

Fe_xO_y @GAC 活化过硫酸盐处理络合铜废水的研究

张昊楠¹, 唐海¹, 秦宝雨¹, 王军刚², 徐建平¹

(1. 安徽工程大学 生物与化学工程学院, 安徽 芜湖 241000; 2. 重庆三峡环保<集团>有限公司, 重庆 401147)

摘要: 络合铜废水因来源广、处理难,一直是工业废水处理难点之一。以 Fe_xO_y @GAC 非均相活化过硫酸盐(PS)产生硫酸根自由基处理络合铜废水,重点考察了反应体系中初始 pH 值、催化剂投加量、过硫酸盐初始浓度、反应时间以及络合铜初始浓度等因素对总铜去除效果的影响,并对其破络机制进行初探。结果表明,对于低浓度 EDTA-Cu 废水(Cu^{2+} 浓度为 13.6 mg/L),在初始 pH 值=3.0、 $\rho(\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@GAC})=0.4$ g/L、 $n(\text{PS})=2.0$ mmol/L、 $t=45$ min、沉淀 pH 值=9.0 的最佳条件下,对总铜的去除率可达到最高值 98.6%,出水总铜浓度为 0.18 mg/L,可达到污水综合排放的一级标准。

关键词: 络合铜; Fe_xO_y @GAC; 过硫酸盐; 活化

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)09-0080-05

Treatment of Copper Complexes Enriched Wastewater Using Fe_xO_y @GAC Activation Persulfate

ZHANG Hao-nan¹, TANG Hai¹, QIN Bao-yu¹, WANG Jun-gang², XU Jian-ping¹

(1. School of Biochemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China; 2. Chongqing Sanxia Environmental Protection <Group> Co. Ltd., Chongqing 401147, China)

Abstract: The copper complexes enriched wastewater is a serious environmental challenge, due to its wide sources and significant difficulties in treatment. A heterogeneous system, Fe_xO_y @GAC-activated persulfate, was applied to treat copper complex wastewaters (CCW), and to evaluate influences of factors, such as initial pH value, catalyst dosage, initial persulfate concentration, reaction time and initial CCW concentration. For a EDTA-Cu wastewater containing 13.6 mg/L Cu^{2+} , with operational conditions optimized as following: initial pH=3.0, Fe_xO_y @GAC dosage=0.4 g/L, persulfate=2.0 mmol/L, reaction time=45 min, and precipitate pH=9.0, the concentration of copper in the effluent was 0.18 mg/L with a removal rate of 98.6%, which was in compliance with the first grade of *Integrated Wastewater Discharge Standard*.

Key words: copper complexes; Fe_xO_y @GAC; persulfate; activation

电镀等工业生产中因镀件清洗、镀液废弃、跑冒滴漏及操作管理不当等原因导致产生含铜、铅、锌、铬等多种重金属离子和有机污染物的外排废水,若不经有效处理就直接排入水体会对生态环境造成严

重破坏^[1]。由于柠檬酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、氰化物、酒石酸等络合剂在电镀工艺中的大量使用,其与重金属离子生成的络合物多数具有很高的水溶性,且在广泛 pH 值范围内能稳定存在,采用常规中和沉淀法难以有效去除,使得络合重金属废水成为工业废水中典型的处理难点^[2]。

传统络合重金属废水处理方法大致有:①化学置换法,包括硫化物沉淀、螯合沉淀、Fe(Ⅱ)置换和酸析等;②吸附分离法,包括吸附、离子交换法和反渗透等;③氧化还原破络法,包括 Fe⁰ 还原、电解以及高铁酸盐、KMnO₄、O₃、次氯酸钠氧化等。然而大量实践证明以上工艺均存在处理成本过高、产生二次污染等问题,处理出水水质不能满足重金属废水越来越严苛的排放要求,为此开发能高效处理络合重金属废水的先进工艺是当前热点。

用过硫酸盐(PS)活化产生的硫酸根自由基(SO₄^{·-})氧化降解有机物等方面的研究已取得较大进展^[3,4],其中用颗粒状活性炭(GAC)和过渡金属氧化物在常温、常压下的非均相活化因高效安全而引起了大量关注^[5~7],然而基于 SO₄^{·-}对络合重金属废水进行氧化破络机理却鲜有报道。笔者将 Fe 负载在常规的颗粒活性炭上,制成负载型 Fe_xO_y@GAC 催化剂,通过非均相活化过硫酸盐,产生强氧化性的 SO₄^{·-}来破坏络合离子的稳定结构,使重金属从络合态中游离出来,并用简单的加碱沉淀方法予以去除。重点考察了反应体系中初始 pH 值、催化剂投加量、过硫酸盐初始浓度、反应时间以及络合铜初始浓度等因素对总铜去除效果的影响,通过探索其催化氧化破络的性能和机制,为实际工业应用提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 模拟络合铜废水及分析方法

试验所用废水是模拟某厂生产废水配制,选择 EDTA-Cu 为研究对象,Cu²⁺和 EDTA 含量分别为 20 和 58.6 mg/L,初始 pH 值为 4.0~5.0。总铜采用原子吸收分光光度法测定。

1.2 Fe_xO_y@GAC 催化剂的制备

Fe_xO_y@GAC 催化剂采用浸渍法制备:将颗粒活性炭(20~40 目)放入一定浓度的 Fe(NO₃)₃ 溶液中,充分混合浸渍 4.0 h 后在真空干燥箱(70 ℃)中烘干,将烘干后的样品置于马福炉中焙烧 4.0 h,自然冷却至室温,制得试验用 Fe_xO_y@GAC 催化剂。

催化剂的活性组分含量以 Fe 占 GAC 的质量百分数计,经过前期优化,确定为 Fe_xO_y(4.2%)@GAC。

1.3 试验步骤

取 250 mL 含 EDTA-Cu 废水,调节 pH 值至适当值后,加入一定量的 Fe_xO_y@GAC 和过硫酸盐(Na₂S₂O₈)到反应器中,经磁力搅拌在室温条件下反应一定时间后,用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值为 9.0,完全静置沉淀 30 min,取样离心分离,测定上清液中总铜浓度,并计算总铜去除率。

2 结果与讨论

2.1 催化效果比较

对模拟 EDTA-Cu 废水的催化降解进行了对比研究,条件分别为单独 GAC 体系、单独 PS 体系、GAC 活化 PS 体系、Fe_xO_y@GAC 活化 PS 体系,结果如图 1 所示。

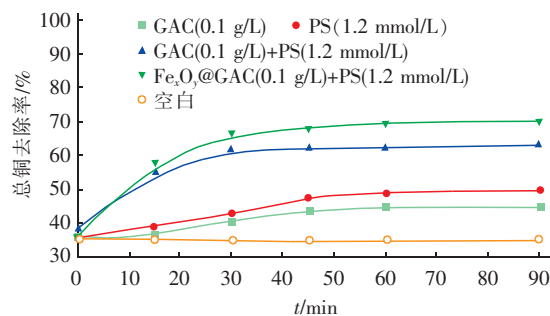
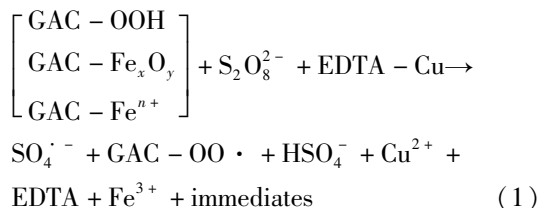


图1 催化效果比较

Fig.1 Comparison of catalytic effects

由图1可以看出,单独 GAC 和 PS 体系对总铜的去除率随着反应时间的增加而有所上升,但增幅均不明显,与空白相比,去除率增幅基本保持在 9.0% 和 13.0% 以下,说明仅依靠吸附和 PS 氧化对络合铜的去除效果非常有限。而 GAC 活化 PS 体系相对单独体系却有明显的优势,对 EDTA-Cu 有较好的破络效果,在 45 min 内去除率即可达到 62.2%,之后趋于缓慢;而 Fe_xO_y@GAC/PS 体系的降解效果最好,降解速度也最快,30 和 60 min 内总铜去除率分别达到 66.7% 和 69.5% 左右,由此看出 Fe_xO_y@GAC 活化 PS 体系对 EDTA-Cu 氧化破络有较高的效率。Fe_xO_y@GAC 活化过硫酸盐产生 SO₄^{·-}对模拟废水中 EDTA-Cu 的破络机制可归结为以下几个方面:①活性炭表面丰富的含氧官能团尤其是羧基对 PS 的活化^[8];②Fe_xO_y 结构中的 Feⁿ⁺对 PS 的非均相活化;③Fe_xO_y@GAC 中 Fe_xO_y 发生微离解产生 GAC-Feⁿ⁺对 PS 进行的均相活

化^[9~11]。基于以上三个方面的作用快速产生强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 使吸附在催化剂表面的络合铜被氧化分解甚至矿化, 铜离子被游离释放出来[反应过程见式(1)], 再通过加碱沉淀予以去除。该结果证实了本研究的可行性。



2.2 初始pH值的影响

pH 值对过硫酸盐活化有重要影响^[12]。将模拟废水初始 pH 值分别调节为 3.0、4.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0, PS 初始浓度为 1.2 mmol/L, Fe_xO_y @GAC 的投加量为 0.1 g/L, 考察初始 pH 值对总铜去除效果的影响, 结果见图 2。

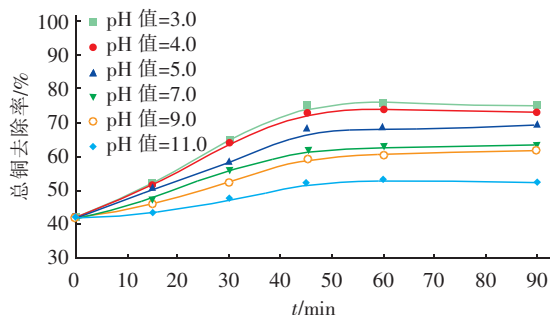


图2 初始pH值的影响

Fig. 2 Influence of initial pH on copper removal

由图2可以看出,对 $\text{EDTA} - \text{Cu}$ 废水中总铜的去除率随着初始 pH 值的上升而降低,在酸性条件下的处理效果优于中性和碱性条件下的。在 pH 值 = 3.0 和 4.0 时, Fe_xO_y @GAC 具有最好的活化性能,反应时间为 45 min 时,对总铜的去除率分别达到 75.3% 和 73.8%。而随着反应体系初始 pH 值升至 9.0,总铜去除率降低至 60.5%,故认为本试验条件下较佳 pH 值为 3.0~4.0。文献报道基于 Fe_xO_y /GO 催化 PS 降解卡马西平也有类似的结果^[5],这种现象可以解释为初始 pH 值不仅影响 Fe_xO_y @GAC 表面所带电荷,而且还决定了络合铜在水中的存在形式^[13], $\text{EDTA} - \text{Cu}$ 的稳定性不仅与溶液的 pH 值有关,而且与配位体分子的离子化程度和官能团有关。在较低 pH 值条件下,体系中主要以 Cu^{2+} 和 CuHY^- 形式存在,而在高 pH 值条件下,存在 OH^- 、 CuHY^- 和 CuY^{2-} 等阴离子在催化剂表面的竞争吸

附现象,从而直接影响到 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的氧化破络效果。除此之外,催化剂表面释放的 Fe 离子在碱性条件下易形成氢氧化物沉淀,覆盖于 Fe_xO_y @GAC 表面,同样影响了对 PS 的活化性能。

2.3 催化剂投加量的影响

初始 pH 值为 3.0、PS 初始浓度为 1.2 mmol/L 时,不同催化剂投加量对总铜去除率的影响如图 3 所示。可以看出, Fe_xO_y @GAC 投加量从 0.2 g/L 增加到 0.6 g/L 时,总铜去除率也随之升高,之后去除率却随催化剂投加量的增加而呈现明显的下降趋势。可能的原因是:当催化剂投量较少时,表面的活性位点因吸附竞争迅速达到饱和,无法进一步产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$,影响了降解效率;但是随着 Fe_xO_y @GAC 投加量的增加,虽然加快了对 PS 的活化速度, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 产生速率加快,然而 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 存在时间很短,不能起到有效的氧化破络作用^[8,14];同时催化剂表面由于 Fe^{2+} 的释放也导致了 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的消耗。因此,后续试验中 Fe_xO_y @GAC 投加量确定为 0.4 g/L。

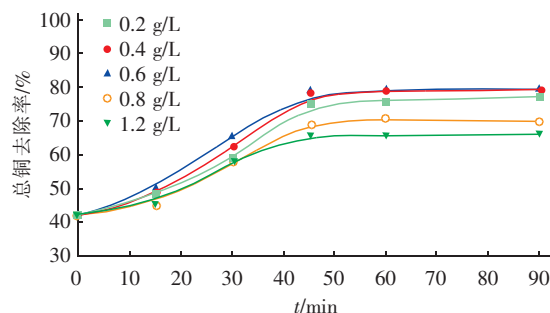


图3 Fe_xO_y @GAC 投加量的影响

Fig. 3 Influence of Fe_xO_y @GAC dosage on copper removal

2.4 过硫酸盐投加量的影响

当催化剂投加量为 0.4 g/L、初始 pH 值为 3.0 时,考察 PS 初始浓度对总铜去除效果的影响,结果见图 4。

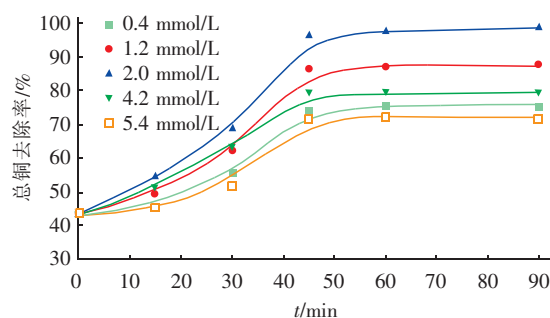


图4 过硫酸盐投加量的影响

Fig. 4 Influence of PS dosage on copper removal

由图4可以看出,当PS初始浓度从0.4 mmol/L增加到2.0 mmol/L时,对总铜的去除率随之上升,之后继续增加其投量,去除率却反而下降。说明当固定催化剂投加量时,随着PS初始浓度的增加,Fe_xO_y@GAC活化PS体系强化了EDTA-Cu破络反应;但是随着PS的投加量从2.0 mmol/L增加到5.4 mmol/L,该体系对总铜的去除效果并没有进一步增强反而出现了下降,原因可能是随着PS初始浓度的进一步增加,活化PS分解产生的SO₄^{·-}与PS本身发生淬灭反应^[3,15,16]。

2.5 初始总铜浓度的影响

取初始总铜浓度分别为13.6、27.2、40.8、54.4和68.0 mg/L的EDTA-Cu废水,调节初始pH值为3.0,催化剂投加量为0.4 g/L,PS初始浓度为2.0 mmol/L,考察初始总铜浓度对EDTA-Cu氧化破络的影响。结果表明,Fe_xO_y@GAC活化PS体系对不同浓度EDTA-Cu均有较好的去除效果,反应时间为45 min时,总铜去除率随着初始总铜浓度的降低而逐渐增加,从68.0 mg/L时的71.2% (出水浓度为3.9 mg/L)上升到13.6 mg/L时的98.6% (出水浓度为0.18 mg/L),这说明随着EDTA-Cu初始浓度的增加,降解效率逐渐下降,体系对初始浓度较低的EDTA-Cu废水的降解效果更好。这种现象主要因为:一方面当废水中的EDTA-Cu浓度过大时,因吸附覆盖到催化剂表面,使得催化剂难以充分活化PS,不利于SO₄^{·-}等活性物种的产生;另一方面可能与所产生的SO₄^{·-}量不足以氧化破络大量络合铜有关。此外当EDTA-Cu初始浓度较高时,SO₄^{·-}氧化络合物后产生了较多的中间产物,大部分中间产物展开了对SO₄^{·-}的争夺,导致破络效率降低。

2.6 催化剂重复利用次数

配制总铜初始浓度为13.6 mg/L的EDTA-Cu废水,向其加入0.4 g/L的Fe_xO_y@GAC和2.0 mmol/L的PS,调节初始pH值为3.0,重复利用催化剂。试验发现,Fe_xO_y@GAC在重复使用过程中,去除率随处理次数的增加而逐渐降低,但下降幅度较小,重复使用3次后,去除率仍达到95.2%以上,说明催化剂具有较好的可重复利用特性,在低初始浓度条件下,出水总铜可以达到污水综合排放一级标准(总铜<0.5 mg/L),所以相对而言Fe_xO_y@GAC活化PS体系更适宜于处理低浓度的EDTA-

Cu络合废水。

3 结论

① Fe_xO_y@GAC活化过硫酸盐氧化破络体系对总铜的去除率与催化剂投加量、初始pH值、过硫酸盐投加量和初始总铜浓度有关,通过单因素法确定最佳条件如下:废水初始pH值为3.0,Fe_xO_y@GAC投加量为0.4 g/L,PS投加量为2.0 mmol/L。

② 推断Fe_xO_y@GAC活化过硫酸盐破络机理如下:活性炭表面的含氧官能团和Fe_xO_y对过硫酸盐的非均相活化及催化剂表面微解离Fe²⁺对过硫酸盐的均相活化产生了强氧化性的SO₄^{·-},把络合剂氧化成小分子有机物或者矿化,使重金属以离子状态存在而游离释放出来。

③ 对于低浓度EDTA-Cu废水,Fe_xO_y@GAC催化剂重复利用性能较好,当初始浓度为13.6 mg/L,在最佳反应条件下,室温下反应45 min,总铜去除率达到最高值98.6%,出水浓度为0.18 mg/L,可达到污水综合排放一级标准。

参考文献:

- [1] 崔洪升,李大利. 综合电镀废水处理技术的试验研究[J]. 中国给水排水,2015,31(9):100-103.
- [2] 曹海峰. 络合态重金属废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理,2015,35(11):14-17.
- [3] Hu P, Long M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications[J]. Appl Catal B: Environ, 2016, 181: 103-117.
- [4] 唐海,李洋,汤同欢,等. CuO/UV/过硫酸盐体系深度降解印染废水[J]. 中国给水排水,2016,32(19):89-94.
- [5] 邓靖,卢遇安,马晓雁,等. Fe₃O₄/GO复合纳米组分催化过硫酸钠降解卡马西平[J]. 中国矿业大学学报,2015,44(6):1126-1133.
- [6] Yue X, Guo W, Li X, et al. Core-shell Fe₃O₄@MIL-101(Fe) composites as heterogeneous catalysts of persulfate activation for the removal of Acid Orange 7[J]. Environ Sci Pollut Res, 2016, 23(15):15218-15226.
- [7] 杨鑫,杨世迎,王雷雷,等. 活性炭催化过二硫酸盐降解水中AO7[J]. 环境科学,2011,32(7):1960-1966.
- [8] Yang S, Yang X, Shao X, et al. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature[J]. J Hazard Mater, 2011, 186

- (1):659-666.
- [9] Yan J, Lei M, Zhu L, *et al.* Degradation of sulfamonomethoxine with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of persulfate [J]. J Hazard Mater, 2011, 186(2):1398-1404.
- [10] Lei Y, Chen C S, Tu Y J, *et al.* Heterogeneous degradation of organic pollutants by persulfate activated by $\text{CuO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$: Mechanism, stability, and effects of pH and bicarbonate ions [J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(11): 6838-6845.
- [11] Leng Y, Guo W, Shi X, *et al.* Polyhydroquinone-coated Fe_3O_4 nanocatalyst for degradation of rhodamine B based on sulfate radicals [J]. Indust Eng Chem Res, 2013, 52(38):13607-13612.
- [12] Guan Y, Ma J, Li X, *et al.* Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(21):9308-9314.
- [13] Lee H, Lee H J, Jeong J, *et al.* Activation of persulfates by carbon nanotubes: Oxidation of organic compounds by nonradical mechanism [J]. Chem Eng J, 2015, 266:28-33.
- [14] Lee Y C, Lo S L, Kuo J, *et al.* Promoted degradation of perfluorooctanoic acid by persulfate when adding activated carbon [J]. J Hazard Mater, 2013, 261:463-469.
- [15] 王宇轩, 王应军, 方明珠. 活性炭负载 CuO 催化过硫酸盐去除活性艳红 X-3B 染料 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(1):230-236.
- [16] 郭佑罗, 关小红, 高乃云, 等. 紫外/过硫酸盐工艺降解水中氯贝酸的研究 [J]. 中国环境科学, 2016, 36(7):2014-2019.



作者简介:张昊楠(1994-),女,安徽蚌埠人,硕士研究生,研究方向为水处理技术。

E-mail: newth76@163.com

收稿日期:2016-09-12

(上接第79页)

参考文献:

- [1] 马闯,郭静,张宏忠,等. 河南省城市污泥土地利用潜力研究 [J]. 中国给水排水, 2016, 32(1):71-73.
- [2] 胡维杰,孙晓,卢骏营. 上海白龙港片区污水处理厂污泥处理处置技术探讨 [J]. 中国给水排水, 2016, 32(2):1-5.
- [3] 于坤,木合塔尔·艾买提,韦良焕,等. 城市污水厂污泥稳定化评价指标的研究 [J]. 中国给水排水, 2016, 32(5):93-97.
- [4] 王巧玲,陈俊,彭淑婧,等. 城市污泥好氧发酵工程辅助单元设计与管理 [J]. 中国给水排水, 2016, 32(8):20-21, 28.
- [5] 王涛. 超大型污泥堆肥项目设计运营实践 [J]. 中国给水排水, 2016, 32(8):16-19.
- [6] 杨艳红,王伯初,时兰春,等. 复合微生物制剂的综合利用研究进展 [J]. 重庆大学学报, 2003, 26(6):81-85.



作者简介:葛凌(1978-),女,湖南湘潭人,本科,工程师,主要从事水处理技术及信息工作。

E-mail: gschgl2006@163.com

收稿日期:2016-10-12