

金属离子活化过硫酸钠降解靛蓝胭脂红的研究

赵子叶^{1,2} 王磊^{1,2} 邵磊^{1,2*}

(北京化工大学 1. 化学工程学院 有机无机复合材料国家重点实验室;

2. 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要:以搅拌釜为反应装置,直接染料靛蓝胭脂红(IC)为目标污染物模拟染料废水,比较了 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^{+} 、 Mg^{2+} 6种金属离子活化过硫酸钠降解IC的效果。研究结果表明 Fe^{2+} 对过硫酸钠的活化效果最好。通过对 Fe^{2+} 活化过硫酸钠处理IC的条件进行优化发现,当温度为25℃、pH为7.3、IC质量浓度为200 mg/L、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为0.8 mmol/L、 Fe^{2+} 的浓度为0.8 mmol/L时,靛蓝胭脂红的脱色率可在5 min内达到100%。

关键词:过硫酸钠;金属离子活化;靛蓝胭脂红;脱色

中图分类号: X703.1 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.06.001

引言

自2015年实施新的《中华人民共和国环境保护法》以来,具有高色度、高毒性、难降解特点的染料废水成为国家重点整治的对象^[1-2]。随着纺织染整工艺的进步,新型废水处理技术不断涌现,其中高级氧化技术由于具有效率高、无选择性等优点,在染料废水处理领域展现出广阔的应用前景^[3]。

传统的高级氧化技术以羟基自由基为氧化剂,但其半衰期仅为 10^{-4} s。与 $\text{OH}\cdot$ ($E^0 = +1.8 \sim +2.7$ V)相比,硫酸根自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($E^0 = +2.5 \sim +3.1$ V)不仅具有较高的标准电极电势,而且半衰期可达4 s,从而具有更强的氧化性。同时, $\text{OH}\cdot$ 的应用受到 H_2O_2 分解或 O_3 分解的影响,对环境有一定要求,而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对pH的适应范围更广。因此在废水处理领域,相对于传统高级氧化法所使用的羟基自由基,硫酸根自由基显现出独特的优势。

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以通过过渡金属离子活化过硫酸钠(PS)产生。PS在常温下较稳定、半衰期长、易储存和运输、水溶性好、安全性高,在铁离子的活化下可以高效产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,从而对有机污染物达到较强的氧化降解能力^[4-8]。但关于其他金属离子对PS活化作用的研究尚不多见^[9]。

本文以靛蓝胭脂红(IC)模拟染料废水的脱色率为考察指标,首次探讨并比较了 Fe^{2+} 、 Ag^{+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等6种金属离子对PS的活化效果,发现 Fe^{2+} 活化PS的效果最好,并进一步考察了PS浓度、 Fe^{2+} 浓度、温度、pH等因素对 Fe^{2+} 活化PS降解IC的影响规律。

1 实验部分

1.1 药品与试剂

靛蓝胭脂红,纯度96%,CAS 860-22-0,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;过硫酸钠、七水合硫酸亚铁、一水合硫酸锰、五水合硫酸铜、硫酸银、七水合硫酸锌、无水硫酸镁,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠和浓硫酸,均为分析纯,北京化工厂。

1.2 实验方法

本文以搅拌釜式反应器(STR)为反应装置,以水浴恒温磁力搅拌器为混合装置。

先用电子天平称量400 mg IC,将其溶于2 000 mL的去离子水中配置成质量浓度为200 mg/L的模拟IC染料废水(初始pH为7.3,初始 COD_{cr} 为200 mg/L;取该废水样品200 mL,调整至需要的酸碱度(采用1 mol/L的氢氧化钠和1 mol/L的浓硫酸来调节溶液的pH)和温度后放入STR中;然后在样品中按设定的浓度加入一定量的PS,如用金属离子活化,则加入一定浓度的金属离子;随后开启搅拌装置,对IC模拟染料废水进行脱色;加入药品的同时打开秒表计时,每隔一定时间用移液管量取一定体积的水样,

收稿日期: 2018-01-09

第一作者: 女,1993年生,硕士生

*通信联系人

E-mail: shaol@mail.buct.edu.cn

其中金属离子活化 PS 的单因素实验取样时间分别为第 1、3、5、7、9、11、13、15、17、19 min。为降低 PS 与 IC 持续反应对实验结果造成的影响,需迅速取样至试管中,并用移液管加入适量的去离子水将样品稀释到指定倍数。随后通过 DR 6000 紫外可见分光光度计(美国哈希公司)检测 IC 浓度。

IC 浓度测定过程为:配制不同浓度的 IC 标准溶液,在其特征波长 610 nm 下检测吸光度,根据朗伯-比尔定律,建立浓度-吸光度标准曲线,经过回归得出浓度-吸光度的线性方程如式(1)所示。

$$A = 0.00676 + 0.03662\rho, R^2 = 0.9998 \quad (1)$$

式中, A 为吸光度, ρ 为 IC 标准溶液的质量浓度, mg/L。

在 IC 的特征波长下根据浓度-吸光度标准曲线将吸光度转化为浓度,根据式(2)计算模拟染料废水的脱色率

$$\lambda_{IC} = \frac{(\rho_{IC,0} - \rho_{IC,i})}{\rho_{IC,0}} \times 100\% \quad (2)$$

其中, λ_{IC} 为模拟染料废水的脱色率, %; $\rho_{IC,0}$ 为模拟染料废水处理前的质量浓度, mg/L; $\rho_{IC,i}$ 为模拟染料废水处理后的质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 6 种金属离子对 PS 活化效果的比较

温度为 25℃, 染料废水的质量浓度为 200 mg/L, 体积为 200 mL, pH 为 7.3, PS 的投加量为 10 mmol/L, 金属离子的投加量为 1 mmol/L, 金属离子包括 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Mg^{2+} 等 6 种, 在此条件下, 考察不同金属离子活化 PS 降解 IC 模拟染料废水的效果, 结果如图 1 所示。

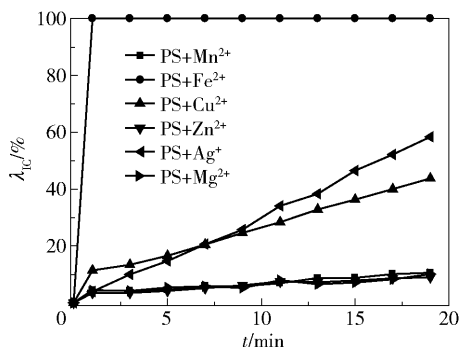


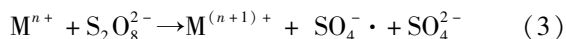
图 1 6 种金属离子对 PS 的活化效果

Fig. 1 Activation effect of six metallic ions on sodium persulfate

由图 1 可看出,不同金属离子活化 PS 的效果存

在较大差别。通过比较可以发现这 6 种金属离子对 PS 的活化能力的排序为 $Fe^{2+} > Ag^+ > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+} > Zn^{2+}$, 对应在第 19 min 时的染料脱色率分别为 100%、58.41%、43.76%、10.58%、10.11% 和 8.98%。

通过 6 种金属离子的对比可看出过渡金属离子 Fe^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 对 PS 具有良好的活化性能,能够为 PS 提供电子,激发 PS 产生 $SO_4^{\cdot-}$ [10], 而 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 对 PS 的活化作用较小。非过渡金属离子 Mg^{2+} 也有活化效果,但效果较差。过渡金属离子与 PS 的反应如式(3)所示 [11]



过渡金属离子 Fe^{2+} 活化 PS 在 1 min 内就可使染料废水完全脱色,表明其活化效果明显优于其他金属离子。同时, Fe^{2+} 在自然界中大量存在,易处理且对水体的污染较小,因此后续实验选用 Fe^{2+} 对 PS 进行活化,探究其最优脱色条件。

2.2 PS 浓度的影响

温度为 25℃, 染料废水质量浓度为 200 mg/L, 体积为 200 mL, pH 为 7.3, PS 的浓度分别为 0.5 mmol/L、2 mmol/L、6 mmol/L、8 mmol/L、16 mmol/L、32 mmol/L, 在此条件下考察未经金属离子活化的不同浓度 PS 对染料废水的处理效果,结果如图 2 所示。

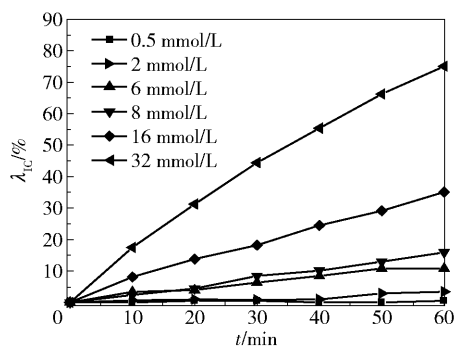


图 2 PS 浓度对 IC 降解的影响

Fig. 2 Effect of PS concentration on indigo carmine degradation

如图 2 所示,未经过活化的 PS 本身具有强氧化性,能攻击 IC 的发色基团,对 IC 染料废水有一定的降解效果。随着 PS 浓度的增加,染料废水的脱色率升高,在 60 min 时,当 PS 浓度从 0.5 mmol/L 增加到 32 mmol/L,废水的脱色率由 0.53% 上升至 75.11%。

2.3 Fe^{2+} 浓度的影响

2.3.1 PS 与 Fe^{2+} 的投加物质的量比为 1:1 时

温度为 25℃, 染料废水的质量浓度为 200 mg/L,

体积为 200 mL, pH 为 7.3, PS 与 Fe^{2+} 的投加物质的量比为 1:1, 投加量分别为 0.5 mmol/L、0.8 mmol/L、1 mmol/L、2 mmol/L、4 mmol/L, 考察上述条件下同一比例不同浓度的 PS 和 Fe^{2+} 对染料废水的处理效果, 结果如图 3 所示。

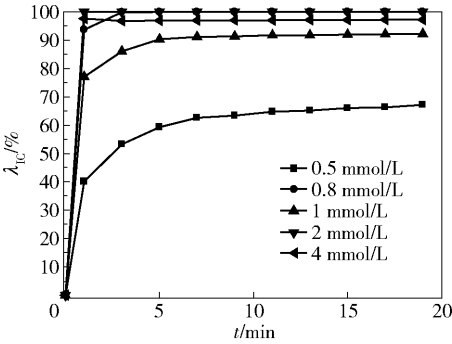
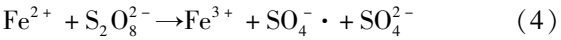


图 3 Fe^{2+} 浓度对 IC 降解的影响 ($c_{\text{PS}}/c_{\text{Fe}^{2+}} = 1$)

Fig. 3 Effect of Fe^{2+} concentration on indigo carmine degradation ($c_{\text{PS}}/c_{\text{Fe}^{2+}} = 1$)

如图 3 所示, 随着 PS 与 Fe^{2+} 投加量的增加, 染料废水的脱色率和脱色效率均增加, 在 0.8 mmol/L 的投加量下, 脱色率在 5 min 内达到 100%。这是因为 Fe^{2+} 在室温下就能对 PS 进行活化, 生成大量的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 反应如式(4)所示^[12]



$\text{SO}_4^{\cdot -}$ 能使 IC 中的不饱和键断裂, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 能与 IC 的分解产物进行加成反应。随着 PS 与 Fe^{2+} 投加量继续增加至 4 mmol/L, 染料废水的脱色率却稍有下降。这是因为随着反应物 PS 与 Fe^{2+} 浓度的增加, 生成物 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 自身会发生湮灭反应, 从而造成对染料的降解效果下降, 反应如式(5)所示^[13]



2.3.2 PS 与 Fe^{2+} 的投加物质的量比为 1:n 时

温度为 25 ℃, 染料废水的质量浓度为 200 mg/L, 体积为 200 mL, pH 为 7.3, PS 与 Fe^{2+} 的投加物质的量比为 1:n, n 为 0.4、1、1.5, 固定 PS 的浓度为 0.8 mmol/L, 考察不同 PS、 Fe^{2+} 的投加物质的量比对染料废水的处理效果, 结果如图 4 所示。

如图 4 所示, 当 PS 与 Fe^{2+} 的投加物质的量比为 1:0.4 时, 在 19 min 测得染料废水的脱色率为 99.44%, 而当 PS 与 Fe^{2+} 的投加物质的量比为 1:1 时, 脱色率在 5 min 内达到 100%。这是因为当活化剂 Fe^{2+} 的浓度较低时, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的生成量偏小, 随着活化剂 Fe^{2+} 浓度的增加, 活化效果增强, 即对废水的脱色率增加。

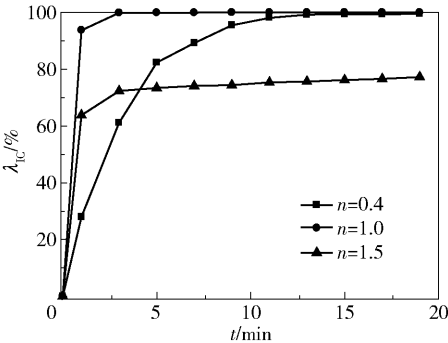
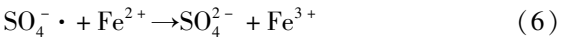


图 4 Fe^{2+} 浓度对 IC 降解的影响 ($c_{\text{PS}} = 0.8 \text{ mmol/L}$)

Fig. 4 Effect of Fe^{2+} concentration on indigo carmine degradation ($c_{\text{PS}} = 0.8 \text{ mmol/L}$)

当 PS 与 Fe^{2+} 的投加物质的量比为 1:1.5 时, 在 19 min 测得染料废水的脱色率为 77.25%, 脱色率低于 1:0.4 和 1:1 的投加量。这主要是因为过量的 Fe^{2+} 会与目标污染物竞争 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 生成 Fe^{3+} , 消耗体系中的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 反应如式(6)所示



除此之外, 过量的 Fe^{2+} 会增加水处理负担, 降低经济效益。综上所述, 在后续实验中 PS 与 Fe^{2+} 的投加比例确定为 1:1, 投加量为 0.8 mmol/L。

2.4 温度的影响

染料废水的质量浓度为 200 mg/L, 体积为 200 mL, pH 为 7.3, PS 与 Fe^{2+} 的投加量均为 0.8 mmol/L, 温度分别为 15 ℃、25 ℃、35 ℃、45 ℃, 考察不同温度对染料废水的处理效果, 结果如图 5 所示。

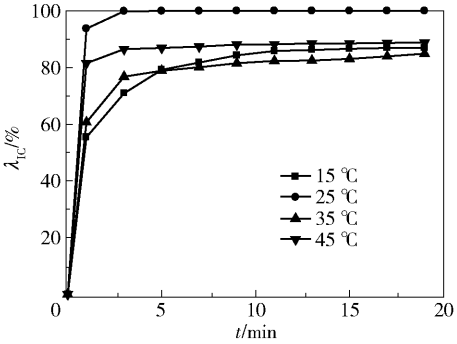


图 5 温度对 IC 降解的影响

Fig. 5 Effect of temperature on indigo carmine degradation

如图 5 所示, 本文实验体系存在最佳反应温度, 即 25 ℃。一定范围内, 温度的升高对脱色效果有贡献, 因为热能激发 PS 生成 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 反应方程如式(7)所示^[14]



但因升温而大量产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 之间会发生湮灭反应,因此高温下的脱色效果不如常温,这与 Hori 等^[15]的研究相符。

当温度降至 15 ℃ 时染料的脱色效果也较差,出现这一现象可能是温度降低,IC 的降解反应速率变慢所致。

2.5 pH 的影响

温度为 25 ℃,染料废水的质量浓度为 200 mg/L,体积为 200 mL,PS 与 Fe^{2+} 的投加量均为 0.8 mmol/L,调节 pH 分别为 3.0、5.0、7.3、9.0、11.0,考察不同 pH 对靛蓝胭脂红模拟染料废水的处理效果,结果如图 6 所示。

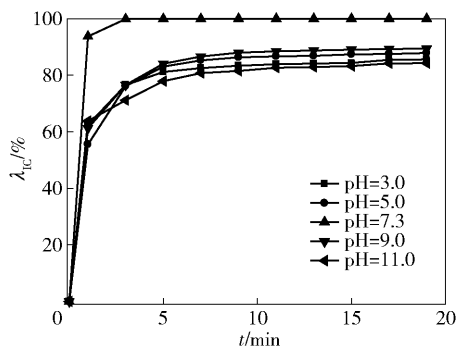


图 6 pH 对 IC 降解的影响

Fig. 6 Effect of pH on indigo carmine degradation

如图 6 所示,pH 对 IC 的降解效果有较大影响。pH 为 7.3 时的处理效果最佳,酸性条件和碱性条件对染料废水的脱色均有不利影响。

酸性条件下目标污染物的脱色率降低,是因为 Fe^{2+} 在酸性条件下会以多种铁离子水合物的形式存在^[16],导致活化剂浓度降低,进而降低活化效率;同时, H^+ 也会活化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$,产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 之间会发生湮灭,降低了对目标污染物的降解效果^[17]。在碱性条件下, OH^- 会与 Fe^{2+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,降低了 Fe^{2+} 的利用率,使得生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 减少,导致 IC 的脱色率降低。

3 结论

(1) 在 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Mg^{2+} 这 6 种金属离子中, Fe^{2+} 能显著提升过硫酸钠降解靛蓝胭脂红模拟染料废水的效果,非过渡金属离子 Mg^{2+} 也具有活化过硫酸钠的作用。

(2) 使用 Fe^{2+} 活化 PS 降解模拟染料废水的结果表明,当温度为 25 ℃,靛蓝胭脂红模拟染料废水的质量浓度为 200 mg/L,pH 为 7.3,PS 与 Fe^{2+} 的投

加量均为 0.8 mmol/L 时,靛蓝胭脂红模拟染料废水的脱色率在 5 min 内可达到 100%。

(3) 推测降解靛蓝胭脂红时的反应机理为:由 PS 生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 主动进攻靛蓝胭脂红中的 $\text{C}=\text{C}$ 键使其断裂,同时与苯环发生电子转移作用;随后靛蓝胭脂红的分解产物与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生加成反应,使其进一步被氧化降解。

参考文献:

- [1] 温沁雪,王进,郑明明,等. 印染废水深度处理技术的研究进展及发展趋势[J]. 化工环保, 2015, 35 (4): 363-369.
- [2] WEN Q X, WANG J, ZHENG M M, et al. Research progresses and development trends of technologies for dyeing wastewater advanced treatment [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2015, 35 (4): 363-369. (in Chinese)
- [3] JOO D J, SHIN W S, CHOI J H, et al. Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer[J]. Dyes and Pigments, 2007, 73(1): 59-64.
- [4] LIANG C J, BRUELL C J, MARLEY M C, et al. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1, 1, 1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries[J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2003, 12(2): 207-228.
- [5] PENG H J, ZHANG W, LIU L, et al. Degradation performance and mechanism of decabromodiphenyl ether (BDE209) by ferrous-activated persulfate in spiked soil [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 750-755.
- [6] VICENTE F, SANTOS A, ROMERO A, et al. Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulfate: effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(1): 127-135.
- [7] KHAN J A, HE X X, SHAH N S, et al. Kinetic and mechanism investigation on the photochemical degradation of atrazine with activated H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and HSO_5^- [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 252 (18): 393-403.
- [8] 张丽娜,钟华,张俊涛,等. 热、碱和 Fe_3O_4 激活过硫酸钠降解二恶烷的对比研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(10): 3741-3747.
- [9] ZHANG L N, ZHONG H, ZHANG J T, et al. A comparative study on activation of persulfate by heat, base and

- Fe_3O_4 for degradation of 1, 4-dioxane[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(10): 3741–3747. (in Chinese)
- [8] 赵进英, 张耀斌, 全燮, 等. 加热和亚铁离子活化过硫酸钠氧化降解 4-CP 的研究[J]. *环境科学*, 2010, 31(5): 1233–1238.
- ZHAO J Y, ZHANG Y B, QUAN X, et al. Sodium peroxydisulfate activation by heat and Fe(II) for the degradation of 4-CP[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(5): 1233–1238. (in Chinese)
- [9] PELUFFO M, PARDO F, SANTOS A, et al. Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563/564: 649–656.
- [10] 袁蓁, 隋铭皓, 袁博杰, 等. 基于硫酸根自由基的活化过硫酸盐新型高级氧化技术研究新进展[J]. *四川环境*, 2016, 35(5): 142–146.
- YUAN Z, SUI M H, YUAN B J, et al. Research progress of novel sulfate radical-based advanced oxidation process using activated persulfate[J]. *Sichuan Environment*, 2016, 35(5): 142–146. (in Chinese)
- [11] 刘桂芳, 孙亚全, 陆洪宇, 等. 活化过硫酸盐技术的研究进展[J]. *工业水处理*, 2012, 32(12): 6–10.
- LIU G F, SUN Y Q, LU H Y, et al. Research progress in activated persulfate technology[J]. *Industrial Water Treatment*, 2012, 32(12): 6–10. (in Chinese)
- [12] LIANG C J, BRUELL C J, MARLEY M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 1213–1223.
- [13] 张成. 基于硫酸根自由基的过硫酸钠高级氧化法氧化降解染料的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- ZHANG C. Research of the oxidation degradation of the dyes by the sulfate free radicals generated by sodium persulfate[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012. (in Chinese)
- [14] WALDEMER R H, TRATNYEK P G, JOHNSON R L, et al. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(3): 1010–1015.
- [15] HORI H, NAGAOKA Y, MURAYAMA M, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(19): 7438–7443.
- [16] 葛德明. 超重力法强化过硫酸盐体系处理染料废水[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- GE D M. Treatment of dyes wastewater with sodium persulfate advanced oxidation processes intensified by a high gravity method[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015. (in Chinese)
- [17] LIANG C J, HUANG C F, CHEN Y J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination[J]. *Water Research*, 2008, 42(15): 4091–4100.

Decolorization of indigo carmine with sodium persulfate activated by metallic ions

ZHAO ZiYe^{1,2} WANG Lei^{1,2} SHAO Lei^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, College of Chemical Engineering; 2. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effect of Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Mg^{2+} on the activation of sodium persulfate (PS) for the degradation of indigo carmine (IC) in a stirred tank reactor has been investigated. The experimental results showed that Fe^{2+} had the best activation effect on PS. The conditions of IC degradation by PS activated with Fe^{2+} were investigated and it was found that the decolorization efficiency of the simulated IC dye wastewater reached 100% in 5 min when the temperature, pH, IC concentration, PS concentration and Fe^{2+} concentration were 25 °C, 7.3, 200 mg/L, 0.8 mmol/L and 0.8 mmol/L respectively.

Key words: sodium persulfate; metal ion activation; indigo carmine; decolorization

(责任编辑: 吴万玲)