而后一种方式目前还是空白.

感应热固定床(IHFB)在有机废水非均相反应中,通过能量靶向作用于铁磁性滤料微界面,形成固液相界面高温微反应区,使难降解的有机物在常温常压下就可以分解,实现了有机废水的低能耗高效降解.其中,铁磁性滤料决定了 IHFB 技术的效率和能耗.

海绵铁(SI)是一种具有良好铁磁效应的新型水处理材料,具有比表面积大、比表能低和更强的电化学富集及混凝沉淀等优点,已经在染料废水脱色方面受到重视^[6-8].但海绵铁表面易氧化,严重限制了其催化活性的发挥.通过对其表面改性,可以增大活性面积系数,显著提高染料降解效率^[9].

本研究采用化学置换法制备了表面负载钴、镍金属元素的海绵铁催化剂,并将镍改性海绵铁填充于自制的 IHFB 中,以典型的偶氮染料直接紫 D-BL 为模型污染物,考察了镍改性海绵铁感应热固定床在不同运行条件下对偶氮染料废水的处理性能.并通过对材料表面结构、化学成分的变化结合染料废水降解前后表征的研究,提出了海绵铁感应热固定床处理直接紫 D-BL 的可能机理,以期海绵铁感应热固定床反应器的工程应用提供基础.

1 材料与方法

1.1 实验装置

感应能量输出装置:实验室自制,交变磁场频率为 50kHz,空芯线圈电感 15.28 μ H,工作电流 4.28A.自制线圈匝数 50 匝,线圈截面 Φ 为 28mm,高度 8.0cm,漆包线直径 18mm.将海绵铁固定床与感应热输出装置组合,该设备可进行感应热固定床下染料废水处理实验,实验装置见图 1^[10].

海绵铁固定床:将平均粒径 0.5~1mm、质

量为 30.00g 的镍改性海绵铁填充到高 120mm、内径 Φ 16mm 玻璃填充床中,底部进水,以蠕动泵调节进水流量.固定床底部塞入小块玻璃棉拦截海绵铁,柱外紧密包裹隔热层,阻止外部线圈电阻发热与柱内海绵铁感应的热量交换.为测定进出水温度,在填充柱两端均设置温度传感器.

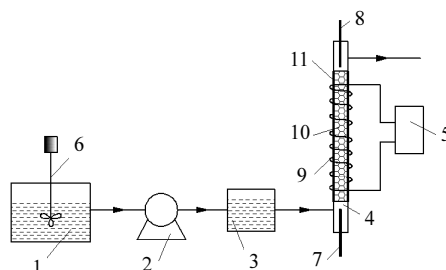


图 1 感应热固定床下染料废水处理实验装置示意

Fig.1 The setup of dye wastewater treatment in IHFB

1.原水槽;2.蠕动泵;3.水浴装置;4.磁感应热固定床反应器;5.高频交流电源输出装置;6.搅拌装置;7、8.温度传感器;9.感应线圈;10.滤料;11.保温层

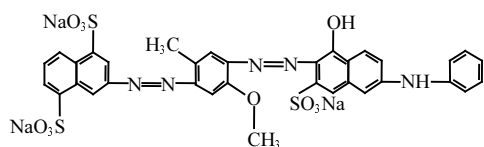
1.2 材料的制备

酸活化海绵铁材料:将已购得的海绵铁分级筛选,用自来水洗去表面杂质后置于浓度为 1mol/L 的 NaOH 碱液中洗涤,去除表面污垢.然后用 0.05mol/L 稀盐酸洗涤上述碱洗后的海绵铁,再用去离子水反复冲洗直至上层液体 pH 值约为 7 后,用酒精换洗 3 次, N_2 保护下干燥后装入密封容器备用.经酸活化的海绵铁记作 H-SI.

镍盐活化海绵铁材料^[12-13]:将上述酸活化海绵铁按固液比 (g/mL)1:4 与 0.02mol/L 的 $Ni(NO_3)_2$ 溶液混合,反应器密封后置于恒温振荡器上 180r/min 振荡 24h,然后用去离子水超声波清洗后,再用无水乙醇换洗 3 次, N_2 保护下干燥后装入密封容器备用.此时 $Ni(NO_3)_2$ 溶液改性后的海绵铁记为 Ni-SI.用同样的方法制备钴盐改性的海绵铁材料,记为 Co-SI.

1.3 废水处理实验

实验所用直接紫 D-BL、酸性黑 10B、直接大红 D-GLN 由吴江市罗林染化有限公司提供.直接紫 D-BL 分子结构式为:



实际染料废水来自西安市新华印染厂,主要成分为直接紫 D-BL、 Na_2CO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、表面活性剂等,实际废水经初级物理过滤后进入水。

配制 100mg/L 的直接紫 D-BL 溶液作为模拟染料废水,废水由蠕动泵从原水槽中泵至感应热固定床的底端进水口,进入滤柱后经滤料层由顶端的出水口流出。当感应热固定床出水时开始输出感应热,每间隔一定时间采集 1 次出水。用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后,取澄清液测定其吸光度。

1.4 分析方法

材料的表面形态采用环境扫描电镜(Quanta 200)分析,表面元素组成分析采用电子能谱分析仪(Quanta 200),表面金属沉积量采用 ICP (Spectro-arcos)分析。Spectro 公司生产的 Spectro-arcos 型等离子发射光谱仪(ICP)分别对表面沉积 Ni、Co 元素进行定量测量,先将经过镍盐、钴盐活化处理的零价铁进行干燥,再准确称量,用 2.00mol/L 盐酸进行溶解,用蒸馏水定容,作 ICP 分析,分别测定含 Ni、Co 和 Fe 质量比。

在一定浓度范围内($<100\text{mg/L}$),染料浓度与测量溶液吸光度呈线性关系,其最大吸收波长为 554nm。采用紫外-可见分光光度计(TU-1901)测定废水吸光度。实验以染料模拟废水脱色率来评价感应热固定床的处理性能,计算公式为:

$$\text{DC} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\%$$

式中:DC 为染料的脱色率,%; A_0 、 A_t 分别为初始和反应时间为 t 时染料模拟废水的吸光度。

出水溶出铁测定:邻菲罗啉分光光度法^[13],检测限 0.03~5mg/L 溶出主要以絮凝出现,测定铁元素溶出时需摇匀水样,絮凝悬浮后,移取一定体积按照国标方法消解测定。

2 结果

2.1 材料的表征

2.1.1 形貌分析 图2为不同材料的SEM图谱。经不同方式活化后的海绵铁都表现出良好的微

孔结构,与原海绵铁相比其比表面积增大,有利于对染料废水的吸附絮凝作用和增大活性面积系数;经镍盐、钴盐活化后的海绵铁与酸活化相比,其孔径分布变化不大,表面却有点状晶形,据 ES 分析显示,海绵铁表面新增了 Ni 元素 0.93% 和 Co 元素 0.45%,说明部分金属 Ni、Co 沉积在其表面。

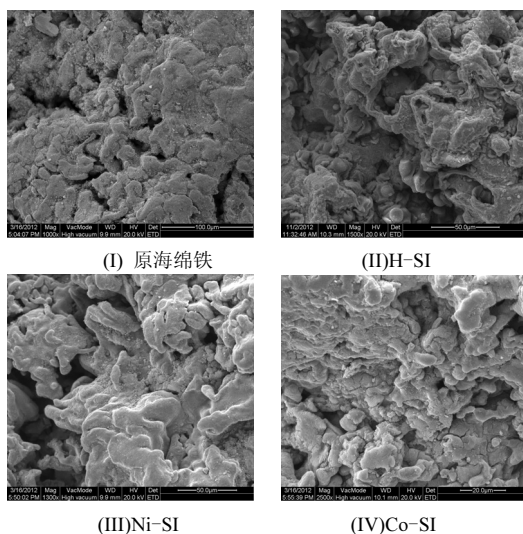


图2 不同材料的 SEM 图谱

Fig.2 SEM images of materials

2.1.2 ICP 分析 ICP 分析结果表明,采用 0.02mol/L 镍盐活化处理海绵铁时,在海绵铁上的镍沉积量为 0.51mg/g;采用 0.02mol/L 钴盐活化处理海绵铁时,在海绵铁上的钴盐沉积量为 0.23mg/g。

2.1.3 元素组成分析 用电子能谱分析仪对材料颗粒表面元素含量进行了能谱分析。数据显示,原海绵铁中 Fe 的质量分数为 93.16%,O 的质量分数为 5.38%,H-SI 与原海绵铁相比,O 的质量分数减少了 1.56%,说明酸活化后的海绵铁洗去了其表面部分氧化物。Ni-SI 和 Co-SI 与 H-SI 相比,Fe 和 O 的质量分数同比减少,新增了 Ni 元素 0.93% 和 Co 元素 0.45%,说明了金属盐活化后海绵铁表面负载了少量的 Ni 元素和 Co 元素,这与 ICP 分析结果一致。

2.2 改性海绵铁对 IHFB 处理性能的影响

2.2.1 改性方式 刘佳等^[9]对镍盐活化海绵铁

降解三氯乙酸进行了研究,结果表明海绵铁表面沉积零价镍,大幅度提高了海绵铁的活性面积系数,表观反应速率提高了 8 倍,显著加速了三氯乙酸的降解速率.在进水水温 30℃、进水流量为 420mL/h 下,实验分别选取了 0.02mol/L Ni 改性和 Co 改性的海绵铁 30.00g 作为感应热固定床滤料,然后与酸活化海绵铁感应热固定床进行对比,对直接紫 D-BL 废水进行了处理,实验结果如图 3 所示.

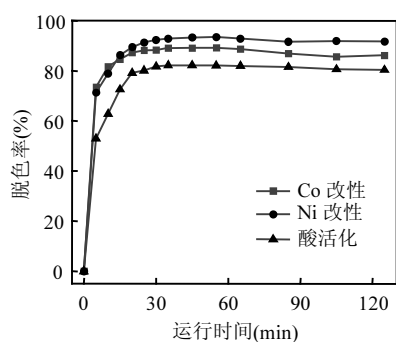


图 3 改性方式对脱色率的影响

Fig.3 Influence of modified methods on decolorization percentage

从图 3 可以看出,在感应热固定床下,运行 35min 稳定后,3 者均能达到良好的脱色效果,但相比之下金属盐改性后的海绵铁能在较短运行时间就达到 80%以上的脱色率,镍改性海绵铁最高达到 90%的脱色率.海绵铁经过表面改性后,金属 Ni/Co 取代了海绵铁表面部分零价铁,使其表面形成铁镍电偶腐蚀对,从而在电解质中形成了许多组微小的原电池组.在感应热下实现了微反应区界面温度远远高于传统供热方式下水相温度,促进了微电解反应,大大加快了染料废水的降解.由于在海绵铁上的镍沉积量大于钴盐沉积量,而且 $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s})$ $E^\ominus = -0.2363\text{V}$, $\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s})$ $E^\ominus = -0.282\text{V}$,因此 Ni 改性处理效果高于 Co 改性处理效果.综上,3 种改性方式对直接紫 D-BL 废水脱色效果影响大小依次为 Ni 改性、Co 改性和酸活化.

2.2.2 镍负载量 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 浓度会影响 Ni 在海绵铁上的有效负载量,从而材料催化活性有不同,

Ni 负载量与海绵铁常有一个最佳配比^[14-15].在进水水温为 30℃、进水流速为 420mL/h 下,0.02,0.20,1.00mol/L 等浓度梯度金属 Ni 盐改性后的海绵铁在 IHFB 中对直接紫 D-BL 废水脱色率的影响如图 4 所示.

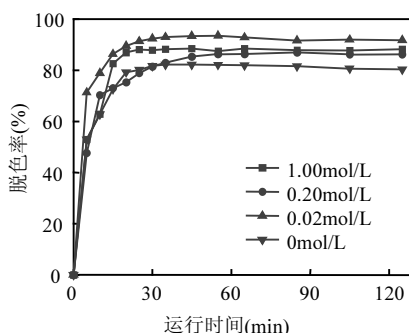


图 4 Ni 浓度对脱色率的影响

Fig.4 Influence of modified nickel concentration on decolorization percentage

由图 4 可见,金属改性和未改性相比,脱色率相差高达 14%,0.02mol/L Ni 改性海绵铁感应热固定床,在运行 35min 稳定后,脱色率达到 93%左右,而高浓度改性后的海绵铁对染料的脱色并未表现出更高的活性.由此表明,低浓度的金属 Ni 改性海绵铁在感应热条件下既实现了微电解效应,又能增强海绵铁的活性,更能有效提高对染料废水的脱色效率.因此选用 0.02mol/L 的 Ni 改性海绵铁作为 IHFB 的填料.

2.3 不同运行条件下 IHFB 的处理性能

2.3.1 进水 pH 值 工业排放的偶氮染料废水 pH 值变化较大,给废水处理增加了难度.实验选用浓度为 1.00mol/L 的 HCL 和 NaOH 溶液调节染料废水的进水 pH 值,未经酸碱调节的废水染料初始 pH 值为 7.10.在进水水温为 30℃、进水流速 420mL/h 下,进水 pH 值对 IHFB 脱色效果影响如图 5.

由图 5 可以看出,IHFB 对进水 pH 值有着较宽的适应范围,在进水偏碱性(pH=8.39)和碱性(pH=9.89)时,稳定后的脱色率仍分别高达 76%和 61%左右.但一般来说,酸性进水对处理效果有一定的促进作用,这是因为降低 pH 值可使电极反

应 $2\text{Fe}+4\text{H}^+\rightarrow 2\text{Fe}^{2+}+4[\text{H}]$ 的平衡向右移,新生态的 Fe^{2+} 、 $[\text{H}]$ 增加,与直接紫 D-BL 发生还原反应,破坏染料分子中的发色基团 “ $-\text{N}=\text{N}-$ ”,使其共轭体系断裂达到脱色目的^[16]。从电化学角度考虑, $E^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+})$ 的 $E\text{-pH}$ 基线方程为: $E=0.98\text{V}-0.18\text{V}\cdot\text{pH}$, 由此可知 pH 减小, $E^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+})$ 的电动势增大,加快了染料的分解。与此同时,在酸性条件下,也有利于去除海绵铁表面的钝化物质,增加有效的反应面积,提高反应速度。但如果 pH 值过低,过量的 H^+ 会与 Fe 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 反应,破坏絮凝体,并产生多余有色的 Fe^{2+} ,容易造成二次污染^[7],而且不利用海绵的回收利用。不同进水 pH 值下铁溶出和出水 pH 值的变化如图 6。

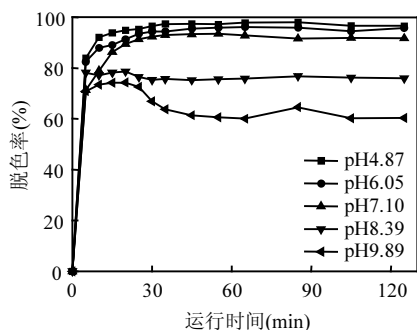


图 5 进水 pH 值对 IHFB 染料脱色的影响

Fig.5 Influence of influent pH on decolorization percentage in IHFB

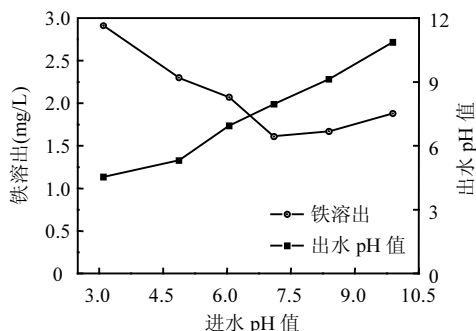


图 6 不同进水 pH 值下铁溶出和出水 pH 值的变化

Fig.6 Variation of iron dissolution concentration and pH of outlet water at different influent pH

这是因为在酸性条件下原电池反应过程中会消耗 H^+ ,在中性或碱性条件下又会产生 OH^- ,使得出水 pH 值升高。随着过滤时间的延长,由于海绵铁表面被铁氢氧化物或铁氧化物覆盖,海绵铁与染料分子接触的几率降低,导致 pH 值下降^[17-19]。由出水 pH 值可知,适当调节进水染料的酸碱度置于酸性环境中,既有利于对染料废水的去除,也不会造成出水酸污染,这与零价铁对染料脱色的研究报告一致^[20],但是当进水 pH 值 ≤ 4.87 时,出水中溶出铁增加较明显。综合考虑脱色效果、出水溶出铁和 pH 值,进水 pH 值控制到 6~7 为宜。

2.3.2 HRT 对于 IHFB,当滤料质量一定时,HRT 与进水流速成反比。HRT 的长短决定了相界面的接触反应时间,直接影响着 IHFB 对染料废水的脱色性能。保持进水水温为 30°C ,HRT 对 IHFB 脱色效果影响如图 7。

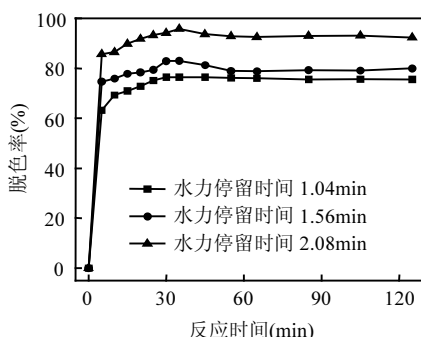


图 7 HRT 对 IHFB 染料脱色的影响

Fig.7 Influence of HRT on decolorization percentage in IHFB

由图 7 可知,较长的 HRT 下 IHFB 对染料废水的脱色率较高。较长的 HRT 一方面延长了直接紫 D-BL 废水与滤料之间发生化学反应的时间;另一方面,在感应热输入下,提高了反应界面的温度,促进热还原、电化学等反应过程,从而实现了良好的脱色效果。实验表明,HRT 提高一倍,但染料的去除率并没有相应的提高一倍,故以延长 HRT 来提高去除效率,反而降低了单位时间染料的去除量,而且在 HRT 为 2.08min 时,脱色率高达 93.5%,因此实验控制 HRT 为 2.08min。

2.3.3 进水水温 在进水流速为 420mL/h,本实

由图 6 可见,出水 pH 值都高于进水 pH 值,

验通过水浴加热调节染料废水进水水温,进水温度对海绵铁感应热固定床脱色效果影响如图 8.

从图 8 可知,增加进水水温,有利于提高 IHFB 对直接紫 D-BL 废水的脱色效率,说明在反应体系中,增加传统供热的比重造成反应体系表观温度的升高依然对处理效果有着一定的积极影响.但增加进水水温能耗较高,且出水中铁溶出相应增加,导致滤料的损失增大,不利于海绵铁滤料的重复利用,而且进水水温在 30℃ 和 40℃ 时,运行稳定后,脱色率相差仅 2% 左右,因此本实验采用 30℃ 作为进水水温,既容易控制,又降低了能耗.工业生产中排出印染废水温度条件一定范围内的波动,IHFB 对其均有很好的适应性.

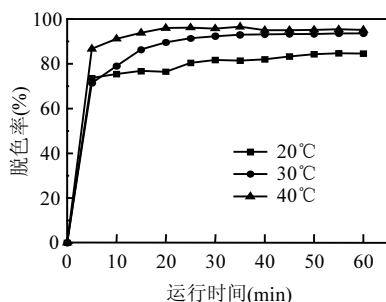


图 8 进水水温对 SIHFB 染料脱色的影响

Fig.8 Influence of influent temperature on decolorization percentage in SIHFB

2.4 不同类型染料废水处理效果

以上实验结果表明,镍改性海绵铁在感应热固定床下对直接紫 D-BL 染料废水有良好的脱色效果,相关文献^[9,20-21]表明,海绵铁对多种有机物有较好的选择性.在进水底物浓度为 100mg/L、进水水温为 30℃、进水流速为 420ml/h 下,酸性黑 10B、直接紫 D-BL、直接大红 D-GLN 和实际染料废水在 IHFB 中的脱色效果如图 9.

从图 9 可以看出,海绵铁感应热固定床运行 30min 后,废水都达到良好的处理效果.带有苯环的难降解染料直接大红 D-GLN 和酸性黑 10B 脱色率分别达到 78% 和 82% 左右,实际废水脱色率达到 81% 左右.数据显示镍改性海绵铁感应热固定床不仅对偶氮染料直接紫 D-BL 废水表现出高脱色率,对酸性类废水和实际染料

废水也表现出了良好的脱色效果,为海绵铁感应热固定床应用到染料废水的处理中提供了一定的理论依据.

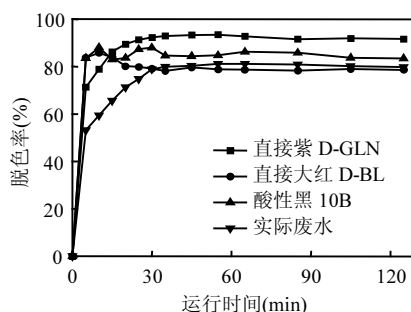


图 9 不同类型染料废水脱色率的变化

Fig.9 Variation of decolorization percentage on different types of dye wastewater

3 讨论

3.1 感应热与非感应热固定床对直接紫 D-BL 处理性能比较

进水水温 30℃,不开启感应加热,考察非感应热下海绵铁固定床的染料废水处理性能.其出水染料浓度变化如图 10,10min 时出现了一个拐点,去除率达到了一个最高值,这是因为刚经活化后的海绵铁具有良好吸附性能,在废水处理初期阶段,海绵铁的吸附絮凝作用增强了对染料废水去除效果,使得染料废水的降解在较短时间达到较好的效果.但随着运行时间时间的延长,去除率下降较快,这是因为在非感应热条件下海绵铁对染料废水的降解功能单一,且以吸附为主,很容易达到吸附饱和.同样的水力条件下,开启感应作用,考察感应热的海绵固定床的染料处理性能.运行后 10min 时出水浓度明显下降,30min 后出水浓度基本稳定.表明感应热引发的反应界面高温对染料去除有明显的促进作用.在感应热条件下,海绵铁对染料废水的去除率一直保持在较高水平,这是因为除了海绵铁原有的吸附絮凝作用,电化学作用占据了主导地位.启动感应热装置后,海绵铁表面活性金属构成许多微小的原电池组.整个运行过程中,出水温度有相当可观的提高,约 15min 后达到热量平衡,由 30℃ 上升至 84.2℃.

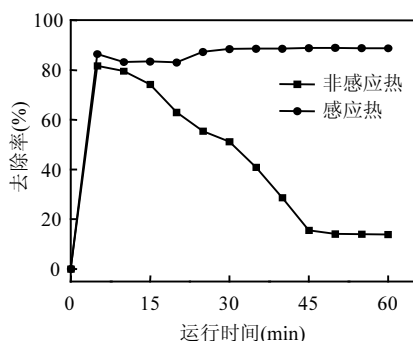


图 10 感应热和非感应热的直接紫 D-BL 处理性能比较
Fig.10 Comparison of treating performances to direct violet of FBR and IHBR

3.2 Ni-SI 反应前和反应后 SEM-ES 分析

从图 11(a)中可以看出,反应前海绵铁表面有许多微空隙的疏松结构,比表面积很大.由图 11(b)可以看出,Ni-SI 在感应热固定床中与直接紫 D-BL 废水反应后,海绵铁表面被包裹,部分表面空隙被覆盖,颗粒之间主要以团聚态的形式紧密相连,由此推断海绵铁感应热固定床催化还原直接紫 D-BL 反应是通过铁的腐蚀作用,零价铁被氧化成液态的铁盐或固态的氧化铁.

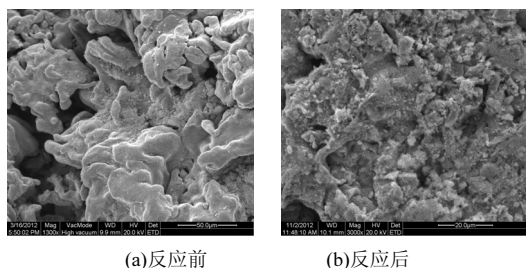


图 11 Ni-SI 反应前后的 SEM

Fig.11 SEM images of Ni/SI before and after reaction

对 Ni-SI 反应前后进行 X 射线能谱分析,结果显示 Ni 元素其在反应前后未发生明显变化,变化较明显的是 Fe 和 O 元素,反应前 Fe 和 O 的含量分别为 92.28%和 4.67%,反应后 Fe 的含量降低至 91.23%,O 的含量上升为 6.76%,反应后 Ni/SI 中铁的含量减少,氧的含量增多,这一结果与 SEM 的表征相符,正是零价铁在反应过程中发生腐蚀形成铁的氧化物或氢氧化物,使得 Ni/SI 反应前后材料中氧的含量有了明显增加.

3.3 SIHFB 反应前和反应后 UV-Vis 分析

对海绵铁感应热固定床对直接紫 D-BL 降解过程的废水在 190~700nm 波数范围内进行紫外可见扫描.反应时间分别是 0,10,120min.由图 12 可见,直接紫 D-BL 在可见光区的最大吸收波长位于 554nm 处;紫外区的最大吸收波长位于 220nm 处.一般来说,波长在 400~800nm 之间的吸收是由偶氮基团 $n-\pi^*$ 跃迁引起的,这也是偶氮染料产生颜色的原因,紫外区的吸收峰归因于直接紫的苯环结构.在运行 30min 后,554nm 处偶氮基团的吸收峰就已完全消失,但紫外 220nm 处的吸收峰有明显的降低,可能是具有给电性质的苯环部分破坏,引起苯环上的电子云密度下降,引起紫移现象,但是当反应 120min 后溶液的的两处吸收峰都完全消失,说明苯环也得到彻底降解.为了验证这个结论,采用重铬酸钾法测定反应前后 COD_{Cr} ,发现出水 COD_{Cr} 基本接近 0,说明经过海绵铁感应热固定床处理后,染料分子已经彻底降解.

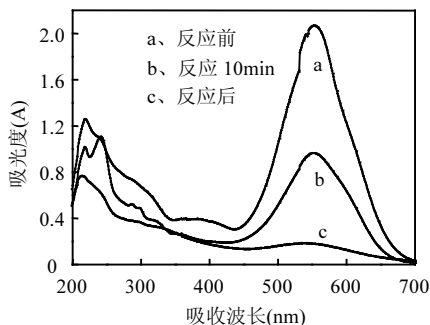


图 12 直接紫 D-BL 废水的 UV-Vis 扫描

Fig.12 UV-Vis of direct blending purple (D-BL)

根据以上表征分析,海绵铁感应热固定床处理直接紫 D-BL 的机理分为两个途径,即吸附和还原催化降解两个同时进行的过程,直接紫 D-BL 首先吸附在海绵铁颗粒表面,接着铁与水反应产生的氢气在 Ni 的催化和局部高温作用下产生大量的氢自由基,并与直接紫 D-BL 发生催化还原反应,使得分子中最毒性的共轭双键^[22-24]和苯环断开,从而达到无害降解的效果.

4 结论

4.1 制备用于 IHFB 的活化海绵铁材料经

SEM、ES 和 ICP 表征结果发现,表现出良好的微孔结构;0.02mol/L 镍盐和钴盐活化处理后,在其表面的镍沉积量和钴盐沉积量分别为 0.51mg/g 和 0.23mg/g.活化处理方式对 IHFB 处理性能影响大小为:Ni 改性>Co 改性>酸活化.

4.2 在酸性进水条件、HRT 的延长和增加进水水温,有利于提高 0.02mol/L 的 Ni 改性海绵铁 IHFB 对直接紫 D-BL 废水的脱色率,在最优运行条件下(100mg/L 的直接紫 D-BL,进水 pH6~7,进水水温为 30℃,HRT 为 2.08min)运行 35min 稳定后的脱色率可达 93.5%.

4.3 在最优运行条件下,IHFB 对酸性黑 10B、直接大红 D-GLN 和实际染料废水的脱色率也分别达到 82%、78%、81%,表明 IHFB 在染料工业废水处理中具有良好的应用前景.

4.4 SEM-EDS 技术对 IHFB 降解前后的材料表征结果发现,Ni-SI 催化还原直接紫 D-BL 反应是通过铁的腐蚀作用,零价铁被氧化成液态的铁盐或固态的氧化铁.UV-Vis 的结果表明,直接紫 D-BL 分子中的共轭双键和苯环结构都得到了彻底的降解.感应热诱导的微界面高温很大程度上促进了染料彻底降解.

参考文献:

- [1] Ince N H, G-nenc D T. Treatability of textile azo dye by UV/H₂O₂ [J]. *Environmental Technology*, 1997,18:179-185.
- [2] Stolz A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001,56:69-80.
- [3] Sirianuntapiboon S, Sansak J. Treatability studies with granular activated carbon (GAC) and sequencing batch reactor (SBR) system for textile wastewater containing direct dyes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008,159(2):404-411.
- [4] Zhu X, Ni J, Wei J, et al. Destination of organic pollutants during electrochemical oxidation of biologically-pretreated dye wastewater using boron-doped diamond anode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011,189(1):127-133.
- [5] Wijetunga S, Li X, Jian C. Effect of organic load on decolorization of textile wastewater containing acid dyes in upflow anaerobic sludge blanket reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010,177(1):792-798.
- [6] 丁磊,王萍.海绵铁在水处理中的研究现状及存在问题 [J]. *中国给水排水*, 2004,20(3):30-32.
- [7] 沈丽娜,完颜毕,廖志成.海绵铁对印染废水脱色研究 [J]. *环境科学与技术*, 2004,27(6):18-20.
- [8] 丁磊,黄继萍.海绵铁在水处理中应用理论与实践 [J]. *现代矿业*, 2009,483(7):41-44.
- [9] 刘佳,李咏梅,万平玉,等.镍盐溶液活化海绵铁加速三氯乙酸降解的研究 [J]. *北京化工大学学报:自然科学版*, 2010,37(3):35-40.
- [10] 赵英花,李剑超,刘琰,等.基于新型微界面能量靶向传递的印染废水处理研究 [J]. *中国科学(化学)*, 2013,43(2):234-241.
- [11] 卢堂俊,李剑超,张爱霞,等.用于染料废水CWPO处理的沸石催化剂制备及性能 [J]. *矿物学报*, 2010,30(4):429-436.
- [12] Choe S, Lee S H, Chang Y Y, et al. Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe [J]. *Chemosphere*, 2001,42:367-372.
- [13] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法 [M]. 4版.北京:环境科学出版社, 2002:368-370.
- [14] 岳琳,王开红,郭建博,等.多金属硝酸盐电催化降解染料废水的研究 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(1):88-94.
- [15] 刘咏,李妍,赵仕林,等.锰-稀土/Y 分子筛复合电催化处理含酚模拟废水 [J]. *中国环境科学*, 2011,31(5):740-747.
- [16] 王延敦,高孟春.海绵铁对活性艳红K-2BP废水的脱色动力学研究 [J]. *中国海洋大学学报*, 2006,36(5):131-134.
- [17] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994,28:2045-2053.
- [18] Gu B, Phelps T J, Liang L, et al. Biogeochemical dynamics in zerovalent iron columns: implications for permeable reactive barriers [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999,33(13):2170-2177.
- [19] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery [J]. *Catalysis today*, 1999,53(1):51-59.
- [20] 张勇.海绵铁腐蚀电池法预处理印染废水的研究 [J]. *工业用水与废水*, 2002,33(4):36-38.
- [21] 王延敦.海绵铁腐蚀原电池对活性艳红K-2BP废水的脱色研究 [D]. 青岛:中国海洋大学, 2006.
- [22] Su J, Lin S, Chen Z L. Dechlorination of p-chlorophenol from aqueous solution using bentonite supported Fe/Pd nanoparticles: Synthesis, characterization and kinetics [J]. *Desalination*, 2011,280:167-173.
- [23] Zhang X, Lin S, Chen Z L, et al. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: Reactivity, characterization and mechanism [J]. *Water Res*, 2011, 45:3481-3488.
- [24] 存洁,田森林,王倩,等.二茂铁催化光助非均相类Fenton氧化法处理含罗丹明B废水 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(6):1011-1016.

作者简介:王明(1988-),男,河南济源人,陕西师范大学硕士研究生,主要研究方向为水处理技术与环境功能材料.