

高铁酸盐溶液氧化直接耐晒黑 G 的效果及机理

张彦平¹, 许国仁^{2*} (1. 河北工业大学土木工程学院, 天津 300401; 2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 研究了高铁酸盐溶液(FS)降解直接耐晒黑 G(DB19)的效果,并采用 UV-Vis、GC/MS 等方法对降解机理进行了分析.结果表明,FS 对 DB19 的脱色效果较好,pH<7.7 时,5min 的脱色率达到 94%以上,最佳范围为 pH<10.7.FS 的最佳投加量为 20mg/L,反应 60min 时,对 DB19 色度和 COD 的去除率分别为 95%和 60%. FS 对 DB19 废水 TOC 的去除率为 5%,表明染料大分子难以被完全矿化.UV-Vis 扫描、GC/MS 分析和体系 pH 值的变化结果表明,染料分子的偶氮键能被迅速攻击破坏,使染料消色,染料大分子被氧化为有机小分子中间产物,提高了染料废水的可生化性,同时产生大量的酸性有机中间物质,导致体系的 pH 值显著降低.

关键词: 高铁酸盐; 直接耐晒黑 G; 印染废水; 氧化

中图分类号: X703.5 **文献标识码** A **文章编号:** 1000-6923(2009)11-1177-04

Degradation and mechanism of direct fast black G with ferrate solution. ZHANG Yan-ping¹, XU Guo-ren^{2*} (1.School of civil engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 2.School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China). *China Environmental Science*, 2009,29(11): 1177~1180

Abstract: The degradation of direct fast black G (DB19) with ferrate solution (FS) was studied, and the mechanism was analyzed by UV-Vis and GC/MS methods. The decolorization ratio was above 94% after 5min in the presence of FS at pH<7.7, and the optimal range of pH was lower than 10.7. The decolorization ratio and COD removal ratio were 95% and 60% after 60min, respectively, in the case of FS which dosage was 20mg/L. TOC removal ratio of DB19 was only 5% when ferrate was supplied to reaction system, which indicated that it was difficult for FS to mineralize dye macromolecule. The results of UV-Vis, GC/MS and pH change showed that the azo bonds of dye molecule were attracted and cleaved, causing decolorization of DB19. The dye macromolecule could be oxidized to small molecule, which increased the biodegradability of the dye wastewater. Furthermore, a large number of acidic organic intermediates were detected, which obviously caused the decrease of pH.

Key words: ferrate; direct fast black G; dye wastewater; oxidation

直接耐晒黑 G(DB19)是一种多环联苯胺结构有机化合物,为对称四偶氮染料,广泛应用于纺织产品的印染,也是皮革、纸张和电解铝的着色及喷墨打印墨水等的主要原料. DB19 属于持久性难降解有机化合物,且透光性差,可对受纳水体的生态系统造成较大的破坏.目前,关于降解 DB19 的研究报道较少,其中光电化学催化法对 DB19 的降解效果较差^[1],化学吸附法对 DB19 的去除率较低,且吸附剂用量大^[2],采用化学氧化法能有效的降解 DB19,提高脱色效果^[3].

高铁酸盐是一种多功能环境友好型化学药剂,能有效去除水中色度^[4]、细菌^[5]、藻类^[6]、有

毒重金属^[7]、非金属^[8]和一些难降解有机污染物^[9]等,在水处理中其还原产物为 Fe(OH)₃,不引起二次环境污染,因此倍受关注.但由于高铁酸盐的强氧化性,其自身很容易被还原为 Fe(III),因此其稳定性差,制备产率较低.通过实验室研究制备出稳定的高铁酸盐溶液(FS),由于不需要进行高铁酸钾固体提纯,因此简化了制备工艺,提高了制备产率.所得高铁酸盐溶液中含有 Fe(VI)和反应残余的 ClO⁻ 2 种强氧化剂.本研究将 FS 用于处理 DB19,并对处理效果和降解机理进行了系统的研究.

收稿日期: 2009-03-20

* 责任作者, 研究员, xgr@hit.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验材料

DB19 为工业纯(天津化工厂).GC/MS 分析用的甲醇为国产色谱纯,甲基叔丁基醚(MTBE)为美国 Dikma 公司生产的色谱纯.FS 为实验室自制,其他所用化学药品均为国产分析纯.

1.2 实验方法

1.2.1 FS 的制备 量取 20mL 的 NaClO 溶液置于 100mL 烧杯中,加入 6.75gKOH 固体,置于 SH-5 型磁力搅拌器(北京金北德工贸有限公司)上快速搅拌至溶解,然后在 65℃水浴条件下,缓缓加入 1.75g 硝酸铁固体,反应 60min,迅速将反应液冰水冷却 10min,稀释至 250mL,G₄ 砂心漏斗过滤,得到备用 FS 溶液.备用溶液中 K₂FeO₄ 的浓度为 2.3g/L,NaClO 浓度为 1.8g/L.

1.2.2 FS 氧化 取 DB19 浓度为 50mg/L 的模拟水样 100mL 置于 250mL 的烧杯中,置于磁力搅拌器上快速搅拌,加入 20mg/L 的 FS(含 15.6mg/L NaClO),调溶液的 pH 值为 8.5~9.5,反应完成以后,取 5mL 水样,加入 0.1mL 0.1mol/L Na₂SO₃ 终止反应,进行分析.

1.2.3 分析方法 溶液的 pH 值采用 PHS-3C 型酸度计(上海雷磁仪器厂)进行测定;DB19 浓度采用分光光度法,于 662nm 处测定吸光度,根据标准曲线计算出 DB19 的浓度;COD 测定采用 COD 反应器(美国,HACH 公司)于 150℃加热 2h,冷却至室温后,于 620nm 处测定吸光度值,根据标准曲线计算出水样的 COD 值;TOC 采用 TOC-V_{CPN} 型总有机碳测定仪测定(日本,岛津公司);UV-Vis 采用 UV-2550 型紫外-可见扫描分光光度计(日本,岛津公司)进行扫描,扫描波长为 200~700nm.GC/MS 分析采用安捷伦 6890GC/5973MSD,30m×0.25mm×0.25μm DB5MS 毛细管色谱柱(美国,安捷伦公司).载气为高纯氦气,流速为 1.0mL/min.程序升温,50℃(保持 4min),以 10℃/min 升至 250℃,然后以 25℃/min 升至 280℃,最终温度为 300℃,保持 5min.进样口温度和接口温度均为 220℃.样品的前处理为:于反应 1,5,15,30,60min 时,分别取 200mL 水样,合并后采用 0.45μm 的滤膜过滤,在 40℃条件下采用 N-100

旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司)减压旋转蒸发至干,用甲醇溶解,于 25℃水浴,用 N₂ 气将甲醇吹脱至干,然后用 H₂SO₄/CH₃OH 酯化,加 NaHCO₃ 终止反应,再用 5mL MTBE 萃取,加入无水 Na₂SO₄ 吸取多余的水分后,用于 GC/MS 分析.

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 DB19 脱色率的影响

由图 1 可见, pH 值对 FS 氧化 DB19 的影响显著,当 pH<7.7 时,DB19 的脱色速率很快,反应 5min 时,脱色率均能达到 94%以上;随着 pH 值的增加,DB19 的脱色速率逐渐减缓,当 pH 为 10.7 时,反应 60min 后,脱色率仍能达到 95%;此后随着 pH 值的进一步增加,DB19 的脱色效果减弱.这是由于 FS 中含有 Fe(VI)和 ClO⁻ 2 种强氧化剂,二者的氧化还原电位均随着 pH 值的降低而增高,从而使得在 pH<10.7 时 DB19 均能获得较高的脱色效果.其中 Fe(VI)在 pH 为 9~10 时的氧化能力和利用效率最高,在强酸性条件下由于 ClO⁻ 的强氧化作用使得 DB19 仍然保持较高的脱色效果.当 pH>10.7 时,由于 Fe(VI)和 ClO⁻ 的氧化能力均随着 pH 值的增加进一步降低,从而导致脱色效果降低.

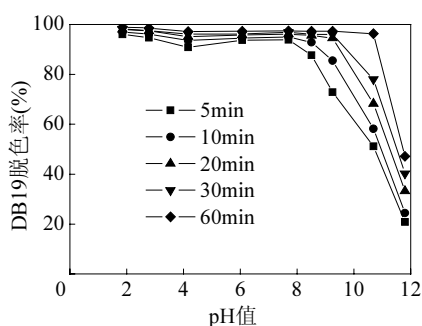


图 1 pH 值对 DB19 脱色率的影响

Fig.1 Effect of pH value on the decolorization ratio of DB19

2.2 FS 投加量对 DB19 脱色率的影响

由图 2 可见,在反应的前 5min 内,DB19 的脱色速率较快,此后随着反应时间的延长,脱色速率减缓.DB19 的脱色率随着 FS 投加量的增加而增加,但当投加量超过 20mg/L 时,脱色率增加趋缓,

说明最佳投加量为 20mg/L。在最佳 FS 投加量下, 反应 5min 时, DB19 的脱色率达到 89.3%, 反应 60min 后, 脱色率达到了 95%。这是由于当 FS 加入到水中后, 溶液中的 Fe(VI) 和 ClO^- 能迅速在水中扩散并与 DB19 染料分子快速反应。同时, 反应过程中 Fe(VI) 能被氧化为 Fe(V) 和 Fe(IV) , 而 Fe(V) 和 Fe(IV) 的氧化能力较强, 其与污染物质的反应速率比 Fe(VI) 快 3~5 个数量级^[10-11], 其较强的氧化性可能与 Fe(V) 带有自由基有关, $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{IV}}-\text{O}$ ^[12]。从而使得反应开始时的脱色速率较快, 随着反应时间的延长, 脱色率趋于平缓。

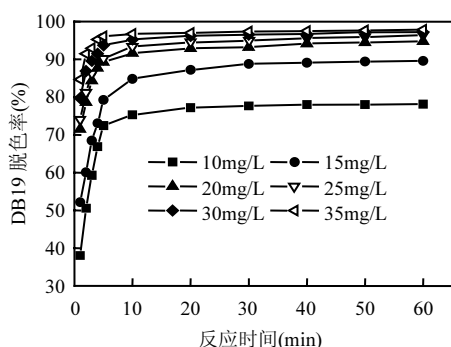


图2 S 投加量对 DB19 脱色率的影响

Fig.2 Effect of FS dosage on the decolorization ratio of DB19

2.3 FS 对 COD 和 TOC 的去除效果

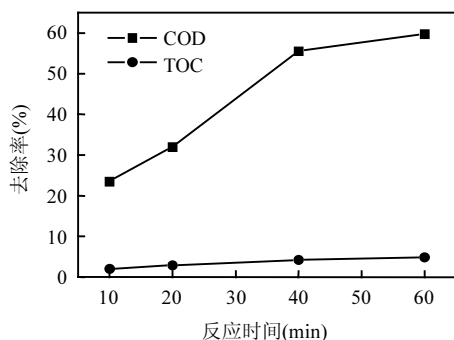


图3 FS 对 COD 和 TOC 去除效果

Fig.3 Removal ratio of COD and TOC with FS

由图 3 可见, 反应 60min 时, COD 去除率达到 60%。这可能是由于 DB19 具有线型、平面结构和较长的共轭系统^[13], 容易被 Fe(VI) 和 ClO^- 进攻氧

化。但 FS 对 COD 的去除率低于对色度的去除率, 这说明 DB19 在降解过程中首先转化为有机中间产物, 进而逐步降解。FS 对 TOC 的去除率较低, 反应 60min 时的去除率仅为 5%, 表明 FS 对 DB19 的矿化度较低。但实验结果进一步说明, FS 处理偶氮染料 DB19 是通过破坏染料的分子结构, 尤其是共轭发色体系, 使其脱色, 并将难降解有机大分子氧化为小分子, 从而有利于生物处理。

2.4 紫外可见扫描图及分析

由图 4 可见, 在可见光区 662nm 和 504nm 处由偶氮键与苯环和萘环所形成的大的共轭体系引起的特征吸收峰值在反应初始时, 降低迅速, 氧化反应 1min 时, 吸光度值分别降低了 74% 和 59%。此后, 随着反应时间的延长, 吸光度值进一步逐渐降低, 说明了染料分子中的偶氮基团很容易被攻击。经 FS 处理后的 DB19 在紫外区的吸光度值迅速增加, 这是由于 Fe(VI) 的分解中间产物在紫外区有吸收^[14], 此外 FS 中含有的 NO_3^- 和氧化分解的小分子有机物在紫外区也有吸收, 从而对实验结果造成了一定干扰。

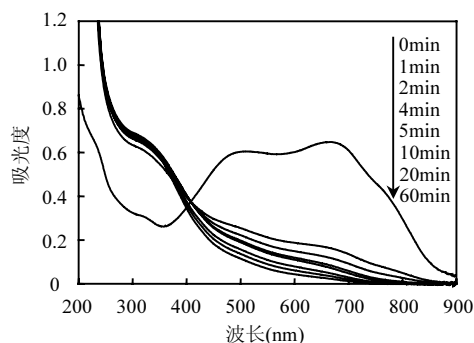


图4 FS 降解 DB19 不同反应时间的 UV-Vis 谱图

Fig.4 UV-Vis chromatogram of DB19 degraded by FS in different reaction time

2.5 应过程 pH 值变化

由图 5 可见, 反应开始时, 体系的 pH 值分别为 8.1, 9.0 和 10.0, 随着反应的进行, 体系的 pH 值迅速降低, 反应 30min 时, 对应的 pH 值分别降到 7.2, 7.5 和 8.0, 当反应时间超过 30min 后, pH 值趋于平缓。在反应体系中, Fe(VI) 氧化分解过程中产生的 OH^- 和 DB19 在降解过程中产生的有机酸对

pH 值的变化起贡献作用。pH 值随时间的降低说明氧化反应过程中产生的有机酸较多,有机酸对 pH 值降低的贡献大于 Fe(VI)氧化分解产生的 OH⁻对 pH 值增加的贡献。当反应时间大于 30min 时,2 者对 pH 值的贡献相当,pH 值变化趋于平缓。

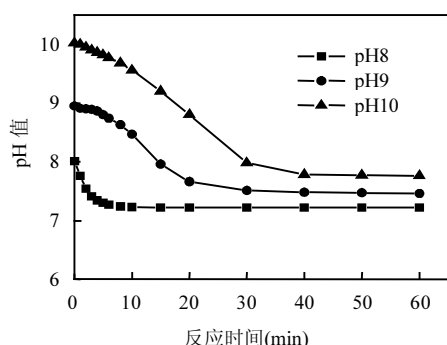


图5 pH 值随反应时间的变化

Fig.5 pH 值 change with reaction time

2.6 GC/MS 分析

采用 GC/MS 分析 FS 氧化 DB19 的降解中间产物,检测到 7 种物质,分别为乙二酸二甲酯、顺丁烯二甲酸二甲酯、苯甲酸甲酯、3,3-二甲基-1(3H)-异苯并呋喃酮、丙酸甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、4-硝基-苯甲酸甲酯。因此可以推测乙二酸、顺丁烯二酸、苯甲酸、2-(2-羟基异丙基)苯甲酸、丙酸、邻苯二甲酸、4-硝基-苯甲酸是 DB19 降解过程中产生的中间产物。实验结果进一步证实了 DB19 在降解过程染料大分子被氧化为小分子有机物,并有大量有机酸性物质产生。

3 结论

3.1 FS 氧化 DB19 的最佳 pH 值为 pH<10.7,最佳 FS 投加量为 20mg/L。

3.2 反应 60min 时,FS 对 DB19 的脱色率为 95%,COD 的去除率为 60%,TOC 的去除率仅为 5%,表明 DB19 在降解过程中先转化为有机中间产物,进而逐步降解,但分子的矿化度较低。

3.3 DB19 在降解过程中,染料分子中偶氮基团很容易被攻击破坏,染料分子能被氧化为小分子有机物,并产生大量的有机酸性物质,从而可提高废水的可生化性,有利于后续生物处理。

参考文献:

- [1] 苏有武.光电化学催化对水中染料的降解脱色研究 [D]. 广州:暨南大学,2006.
- [2] 黄健盛,谷晋川,杨平.天然沸石对直接耐晒黑 G 废水处理效果研究 [J]. 非金属矿,2008,31(6):64-66.
- [3] 郑怀礼,刘宏,李方,等.光助 Fenton 试剂氧化降解染料直接耐晒黑 G 的研究 [J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(12):2360-2363.
- [4] Xu G R, Zhang Y P, Li G B. Degradation of azo dye active brilliant red X-3B by composite ferrate solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,161(2/3):1299-1305.
- [5] Jiang J Q, Wang S, Panagouloupoulos A. The Exploration of Potassium Ferrate(VI) as A Disinfectant/Coagulant in Water and Wastewater Treatment [J]. Chemosphere, 2006,63(2):212-219.
- [6] Yuan B L, Li Y B, Huang X D, et al. Fe(VI)-assisted photocatalytic degradating of microcystin-LR using titanium dioxide [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006,178(1):106-111.
- [7] 梁咏梅,刘伟,马军. pH 值和腐殖酸对高铁酸盐去除水中铅、镉的影响 [J]. 哈尔滨工业大学学报,2003,35(5):545-548.
- [8] Lee Y, Um IK-H, Yoon J. Arsenic(III) oxidation by iron(VI) (ferrate) and subsequent removal of arsenic(V) by iron(III) coagulation [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(24):5750-5756.
- [9] Lee Y, Yoon J, Gunten U V. Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during water treatment with ferrate (Fe(VI)) [J]. Environmental Science and Technology, 2005,39(22):8978-8984.
- [10] Rush J D, Zhao Z, Bielski B H J. Reaction of ferrate(VI)/Ferrate(V) with hydrogen peroxide and super-oxidize anion- a stopped-flow and premix pulse radiolysis study [J]. Free Radical Research, 1996,24(3):187-198.
- [11] Bielski B H J, Sharma V K, Czapski G. Reactivity of ferrate(V) with carboxylic acids: a pre-mix pulse radiolysis study [J]. Radiation Physics and Chemistry,1994,44(5):479-484.
- [12] Johnson M D, Sharma K D. Kinetics and mechanism of the reduction of ferrate by one-electron reductants [J]. Inorganic Chimica Acta,1999,293(2):229-233.
- [13] 姚秉华,王理明,杨国农,等. RuO₂/La₂O₃/TiO₂ 悬浮体系中直接耐晒黑 G 的光催化降解 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(4):18-21.
- [14] 李海霞.高铁酸盐及其绿色分解产物的性质研究 [J]. 郑州:郑州大学,2003.

作者简介: 张彦平(1978-),女,河北邢台人,讲师,博士,主要从事水处理及水处理药剂研究,发表论文 10 余篇。