

光促零价铁/亚硫酸盐降解 X-3B 的效能研究

陈金辉¹, 郭一舟², 刘大山¹, 谢鹏超¹, 王宗平¹, 马 军³

(1. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 北海市住房和城乡建设局, 广西 北海 536000; 3. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 零价铁/亚硫酸盐体系在有氧气存在时可通过铁离子缓释而构成 $\text{Fe}-\text{O}_2-\text{S}(\text{IV})$ 体系, 进而通过系列反应产生具有高氧化能力和选择性的硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)。光照可以促进 FeSO_3^+ 分解生成亚硫酸根自由基 ($\text{SO}_3^{\cdot-}$), 进而促进 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在后续系列反应中的生成, 因此模拟自然光对零价铁/亚硫酸盐体系降解染料废水有着良好的促进效果。该体系降解 X-3B 时, 零价铁和亚硫酸盐最佳投加量分别为 0.5 和 1 mmol/L。该体系在 4~6 的 pH 值范围内均能有效降解污染物, 明显优于传统 Fenton 体系。该体系降解 X-3B 的效能受溶解氧和反应温度影响显著, 增加体系溶解氧或提高温度均可显著提高 X-3B 的降解速率。

关键词: 模拟自然光; 零价铁/亚硫酸盐; 硫酸根自由基; pH 值; 溶解氧; 温度

中图分类号: TU993.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)03-0014-05

Degradation of X-3B Using Photo-enhanced Zero-valent Iron/Sulfite System

CHEN Jin-hui¹, GUO Yi-zhou², LIU Da-shan¹, XIE Peng-chao¹,
WANG Zong-ping¹, MA Jun³

(1. School of Environmental Science & Engineering, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China; 2. Ministry of Housing and Urban - Rural Development of Beihai City, Beihai 536000, China; 3. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Zero-valent iron/sulfite system can release iron ions in the presence of oxygen, subsequently resulting in the formation of $\text{Fe}-\text{O}_2-\text{S}(\text{IV})$ system, which will produce $\text{SO}_4^{\cdot-}$ containing high-oxidative and selective ability in the next sequence reactions. Photo radiation can promote the formation of $\text{SO}_3^{\cdot-}$ through the decomposition of FeSO_3^+ , as a result to accelerate the formation of $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Thus, significant improvement of dye-wastewater treatment under simulated sunlight radiation was observed. When using the zero-valent iron/sulfite system to degrade X-3B, the optimal dosages of zero-valent iron and sulfite were 0.5 mmol/L and 1 mmol/L, respectively. As for the selected system, a much wider feasible pH range of 4-6 than traditional Fenton system was also evidenced. The degradation of X-3B in the zero-valent iron/sulfite system was highly influenced by the reaction temperature and the presence of dissolved oxygen. The degradation rate of X-3B was significantly improved with the increase of dissolved oxygen or reaction temperature.

Key words: simulated sunlight; zero-valent iron/sulfite; $\text{SO}_4^{\cdot-}$; pH value; dissolved oxy-

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51608215, 51578259); 武汉市建委科技计划项目(201701)

通信作者: 谢鹏超 E-mail: xiepengchao555@163.com

gen; temperature

随着染料生产及相关工业的迅速发展,染料废水对水环境的危害日益严重。染料废水具有高色度、可生化性差、生物毒性等主要水质特点,导致常规生物及物化工艺的处理效果不佳^[1]。高级氧化技术对于可生化性差、高毒性的有机废水有很强的针对性,相对于常规生物、物化处理工艺具有明显的优势。基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化技术是近年来新的研究热点,硫酸根自由基($E_0 = 2.5 \sim 3.1 \text{ V}$)较羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ($E_0 = 1.8 \sim 2.7 \text{ V}$)有更高的氧化还原电位^[2],且对底物的氧化具有一定的选择性,具有广阔的应用前景^[3]。基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化技术常采用过渡金属、加热或紫外活化过硫酸盐或单过硫酸盐实现。

近年来,研究人员发现 $\text{Fe}-\text{O}_2-\text{S}(\text{IV})$ 体系中的亚硫酸盐能够活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,该技术此前主要应用于大气治理和烟气脱硫方面,在水处理方面的研究报道极少。 $\text{Fe}-\text{O}_2-\text{S}(\text{IV})$ 体系的反应过程见文献^[4]。

笔者基于亚硫酸盐活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化技术,开发了光促零价铁活化亚硫酸盐技术,并考察了对染料废水的处理效果及其机理。

1 材料和方法

1.1 试剂

活性艳红X-3B,橙黄Ⅱ,零价铁,亚硫酸钠,浓硫酸,氢氧化钠,乙醇(EtOH),叔丁醇(TBA),亚硝酸钠,乙二胺四乙酸,2-硝基苯甲酸,磷酸二氢钠,磷酸氢二钠。

1.2 分析方法

活性艳红X-3B:分光光度计(测定540 nm处吸光度);橙黄Ⅱ:分光光度计(测定484 nm处吸光度); $\text{S}(\text{IV})$:显色法(测定412 nm处吸光度^[5]);TOC:总有机碳分析仪;pH值:pH测量仪;DO:溶解氧仪。

1.3 仪器、装置及试验方法

U3100紫外可见分光光度计,Multi C/N3100总有机碳分析仪,DO200溶解氧仪,恒温水浴锅,超纯水仪,pH计,电子分析天平,光/零价铁/亚硫酸盐反应装置(见图1)。

将配制好的X-3B或橙黄Ⅱ溶液置于1 L烧杯中并开启搅拌装置,用恒温槽控制反应温度,加入

亚硫酸盐后用 H_2SO_4 (0.1 mol/L)和 NaOH (0.1 mol/L)调节溶液pH值,投加零价铁的同时用空气泵通气并开始计时,在预设的时间点取样分析。为避免取样后反应继续进行,在取样管中提前滴加2滴乙醇以终止反应。样品在检测前经0.22 μm 有机滤膜过滤。对于参比样,X-3B初始浓度为40 mg/L,橙黄Ⅱ初始浓度为20 mg/L,零价铁初始浓度为0.5 mmol/L,亚硫酸钠初始浓度为1 mmol/L,pH值为6,温度控制在25 $^{\circ}\text{C}$,反应过程中持续曝空气。

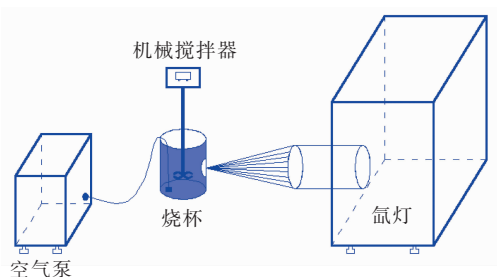


图1 光/零价铁/亚硫酸盐反应装置

Fig.1 Schematic diagram of photo/ Fe^0 /sulfite system

2 结果与分析

2.1 不同体系对染料废水的降解效果

采用光/零价铁(1[#])、光/亚硫酸盐(2[#])、零价铁/亚硫酸盐(3[#])和光/零价铁/亚硫酸盐(4[#])四种体系降解活性艳红X-3B,并利用橙黄Ⅱ进行辅助验证,同时考察四价硫的利用率,结果见图2。

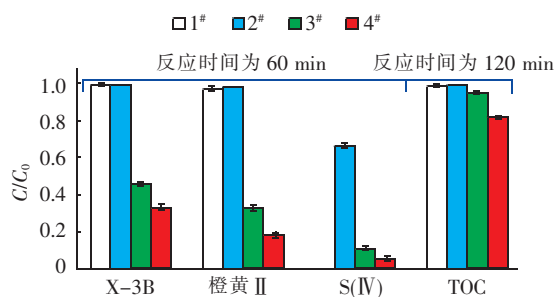


图2 不同体系降解活性艳红X-3B和橙黄Ⅱ的效果以及 $\text{S}(\text{IV})$ 的变化

Fig.2 Decolorization of X-3B and orange II by different systems, and variations of $\text{S}(\text{IV})$

在模拟太阳光作用下,单独投加 Fe^0 或亚硫酸盐对底物几乎无降解效果;而X-3B和橙黄Ⅱ在3[#]体系内的去除率分别为54.0%和67.1%。相对于3[#]体系,4[#]体系可以将X-3B和橙黄Ⅱ的脱色率分

别提高 13.6% 和 14.4%。由体系的反应方程可知, FeSO_3^+ 分解产生 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 是体系产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的重要步骤, 同时亦是限速步骤。有研究表明光照可以促进 FeSO_3^+ 分解产生 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ [6], 因此在 3# 体系内引入模拟太阳光可提高中间产物 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 的转化速率。同时, 溶液中的铁盐在模拟太阳光作用下也可以生成少量的 $\cdot\text{OH}$ 并促进 Fe(II) 和 Fe(III) 的循环速度, 导致模拟太阳光同样对 3# 体系降解底物具有一定的促进作用。通过反应后残留的 S(IV) 也可以印证上述结论, $\text{Fe}^0/\text{sulfite}$ 体系在反应结束后还残留着约 11% 的 S(IV) , 而 $\text{photo/Fe}^0/\text{sulfite}$ 体系的 S(IV) 残留量降低至为 5.5%。

在模拟太阳光的作用下, 对 TOC 的去除效果相对于 $\text{Fe}^0/\text{sulfite}$ 体系提高了 13.4%, 但去除率只有 18.3%。出现该结果的可能原因是: $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与有机物反应时, 一般是通过电子转移的方式与有机物选择性结合或直接加成到有机物上, 无法将有机物彻底降解, 导致对染料废水中 TOC 的去除效果一般都较差。而在模拟太阳光强化作用下, 对 TOC 有较好去除效果的 $\cdot\text{OH}$ 作用增强。

2.2 不同影响因素分析

2.2.1 投药量的影响

Fe^0 和亚硫酸盐投量对降解效果的影响见图 3。

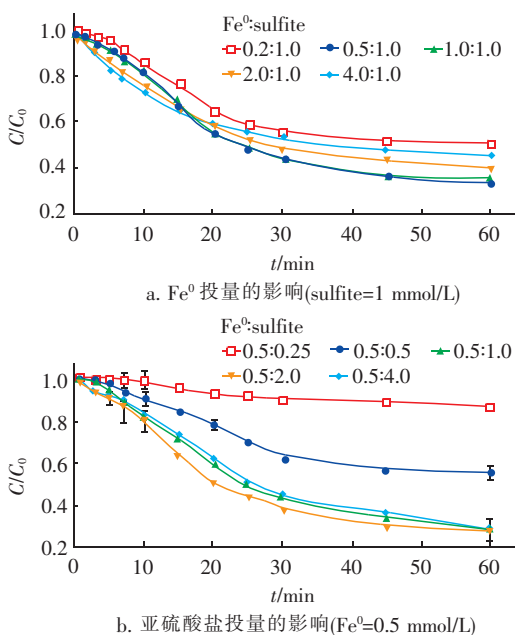
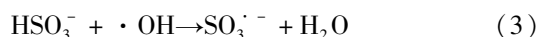
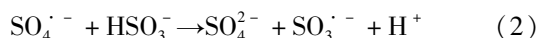
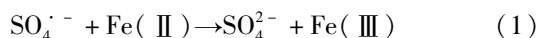


图3 不同浓度的零价铁和亚硫酸盐对光/零价铁/亚硫酸盐降解 X-3B 的影响

Fig. 3 Effect of zero-valent iron and sulfite dosage on X-3B decolorization by photo/ Fe^0 /sulfite system

图 3(a) 表明当 Fe^0 与 sulfite 的比例由 0.2 : 1.0 上升到 0.5 : 1.0 时, X-3B 的降解率由 51.4% 提高到 65.2%。但是继续增加 Fe^0 与 sulfite 的比例, 对 X-3B 的降解率几乎不再增加, 当比例上升到 4.0 : 1.0 时, X-3B 的降解率下降至 54.5%。推断是由于 Fe^0 投量过多, 表面溶出过量的 Fe(II) , 与溶液中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应而抑制了底物的降解, 如式 (1) 所示。当固定 Fe^0 的投加量为 0.5 mmol/L 时, 对 X-3B 的降解效果随着 Fe^0 与 sulfite 比例的下降而不断提高, 但是当 sulfite 的投加量达到 1 mmol/L 后, 继续增加 sulfite 的投加量会导致 X-3B 的降解效果下降, 这点与 $\text{Fe}^0/\text{sulfite}$ 体系类似。过量的 HSO_3^- 会与溶液中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 反应, 生成氧化性极弱的 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 和没有氧化性的 SO_4^{2-} , 如式 (2) 和 (3) 所示。



2.2.2 初始 pH 值的影响

图 4 为初始 pH 值对 4# 体系降解 X-3B 效果的影响。可见, 光促零价铁/亚硫酸盐体系在 pH 值为 4、5、6 时, 对 X-3B 均有着较好的降解效果 (去除率分别为 80.6%、69.7%、66.7%), 其中在 pH 值 = 4 时效果最佳。酸性更强的条件下虽可以增大零价铁表面 Fe(II) 的溶出速率, 但同时也会导致溶液中 HSO_3^- 浓度降低, 而 HSO_3^- 是影响生成 FeHSO_3^+ 反应 (第一步反应) 的主要前驱物之一, 因此当体系初始 pH 值 = 3 时, 过酸性条件反而会导致 X-3B 的降解效果变差。此外零价铁在 pH 值 = 8 时很难溶出游离态的铁离子, 其表面容易生成钝化膜, 进而阻止反应的进行 [4]。

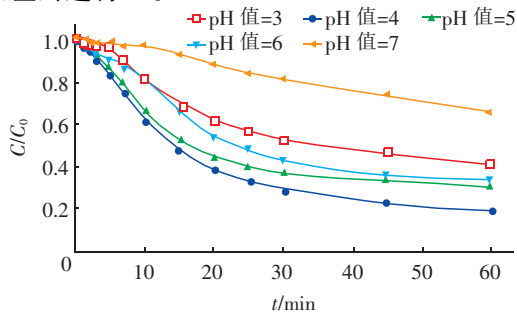


图4 初始 pH 值对光/零价铁/亚硫酸盐降解 X-3B 的影响

Fig. 4 Effect of initial pH on X-3B decolorization by photo/ Fe^0 /sulfite system

2.2.3 反应温度的影响

图5为不同反应温度下,4[#]体系对X-3B的降解效果。结果表明:温度升高可以显著加快体系降解X-3B的速率。随着反应温度由288 K升高到318 K,X-3B在反应10 min后的去除率由2.5%迅速上升到70.1%。但是由于体系中的HSO₃⁻逐渐被消耗,导致反应后期HSO₃⁻不足,因此在298~318 K的温度范围内,X-3B的最终去除率稳定在65%~70%之间。

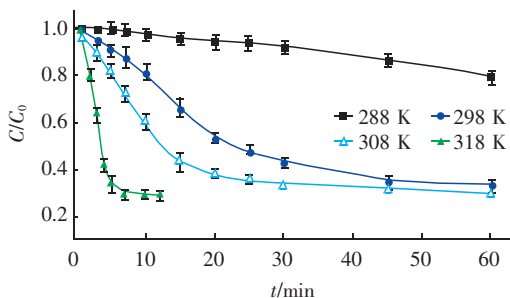


图5 不同温度对光/零价铁/亚硫酸盐降解X-3B的影响

Fig. 5 Effect of temperature on X-3B decolorization by photo/Fe⁰/sulfite system

根据阿列尼乌斯公式对X-3B降解速率对数值和温度的倒数进行拟合,可得该体系降解X-3B的表观活化能为106.04 kJ/mol。

表1 不同自由基对X-3B降解的作用效果

Tab. 1 Results of radical identification from decolorization of X-3B

项 目	降解率	加TBA后 降解率改变量	·OH效果	加EtOH后 降解率改变量	SO ₄ ^{·-} 和·OH 效果	SO ₄ ^{·-} 效果	SO ₅ ^{·-} 效果
3 [#] (15 min)	7.5	-1.2	16.6	-7.1	95.3	78.7	4.7
3 [#] (60 min)	50.5	-9.7	19.2	-40.1	79.4	60.2	20.1
4 [#] (15 min)	33.8	-7.5	22.3	-29.2	86.3	64.0	13.7
4 [#] (60 min)	66.7	-23.2	34.8	-54.1	81.1	46.3	18.9

3 结论

① 模拟自然光可促进零价铁/亚硫酸盐体系中SO₄^{·-}和·OH的生成,因此对该体系降解染料废水有促进效果。

② 对于光/零价铁/亚硫酸盐体系,零价铁和亚硫酸盐最佳投加量分别为0.5和1 mmol/L,最佳pH值为4,在该条件下(298 K),X-3B的降解率为77.4%。初始pH值、温度和溶解氧对该体系降解底物有较大影响。当pH值为4~6时,X-3B的降解率变化较小;当有溶解氧存在时,X-3B的降解速

2.2.4 溶解氧的影响

在通空气、氮气和不通气条件下分别反应60 min后,4[#]体系对X-3B的降解率分别为66.7%、7.4%和26.1%。溶解氧是4[#]体系降解污染物必要的条件,可以将体系产生的SO₃^{·-}氧化为SO₅^{·-},SO₅^{·-}继续和HSO₃⁻反应即可生成SO₄^{·-}。另一方面,FeHSO₃⁺可以被氧气氧化成FeSO₃⁺。因此,可推测在不通气条件下,反应15 min时X-3B的降解速率迅速下降,主要因为体系中溶解氧被耗尽,从而抑制了SO₅^{·-}和SO₄^{·-}的生成。

2.3 不同体系的自由基分布

根据在反应过程中TBA和EtOH两种自由基捕获剂对X-3B降解的抑制效果,可以间接计算出不同体系中各类自由基对X-3B的降解作用,如表1所示。

由表1可以看出,SO₄^{·-}、·OH和SO₅^{·-}均参与了X-3B的降解,但SO₄^{·-}起主导作用。此外,还可得出Fe⁰/sulfite体系在15和60 min时SO₄^{·-}作用效果分别为78.7%和60.2%,均高于photo/Fe⁰/sulfite体系(64.0%和46.3%),而·OH和SO₅^{·-}的作用效果则趋近于相反。该结果表明模拟自然光不仅可以促进SO₄^{·-}的生成,还有可能促进SO₄^{·-}向其他类自由基转化。

率会明显提高;温度升高可以提高体系反应速率。

③ 光/零价铁/亚硫酸盐体系降解X-3B的自由基包含SO₄^{·-}、·OH和SO₅^{·-},其中SO₄^{·-}发挥最主要作用。

参考文献:

- [1] 张英,任国栋,唐秀华,等. 铁催化内电解法预处理染料中间体废水的研究[J]. 中国给水排水,2010,26(23):86-87.
- [2] 孙子为,高乃云,王奕岚,等. 紫外激活过硫酸盐降解水中氯霉素的研究[J]. 中国给水排水,2015,31(21):

(下转第22页)