

# 超声/Fenton 试剂氧化耦合处理染料废水

彭晓云 冯 流\* 刘 路

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 采用超声/Fenton 试剂氧化耦合的方法对模拟染料废水活性红 2 进行降解处理研究。实验结果表明, 仅用超声处理降解率为 5 % 左右, 仅用 Fenton 试剂处理降解率为 45 % 左右, 而两者联合处理降解率可达 90 % 以上。超声/Fenton 试剂耦合法明显优于二者的简单叠加, 此反应符合二级反应动力学方程。同时探讨了超声功率、溶液初始 pH 值、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量等因素对活性红 2 降解的影响。结果表明, 溶液 pH 值对降解率影响显著, 低 pH 值有利于降解。降解率分别随超声功率和  $\text{FeSO}_4$  投加量的升高而升高, 但当  $\text{FeSO}_4$  浓度大于 0.045 mmol/L 时, 降解率增大趋势不明显。而  $\text{H}_2\text{O}_2$  则存在一个最佳投加量。

**关键词:** 超声降解; Fenton 试剂氧化; 活性红 2

**中图分类号:** X703

## 引 言

染料废水污染是我国所面临的严重问题之一, 每年约有 6~7 亿吨废水排入环境中, 排放量约占工业废水总排放量的 10 %。染料废水量大, 水质复杂, 色度大, 具有较强的抗生物降解性, 一般的处理方法不能解决其脱色和降解的问题, 排入水体造成水体透光率的降低, 而最终将导致水体生态系统的破坏, 甚至影响人类健康<sup>[1-3]</sup>。

对于难生化降解的染料废水, 多采用高级氧化技术处理, 超声技术就是其中一种高级氧化技术, 具有不带来二次污染、反应装置简单等诸多优点。但仅靠超声波把难降解物质降解为稳定的终产物, 达到国家排放标准需要很长时间、耗费大量能量, 经济上不可行<sup>[4-5]</sup>。为了提高污染物的降解效率, 本文将超声与 Fenton 试剂氧化法相结合来降解活性红 2 染料模拟废水, 旨在拓展超声化学在废水处理领域的应用, 并探索一条降解染料废水的新途径。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器及试剂

仪器: JY98 型超声波细胞粉碎机(宁波新芝

生物科技有限公司); UV-2000 紫外可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司)。

试剂: 活性红 2 (RR2), 市售, 配成 5000 mg/L 模拟废水储备液, 用时稀释到所需浓度; 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 市售;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、HCl 均为分析纯。

### 1.2 实验方法

取 100 mg/L 的模拟废水 200 mL 置于水浴容器中, 反应温度控制在 25 °C 左右。向反应器中加入适量  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{FeSO}_4$  溶液, 同时开启超声波(超声发送采用脉冲方式), 每隔一定时间取样分析。采用分光光度计在 538 nm 处测定 RR2 的吸光度, 根据标准曲线计算其浓度, 再根据式(1)计算降解率

$$= (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \% \quad (1)$$

$C_0$  为溶液中 RR2 的初始浓度, mg/L;  $C_t$  为水溶液中 RR2 超声辐射  $t$  时间后浓度, mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同 RR2 降解方法的对比试验

为了考察超声(US)和 Fenton 试剂联合作用的协同效应, 在其他实验条件相同的情况下, 分别用 US/Fenton 法、Fenton 法和 US 法对 RR2 进行处理, 结果如图 1 所示。

单独采用 US 法降解率很低, 因为 US 降解物质的途径主要有两个, 一个是在高温高压环境下  $\text{H}_2\text{O}$  分解产生氧化电位很高的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ), 二是挥发性物质进入到空化泡内, 在高温高压下发生热裂解反应。RR2 是难挥发性物质, 分子结构复

收稿日期: 2006-09-12

第一作者: 女, 1980 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: fenglirbuct@vip.sina.com

杂,无法进入空化泡内部作热裂解反应,仅能在本体溶液中与空化泡内部及界面区域处没有重组而迁移过来的  $\cdot\text{OH}$  反应<sup>[6]</sup>。但从空化泡内部及界面区域迁移出来的  $\cdot\text{OH}$  数量有限,故 US 单独应用于染料废水处理的效果不理想。

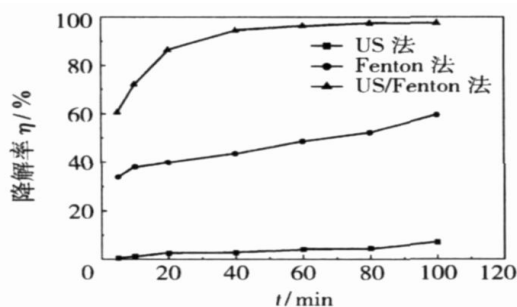
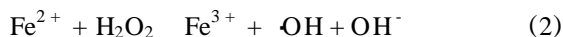


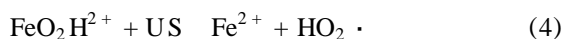
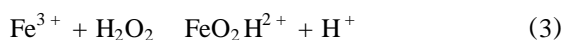
图 1 不同降解方法下 RR2 的降解率

Fig. 1 Degradation of RR2 by different methods

Fenton 试剂对 RR2 有一定的降解效果,反应机理较为复杂<sup>[7]</sup>,一般认为  $\text{Fe}^{2+}$  离子催化分解  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\cdot\text{OH}$ ,再由  $\cdot\text{OH}$  氧化有机物



US 与 Fenton 试剂联合作用时,处理效果得到明显提高,60 min 降解率达到 96.4%,明显大于二者单独作用的降解率之和。因此可以推断 US 与 Fenton 试剂有很明显的协同作用。这是由于  $\text{Fe}^{2+}$  离子经反应(2)后氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  离子,后者在水溶液中与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成一复杂中间体  $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{H}^{2+}$ ,该中间体在 US 辐射下分解为  $\text{Fe}^{2+}$  离子和  $\text{HO}_2\cdot$  自由基<sup>[8]</sup>:



这样, $\text{Fe}^{2+}$  离子经反应(2)氧化后又经反应(4)再生,从而提高了 Fenton 链反应的效率。由于 US/Fenton 共同作用于 RR2 时,US 使水分子分解为  $\cdot\text{OH}$ , $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应也产生  $\cdot\text{OH}$ ,大量的  $\cdot\text{OH}$  与 RR2 反应,使难降解的大分子染料分解为小分子物质。而且 US 作用使  $\text{Fe}^{2+}$  得到再生,提高了  $\text{Fe}^{2+}$  的利用率,同时反应生成的  $\text{HO}_2\cdot$  也具有一定的氧化性,对物质的氧化起到辅助作用。综上所述,与单独 Fenton 相比,US/Fenton 法有明显的效果。

## 2.2 US/Fenton 试剂耦合降解 RR2 的动力学

化学动力学是定量描述化学反应随时间变化的基础,它反映了反应速率及其影响参数之间的函数关系。将 US/Fenton 方法处理 RR2 的实验结果与

处理时间进行线性拟合,  $1/t$  与  $t$  呈现良好线性相关性,回归直线的相关系数  $R^2$  为 0.978,说明 RR2 在 US/Fenton 协同作用下的降解符合二级反应动力学规律。RR2 降解速率常数  $k$  为 0.005  $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$ ,本实验条件下,RR2 的降解速率方程为

$$1/t = 0.005t - 0.0037 \quad (5)$$

## 2.3 US/Fenton 试剂耦合降解 RR2 的影响因素

**2.3.1 US 功率的影响** 在硫酸亚铁和  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度分别为 0.050、13 mmol/L,溶液初始 pH 值为 4,超声波频率 20 kHz,变幅杆直径 20 mm,反应时间 60 min 的条件下,调节 US 的功率分别为 400,560,720,880,1040,1200 W 进行降解实验,结果如图 2 所示。

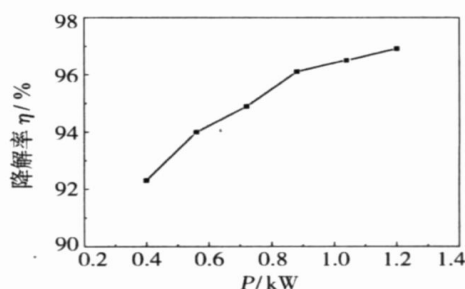


图 2 超声功率对 RR2 降解率的影响

Fig. 2 Effect of ultrasonic power on the degradation of RR2

在变幅杆直径一定的情况下,RR2 的降解率随 US 输出功率的增加而增大。这是由于在辐射面积一定的条件下,增大功率意味着提高声强,有利于强化超声空化效应,使 RR2 易于降解。因此,大功率 US 对 RR2 降解是有利的。

**2.3.2 溶液初始 pH 值的影响** 固定 US 功率为 1200 W,调节溶液的初始 pH 分别为 3,4,5,5.6,6,7,8 进行实验,结果如图 3 所示。

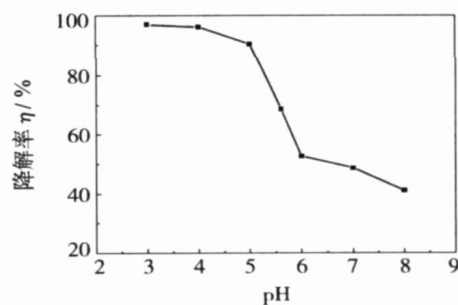


图 3 pH 值对 RR2 降解率的影响

Fig. 3 Effect of pH on the degradation of RR2

溶液初始 pH 值对 RR2 的降解率影响比较明显,酸性条件有利于 RR2 溶液降解。这与 RR2 的物化性质及 US/Fenton 法降解机理有关<sup>[6]</sup>。酸性条件下溶液 pH 值小于 RR2 的离解常数,RR2 在水溶液中以分子形式存在为主,容易接近空化泡的气液界面与更多的羟基自由基反应,降解率提高。而碱性条件下, $\text{H}_2\text{O}_2$  分解成  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$ ,减少  $\cdot\text{OH}$  生成,并使溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$  离子以氢氧化物的形式沉淀下来而失去催化能力。考虑在实际应用中过酸条件对设备腐蚀性较大,且投加药量大,所以从经济因素考虑,确定以下实验在 pH 为 4 (染料本身的 pH 值约为 4.5 左右)的条件下进行。

**2.3.3  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量的影响** 调节  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度分别为 3, 8, 13, 16, 32, 65, 98 mmol/L, 结果如图 4 所示。

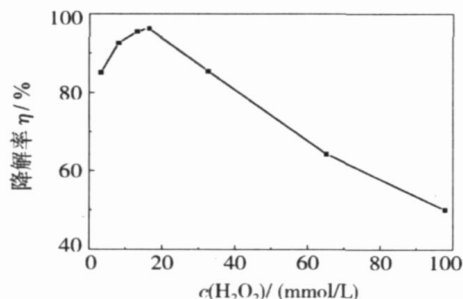


图 4  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对 RR2 降解率的影响

Fig. 4 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration on the degradation of RR2

$\text{H}_2\text{O}_2$  浓度太低时 Fenton 试剂不能引发足够量的  $\cdot\text{OH}$  氧化 RR2。适量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  可以通过超声波以及  $\text{Fe}^{2+}$  引发大量的  $\cdot\text{OH}$ , 提高 RR2 的降解效率。但过量的双氧水也是自由基的俘获剂抑制了  $\cdot\text{OH}$  自由基的产生<sup>[9]</sup>, 继而影响 Fenton 试剂氧化效率。

**2.3.4  $\text{FeSO}_4$  投加量的影响** 调节  $\text{FeSO}_4$  投加量分别为 0.030, 0.035, 0.040, 0.045, 0.050, 0.060 mmol/L, 结果如图 5 所示。

$\text{Fe}^{2+}$  浓度太低时难以使  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解产生  $\cdot\text{OH}$ , 随着  $\text{Fe}^{2+}$  离子浓度的增加, 其催化能力逐渐增强, RR2 去除率增加。虽然本试验没有出现  $\text{FeSO}_4$  浓度达到一定程度降解率会下降, 但理论上认为浓度增加到一定程度后, 过多的  $\text{Fe}^{2+}$  会与  $\cdot\text{OH}$  发生反应生成  $\text{Fe}^{3+}$ , 成为  $\cdot\text{OH}$  的清除剂。而且过多的  $\text{FeSO}_4$  也会使溶液产生沉淀物, 造成二次污染, 因此,  $\text{FeSO}_4$  的投加量应控制在一定的范围内。

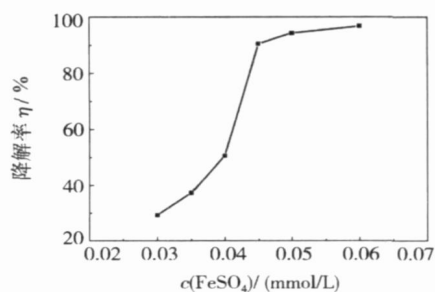


图 5  $\text{FeSO}_4$  浓度对 RR2 降解率的影响

Fig. 5 Effect of  $\text{FeSO}_4$  concentration on the degradation of RR2

### 3 结论

(1) US/Fenton 试剂耦合的方法对 RR2 降解的效果明显优于二者的简单叠加, 降解率可达 96.4%。并且能够显著地缩短反应时间, 提高降解率, 为染料废水处理研究开辟了一条新途径。

(2) US/Fenton 氧化降解 RR2 符合二级反应动力学规律。提高功率和  $\text{Fe}^{2+}$  浓度均可以增大降解率。pH 值对降解率影响显著, 酸性条件有利于降解。

### 参考文献:

- [1] 刘冬莲. 染料废水处理方法的研究进展[J]. 河南化工, 2004(12): 5 - 7.
- [2] TEZCANLI F, GU YER G, INCE N H. Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2003, 10(4 - 5): 235 - 240.
- [3] REHOREK A, TAUBER M, GUBITZ G. Application of power ultrasound for azo dye degradation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2004, 11(3 - 4): 177 - 182.
- [4] GOEL M, HU H, ARUN S M, et al. Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds - a comparative study [J]. Water Research, 2004, 38(19): 4247 - 4261.
- [5] 郭照冰, 郑正, 袁守军, 等. 超声与其他技术联合在废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2003, 23(7): 8 - 12.
- [6] BONGBEEN Y, HIROSHI O, YOSHIO N, et al. Sonochemical degradation of chlorinated hydrocarbons using a batch and continuous flow system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 81(3): 253 - 263.
- [7] MERIC S, SELCUK H, GALLO M, et al. Decolourisation and detoxifying of remazol red dye and its mixture using Fenton's reagent[J]. Desalination, 2005, 173(3): 239 - 248.

- [8] LIN Jih-Gaw, MA Ying-Shih. Oxidation of 2-chlorophenol in water by ultrasound/ Fenton method[J]. Journal of Environmental Engineering, 2000, 126(2): 130 - 137.
- [9] TANG W Z, CHEN R Z. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by  $\text{H}_2\text{O}_2$ /iron powder system[J]. Chemosphere, 1996, 32(5): 947 - 958.

## Synergistic degradation of dyeing wastewater by the ultrasound/ Fenton method

PEN G Xiao Yun FEN G Liu LIU Lu

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Degradation of simulated Reactive Red 2 (RR2) wastewater by ultrasonic technology, Fenton reagent oxidation, and a combination of the two processes was studied. It was found that extent of degradation by ultrasonic technology or Fenton reagent oxidation alone was poor, with values of 5 % and 45 % respectively. The extent of degradation was significantly enhanced when the two processes were combined, with a value of up to 90 %, which shows that these two processes have a good synergistic effect. The degradation of RR2 by the combined processes can be described by a second-order kinetics model. The effect of varying factors such as ultrasonic power, pH, and concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  on the degradation of RR2 was investigated. The results showed that the degradation extent is strongly pH dependent and increases with decreasing pH. The extent of degradation was found to increase with increasing ultrasonic power and  $\text{FeSO}_4$  concentration below 0.045 mmol/L. Furthermore, it was found that there is an optimal intermediate  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration for effective RR2 degradation.

**Key words:** ultrasound degradation; Fenton reagent oxidation; Reactive Red 2

## 本刊对文后参考文献著录格式的要求

根据 GB/T 7714—2005《文后参考文献著录规则》，本刊对文后参考文献的著录格式要求如下：

期 刊 作者. 题名[J]. 刊名:其他题名信息,年,卷(期):起止页码.

专 著 作者. 书名:其他书名信息[M]. 其他责任者. 版本项. 出版地:出版者,出版年:起止页码.

论 文 集 作者. 题名[C] 编者. 论文集名:其他题名信息. 版本项. 出版地:出版者,出版年:起止页码.

学位论文 作者. 题名[D]. 保存地点:保存单位,年份.

专利文献 专利申请者或所有者. 专利题名:专利国别,专利号[P]. 公告日期或公开日期.

电子文献 主要责任者. 题名:其他题名信息[文献类型标志/文献载体标志]. 出版地:出版者,出版年(更新或修改日期).

其中,作者多于 3 个的文献只列出前 3 个,后加“等”或“et al.”;外国人名姓前名后,姓全部大写,名缩写成首字母大写,如“METCALF S W”;中国人名的汉语拼音要写全,姓全部大写,如“ZHANG Xiaoming”;书的版本项录入如“3 版”、“3rd ed.”;书名、期刊名等列出全称;出版地著录出版者所在地的城市名称,对同名异地或不为人们熟悉的城市名,应在城市名后附省名、州名或国名等限定语。

文献类型标志代码为:普通图书 - M,会议录 - C,汇编 - G,报纸 - N,期刊 - J,学位论文 - D,报告 - R,标准 - S,专利 - P,数据库 - DB,计算机程序 - CP,电子公告 - EB;电子文献载体标志代码为:磁带 - MT,磁盘 - DK,光盘 - CD,联机网络 - OL。