



全国中文核心期刊  
中国科技核心期刊

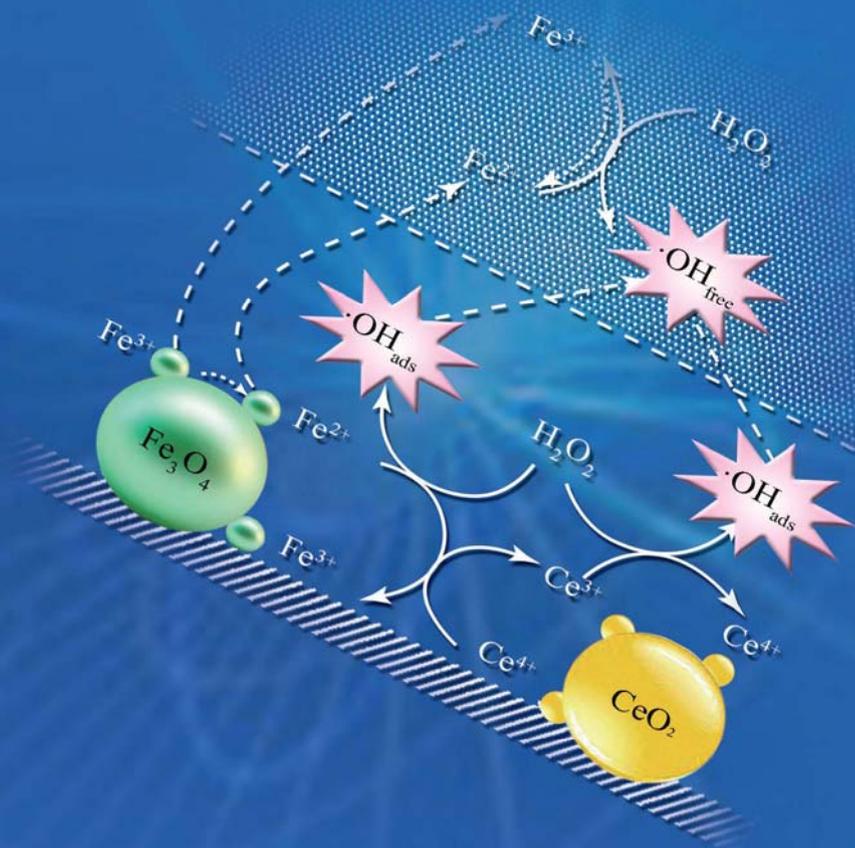
# 环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering

## 封面文章

磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的制备及在水处理中的应用

展思辉, 张宇, 朱丹丹, 等, 2016, 10(1): 1-11



中国科学院  
生态环境研究中心

主办



科学出版社

出版

Vol. 10 No. 1

2016.1

## 目次

### 综 述

磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的制备及在水处理中的应用 ..... 展思辉 张宇 朱丹丹 邱明英 于雯超 史强 (1)

### 水 污 染 防 治

人工湿地对水产养殖废水典型污染物的去除 ..... 黄翔峰 王坤 陈国鑫 陆丽君 刘佳 (12)

选矿废水中黄药的生化处理 ..... 夏丽娟 胡学伟 张雅琳 靳松望 王亚冰 (21)

增强型中空纤维膜生物反应器处理污水 ..... 赵微 肖长发 权全 胡晓宇 环国兰 (27)

TEMPO 氧化微晶纤维素和马来酸酐接枝微晶纤维素的制备及对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附 ..... 杨阳 王一宁 潘远凤 肖惠宁 (33)

利用活性氧分子消除污水中的 COD ..... 白敏蔚 毛首蕾 李超群 周建纲 (38)

污水颗粒尺寸分布对深度过滤中雌激素去除的影响 ..... 胡碧波 阳春 刘达 (43)

于桥水库溶解性有机碳分布特征及三卤甲烷的生成势 ..... 牛志广 魏晓婷 张颖 (48)

不同 pH 下纳米级天然黄铁矿对水中 ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的去除规律 ..... 丁峰 钱天伟 丁庆伟 赵东叶 崔晋艳 王莉霄 (55)

聚酰胺小球负载 *Comamonas* sp. (bdq06) 生物降解水中的喹啉 ..... 蔺烧 陈瑜 郭树君 邵德武 耿直 霍明昕 刘志强 朱遂一 (60)

草酸改性柚子皮对废水中镉离子的吸附性能 ..... 毛艳丽 康海彦 吴俊峰 (65)

合肥城郊典型排水沟渠沉积物磷形态及其释放风险 ..... 唐文坤 李如忠 钱靖 金菊良 常笑 (73)

新型缓释碳源的制备及其性能 ..... 王润众 郝瑞霞 赵文莉 (81)

乳液电纺纤维膜固定化漆酶及其对水中酚类污染物的降解 ..... 袁钰 代云容 宋永会 于彩虹 (88)

螺蚌和沉水植物搭配对微污染水体的净化作用 ..... 李雪娟 和树庄 常学秀 谭福广 申意 陆福田 侯文通 (95)

HRT 和 SRT 对 AO 工艺去除四环素及耐药菌的影响 ..... 郑宇 黄满红 陈亮 徐奇 (103)

对乙酰氨基磺酰氯生产废水的 UASB 处理及硫酸盐的影响 ..... 李伟成 张红 戚伟康 牛启桂 刘宇宇 李玉友 高迎新 (110)

炼化污水的厌氧生物预处理技术 ..... 王宇 许双双 阎光绪 王庆宏 李敏 马文峰 马静园 郭绍辉 (115)

多胺改性 PGMA-DAAM 树脂的合成及对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附性能 ..... 杨迎霞 宋明超 陶子元 刘春萍 (121)

光催化剂磷酸钾的制备及结构表征 ..... 刘天成 黄家卫 王天丽 唐光阳 贾丽娟 王博涛 王红斌 (127)

重庆市加油站周边浅层地下水中石油烃污染调查与特征分析 ..... 赵丽 张韵 郭劲松 张丹 邓春光 (131)

太湖地区典型降雨水稻田径流污染物输出特点及相关性分析 ..... 陈育超 李阳 于海明 乔斌 孙井梅 (137)

铁屑耦合生物麦饭石的 PRB 系统修复含铬酸根与硝酸根地下水 ..... 狄军贞 朱志涛 戴男男 江富 (145)

山核桃加工废水的成分测定与分析 ..... 张贝贝 刘文洪 李俊峰 叶志青 (150)

煤基活性炭的改性及其对含铜废水的吸附性能 ..... 吕游 刘树根 谢容生 宁平 谷俊杰 (157)

以养殖固体废弃物发酵产物为碳源的 SND 系统的脱氮除磷效果 ..... 成小婷 罗国芝 李丽 谭洪新 (163)

石墨烯/TiO<sub>2</sub> 复合物的制备及其光催化性能 ..... 张宏忠 秦小青 王明花 (169)

剩余污泥对活性黑和酸性大红混合染料的吸附 ..... 王春英 黄平清 黄晓霞 刘茹 (175)

狭叶香蒲活性炭对 Cd<sup>2+</sup> 与 Pb<sup>2+</sup> 的吸附及机理分析 ..... 舒艳 李科林 宋金凤 李冰 汤春芳 (181)

催化湿式氧化法处理垃圾渗滤液 ..... 蔡先明 秦侠 张丽 崔红蕊 (189)

印染废水中氮硫形态转化和去除效率 ..... 王学华 李蕾 刁新星 王浩 (194)

反硝化生物滤池用于再生水脱氮效能及动力学研究 ..... 高建锋 杨碧印 赵建树 张金松 (199)

TiO<sub>2</sub> 光催化耦合 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 体系对硝基苯酚的降解性能及动力学 ..... 唐海 沙俊鹏 颜酉斌 蔡昌凤 王军刚 (205)

铁碳微电解/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 耦合类 Fenton 法预处理高浓度焦化废水 ..... 殷旭东 李德豪 毛玉凤 朱越平 刘正辉 (212)

生化-Fenton 氧化联合工艺处理石化净化水的回用 ..... 王永超 李玉平 陈娟 (217)

模拟优化模型在地下水监测布井中的应用 ..... 熊锋 苏婧 翟秋敏 孙源媛 吴超 姜永海 席北斗 (223)

活性炭负载 CuO 催化过硫酸盐去除活性艳红 X-3B 染料 ..... 王宇轩 王应军 方明珠 (230)

生物接触氧化法应急处理原水突发性藻类污染 ..... 许骆 罗建中 邓俊强 刘敏强 (237)

次氯酸钠降解水中萘普生的效果 ..... 纪夏玲 吕文英 李富华 陈平 李若白 范斯娜 姚琨 张祥丹 刘国光 (243)

### 大 气 污 染 防 治

活性炭纤维负载功能化离子液体的脱硫性能 ..... 王建英 张丽喆 穆惠英 陈莹 胡永琪 (248)

滤袋式膜生物反应器净化二甲苯 ..... 徐孟孟 陈效 蒋轶锋 吴成强 (257)

电极配置对多针-板脉冲等离子体反应器放电特性的影响 ..... 董冰岩 周海金 施志勇 黄芸伟 丁奇岷 王晖 (262)

油茶果壳炭对油烟的吸附性能 .....	刘超	廖雷	覃爱苗	周江喜	彭娟(267)		
防止中小型锅炉脱硫除尘一体化系统中引风机积灰振动的研究 .....				吕太	贺培叶(272)		
程序升温脱附法测定活性炭上酯类有机物的脱附活化能 .....	任爱玲	孟少左	田森	张丁超	韩梦非(277)		
大流量低浓度 VOCs 气体二次吸附浓缩净化技术开发 .....							
.....	苟志萌	李照海	何娇	羌宁	覃兰雪	徐素玮	曹熠(283)
挥发性有机物生物增溶性能及效果 .....				王国惠	许亚楠	李慧敏(289)	
制备条件对锰氧化物 SCR 脱硝性能的影响 .....	刘育松	高凤雨	唐晓龙	易红宏	赵顺征	曹雨萌(295)	

## 固体废物处置

水泥回转窑共处置含砷污泥 .....	熊正为	朱雷	杨博豪	魏清伟	陆森(301)			
进出料频率对牛粪两相厌氧发酵特性的影响 .....	王光远	李文哲	李骞	蔡康妮	王忠江(306)			
城市污泥过热蒸汽薄层干燥初始段凝结特性 .....	张绪坤	孙瑞晨	王学成	温祥东	吴起	邢普(311)		
家电报废量预测模型与安徽省实例分析 .....		刘志峰	张雅堃	黄海涛	薛亚琼	王玲(317)		
药渣与煤共热解动力学模型及逸出气红外特性分析 .....	刘宝宣	蒋旭光	吕国钧	王飞	池涌	严建华(323)		
温度对热水解预处理高含固污泥特性的影响 .....	程瑶	韩芸	卓杨	代璐	彭党聪(330)			
疏浚底泥固化改性资源化利用技术 .....				武博然	柴晓利(335)			
利用旋转炉热解城市污泥的产物特性 .....		王学涛	张兴宇	徐斌	兰维娟(343)			
次氯酸钠氧化废轮胎胶粉对改性沥青性能的影响 .....								
.....	于凯	张琛	王欢	张楠	陆宇鹏	李彤彤	李沁宇	刘双喜(350)
聚乙烯醇/超细羽绒粒子共混膜的制备及其染料吸附动力学 .....								
.....	陈凤翔	谢文雅	董兵海	王世敏	赵丽	许祖勋	万丽(355)	
以粉煤灰为原料制备高纯度 NaP 型分子筛 .....		周慧云	徐婷婷	陈彦广	解聪浩	宋华(360)		
核桃壳骨架构建剂对污泥脱水性能的影响 .....		董凌霄	丁绍兰	谢林花	蔡丽	杨慧佳(365)		
巢湖蓝藻酸提取液提高玉米秸秆的酶解效率 .....		吴玉杰	王进	崔康平	洪天求	岳正波(370)		
稻壳基高比表面积介孔活性炭的制备与表征 .....		薛广钊	侯贵华	乔仁静	董鹏玉	张勤芳(375)		
改性油菜秸秆对 Co(II) 的吸附 .....					汪洋	吴纓(379)		
化工污泥基轻质填料的制备及其应用 .....	俞敏洁	胡俊	孙婧	李溪	徐炎华(385)			
不同碱剂对污泥与餐厨垃圾联合厌氧发酵产氢余物产甲烷的影响 .....	郑育毅	林鸿	林志龙	罗鸿信	刘常青(393)			
废弃 LCD 面板金属钢的超声协同浸出 .....	庄绪宁	李英顺	杨义晨	胡冰倩	赵颖璠(399)			
脉冲电场在污泥处理中的应用 .....		姜俊杰	梁美生	李伟	裴旭倩(405)			

## 土壤污染防治

外源铅在不同类型土壤的形态转化 .....				宋波	曾炜铨(410)		
荧光假单胞菌产铁载体对油菜吸收砂基和水基中镉的影响 .....		晋银佳	刘文	朱跃	王丰吉(415)		
再生水灌溉区土壤对头孢噻肟的吸附特征 .....	虞敏达	张媛	张慧	檀文炳	高如泰	席北斗	杨津津(421)
化学氧化法治理焦化厂 PAHs 污染土壤 .....	杨勇	张蒋维	陈恺	李忠博	李洪旺	牛静	王瑜瑜(427)
循环流化床燃煤固硫灰改良云南红粘土 .....		李勇辉	王群英	邓庆德	景文斌	张石华(432)	

## 生态修复工程

不同沉水植物组配对北大港水库水体净化效果的影响 .....		常素云	吴涛	赵静静(439)		
生态修复工程对城市内河水体细菌多样性的影响 .....	唐方园	张秋芳	周阳靖	陈力行	徐继荣	程军蕊(445)
组合型生态浮床处理农家乐污水 .....	王郑	崔康平	许为义	孟蓉	孙鹏	陈鸿汉(455)
微宇宙法研究环境因子对南方典型梯级水库群藻类生长的影响 .....		周利	朱嘉成	朱佳	高静思(461)	

## 环境生物技术

水葫芦多环芳烃含量及其与脂肪含量的关系 .....	杨海燕	郭金鹏	卢少勇	曲洁婷	贾九敏(467)		
金鱼藻对不同扰动方式下悬浮物的生理响应 .....		张翠英	王丽萍	万蕾	张后虎(473)		
以不同底物和苯胺为燃料的微生物燃料电池的产电特性 .....	佟海龙	黄力群	何燕	刘解答	刘承鸿	于荆(480)	
含固率和电极间距对牛粪发酵产电性能的影响 .....	王成显	张艺臻	吴淑娜	张小梅	沈建国	丁仕林	辛言君(485)

## 工程实例

城镇污水处理厂的综合绩效评价 .....		魏亮	陈滢	刘敏	翟宇超(490)	
膜工艺在电镀废水处理工程中的应用 .....		夏仙兵	蔡邦肖	缪佳	林建平	倪政(495)

## 环境监测与评价

SPE-HPLC 法检测环境水样中的痕量三氯卡班 .....	朱开杭	曾庆玲	沈春花	周真明	李飞(503)
--------------------------------	-----	-----	-----	-----	---------

# 活性炭负载 CuO 催化过硫酸盐 去除活性艳红 X-3B 染料

王宇轩 王应军\* 方明珠  
(四川农业大学环境学院,成都 611130)

**摘要** 利用活性炭吸附法及基于  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的高级氧化技术,以活性炭和过渡金属氧化物 CuO 为催化剂,催化过硫酸盐产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  降解活性艳红 X-3B 染料。结果表明,活性炭负载 CuO 催化过硫酸盐可有效去除活性艳红 X-3B,色度去除率达 90% 以上,显著优于活性炭(21.53%)、过硫酸盐(46.88%)、活性炭催化过硫酸盐(53.67%) ( $P < 0.05$ )。活性艳红 X-3B 的催化降解效果受 CuO 负载量、pH、过硫酸盐投加量、温度的影响。单因素法研究表明,各因素最佳条件为:负载量活性炭与 CuO 质量比为 1:5,投加量 0.2 g, pH 为 3,过硫酸钠投加量 0.2 g,反应温度 40℃,活性艳红 X-3B 的色度去除率分别达到 91.34%、95.57%、98.54% 和 98.81%, COD 去除率分别为 82.73%、88.89%、87.60% 和 93.46%。

**关键词** 高级氧化技术 活性炭 氧化铜 硫酸自由基 活性艳红 X-3B

中图分类号 X 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)01-0230-07

## Degradation of Reactive Brilliant Red X-3B by CuO/AC catalyzed persulfate

Wang Yuxuan Wang Yingjun Fang Mingzhu

(College of Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

**Abstract** We utilized activated carbon and transitional metal oxide CuO as catalyst to catalyze persulfate to produce  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  for degradation of reactive brilliant red X-3B dye by employing activated carbon absorption process and  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  based advanced oxidation technology. The results indicate that the use of activated carbon supported CuO to catalyze persulfate can effectively degrade reactive brilliant red X-3B, with a chroma removing rate as high as 90% or higher, obviously superior to activated carbon(21.53%), persulfate(46.88%) and activated carbon catalyzed persulfate(53.67%) ( $P < 0.05$ ). The catalytic degradation result of reactive brilliant red X-3B is affected by CuO support, pH, dosage of persulfate and temperature. Single factor research indicated that under the optimal conditions of the various factors: support activated carbon: CuO mass ratio of 1:5, the dosage of 0.2 g, pH of 3, sodium persulfate dosage of 0.2 g and the reaction temperature of 40℃, the chroma removal rates of reactive brilliant red X-3B can be as high as 91.34%, 95.57%, 98.54% and 98.81%, respectively, while the chroma removal rates of COD can be 82.73%, 88.89%, 87.60% and 93.46%, respectively.

**Key words** advanced oxidation technology; activated carbon; copper oxide; sulfate free radicals; reactive brilliant red X-3B

印染工业过程中流失的染料占染料产量的 15%<sup>[1]</sup>,是工业废水的主要污染源之一。印染废水污染物成分复杂,具有 COD 高、色泽深、碱性大、水质、水量变化大等特点。目前市场上染料以偶氮染料为主,它以含有单个或多个偶氮键( $-\text{N}=\text{N}-$ )而得名。活性艳红 X-3B 是一种单偶氮活性染料,是印染废水中一种典型的污染物<sup>[2]</sup>,在自然条件下不易分解,难以用微生物去除,是印染废水处理领域中的主要研究对象之一<sup>[3-5]</sup>。因此,印染废水中活性艳红 X-3B 去除显得尤为重要。

高级氧化技术是实现染料废水矿化的理想处理手段。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  具有强氧化性,是近年来国内外在高级氧化技术上研究的热点。目前, $\text{SO}_4^{\cdot-}$  氧化法主要分为 3 类:普通过硫酸盐法<sup>[6]</sup>、热/过硫酸盐法<sup>[7-8]</sup>、光/过硫酸盐法<sup>[9-10]</sup>。其中,普通过硫酸盐法<sup>[6]</sup>因  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  和  $\text{HSO}_5^-$  在  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等离子催化下

收稿日期:2015-06-02; 修订日期:2015-08-09

作者简介:王宇轩(1993—),男,本科生,研究方向为水污染处理技术。E-mail: 824147769@qq.com

\* 通讯联系人, E-mail: 296225388@qq.com

产生  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ , 无需额外消耗能量, 操作简单, 被广泛研究和应用。

在以往研究中, 多尝试活性炭负载 CuO 直接进行催化降解活性艳红 X-3B, 或者是利用  $\cdot\text{OH}$  的高级氧化技术进行催化降解, 而活性炭负载 CuO 结合过硫酸盐的模式并未有具体文献进行研究。本实验同时利用活性炭吸附法和高级氧化技术, 尝试将活性炭活化和 CuO 活化相结合的模式来催化过硫酸盐氧化降解水溶性偶氮染料。活性炭不仅是催化剂还是良好的吸附剂, CuO 负载于活性炭上, 活性炭起到载体和掩蔽作用, 促进对过硫酸盐的催化及对染料的降解。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料的制备

**活性炭的处理:**称取 30 g 活性炭, 用蒸馏水洗涤多次至上清液澄清无悬浮粉尘, 加入浓度为 2 mol/L 硝酸, 静置 24 h 进行活化。过滤, 蒸馏水洗涤去除活性炭表面附着硝酸, 放入烘箱 12 h 烘干, 取出待用。

**活性炭负载 CuO:**称取处理过的活性炭 0.2 g, 按照活性炭与 CuO 质量比分别为 1:1、1:5、1:10 称取硝酸铜质量, 配置硝酸铜成 100 mL 溶液, 将活性炭加入到硝酸铜溶液中, 静置 24 h, 使铜盐在活性炭上附着达到饱和。

将附着硝酸铜的活性炭放到烘箱中 50℃ 下烘 24 h 后取出, 放入管式炉中, 氮气氛围保护下升温至 350℃ 进行焙烧 (升温速度为 5℃/min), 保温 30 min, 取出自然冷却备用。

### 1.2 实验方法

用活性艳红 X-3B 染料配置浓度 100 mg/L 的溶液, 取 100 mL 配置溶液置于 500 mL 烧杯中, 称取 1:1、1:5、1:10 负载 CuO 的活性炭、过硫酸钠待用, 分别向每份活性艳红 X-3B 溶液中加入称取的活性炭和过硫酸钠。然后调节 pH, 对溶液进行恒温震荡 8 h, 过滤后取滤液, 测其吸光度, 计算色度去除率, 通过单因素变量法研究 CuO 负载量、过硫酸钠投加量、pH、温度等对染料色度去除率的影响。

### 1.3 活性艳红 X-3B 色度及 COD 分析

活性艳红 X-3B 染料废水的最大吸收波长为 538 nm, 依据朗伯-比尔定律, 在 538 nm 波长下测定其吸光度来指示其溶液中染料的浓度, 从而表征染

料的去除情况。配制 0.5 mg/L 到 100 mg/L 的活性艳红 X-3B 标准溶液, 在波长 538 nm 时用可见分光光度计测量溶液吸光度, 以活性艳红 X-3B 浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 作出标准曲线。如图 1 所示。

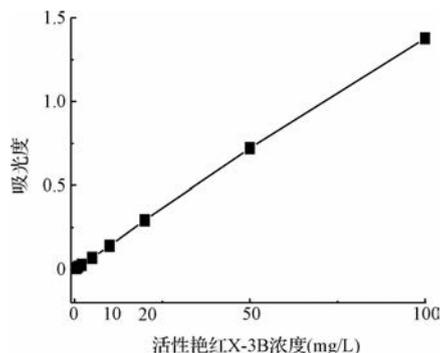


图 1 活性艳红 X-3B 标准曲线

Fig.1 Standard curve of Active Red X-3B

根据测定, 活性艳红 X-3B 溶液浓度与吸光度的线性回归方程如下:

$$y = 0.014x + 0.004$$

$$R^2 = 0.9994$$

通过标准曲线可知, 在测定范围内, 活性艳红 X-3B 溶液浓度与吸光度呈线性关系, 所以, 活性艳红 X-3B 的去除率可用溶液吸光度的减少量表示。具体计算公式如下:

$$P_0 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中:  $P_0$  为活性艳红 X-3B 废水的去除率;  $A_0$  为活性艳红 X-3B 溶液原水的吸光度;  $A_t$  为活性艳红 X-3B 降解时间  $t$  后的吸光度。

COD 采用国标 GB11914-1989 (重铬酸钾法)。

$$P_1 = \left[ \frac{\text{COD}_1 - \text{COD}_2}{\text{COD}_1} \right] \times 100\%$$

式中:  $P_1$  为 COD 去除率;  $\text{COD}_1$  为处理前印染废水的 COD;  $\text{COD}_2$  为处理后印染废水的 COD。

### 1.4 活性炭负载 CuO 催化剂表征方法及设备

#### 1.4.1 扫描电镜 (SEM) 的表征

催化剂扫描电镜 (SEM) 表征在日本电子 (JEOL) 公司生产的 JSM-7500F 型扫描电镜仪上完成。将样品用导电胶带将其固定于导电胶上, 导电胶上的样品再进行喷金处理, 处理后将其固定在样品台上进行扫描电镜的测试。AC、CuO/AC 的 BET 比表面积和孔结构由 ASAP2000 (micromeritics, USA) 表面分析仪测定。

### 1.4.2 X 射线衍射(XRD)的表征

样品 X 射线衍射(XRD)表征在荷兰飞利浦公司生产的 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射分析仪上进行,测试实验条件为:管压 15 kV,管流 100 mA, CuK $\alpha$  靶,扫描范围 5° ~ 85°,扫描速率 4°/min。

## 2 结果与分析

### 2.1 活性炭负载 CuO 催化剂表征分析

图 2 为活性炭的电镜扫描图,图 3 为在活性炭与 CuO 质量比为 1:5 条件下的电镜扫描图。通过对比,可明显看出图 3 活性炭表面有大量的 CuO 粒子,部分发生团聚而形成较大颗粒。与未负载前的活性炭相比,其微孔结构分布并未发生较大变化,但由于负载铜、煅烧过程中,使得部分微孔塌陷,微孔数目减少且平均孔径变小,从而比表面积较负载前下降 23.82% (由 718 m<sup>2</sup>/g 下降至 547 m<sup>2</sup>/g)。图 4 是负载 CuO 活性炭的 XRD 表征图。在  $2\theta = 23.15^\circ$  和  $35.52^\circ$  附近有较强衍射峰,经与 ASTM 衍射数据卡片进行对照,说明在活性炭上负载了 CuO。在  $2\theta = 42.26^\circ$  附近有 Cu<sub>2</sub>O 衍射峰,由于生成量较少,可忽略其影响。

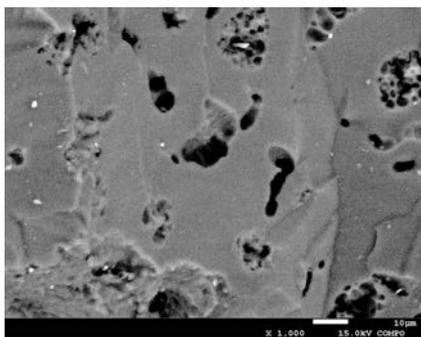


图 2 活性炭的电镜扫描图

Fig. 2 SEM microscopy of prepared AC

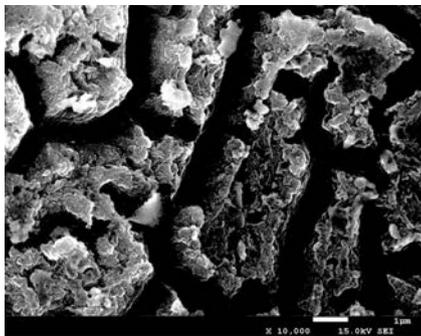


图 3 负载氧化铜活性炭的电镜扫描图

Fig. 3 SEM microscopy of CuO/AC

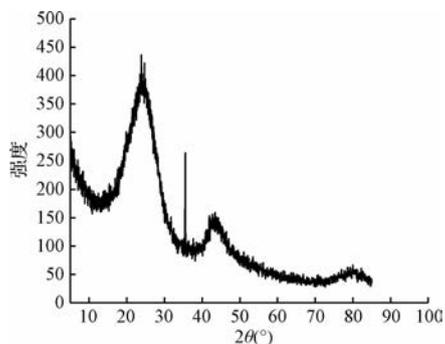


图 4 负载氧化铜活性炭的 X-衍射图

Fig. 4 XRD pattern of CuO/AC catalyst

### 2.2 CuO 负载量的对染料降解效果影响

取 100 mL 浓度为 100 mg/L 的活性艳红 X-3B 溶液 3 组,分别向溶液中添加 1:1、1:5 和 1:10 负载量不同的活性炭各 0.2 g,同时向所有组分溶液中加入 0.2 g 过硫酸钠,调节 pH 至 5,20°C 恒温水浴振荡 8 h,测定溶液吸光度,考察活性炭不同 CuO 负载量的对色度、COD 去除率的影响,结果如图 5 所示。

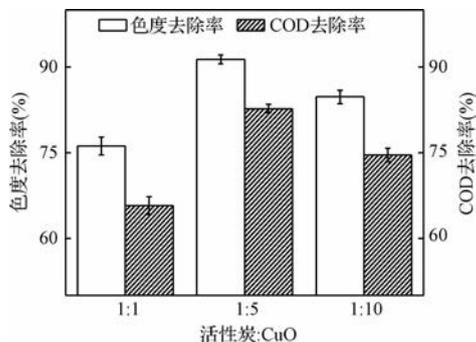


图 5 CuO 负载量对色度和 COD 去除率的影响

Fig. 5 Effect of CuO load on color and COD removal rates

由图 5 可知,3 种不同 CuO 负载量的活性炭加入到活性艳红溶液 X-3B 溶液中,配合过硫酸盐,色度的脱色率均在 70% 以上,COD 去除率均在 65% 以上,活性炭与 CuO 质量比 1:5 的效果显著优于其他两组 ( $P < 0.05$ )。可能原因为:(1)1:1 组活性炭纤维含量较大,在反应过程中活性炭的物理吸附作用占主导地位;1:10 组因大量的 CuO 附着在活性炭上,降低了孔结构的含量,因此物理吸附速度不如前者快,但是催化降解作用更强<sup>[11]</sup>。1:5 组较为均衡,既保留了较多活性炭纤维,也存在大量 CuO 的催化降解作用,所以不仅在处理速度还是效果上都优于其他两组;(2)CuO 可与过硫酸盐进行反应,使其 O—O 键断裂,产生 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·,随着 CuO 含量增加

到一定程度后,体系中过硫酸盐含量一定,没有足够的过硫酸盐参与反应,所以降解速率增加不明显<sup>[12]</sup>。所以,最佳负载量为活性炭与 CuO 质量比 1:5。

### 2.3 初始 pH 对染料降解的影响

取 100 mL 浓度为 100 mg/L 的活性艳红 X-3B 溶液,向溶液中加入 0.2 g 质量比为 1:5 的活性炭,0.2 g 过硫酸钠,调节 pH 分别为 2、3、4、5、6、7、10、11 和 20℃ 恒温水浴振荡 8 h,测定溶液吸光度,考察初始 pH 对色度、COD 去除率的影响,结果见图 6。

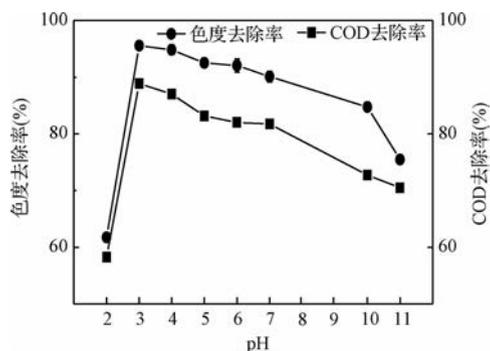


图 6 pH 对色度及 COD 去除率的影响

Fig. 6 Effect of pH on color and COD removal rates

由图 6 可知,随着 pH 增大,脱色效果呈现先升后逐渐降低的趋势,在 pH = 3 时降解效果最好,活性艳红 X-3B 色度的去除率达 95.57%、COD 去除率达 88.89%。原因可能是:(1) pH 在一定范围内, pH 值越小,酸度越大,更利于活性炭和 CuO 对过硫酸盐的催化<sup>[13]</sup>,产生更多的  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ,促进对活性艳红 X-3B 的降解;(2) 当酸度过大 (pH < 3) 时,其主要活化过硫酸盐的因素为体系中 CuO 溶出的  $\text{Cu}^{2+}$ ,有研究表明<sup>[12]</sup>,  $\text{Cu}^{2+}$  离子对过硫酸盐的活化能力比铜氧化物的弱很多,所以在 pH 为 2 时色度去除效率显著降低,且降解效率在低 pH 3 ~ 5.5 范围内变化时,色度的去除率变化并不是特别明显;(3) Tsao 等<sup>[14]</sup> 研究显示, pH 越高,过硫酸盐越容易快速分解产生硫酸根自由基 ( $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ),  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  与系统中  $\text{OH}^-$  反应,生成  $\cdot\text{OH}$ ,但碱性条件  $\cdot\text{OH}$  氧化还原电位<sup>[15]</sup> 低于  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ,系统氧化能力有所降低,所以染料降解率缓慢下降;(4) pH > 7 时,随着 pH 的增大,溶液中形成大量  $\text{OH}^-$ ,生成较多  $\cdot\text{OH}$ ,但  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  能摄取  $\cdot\text{OH}$  产生抑制反应<sup>[16]</sup>,导致  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  同时损耗减少,降低色度的去除率。综上所述,将最佳 pH 选定为 3.0。

### 2.4 过硫酸钠投加量对染料降解的影响

取 100 mL 浓度为 100 mg/L 的活性艳红 X-3B 溶液,向溶液中加入 0.2 g 质量比为 1:5 的活性炭,分别加入 0.1、0.2、0.3 和 0.4 g 过硫酸钠,调节 pH 为 3, 20℃ 恒温水浴振荡 8 h,测定溶液吸光度,考察过硫酸钠投加量对色度、COD 去除率的影响,结果见图 7。

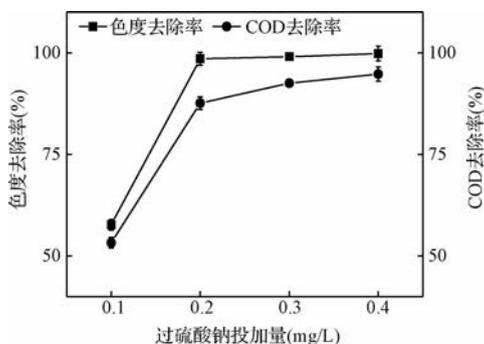


图 7 过硫酸钠投加量对色度及 COD 去除率影响

Fig. 7 Effect of dosage of sodium persulfate on color and COD removal rates

由图 7 可知,浓度为 100 mg/L 的活性艳红 X-3B 溶液,随着过硫酸钠投加量的增加,色度去除率不断升高,投加量为 0.1 g 时,色度和 COD 去除率分别仅为 57.66% 和 53.25%;而 0.2 g 却达到 98.54% 和 87.60%。因为过硫酸钠投加量增大,溶液中被 CuO 和活性炭催化产生的  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  增多,对活性艳红 X-3B 的氧化降解能力增强,在客观因素相同的情况下,活性艳红 X-3B 的色度降低越多。投加过硫酸钠分别为 0.1 和 0.2 g 时,色度去除率提升情况较为明显;投加量大于 0.2 g 时,色度去除率基本维持不变,可能原因为:(1) 当氧化剂浓度增大到一定程度后,随着氧化剂浓度的进一步加大,废水中污染物的降解速率增加变得十分缓慢<sup>[9,17]</sup>。有研究表明,通过催化剂催化过硫酸盐产生的  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  与多余的  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  反应,生成  $\text{SO}_4^{2-}$ ,导致当进一步加大氧化剂  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  的浓度时,污染物降解速率没有明显增加<sup>[12]</sup>;(2) 反应物活性艳红 X-3B 浓度为 100 mg/L 时,0.2 g 过硫酸盐产生的  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  足以将其降解完全,所以当过硫酸钠投加量继续增加时,色度去除率增加缓慢。因此,处理 100 mg/L 的活性艳红 X-3B 溶液最佳投加过硫酸钠量设定为 0.2 g。

### 2.5 反应温度对染料降解的影响

取 100 mL 浓度为 100 mg/L 的活性艳红 X-3B

溶液,向溶液中加入 0.2 g 质量比为 1:5 的活性炭, 0.2 g 过硫酸钠,设置温度分别为 10、20、30、40、50 和 60℃ 恒温水浴,调节 pH 为 3,振荡 8 h,测定溶液吸光度,考察反应温度对色度、COD 去除率的影响,结果见图 8。

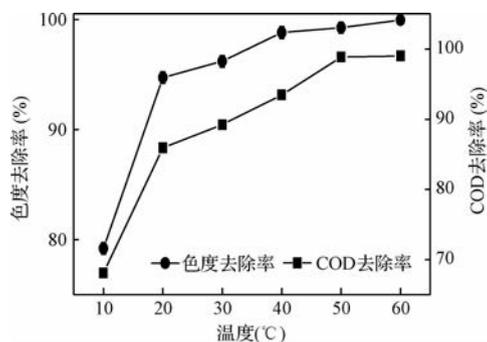


图8 反应温度对色度及 COD 去除率的影响

Fig.8 Effect of temperature on color and COD removal rates

由图 8 可知,色度去除率随着温度的上升而增加,在实验温度范围内,始终保持较高的色度去除率。温度为 50 和 60℃,8 h 后测定脱色程度均在 99% 以上,COD 去除率在 90% 以上。可能是由于色度去除的快慢取决于反应过程中物理吸附和化学反应的比重:(1)低温时,物理吸附作用占较大比重。活性炭的吸附作用主要来自吸附剂微孔隙的物理吸附,温度的升高,促进染料的脱附,而且可能减少活性炭活性区域的分布<sup>[18]</sup>,因此,物理吸附作用随温度的升高而减弱。并且温度较低时,催化剂活性较低, $\text{SO}_4^{\cdot -}$  产率较低,降解效率低;(2)由于所加活性炭量较少,所以对染料溶液的吸附作用不太明显,化学反应是首要因素。温度升高,活性炭、CuO 对过硫酸盐的催化作用加强,反应速率加快,产生更多  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ,有利于降解反应的进行;(3)当温度过高时( $>50^\circ\text{C}$ )时, $\text{SO}_4^{\cdot -}$  产率过快<sup>[19]</sup>,大量  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  瞬时生成,过量  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  之间相互反应,自由基淬灭<sup>[8,20]</sup>,导致色度去除率上升缓慢。由于升温需消耗较多能量,造成较大经费需求;另一方面,色度的去除率需保证染料废水达到排放标准,所以将实验最佳温度选定为 40℃。

## 2.6 不同催化剂对染料降解的影响

取 100 mL 浓度为 100 mg/L 的活性艳红 X-3B 溶液,向溶液中分别加入 4 种不同催化剂,它们是: 0.2 g 未负载 CuO 的活性炭;0.2 g 过硫酸钠;0.2 g 未负载 CuO 的活性炭和 0.2 g 过硫酸钠、0.2 g 质量

比为 1:5 的活性炭和 0.2 g 过硫酸钠。调节 pH 为 5,20℃ 恒温水浴震荡 8 h,测定溶液吸光度,通过对照,观测不同催化剂对染料色度、COD 去除率的影响。结果见图 9。

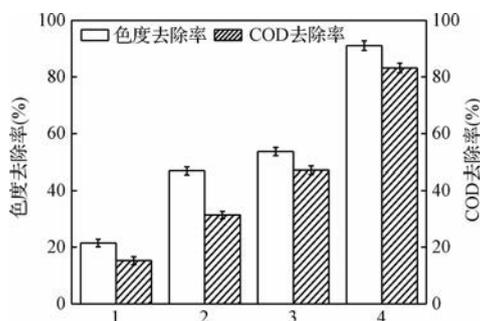


图9 不同催化剂对色度及 COD 去除率的影响

Fig.9 Effect of different catalysts on color and COD removal rates

图中 1 为添加未负载 CuO 的活性炭;2 为添加过硫酸盐;3 为添加未负载 CuO 的活性炭和过硫酸盐;4 为添加负载 CuO 质量比为 1:5 的活性炭和过硫酸盐。由图可知,1 组的色度和 COD 去除率均较低,仅有 21.53% 和 15.25%,而第 4 组的色度和 COD 去除率高达 98.01% 和 83.04%。通过统计分析,4 组降解效果显著优于 1 组( $P < 0.05$ )。原因为:活性炭吸附染料的效果受活性炭加入量影响<sup>[21]</sup>,在 1 组实验中,由于活性炭添加量较少,吸附作用对染料造成色度降低的效果不明显,色度去除率较低;4 组中,活性炭吸附所占比重较小,以化学氧化降解为主。利用活性炭、CuO 同时对过硫酸盐的催化,产生大量  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ,降解效果明显,排除了本实验是物理吸附占主导的因素致染料脱色这一说法。

2 组中,由于过硫酸盐比较稳定,在常温下反应速率较慢,对有机物的降解效果不明显<sup>[22]</sup>,经过一定时间  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  的积累,染料得到部分降解,但色度的去除仍不明显,仅有 46% 左右,COD 去除率仅有 31.56%;3 组中同时添加有活性炭和过硫酸盐。活性炭具有催化性能,叶炳林等<sup>[23]</sup>研究了以活性炭为催化剂,用空气氧化工业废水中的有机污染物。实验结果表明,活性炭具有催化性能,其催化氧化法去除 COD 的效率较吸附法高 30% ~ 60%。近些年,活性炭作为催化剂和催化剂载体受到国内外广泛研究。但实验中活性炭投加量较低,对过硫酸盐的催化效率较低,相对 2 组  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  产生量稍有增加,但依

旧不足以降解完浓度为 100 mg/L 的活性艳红 X-3B 染料。

## 2.7 催化剂重复利用性能

取 100 mL 浓度为 100 mg/L 的活性艳红 X-3B 溶液,向溶液中加入 0.2 g 质量比为 1:5 的活性炭,0.2 g 过硫酸钠,调节 pH 为 3,40℃ 恒温水浴振荡 8 h,测定溶液吸光度。催化剂用去离子水洗涤多次,重复利用,通过对照,观测催化剂重复使用效果。结果见图 10。

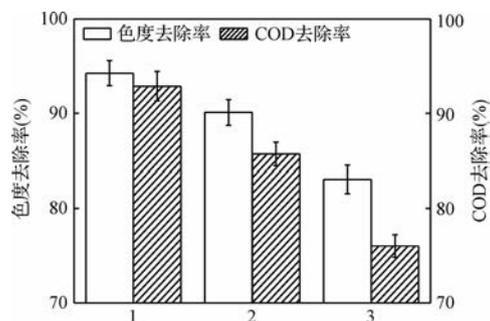


图 10 催化剂重复利用性能  
Fig. 10 Effect of different catalysts on color and COD removal rates

由图 10 可知,重复利用的催化剂催化过硫酸盐降解活性艳红 X-3B 的效果随处理次数的增加逐渐降低。在各单因素最佳条件下,首次使用对活性艳红 X-3B 色度、COD 去除率分别高达 96.27% 和 92.83%,重复使用 3 次后,色度、COD 的去除率仍达到 75% 以上,说明催化剂具有较良好的重复利用性能。

## 3 结论

本研究结合活性炭吸附及基于  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  的高级氧化技术,且利用活性炭和过渡金属氧化物 CuO 的催化特性同时催化过硫酸盐产生  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ,对活性艳红 X-3B 染料进行降解,得出结论如下:

(1) 反应体系的降解效率受 CuO 负载量、初始 pH、过硫酸盐投加量、温度的影响,通过单因素变量法确定了活性炭负载 CuO 降解活性艳红 X-3B 染料各因素最佳条件为:负载量活性炭与 CuO 质量比为 1:5,投加量 0.2 g、pH 为 3、过硫酸钠投加量 0.2 g、温度 40℃,活性艳红 X-3B 溶液的色度去除率分别为 91.34%、95.57%、98.54% 和 98.81%。COD 去除率分别为 82.73%、88.89%、87.60% 和 93.46%。

(2) 由于本实验中活性炭投加量较少,因吸附作用导致色度降低的现象不明显,实验证明,由单一过硫酸盐或活性炭催化过硫酸盐对染料去除效果均不佳,所以,色度和 COD 的去除主要依靠活性炭及 CuO 催化过硫酸盐产生的  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  完成,且催化剂重复利用性能较好。

(3) 由于实验条件的限制,实验数据仅通过单因素变量法研究得出,未进行正交实验对结果进一步分析优化;在客观因素中,空气量对染料的降解效果有影响,值得深入研究。

## 参考文献

- [1] Zollinger H. Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments (2nd ed). Weinheim: Wiley-VCH, 1991
- [2] 侯毓芬,朱振华,王任之. 染料化学. 北京:化学工业出版社,1994:178
- [3] 张豪,王春英,李方,等.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  可见光催化降解活性艳红 X-3B 的研究. 中国环境科学, 2010, 30 (12): 1608-1613  
Zhang Hao, Wang Chunying, Li Fang, et al. Study on photocatalytic degradation of reactive brilliant red X-3B by  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  under visible light. China Environmental Science, 2010, 30(12): 1608-1613 (in Chinese)
- [4] 牛向楠,赵毅,朱洪涛. Mg-Al 水滑石对偶氮染料活性艳红 X-3B 的脱色性能研究. 环境工程学报, 2011, 5 (12): 2813-2819  
Niu Xiangnan, Zhao Yi, Zhu Hongtao. Study on decoloration of wastewater containing Active Red X-3B by Mg-Al layered double hydroxides. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(12): 2813-2819 (in Chinese)
- [5] 孙茜. 直接电解法降解活性艳红 X-3B 的研究. 水处理技术, 2010, 36 (2): 73-75  
Sun Qian. Degradation of reactive brilliant Red X-3B by direct electrolysis method. Technology of Water Treatment, 2010, 36(2): 73-75 (in Chinese)
- [6] Anipsitakis G. P., Dionysiou D. D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. Environmental Science & Technology, 2004, 38 (13): 3705-3712
- [7] Zhang Yongqing, Du Xiaozhe, Huang Weilin. Temperature effect on the kinetics of persulfate oxidation of *p*-chloroaniline. Chinese Chemical Letters, 2011, 22(3): 358-361
- [8] Waldemer R. H., Tratnyek P. G., Johnson R. L., et al. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products. Environmental Science & Technolo-

- gy, **2007**, 41(3):1010-1015
- [9] Hori H., Yamamoto A., Hayakawa E., et al. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environmental Science & Technology*, **2005**, 39(7):2383-2388
- [10] Neppolian B., Celik E., Choi H. Photochemical oxidation of arsenic(III) to arsenic(V) using peroxydisulfate ions as an oxidizing agent. *Environmental Science & Technology*, **2008**, 42(16):6179-6184
- [11] 孙富升. 生物活性炭纤维负载 CuO 降解苯酚的研究. 济南: 济南大学硕士学位论文, **2011**  
Sun Fusheng. Study for the degradation of phenol by CuO/biological activated carbon fibers catalyst. Ji'nan: Master Dissertation of University of Jinan, **2011** (in Chinese)
- [12] 梁海云. 铜氧化物活化过硫酸盐处理水中芳环有机污染物的研究. 广州: 华南理工大学硕士学位论文, **2013**  
Liang Haiyun. Degradation of aromatic ring organic pollutant in aqueous solution with advanced oxidation technology based on *Copper oxidate* activated persulfate. Guangzhou: Master Dissertation of South China University of Technology, **2013** (in Chinese)
- [13] 蒋柏泉, 曾芳, 曾庆芳, 等. 废椰壳制备活性炭负载 CuO 处理活性艳红 X-3B 废水的工艺优化. *环境工程学报*, **2013**, 7(9):3283-3288  
Jiang Boquan, Zeng Fang, Zeng Qingfang, et al. Process optimizations of preparation of activated carbon with coconut shell and treatment of active red X-3B wastewater by CuO/AC catalyst. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2013**, 7(9):3283-3288 (in Chinese)
- [14] Huang Kunchang, Zhao Zhiqiang, Hoag G. E., et al. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere*, **2005**, 61(4):551-560
- [15] 郑伟, 杨曦, 张金凤, 等. Fe(II)/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 对水体中 As(III) 的氧化研究. *环境科学与技术*, **2007**, 30(11):41-42, 57.  
Zheng Wei, Yang Xi, Zhang Jinfeng, et al. Oxidation of As(III) by Fe(II)/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Environmental Science & Technology*, **2007**, 30(11):41-42, 57 (in Chinese)
- [16] Liang Chenju, Wang Z. S., Bruell C. J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere*, **2007**, 66(1):106-113
- [17] Wei Chu, Lau T. K., Fung S. C. Effects of combined and sequential addition of dual oxidants (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) on the aqueous carbofuran photodegradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2006**, 54(26):10047-10052
- [18] 杨宏旻, 张斌, 侯文慧, 等. 负载 CuO/Cl 活性炭的气态汞脱除特性. *南京航空航天大学学报*, **2009**, 41(6):814-818  
Yang Hongmin, Zhang Bin, Hou Wenhui, et al. Removal characteristics of vapour-phase elemental mercury through active carbon-supported CuO/Cl. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, **2009**, 41(6):814-818 (in Chinese)
- [19] Neta P., Madhavi V., Zemel H., et al. Rate constant and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compound. *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, 99(1):163-164
- [20] Hori H., Murayama M., Inoue N., et al. Efficient mineralization of hydroperfluorocarboxylic acids with persulfate in hot water. *Catalysis Today*, **2010**, 151(1-2):131-136
- [21] 李凤懿, 谭君山. 活性炭吸附法处理染料废水研究的进展概况. *广州环境科学*, **2010**, 25(1):5-8  
Li Fengyi, Tan Junshan. Development in research on dye wastewater treatment with activated carbon. *Guangzhou Environmental Sciences*, **2010**, 25(1):5-8 (in Chinese)
- [22] 杨世迎, 杨鑫, 王萍, 等. 过硫酸盐高级氧化技术的活化方法研究进展. *现代化工*, **2009**, 29(4):13-19  
Yang Shiyong, Yang Xin, Wang Ping, et al. Advances in persulfate oxidation activation methods of persulfate oxidation. *Modern Chemical Industry*, **2009**, 29(4):13-19 (in Chinese)
- [23] 叶炳林. 活性炭催化氧化法去除废水中 COD 的研究. *化工环保*, **1989**, 9(3):136-141