



M-铁氧体对印染废水催化脱色试验研究

介 雯 许慧平 刘建荣

(太原工业大学环工系)

摘要 本文介绍了用含不同组分的铁氧体 (M-铁氧体) 作为催化剂, 对印染废水进行催化空气氧化脱色的试验研究。实验发现 Ni-铁氧体对不溶性还原染料废液有较好的催化脱色能力, 脱色率通常可达 90% 以上。红外光谱分析结果表明, Ni-铁氧体参与的不溶性还原染料废液的催化脱色反应是通过将染液中的助剂保险粉彻底氧化, 从而使染料转化为不溶性沉淀物被分离而完成的。

关键词 印染废水脱色; M-铁氧体; 催化空气氧化。

铁氧体共沉淀技术是目前用于去除废水中金属离子的一种有效方法。它可使废水中的金属离子和铁离子 (包括人为加入的铁离子), 在一定的温度和 pH 值等条件下, 形成溶解度极小的具有尖晶石结构的铁氧体共沉淀物。这种铁族元素和其它一种或多种金属元素的复合氧化物目前已知可用于研制各类磁性材料, 高效催化剂和其它功能材料^[1]。

为了进一步探讨 M-铁氧体的再次利用, 在实验室条件下用氧化法制备了一些含有过渡金属元素的铁氧体, 并将它们用作催化剂对印染废水进行了催化空气氧化脱色的试验研究, 现将部分结果报告如下。

一、实验装置、流程与分析方法

1. 装置

图 1 是由反应器和曝气系统构成的间歇反应器, 曝气系统包括简单的气体扩散装置和 zy 1-30 型真空泵。

2. 流程

实验中采用的操作流程为静态间歇式。

3. 分析方法

色度分析采用 72 型分光光度计测定印染废水的光密度, 以此计算脱色率。其计算

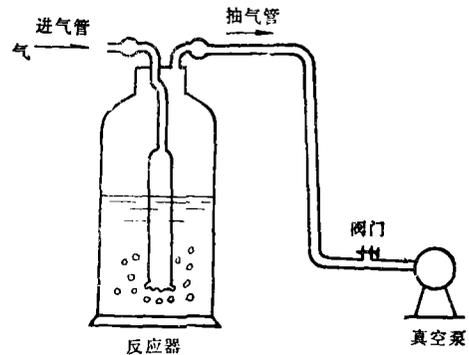


图 1 试验装置简图

方法如下:

$$\text{脱色率} = \frac{\text{进水光密度} - \text{出水光密度}}{\text{进水光密度}} \times 100\%$$

利用 DS-402G 型红外光谱分析仪测定废水处理前后水中所含有的化学基团。

二、实验结果

1. 含不同组分的铁氧体的脱色效果

选取镍、钴、铜、锰、铬等五种过渡金属元素, 用氧化法配制了不同类型的铁氧体, 对不溶性还原黄染料废液进行催化空气氧化的脱色实验, 结果如表 1 所示。

由表 1 数据可以看出, 配制的不同类型

表 1 含不同组分的铁氧体的脱色效果

不同金属铁氧体	催化剂加入量 (g)	原水加入量 (ml)	曝气时间 (min)	脱色率 (%)
Ni-铁氧体	1.0	100	15	96.0
Co-铁氧体	1.0	100	15	94.0
Cu-铁氧体	1.0	100	15	81.0
Mn-铁氧体	0.7	100	15	47.2
(Co, Ni)-铁氧体	1.0	100	15	95.2
(Cu, Ni)-铁氧体	1.0	100	15	77.2
(Mn, Ni)-铁氧体	1.0	100	15	87.3
(Cr, Ni)-铁氧体	1.0	100	15	52.3

的铁氧体对所实验的废染液均有一定的脱色效果,相比之下,以 Ni-铁氧体的脱色效果为最好。因此,选定 Ni-铁氧体为本试验的脱色催化剂,还选用了一些常用的吸附剂和催化剂在相同条件下与其作了对比实验,结果如表 2 所示。

表 2 说明,对所实验的不溶性还原黄废染液来说, Ni-铁氧体的脱色效果与表中所列吸附剂和催化剂相比均高很多,说明它是一种具有较高活性的催化剂。

表 2 不同吸附剂和催化剂的脱色效率对比表

脱色剂	粒径 (mm)	投药量 (g)	原水加入量 (ml)	曝气时间 (min)	原水光密度 (E)	出水光密度 (E)	脱色率 (%)
试剂 Al ₂ O ₃	粉末	1.0	100	15	0.700	0.413	40.3
膨润土	粉末	1.0	100	15	0.700	0.652	6.9
X型分子筛	粉末	1.0	100	15	0.835	0.815	2.4
A型分子筛	粉末	1.0	100	15	0.835	0.674	19.3
天然丝光沸石	粉末	1.0	100	15	0.835	0.734	12.1
研磨 8# 活性炭	0.125—0.2	1.0	150	20	0.664	0.368	44.6
铁氧体	0.2 以下	1.0	100	15	0.780	0.432	44.6
Ni-铁氧体	0.125—0.2	1.0	150	15	0.750	0.224	70.1
Ni-铁氧体	0.2 以下	1.0	100	15	0.780	0.039	95.0

表 3 Ni-铁氧体对不同染液的脱色效果

不同染液	催化剂粒径 (mm)	催化剂加入量 (g)	原水加入量 (ml)	原水光密度 (E)	不同曝气时间的脱色率 (%)	
					15 (min)	60 (min)
直接红	<0.2	0.95	100	0.192	82.8	83.3
活性红	<0.2	0.95	100	0.250	32.8	41.6
分散红	<0.2	0.95	100	0.168	64.3	69.0
分散灰	<0.2	0.95	100	0.137	50.4	78.1
不溶性还原蓝	<0.2	0.95	100	0.147	81.5	93.8
不溶性还原黄	<0.2	0.95	100	0.503	93.9	98.0

2. Ni-铁氧体的适应性

选用六种不同染料的废染液用 Ni-铁氧体做了脱色实验,结果如表 3 所示。

表 3 表明, Ni-铁氧体除对不溶性还原染液有较好的脱色能力外,对表中所列的其它染液均有一定的脱色效果,说明 Ni-铁氧体是一种适应性较强的催化剂。

3. Ni-铁氧体脱色性能的测定

(1) 废染液曝气实验 废染液在不加催化剂曝气时,色度的变化情况如表 4 所示。

表 4 表明,废染液单纯曝气,色相、色度均无明显变化。

(2) 反应速度测定 为了确定反应速度,我们在原水加入量为 150 ml, Ni-铁氧体加入量分别为 0.3 g、0.7 g、1.0 g 的情况下,反复进行实验,结果如图 2 所示。

图 2 表明,0—5 min 去除速率极快,绝大部分色度都被去除,此后进入反应较缓慢阶段。当催化剂加入量 (x) 增加时,色度去除率随之增加,但染液残留色度随时间变化

表 4 废染液单纯曝气实验结果

原水加量 (ml)	曝气时间 (min)	30	45	60	70
	测定项目 (E)				
100	原水光密度	0.250	0.735	0.305	0.595
100	出水光密度	0.250	0.730	0.305	0.590

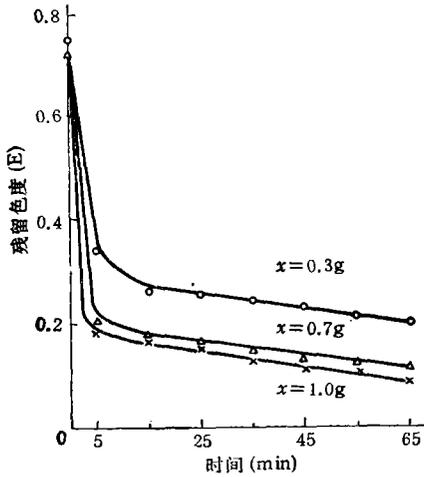


图 2 水中残留色度与反应时间关系曲线

的趋势却基本不发生变化。

(3) 脱色过程中 COD 的测定 在原水加入量为 150 ml, Ni-铁氧体加入量为 1.0 g 的情况下, 实测溶液中 COD 的变化见图 3。

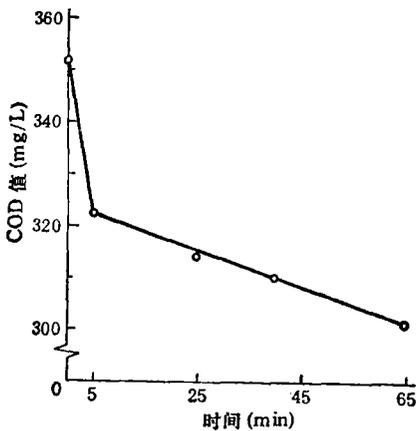


图 3 COD 值与反应时间的关系曲线

图 3 表明, 溶液中的 COD 随着反应时间的增加而降低。

(4) 染液 pH 值对催化反应的影响 将

染液的 pH 值调节在 4—10 范围内分别进行实验, 结果如图 4 所示。

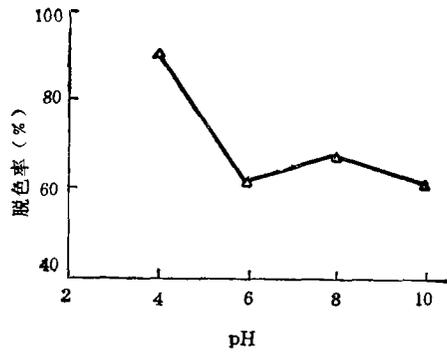


图 4 脱色率与 pH 值间的关系

图 4 表明, 总的趋势是酸性条件下的脱色效果较好。

(5) 反应温度对催化反应的影响 用水浴将染液温度控制在 20—50℃, 结果如图 5。

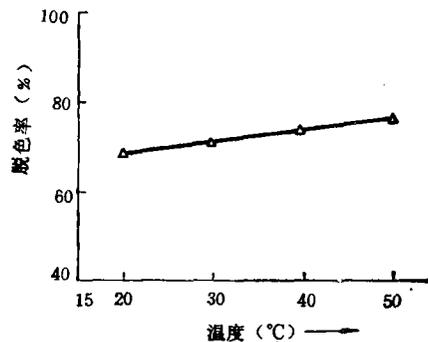


图 5 脱色率与反应温度间的关系

图 5 表明, 脱色率随温度的升高而增加, 但增加的速度并不快。

(6) 红外光谱分析 对原水、反应后的水及水中的沉淀物分别做红外光谱分析, 结果如图 6。

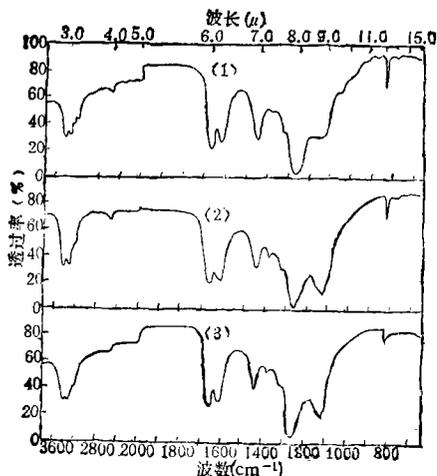


图 6 三种水样的红外光谱图
 (1) 原水 (2) 反应后的水
 (3) 反应后水中的沉淀物

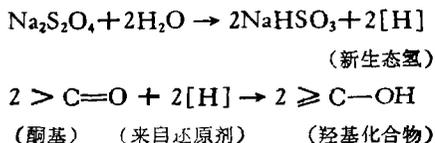
图 6 表明,三条谱线基本相似,曲线(2)、(3)与(1)相比,仅在波数均为 1100—1180 (cm⁻¹) 间吸收增强,而此处为硫酸盐 (SO₄²⁻) 的吸收。说明反应后的水及沉淀物中 SO₄²⁻ 的含量与原水相比有所增加。

三、Ni 铁氧体脱色机理探讨

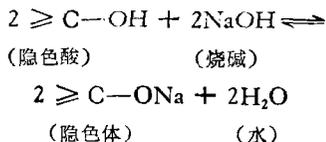
造成染料发色的原因是染料结构中芳香环上的不饱和功能团吸收了白光中的部分可见光而显示出补色的缘故。因此,若能设法将水中的染料分离,或是将染料发色基团的结构破坏,均可达到脱色的目的。

1. 不溶性还原染料的简单染色原理

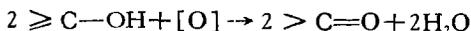
不溶性还原染料主要有蒽醌型和硫脲型两种结构,它不溶于水。由于染料具有酮基,经保险粉(低亚硫酸钠 Na₂S₂O₄) 还原可生成羟基化合物,能溶于碱性溶液而上染纤维。最后,再经氧化剂氧化,又成为不溶性的染料而固着在纤维上。其反应过程大体如下:



反应所生成的羟基化合物,称为染料的隐色酸,它也和染料一样不溶于水,但能溶于碱性介质中,成为隐色酸钠盐 (≥C—ONa)。隐色酸钠盐不呈染料原有颜色,所以又常称为隐色体。隐色体能在溶液中离解,反应为:



染色时,被吸附在纤维内部的染料隐色酸,经氧化剂的作用被氧化。



这样就成为原来的不溶性还原染料,固着在纤维上完成了染色的主要化学过程。

2. 脱色机理

在不溶性还原染液中,保险粉和烧碱通常都是过量的,这样才能使不溶性还原染料以其隐色酸和隐色体的形式在溶液中稳定存在。根据其染色机理可知,用氧化或加酸的方法均可使染料由可溶状态转为不溶性沉淀。

经催化氧化反应后,只是出水及其沉淀物中的硫酸盐 (SO₄²⁻) 含量比原水有所增加,而其它成分并没有发生变化(图 6)。根据实验测定,在脱色过程中,染液由反应前的碱性变为反应终了时的酸性,由此可得如下结论:

Ni-铁氧体参与的不溶性还原染料废液催化空气氧化反应,只是将还原剂 (Na₂S₂O₄) 彻底氧化,生成其最终氧化产物 (SO₄²⁻)。在保险粉被氧化的同时,水中的 NaOH 也得到一定程度的中和。这样就使染液中溶解状态的染料转化为不溶性沉淀物而被分离。因为在反应中并没有破坏染料的分子结构,所以用 Ni-铁氧体对不溶性还原染料染液进行催化脱色,有可能达到脱色和回收染料的双重目的。

光化学法处理含铬 (VI) 含氰废水的研究

许宜铭 陈效良

(扬州师范学院化学系)

摘要 本文研究了影响半导体催化六价铬光致还原和氰根光致氧化的诸多因素。结果表明, 催化剂 (TiO_2 、 WO_3 等) 的活性不仅取决于本身的性质, 还与制备方法有关, 对这些催化剂表面作金属铂修饰能显著提高它们的催化活性。溶液的酸度以及溶液中三价铁离子和甲醇的存在均对六价铬光致还原有一定影响。加入少量过氧化氢能提高氰根的 TiO_2 催化光致氧化率。制作并试验了能连续有效地处理含铬 (VI) 含氰废水的光化学反应装置。

关键词 含铬含氰废水; 半导体催化; 光致还原; 光致氧化。

在 TiO_2 、 WO_3 、 ZnO 等催化剂存在下, 六价铬可光致还原为三价铬, 三价铬再以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的形式除去^[1]; 氰根光致氧化为氧氰根 OCN^- , 氧氰根进一步分解为 CO_2 和 NH_3 ^[2]。但是, 如果考虑将该技术应用于实际废水的处理, 还需解决以下两个重要问题: ① 催化剂的活性和稳定性要高, 成本低; ② 须设计适当的光化学反应装置以使废水和处理后的水能方便有效地进出, 而不带走催化剂。本文就此进行了探讨。

一、实 验

(一) 试剂和仪器

TiO_2 (CP, 上海钛白粉厂) 在 0.1mol/L HCl 溶液中搅拌 24 小时, 过滤洗涤至无氯离子, 300°C 下活化 3 小时备用, 记为 $\text{TiO}_2(\text{C})$;

WO_3 (99.9%, 上海立德化工厂) 经 300°C 活化后备用; TiCl_4 (CP, 上海金山县兴塔化工厂) 经蒸馏预处理得无色液体。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为分析纯, KCN 为化学纯。实验用水为普通蒸馏水。

实验用光源为 500 W 高压汞灯 (上海电光器件厂) 和 125 W 高压汞灯 (郑州工学院研制); RDB-13 型蠕动泵 (张家港蠕动泵厂); 六价铬浓度分析使用上海电分厂生产的 721 型分光光度计。

(二) 催化剂的制备

金红石型二氧化钛 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 和锐钛矿型二氧化钛 $\text{TiO}_2(\text{A})$ 依文献方法 [3] 由 TiCl_4 分别在不同介质中水解而制得, 沉淀洗涤至无氯离子, 100°C 下烘干备用。 $\text{Pt}/\text{TiO}_2(\text{R})$ 、 $\text{Pt}/\text{TiO}_2(\text{A})$ 和 Pt/WO_3 催化剂

四、小 结

1. 用 M-铁氧体作为催化剂对印染废水进行催化空气氧化脱色处理是可行的。

2. Ni-铁氧体对不溶性还原染液的催化脱色, 是通过氧化助剂保险粉使染料沉淀实现的。

参 考 文 献

- [1] 曾桓兴, 环境科学, 4(4), 66(1983).
- [2] 许孙曲等, 环境科学, 2(2), 46(1981).
- [3] 周定等, 环境化学, 3(4), 35(1984).
- [4] Chanda, M., *Appl. Catal.*, 9(3), 291(1984).

(收稿日期: 1990 年 6 月 8 日)

This paper introduces the purifying efficiency of separating surface-active wastewater by foam. In the experiments, sodium dodecylsulfate (SDS) was reduced from 31.5—183.0 mg/L to 3.4—45.7 mg/L by batch separation, and from 75—200 mg/L to 11.2—65.2 mg/L by continuous separation. Use of a four-stage separation could result in concentration of SDS from 100 mg/L in solution to 20 g in foam.

Key Words: foam, surfactant, purification efficiency.

Study on Biodegradability of Some Sorts of Azo-Dyestuffs. Quan Xie, Yang Feng-lin, Li He-ping (Research Institute of Environmental Engineering, Dalian University of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 27—30

Biodegradability of five azo-dyestuffs was studied with the static bio-cultural procedure of Bunch and Chambers. The results showed that the dyestuffs were so easy to be degraded under anaerobic conditions that azo-group could cleave to be aniline sulfonic acid, but under aerobic conditions their decomposition was very slow. The magnitude of degradable rates depends on the dyestuff structure and substituent species and numbers.

Key Words: azo-dyestuff, biodegradation.

Preparation of Small-Porous Ultrafiltration Membrane with Cellulose Acetate. Wang Jing-rong, Liu Ting-hui (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 30—33

The paper deals with preparation of ultrafiltration membrane which intercepts the matter of molecular weight: 2000—10000 and by which interception rate of PEG is over 90%. The components of the membrane, processing conditions and its penetrative characteristics have been tested.

Key Words: cellulose acetate, ultrafiltration membrane.

Experimental Study of the Relationship between Total Organic Carbon (TOC) and Biochemical Oxygen Demand (BOD). Huang Chang-zhu (Nanjing Municipal Research Institute of Environmental Protection): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 34—36

TOC and BOD are the water-quality parameters for determining organism mass in water. There exists a certain relation between them. Reported in this paper is that by the parallel experiments of biochemical culture, TOC and BOD are equal valence under the meaning of "carbon-containing organisms taking part in oxygen consumption", and both obey one valence kinetic reaction and

have the same constant of degradation rate. There is a general linear relation between TOC and BOD by the coefficient a of oxygen consumption for TOC and indegradable mass b for BOD: $BOD = a(TOC - b) \cdot \exp(-5k_1 t)$

Key Words: total organic carbon (TOC), biochemical oxygen demand (BOD), relationship.

The Experimental Study of Decolorization of Dyeing Wastewater Treated with M-Ferrites as A Catalyst. Jie Wen, Xu Hui-ping, Liu Jian-rong (Department of Environmental Engineering, Taiyuan University of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 37—41

Reported in this paper is an experimental study that M-ferrites were used as a catalyst to treat dyeing wastewater for decolorization by the catalysis of air oxidation. The catalysts were a series of M-ferrites which were composed of different components. It was found that Ni-ferrite had a good capacity for catalyst decolorization towards the wastewater containing insoluble reductive dyes, and its decolorized rate was over 90%. The results of infrared spectrum analysis indicated that the catalyst Ni-ferrite for decolorization reaction to the insoluble reductive dyeing wastewater was reacted with complete oxidation of the auxiliary, sodium hydrosulphite ($Na_2S_2O_4$) in the wastewater so as to convert the dye into insoluble sediment, which then was separated.

Key Words: dyeing wastewater, decolorization, M-ferrites, catalyst.

Photochemical Treatment of Wastewater Containing Dichromate and Cyanide. Xu Yi-ming, Chen Xiaoliang (Department of Chemistry, Yangzhou Teachers College, Jiangsu Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 41—45

The factors which influence on the photocatalytic reduction of dichromate and the photocatalytic oxidation of cyanide have been studied in this paper. In the process of photocatalytic reduction of dichromate, the catalytic activity of semiconductor (TiO_2 , WO_3 etc) is dependent not only on its nature, but also on the preparation method of semiconductor. Surface modification of catalysts by platinum can substantially increase their photocatalytic activity. The process of dichromate photoreduction is also influenced by acidity of solution and the presence of ferric ions and methanol. The process of photocatalytic oxidation of cyanide ions is more efficient if the cyanide solution contains H_2O_2 . From the viewpoint of practical application, a photochemical apparatus with TiO_2 -coated or TiO_2 -zeolite-coated photoreactor has been designed for treating wastewater continuously.

Key Words: dichromate, cyanide, semiconductor catalysis, photoreduction, photooxidation.