

多羟基亚铁络合物还原转化活性黑 5 的实验

吴德礼,冯 勇,马鲁铭

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘要: 通过调控反应条件,制备了高活性的亚铁羟基络合物(FHC),以活性黑 5(RB5)为目标污染物研究了 FHC 还原转化偶氮染料反应性能.探讨了 FHC 对 RB5 还原脱色的影响因素,包括亚铁结构形态、FHC 的投加量、初始 pH 值、溶解氧等,结果表明结构态亚铁具有很强还原反应活性,亚铁投加量 $89.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,染料初始质量浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,反应 10 min 后 RB5 去除率达 80%以上. pH 对亚铁的还原性能产生重要影响,最适宜的 pH 值范围为 8~10. 实验证明,FHC 的还原作用是导致染料脱色的最主要机理,并非是传统的混凝沉淀作用,染料结构中的显色基团偶氮键还原转化为胺基,苯胺类化合物是主要还原产物,该研究对于亚铁促进染料脱色,提高废水生化性能提供了新的机理解释,为该技术的发展提供了理论基础.

关键词: 亚铁羟基络合物; 活性黑 5; 混凝沉淀; 还原脱色; 偶氮染料

中图分类号: X 796

文献标识码: A

Reductive Transformation of Reactive Black 5 by Ferrous Hydroxy Complex

WU Deli, FENG Yong, MA Luming

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In this study, high activity ferrous hydroxy complex (FHC) was prepared by controlling the special reaction conditions, and reductive transformation of azo dyes was investigated by employing reactive black 5 as model pollutant. The influencing factors of reduction decolorization of reactive black (RB5) by FHC, including ferrous morphology, dosage of FHC, pH, dissolved oxygen and so on were studied. The results show that the structural state of ferrous iron has a strong reductive activity, when the dosage of ferrous iron is $89.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and initial concentration of dye is $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 80% of RB5 disappears within 10 min; pH has an important effect on the reduction of ferrous iron

with optimum pH value range of 8 to 10. The experiment studies demonstrate that reductive reaction with FHC is the most important mechanism resulting in decolorization of azo dye, rather than traditional coagulation. The chromogenic groups of azo in the dye structure become the amino groups, so the aniline compounds are the main final products. The research suggests a new mechanism on the promotion of dye decolorization by ferrous iron, improving biodegradability of wastewater, which lays a theoretical basis for the technology development

Key words: ferrous hydroxy complex(FHC); reactive black 5; coagulating sedimentation; reduction decoloration; azo dye

偶氮染料是目前印染废水中最常见的一类,其分子特征是含有一个或多个偶氮键($\text{N}=\text{N}$),因为偶氮染料分子复杂的化学结构、较低的氧化还原电位和空间位阻效应等,使得偶氮键的还原裂解反应成为染料整个矿化过程的限速步骤^[1]. 如果能够将偶氮键($\text{N}=\text{N}$)破坏,对于其生物降解和脱色具有重要作用. 马鲁铭等^[2]证明催化铁内电解法可将偶氮染料活性艳红 X-3B 还原转化为苯胺,实现废水脱色. 文献[3]采用铁屑内电解/生化工艺对浙江某印染厂废水处理系统进行改进,内电解预处理大大提高了废水的可生化性,解决了单一生化处理工艺难达标的问题. 司朝晖^[4]在对比活性染料印染废水混凝沉淀脱色处理的研究中,表明亚铁盐相比于其他无机混凝剂具有良好的混凝脱色效果,文献[5]认为主要是络合架桥机理即 Fe^{2+} 先与染料分子形成结构复杂的大分子络合物(或螯合物),降低了其水溶性,再被吸附在金属离子的水解产物上沉降除去. 但没有人提及亚铁还原转化作用,其实在中碱性以及缺氧条件下,亚铁离子容易与氢氧根离子形成结构复杂的羟基亚铁,或者是 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 混合氢氧

收稿日期: 2010-08-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50808136); 国家“863”高技术研究发展计划重点资助项目(2009AA063902)

第一作者: 吴德礼(1977—),男,副教授,工学博士,主要研究方向为铁及其矿物的环境性能和废水处理. E-mail: wudeli@tongji.edu.cn

化合物, Hansen 等^[6]研究认为, 在中性或者弱碱性条件下, $\text{Fe}(\text{II})$ 容易氧化形成绿锈, Refait 等^[7]在缺氧的条件下采用 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 在 NaOH 滴定下共沉淀形成结构式为 $\text{Fe}_3^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}} (\text{OH})_8 \text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的绿锈. 绿锈是一种具有多层结构的含有 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 的混合物, 往往含有阴离子隔层, 一般的组成结构^[8]表示为 $[\text{Fe}_{(6-x)}^{\text{II}} \text{Fe}_x^{\text{III}} (\text{OH})_{12}]^{X+} [(A)_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{X-}$, 具有很强的吸附性和还原能力, 能够将氯代烃还原脱氯, 也能够还原邻氯硝基苯产生邻氯苯胺^[9]. 但绿锈一般含有较多的三价态铁, 目前对于合成单纯的羟基亚铁络合物很少研究, 用于印染废水处理研究更是未见文献报道.

1 试验部分

1.1 试验仪器

TU-1810 紫外可见分光光度计(北京普析通用); 日本岛津总有机碳(TOC)测定仪; 雷磁 PHS-2F 型 pH 计(上海精科); HJ-6 多头磁力加热搅拌器(江苏国华电器); 电子天平(PM400, Mettler)

1.2 试验材料与试剂

主要试验材料为自行制备的 FHC、高纯氩气(99.999%)等; 主要试剂包括硫酸亚铁、无水氯化铁、 NaOH 、RB5 等, 试剂除标明外均为分析纯. RB5 购买于 sigma aldrich, 是双偶氮染料, 属于活性染料, 由于含有亲水基团, 易溶于水, 溶于水后易在染料分子表面形成水化膜, 水化膜对染料分子具有保护作用, 因此一般的混凝脱色剂脱色效果不理想.

1.3 试验方法与测定

染料废水配制: 使用去离子水配制初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RB5 染料储备液.

FHC 的制备: 称取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于去除溶解氧的去离子水里, 加入 NaOH 溶液, 调节 $[\text{Fe}(\text{II})]: [\text{OH}^-]$ 的摩尔比例为 7:12, 搅拌混合均匀, 看到明显的墨绿色沉淀物生成. 亚铁溶液的配制是称取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解于无氧去离子水里, 不调节体系 pH, 溶液澄清透明, 没有墨绿色沉淀物生成.

每次试验时取 250 mL 水样加入到 500 mL 的烧杯里面, 通入高纯氩气 40 min 以去除溶解氧(无特殊说明染料溶液均吹脱溶解氧). 调节染料溶液的初始 pH 到一定值, 加入一定体积的 FHC 混合液, 慢速搅拌减少空气中氧气进入溶液, 定时用 20 mL 塑料注射器取样 10 mL, 取样后立即用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤.

RB5 浓度的测定: 光谱扫描 RB5 的最大吸收波

长为 595 nm, 分光光度法测定样品 RB5 的浓度.

苯胺类物质的测定: 采用 N-(1-萘基)乙二胺(NEDA)偶氮光度法测定. 样品稀释 25 倍, 由于样品有一定色度会影响测定精度, 采用对照样不加 NEDA 消除色度的影响.

2 试验结果与讨论

2.1 亚铁形态对其还原性能的影响

亚铁的结构形态对其还原性能产生重要影响. 溶解态的亚铁离子还原性能很弱, 通过调节 pH 形成结构态亚铁络合物后, 能明显增强其还原性能. 结构态亚铁物质是指通过调控反应条件使亚铁形成比如聚合羟基铁、绿锈 $[\text{Fe}_{(6-x)}^{\text{II}} \text{Fe}_x^{\text{III}} (\text{OH})_{12}]^{X+} [(A)_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{X-}$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 以及 FeOFeOH^0 、 FeOH^+ 等亚铁配位化合物. 图 1 表明, 亚铁投加量为 $112 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 染料溶液初始质量浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 当染料溶液的 pH 为 2, 亚铁以溶解态 Fe^{2+} 存在时, 对 RB5 的脱色率仅 10%, 但是当加入同样亚铁含量的结构态亚铁物质 FHC, 染料溶液的初始 pH 值为 9, 染料 RB5 的脱色率大于 80%, 结构态亚铁对 RB5 去除率远大于溶解态的亚铁离子. Wander 等^[10]认为结构态的亚铁物质是半导体, 拥有丰富的高流动性电子, 使得固相电荷转移容易发生, 亚铁的氧化还原活性大幅提高.

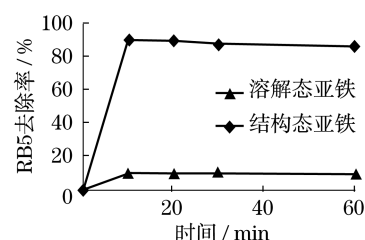


图 1 亚铁形态对 RB5 去除影响

Fig.1 Effect of ferrous morphology on removal of RB5

2.2 溶解氧(DO)对 FHC 还原性能的影响

图 2 说明了溶解氧对 FHC 还原去除 RB5 的影响. 染料溶液初始质量浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 9.0. 当投加量较小时, 如 FHC 投加量为 $44.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $67.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时染料溶液通过氩气吹脱去除 DO 后 RB5 在反应 60 min 时的去除率为 60% 和 75%, 但是染料溶液不去除 DO 时 RB5 在反应 60 min 时的去除率分别为 10%、20%, 说明 DO 对 FHC 还原染料具有重要影响. 当 FHC 的投加量增大到 $112 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 去除与不去除 DO 时染料在反应 60 min 时去

除率分别为 85%、70%,因为 FHC 的投加量比较充足,溶液里面的 DO 很快被 FHC 消耗,DO 不足以快速完全氧化 FHC,剩余的 FHC 量比较充足,继续与染料发生氧化还原反应.从溶解氧的影响结果,可以间接地说明加入亚铁盐去除色度主要是 FHC 的还原作用,而并非是亚铁的混凝沉淀作用,因为 DO 对亚铁混凝作用影响较小,而且一般会促进亚铁盐的混凝沉淀效果.但是在本试验中,在较小的亚铁投加量条件下,溶解氧的存在会极大地降低脱色效果,说明 DO 和污染物两者竞争与 FHC 的氧化还原反应.

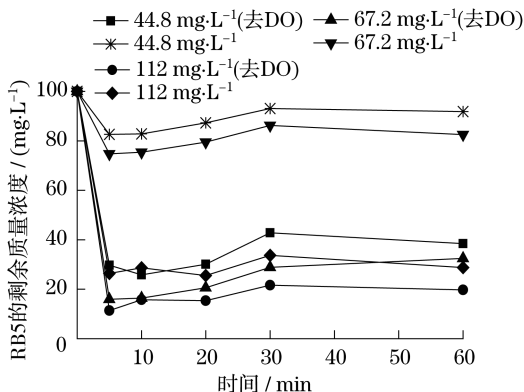


图 2 DO 对 BR5 的去除影响

Fig.2 Effect of DO on Removal of RB5

2.3 FHC 投加量对 RB5 去除影响

染料溶液的初始 pH = 9.0,初始质量浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. FHC 投加量为 $13.4 \sim 224 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 由图 3 可以知道随着 FHC 投加量不断增加, RB5 的剩余浓度不断减少,当投加量大于 $89.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时去除率增加速度减缓. 当投加量为 $13.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 反应 60 min 时, RB5 的去除率为 20%, 投加量为 $89.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 反应 60 min 时其去除率接近 90%. 当投加量 $> 89.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, RB5 的去除率基本不再增加,可能是 FHC 的氧化产物(磁铁矿、纤铁矿等)附着在 FHC 表面形成次生氧化层表面,阻碍了 $\text{Fe}(\text{II})$ 的释放,影

响 FHC 的还原作用^[11]. 司朝晖^[4]研究硫酸亚铁混凝沉淀处理高碱性印染废水,其最佳投药量为 $780 \sim 990 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,折换成含铁量为 $287 \sim 365 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,用量远大于 FHC,说明优化反应条件,可以极大地节省药剂用量.

2.4 溶液 pH 对 RB5 的去除影响

研究了两种投加亚铁方式情况下, pH 对 RB5 去除率的影响,投加方式一是指向预先调节好 pH 的染料溶液中投加制备好的 FHC,投加 $112 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ FHC 于不同 pH 的染料溶液里. 图 4a 和 4b 说明在 pH 为 3~13 范围内都有较好去除,比较适宜的 pH 为 4~10,最佳 pH 为 8~10. 表 1 说明 FHC 处理 RB5 体系适宜的 pH 范围比较宽,原因是 FHC 悬浮液的 pH 约为 8.0,当加入到染料溶液里会形成 pH 缓冲体系. 由于 FHC 结构中含有较多的 OH^- ,所以低 pH 条件下加入 FHC 后使体系 pH 升高,高 pH 条件下加入 FHC 导致 pH 降低主要有两个原因:一是如果体系中 OH^- 浓度过高, FHC 中的亚铁能与 OH^- 结合形成多羟基亚铁化合物,消耗碱度;另外是 FHC 被氧化会消耗 OH^- ,导致 pH 下降.

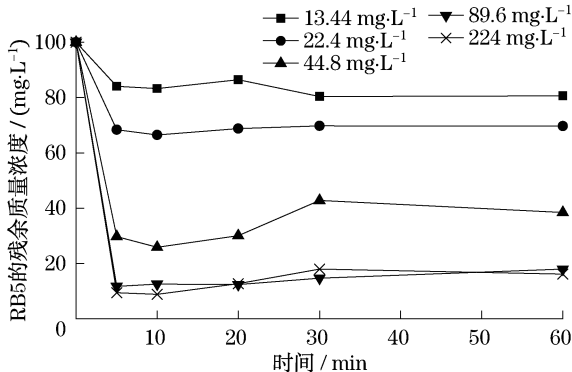


图 3 FHC 投加量对 BR5 去除影响

Fig.3 Effect of ferrous hgdroxy complex dosage on removal of RB5

表 1 FHC 加入染料溶液过程的 pH 变化

Tab.1 pH changes of ferrous hydroxy complex adding into dye solution

	初始 pH 值											
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
加入 FHC 后 pH 值	2.1	5.3	5.6	6.0	6.2	6.1	6.1	6.7	7.5	10.9	12	13
1 h 后的 pH 值	2.1	5.3	5.6	5.4	5.4	5.3	5.1	6.2	6.0	10.6	12	13

投加方式二是先加入亚铁离子,再调节体系 pH 的影响试验. 图 4c 说明在 pH 为 7~10 范围都有较

好的效果,而较低或者较高的 pH 对 RB5 的去除效果都不佳.

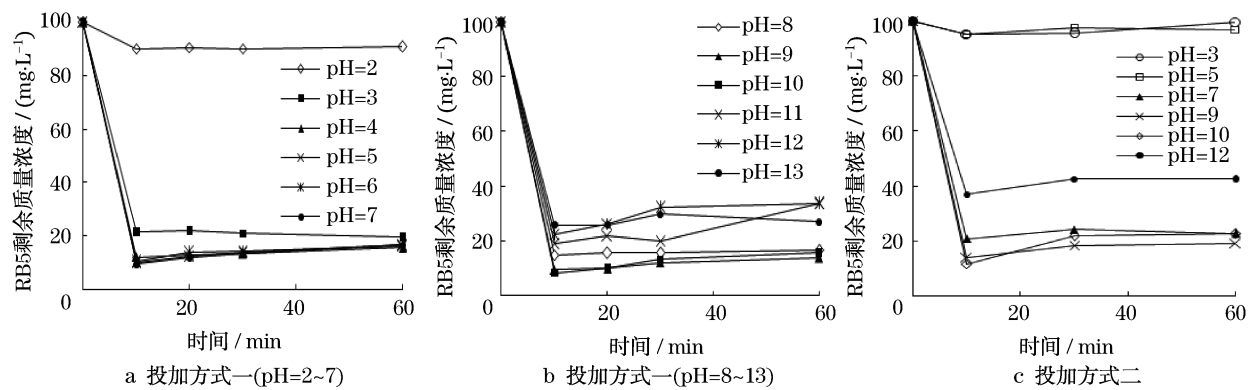


图 4 染料溶液不同 pH 对 RB5 去除影响
Fig.4 Effect of pH on removal of RB 5

2.5 FHC 对不同浓度 RB5 的去除效果

在 FHC 的投加量为 $112\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 pH 为 9.5 的条件下, 研究了 RB5 不同初始质量浓度的去除率, 反应 60 min 后取样测定. 由表 2 可以知道 FHC 对低浓度的 RB5 有较高的去除率, 当 RB5 的质量浓度不断提高时去除率也逐渐下降, 但是在 RB5 的质量浓度从 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时其去除率只下降了 10%, 这说明 FHC 具有较高的还原容量, 其还原容量大于 $2.5\text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$.

表 2 不同浓度的 RB5 的去除率
Tab.2 The removal rate of different concentrations of RB5

	RB5 初始质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)				
	50	100	200	300	400
反应后质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.6	15.2	42.2	83.2	121.2
去除率/%	89	85	79	72	69.7

2.6 染料脱色机理

亚铁本身是一种很好的混凝剂, 在印染废水脱色处理过程有一定的应用. 而 FHC 还原体系里面也可能存在 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 混凝脱色, FHC 的吸附脱色以及 FHC 还原脱色, 也有可能是 FHC 氧化产物的吸附作用以及氧化作用. 那么在高 pH 条件下, 染料的脱色机制是混凝沉淀、吸附作用还是还原反应, 设计相关试验进行研究.

2.6.1 三价铁盐混凝去除 RB5

一定量的无水 FeCl_3 加入到 pH 值为 9.0 的染料溶液, 快速搅拌 1 min 后慢速搅拌 30 min. 由表 3 可以知道当加入 $648.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 无水 FeCl_3 (其含铁量为 $224\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 去除仅 5% 的 RB5, 当增加用量(数据没有列出)去除率提高很少, 试验说明 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对 RB5 的混凝去除效果很差. 王劲松等^[12] 研究三氯化铁对以活性染料为主的印染废水处理,

效果并不理想, 投加量在 $1\,200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下时, 没有脱色作用. 要达到 80% 混凝脱色效果, FeCl_3 投加量至少要达 $1\,700\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上. 对于实际废水, 可能由于较多胶体物质的存在而促进混凝沉淀效果, 所以混凝沉淀也能取得较好的脱色效果. 而本试验条件中, 由于使用去离子水配制模拟废水, 废水中几乎没有胶体物质, 所以混凝沉淀效果较差, 混凝沉淀去除率只有 5%, 这也说明了本研究中染料废水的脱色主要是亚铁的还原作用, 而非混凝沉淀作用.

表 3 三价铁的混凝试验

Tab.3 Coagulation experiment of ferric iron				
反应时间/min	10	20	30	酸化
去除率/%	5.3	5.0	6.3	6.9

2.6.2 酸溶反应后沉淀物试验

为了进一步研究铁盐的混凝沉淀吸附作用, 释放吸附的染料, 设计了酸溶沉淀物试验. 反应结束后, 加入 1 mL 浓硫酸于反应溶液里使其 $\text{pH}<1$, 快速搅拌使溶液澄清透明, 铁盐沉淀物全部溶解, 如果是混凝沉淀吸附作用, 那吸附的染料会重新释放到溶液中. 表 4 为酸化试验结果, 酸化前是指反应 60 min 时的取样, 可以看出酸溶沉淀物后, 染料没有释放, 说明反应 60 min 去除的染料不是因为混凝沉淀吸附的作用.

表 4 酸溶沉淀物对溶液 RB5 浓度的影响

		FHC 投加量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)				
		13.4	22.4	44.8	49.6	224
去除率/%	酸化前	19.5	30.4	61.5	82.0	83.8
	酸化后	22.2	36.3	78.3	83.4	87.0

2.6.3 光谱扫描

染料溶液初始 pH 为 9.0,加入 2.5 mL 的 FHC,慢速搅拌,取不同反应时间的滤液做 200~800 nm 的光谱扫描并记录最大吸收峰的吸光度.图 5 揭示了随着反应时间推移滤液在 595 nm 的吸收峰逐渐消失,而在紫外区 264 nm 处出现一个新的吸收峰,其吸光度随时间逐渐增大.说明 RB5 去除的同时也有新的物质产生,可能是偶氮双键发生断裂生成新的物质.而三价铁在同样条件下混凝处理的滤液紫外可见光扫描图显示在 595 nm 吸收峰比初始溶液有小幅下降,但是紫外 264 nm 处没有出现新物质峰.

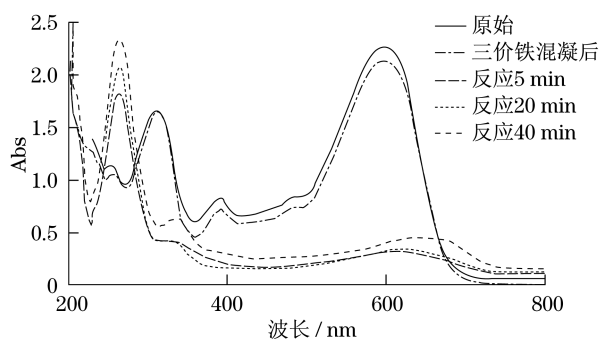


图 5 不同反应时间样品的光谱扫描

Fig.5 Sample's spectral scanning at various reaction time

2.6.4 RB5 还原产物和 TOC 的测定

初始 pH=9.5,加入 2.5 mL 的 FHC 混合液,定时取样测定苯胺含量和 TOC.图 6 是 RB5 生成的当量苯胺.文献报道^[2],偶氮染料活性艳红的 N=N 键能够被零价铁还原断裂形成氨基.如果 RB5 的 N=N 键全部发生还原产生的理论苯胺当量 18.8 mg·L⁻¹.实际产生量为理论量的 67%.由于有 10%左右的染料残余;萘乙二胺偶氮光度法测定苯胺受到显色温度、pH 调节不精确、多种干扰物质如重氮化合物、22-萘胺 212-磺酸对萘乙二胺偶、亚硝酸盐和色度等都存在干扰影响^[13].因此检测到的苯胺当量小于理论量.

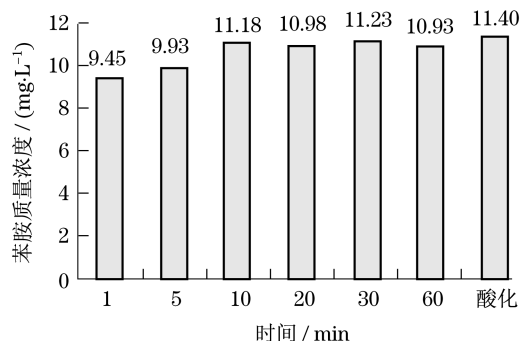


图 6 RB5 还原产生的苯胺

Fig.6 Yield of aniline by the reduction of RB5

表 5 揭示在 RB5 被还原过程中溶液的 TOC 变化情况,可以看出,在反应过程中,溶液的 TOC 基本稳定,只有小幅的下降,说明在 FHC 还原 RB5 过程中可能存在 FHC、沉淀物以及 FHC 氧化产物对染料或者其还原产物具有非常少量的吸附作用. TOC 的变化规律也从另一个角度说明,在 FHC 还原 RB5 过程中混凝沉淀的作用不是主要的,如果混凝作用是主要作用,大量的染料或者其还原产物会被混凝沉淀吸附去除,则上清液 TOC 会有大幅的下降.

表 5 RB5 还原过程中 TOC 的变化

Tab.5 TOC of filtrate during the reduction of RB5

反应时间/min	0	10	30	60
TOC 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	38.74	37.12	34.58	32.36

另外,在溶液初始 pH 为 9.5,铁加入量为 112 mg·L⁻¹的条件下,比较了两种加入方式的苯胺类物质的产生量和 RB5 的去处效果.

两种方式的苯胺当量和 RB5 残余量基本相当,方式二的苯胺略高于方式一,同时 RB5 的残余量在反应初期方式一略高于方式二,反应后期基本一样,可能的原因是方式二的溶液 pH 值高于方式一的, FHC 加入到染料溶液里面会降低溶液的 pH 值.对于投加方式二,刚开始 RB5 被快速地去,但是随后其浓度有明显上升趋势,可能是反应一开始有快速的吸附,然后 RB5 随着亚铁被氧化逐渐释放到溶液里.投加方式二说明在传统的硫酸亚铁混凝脱色过程中,其实存在还原作用,并且所占的比例很大.由于两种方式的还原速率基本相当,且方式二的环境(碱性、缺氧)也利于 FHC 的形成.实际的污水处理过程中污水的溶解氧不高,采用硫酸亚铁混凝过程也可能存在 FHC 的还原作用,所以亚铁盐脱色效果好的真正原因可能是在混凝沉淀调节 pH 的过程中,形成了大量的 FHC,其具有较强的还原作用. RB5 的还原产物基本可以确定是苯胺类物质,根据前面分析 RB5 还原是偶氮双键被还原为 NH₂,因此推测其还原途径如图 7 所示.

3 结论

(1) FHC 具有很高的反应活性.染料初始质量浓度为 100 mg·L⁻¹时,当增加 FHC 的投加量到 89.6 mg·L⁻¹时 RB5 去除率大于 80%,FHC 还原 RB5 产生苯胺类化合物速率非常快,1 min 内达到最大产生量的 83%,10 min 后苯胺类化合物量基本不

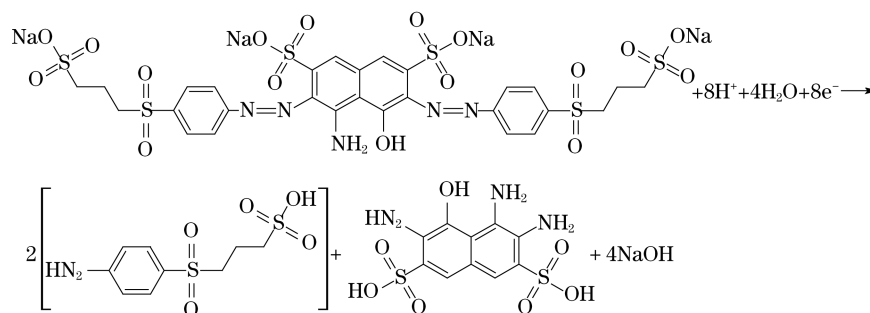


图 7 RB5 的还原途径

Fig. 7 Possible reduction pathway of RB5

变,说明反应在 10 min 内基本完成.

(2) FHC 还原 RB5 受 pH 的影响很大. 在较低 pH 值时 FHC 的结构被破坏,结构态亚铁转化为溶解态亚铁, RB5 去除率很低;由于 FHC 具有缓冲作用,其适宜的 pH 范围为 4~10,最适宜 pH 为 8~10.

(3) 试验结果表明,染料处理过程中脱色效果明显,但是 TOC 基本没有去除,染料 RB5 去除的同时有新的物质生成,反应过程中快速大量产生苯胺类物质,但是三价铁盐的脱色效果较差,而且没有苯胺类还原物质的生成. 说明亚铁和三价铁对 RB5 混凝去除作用较弱, FHC 的还原作用是染料脱色的主要机制.

(4) FHC 具有较强的还原性能,不但能够促进染料脱色,而且能使染料偶氮键还原断裂,生成苯胺类小分子物质,提高废水生化性能,这为难生物降解废水的处理提供了一种新技术,具有可观的潜在利用前景. 高 pH 条件下硫酸亚铁的高效脱色性能主要是由于还原脱色,这个机理对优化亚铁脱色技术具有重要意义.

参考文献:

- [1] Santos A B. Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge [D]. Wageningen: Wageningen University. Department of Environmental Technology, 2005.
- [2] 叶张荣, 马鲁铭. 铁屑内电解法对活性艳红 X-3B 脱色过程的机理研究[J]. 水处理技术, 2005, 31(8): 65.
YE Zhangrong, MA Luming. Mechanism of reactive brilliant red X-3B decolorization by iron filings inner electrolysis process [J]. Technology of Water Treatment, 2005, 31(8): 65.
- [3] 程春民. 印染废水处理工艺的改进[J]. 工业水处理, 2007, 27(4): 61.
CHENG Chunmin. Process improvement for treating dyeing industry wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2007, 27(4): 61.
- [4] 司朝晖. 活性染料印染废水的混凝脱色试验[J]. 给水排水, 1996, 22(2): 24.
- SI Chaohui. Coagulation decolorization of reactive dye wastewater [J]. Water & Wastewater Engineering, 1996, 22(2): 24.
- [5] 孔庆安, 吴奇策, 王超. 印染废水混凝脱色机理[J]. 中国给水排水, 1995, 11(3): 31.
KONG Qing'an, WU Qihuang, WANG Chao. Mechanism of printing & dyeing wastewater coagulation decolorization [J]. China Water & Wastewater, 1995, 11(3): 31.
- [6] Hansen H C B, Borggaard O K, Sorensen J. Evaluation of the free-energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-sulfate (green rust) and its reduction of nitrite[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58: 2599.
- [7] Refait P, Abdelmoula M, Génin J M R. Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion in the presence of chloride ions [J]. Corrosion Science, 1998, 40(9): 1547.
- [8] Erbs M, Hansen H C B, Olsen C E. Reductive dechlorination of carbon tetrachloride using Iron(II)-Iron(III) hydroxide sulfate (Green Rust)[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(2): 307.
- [9] 王文成. 含铁矿物还原特性及强化土壤修复研究[D]. 上海: 同济大学环境科学与工程学院, 2008.
WANG Wencheng. Reductive reactivity of iron-bearing minerals in soil remediation[D]. Shanghai: Tongji University. College of Environmental Science & Engineering, 2008.
- [10] Wander M C F, Rosso K M, Schoonen M A A. Structure and charge hopping dynamics in green rust[J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 11414.
- [11] Elsner M, Schwarzenbach R, Haderlein T. Reactivity of Fe(II)-bearing minerals toward reductive transformation of organic contaminants[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 799.
- [12] 王劲松, 李立丽. 活性染料印染废水的混凝脱色实验研究及应用[J]. 中国环保产业, 2001, 4: 38.
WANG Jingsong, LI Lili. Experimental study and application of reactive dye wastewater by coagulation [J]. China Environmental Protection Industry, 2001, 4: 38.
- [13] 黄进, 张新申, 谢永红. 苯胺测定方法研究进展[J]. 皮革科学与工程, 2007, 17(5): 35.
HUANG Jin, ZHANG Xinshen, XIE Yonghong. Development in determination of aniline[J]. Leather Science and Engineering, 2007, 17(5): 35.