
强酸性偶氮废液的处理实验研究

目录

摘要.....	1
Abstract.....	2
1 前言.....	3
1.1 课题意义.....	3
1.2 国内外研究进展.....	4
1.2.1 国内研究进展.....	4
1.2.2 国外研究进展.....	5
1.3 本课题研究内容.....	6
2 实验部分.....	8
2.1 实验试剂与仪器.....	8
2.1.1 实验试剂.....	8
2.1.2 实验仪器.....	8
2.2 实验步骤.....	9
2.2.1 Ag/MgO 协同催化.....	9
2.2.2 Na ₂ CO ₃ /H ₂ O ₂ 光协同催化.....	10
2.2.3 TiO ₂ 光协同催化.....	12
2.2.4 零价铁吸附降解.....	14
2.2.5 强酸性偶氮废液的制备.....	14
2.2.6 零价铁处理强酸性偶氮废液的影响因素实验.....	15
3 实验结果与讨论.....	19
3.1 实验方案对比结果.....	19

3.1.1 Ag/MgO 协同催化结果	19
3.1.2 Na ₂ CO ₃ /H ₂ O ₂ 协同光催化结果	19
3.1.3 TiO ₂ 协同光催化结果	21
3.1.4 零价铁吸附降解结果	22
3.1.5 对比结果	23
3.2 零价铁处理强酸性偶氮废液的影响因素的结果	23
3.2.1 反应时间对零价铁吸附强酸性偶氮废液效果的影响	23
3.2.2 溶液 pH 对零价铁吸附强酸性偶氮废液效果的影响	24
3.2.3 零价铁用量对吸附强酸性偶氮废液效果的影响	24
4 结论	25
参考文献	26

摘要

偶氮废液的主要显色官能团为氮氮双键(-N=N-)，此废液多在印刷、纺织行业中应用，近年来其处理方法备受关注。本文以实验室偶氮废液作为预处理目标，以遴选出 1-2 种对偶氮废水中染料去除效果较高的综合处理方法。研究对比了 Ag/MgO 催化降解、Na₂CO₃/H₂O₂ 协同光催化、TiO₂ 协同光催化和零价铁吸附降解几种方法对偶氮染料的去除脱色效果。研究结果表明：在反应时间为 60 min 时，对实验室偶氮废液的处理，Ag/MgO 催化降解去除率达到 73.08 %；Na₂CO₃/H₂O₂ 协同光催化去除率达到 29.19 %；TiO₂ 协同光催化去除率达到 31.82 %；零价铁吸附降解去除率高达 89.74 %。研究了零价铁处理强酸性偶氮废液的影响因素，通过改变时间、pH 和还原铁粉的用量来探究脱色效果。研究结果表明：在反应时间为 30 min，pH=1，零价铁用量为 8 g/L 的反应条件下，零价铁对强酸性偶氮废液的脱色效果最佳。给后续染料的研究提供了一定的理论依据与应用前景。

关键词：偶氮废液；强酸性；零价铁；协同催化

1 前言

1.1 课题意义

近年来，中国逐步成为世界染料生产第一大生产、消费和出口国，而因偶氮染料具有极好的着色和抗病毒等作用，其广泛应用于各个行业，在所有染料中占比高达 60%以上，特别是在纺织、印刷、化妆品等行业，在企业生产过程会产生大量的染料废液，其中对环境危害尤为突出的是强酸性偶氮废液。随着我国的经济迅猛发展，进而带来了严重的环境污染问题，对此国家相继出台治理环境污染的多种措施以达到最大力度^[1]。

偶氮废液的主要显色基团是氮氮双键(-N=N-)，其结构通式为 R-N=N-R' (R、R' 可能是含有一个或多个苯环的芳基或烷基化合物)，这类物质大多具有对环境的污染性，包括对人类的致癌性和对环境生物生长的危害性，且其中的芳香基结构能抵抗生物降解，并使其长时间在环境中存在^[2]。所以对其排放必须按照国家出台的相关规定，必须经过一系列处理才能排放进入自然环境中。

偶氮染料在人类的生产生活中使用频繁，但除了给人类带来了便利，还同时给环境造成了严重的污染并且危害人类生命健康^[3]。因偶氮废液中的非天然存在的偶氮键及其人工设计的化学结构，化学性质相对稳定，有耐光耐酸碱，不易分解的性质，所以传统工艺不能有效的处理偶氮废液。目前处理降解偶氮废液的方法有很多种，其中包括活性炭吸附法、光催化法、生物降解法、化学氧化法等。而对于强酸性偶氮废液的处理研究还鲜见报道，因此本研究以强酸性偶氮废液为目标降解物，分析其污染物种类和含量，并通过多组实验来探究其处理工艺流程，通过废水中偶氮染料的吸附实验，分析不同材料对染料的吸附性能并对其吸附数据进行分析，对偶氮废水中染料和强酸去除效果较好的综合处理方法^[5-6]。尽管偶氮染料对水生和非水生生物造成危害，但它还是最常用的染料，所以对偶氮染料废液的处理，是对环境保护工作的一项重要工作，因此本题就实验室偶氮废液作为目标做一系列分析，以遴选出 1-2 种对偶氮废水中染料的去除效果较高的综合处理方法。

1.2 国内外研究进展

1.2.1 国内研究进展

2020 年，陈俊等人用镁和活性污泥炭制备了镁基活性污泥炭材料，并将其用作臭氧催化剂^[8]。以橙黄 II 偶氮染料废水作为目标污染物，考察了催化剂用量等一系列因素对橙黄 II 偶氮染料降解率的影响。研究表明：当橙黄 II 偶氮染料废水体积为 100 mL，橙黄 II 偶氮染料初始浓度为 100 mg/L，臭氧的投入量为 500 mg/h，向其中加入 0.5 g 5% 的镁基催化剂时，在室温为 20℃ 下反应，在废水溶液的 pH 值为 5 时，在反应 12 min 后其去除率达到 99%，镁基化臭氧氧化对橙黄 II 偶氮染料的去除率高于单独的臭氧氧化。镁基活性污泥炭的存在增加了臭氧与催化剂的接触机率，刺激了臭氧分解产生的羟基自由基，从而促进了橙黄 II 偶氮染料废水中污染物的降解速度，为臭氧氧化偶氮染料提供了一种有效的催化材料。

同年，赵坤铭等研究了零价铁对直接蓝 15 (DB 15) 的降解作用，经过一系列实验探究，最佳实验条件为，在 pH 为 3 时，直接蓝 15 的初始浓度为 100 mg/L，铁粉的用量为 9.0 g/L，反应时间为 50 min，铁粉的粒径为 200 目^[10]。在此条件下直接蓝 15 废水的降解率为 98.69 %。根据降解过程中的直接蓝

15 的紫外-可见光谱, 染料结构中的偶氮键(-N=N-)首先被零价铁攻击脱色, 然后被分解为小分子, 用红外光谱研究分析了零价铁参与降解体系的特性自由基检测和扫描电镜(SEM)。研究表明: 降解体系时一个以 Fe^0 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和羟基·OH 为主的综合过程, 零价铁的扫描电镜进一步表明了, 磁场能加速零价铁的腐蚀, 从而促进了零价铁的氧化直接蓝 15 的降解效率。

同年, 陈卫刚等研究了颗粒状的活性炭对水中偶氮染料橙黄 II 过氧二硫酸盐和过氧单硫酸盐的非均相活化降解的效果^[7]。并探究了不同的活性炭用量、溶液 pH 值、过硫酸盐用量、无机盐浓度等因素对水中偶氮染料橙黄 II 降解率的影响, 考察了降解催化剂对水中偶氮染料橙黄 II 降解效果的差异性的原因。研究表明: 过硫酸盐在水中偶氮染料橙黄 II 浓度为 20 mg/L, 过硫酸盐与橙黄 II 的摩尔比为 200:1 时, 染料被降解的效率最高, 加入过硫酸根的降解效果较好, 溶液在酸性条件下, 颗粒状活性炭的增加有利于染料的降解, 添加无机阴离子对水中偶氮染料橙黄 II 的降解有抑制作用, 活性炭表面产生的自由基在染料的降解过程中起着重要的作用。

2021 年, 祝晓辉等以纳米氧化镁为载体, 使用浸渍法制备了一系列过渡金属负载的偶氮染料催化剂^[12]。在几种负载型过渡金属中, Ag/MgO 对偶氮染料废液的降解效果最好, 用 X 射线衍射(XRD)对所选 Ag/MgO 催化剂的结构和微观形貌进行了表征, X 射线光电子能谱(XPS)、扩展 X 射线、透射电子显微镜(TEM)吸收精细结构真光谱(EXAFS)和 X 射线吸收近边结构(XANES)。研究表明: 银的分布均匀以纳米团簇的形式分散在 MgO 的表面, 并在 Ag 和 Ag 之间形成双金属为, Ag 和 Mg 的高电子密度使其具有很高的催化活性。在甲醛溶液中, 偶氮染料 AR 1 在室温下无需光照或热处理即可有效降解。温度和甲醛浓度都是影响降解效果的主要因素。降解效率随着温度的升高而增大, 甲醛的最佳浓度为 1 mol/L。两种自由基通过电子顺磁共振(EPR)捕集试验检测到它们在偶氮染料中起到重要作用的讲解过程。还原性氢自由基和氧化性超氧自由基的协同作用很容易破坏染料分子中的显色集团(-N=N-)。这种“还原-氧化”的协同机制证明了反应效率。另外, 作为常见的污染物之一, 使用醛促进剂也能达到预期的“污染物双重处理”效果。

同年, 詹琪等采用置换法制备出了 Fe/Cu 催化剂, 并用 X 射线衍射(XRD)对催化剂进行了表征^[9]。研究了 Fe/Cu 催化过硫酸盐(PS)降解橙黄 II 的效果以及它的影响因素, 并且对其降解机理进行了探讨。研究表明: Fe/Cu 能够成功催化过硫酸盐降解橙黄 II 废水, 其催化剂的催化效果较零价铁对于更优。

在 pH 为 3 的条件下，过硫酸盐在质量浓度为 2.0 g/L 时，Fe/Cu 催化剂在质量浓度为 0.250 g/L 时，橙黄 II 废水的降解率达到 99 %。利用甲醇和 2-甲基-2-丙醇当作自由基清除剂，证明了降解反应中有活性自由基 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 \cdot 。

OH 的存在。

1.2.2 国外研究进展

2019 年, Vincenzo Vaiano 等人采用沉淀法制备了 Ru 修饰的 ZnO 光催化剂, 并采用 x 射线荧光光谱 (XRF)、拉曼光谱 (Raman)、x 射线衍射 (XRD)、-196 °C N₂ 吸附和 UV-vis DRS 等技术对其进行了表征^[19-20]。实验是在装有氮气分配装置的 pyrex 圆柱形反应器中进行的, 在主波长为 365 nm 的紫外灯照射下进行。通过测定不同 Ru 用量 (0.10 ~ 0.50 mol/L) 来确定用于 ZnO 掺杂的最佳金属用量。从甲基橙的脱除和产氢两个方面评价了其光催化活性。实验结果表明, Ru 载量为 0.25 mol/L 时, 钌改性 ZnO 光催化剂的产氢活性和甲基橙降解活性均较好。特别是经过 4 小时的 UV 照射时间, 脱色度和矿化度分别为 83 % 和 78 %, 同时产氢量为 1216 μmol/L。

同年, Antonio Zuorro 等人研究了在可见光下光催化降解活性紫外光 5 (RV 5), 一种广泛应用于纺织工业的偶氮染料^[15-18]。对不同钛基催化剂进行了初步筛选, 确定了最佳的去除 RV 5 的催化剂。然后, 选择的催化剂在一个搅拌和充气的实验室规模的反应器中进行测试, 该反应器由一个蓝色发光二极管 (LED) 光源照明, 其波长范围为 460-470 nm。考察了 pH、催化剂负载和过氧化氢添加量对染料脱除效率的影响。在 pH 值为 10、催化剂用量为 3 g/L、过氧化氢浓度为 60 mM 的条件下, 染料溶液在 2 h 左右就能完全脱色。结果表明, 该工艺是一种适用于去除纺织废水 RV 5 的方法。

同年, Vanja Gilja 等人用盐酸对废粉煤灰 (FA) 材料进行高温、不同时间的化学处理, 以改善其孔隙率^[21-22]。在制备 FA/ TiO₂ 纳米复合材料的过程中, 进一步利用比表面积和孔容最高的改性 FA 颗粒作为 TiO₂ 催化剂的载体。采用溶胶-凝胶原位合成法, 在 FA 粒子存在下制备了二氧化钛纳米复合光催化剂。为了对改性后的 FA 及 FA/ TiO₂ 纳米复合光催化剂进行准确表征, 采用了气体吸附解吸分析、x 射线衍射、扫描电子显微镜、紫外/可见光谱和红外光谱等方法。在 UV-A 照射下, 通过光催化去除活性红 45 (RR 45) 偶氮染料, 对合成的 FA/ TiO₂ 纳米复合材料的效率进行了评价。光催化已经进行了 5 个循环使用相同的催化剂, 以研究其稳定性和可能的重复使用。FA/TiO₂ 光催化剂在经过 5 次循环后仍表现出良好的光催化活性和稳定性。试验结果表明, 改性后的废粉煤灰可以作为很好的 TiO₂ 载体。

2020年, Roua Ben Dassi 等人采用溶胶-凝胶法制备了 Pb 掺杂的纳米氧化锌, 用于吸附活性黑色 5 (RB 5) 纺织染料^[23]。采用 x 射线衍射 (XRD)、傅里叶变换红外光谱、扫描电镜、x 射线能谱仪和低温氮气吸附法对 ZnO:Pb (2 %和 4 %) 纳米颗粒进行了表征。ZnO:Pb 2 %和 ZnO:Pb 4 %的纳米颗粒平均粒径均小于 100 nm, 比表面积分别为 18.8 和 20.8 m²/g。对 RB 5 染料在常温、30 mg/L 染料浓度下进行了分批吸附脱色实验。采用中心组合设计-响应面法研究吸附条件 (pH、纳米粒子剂量和接触时间) 对吸附效果的影响。用方差分析检验各自变量及其交互作用的显著性。最佳脱色条件为 pH = 7、纳米粒子用量为 2 g/L、接触时间为 79 min, ZnO:Pb 2 %和 ZnO:Pb 4 %的脱色性能分别为 79.4 %和 98.1 %。拟二阶模型较好地描述了去除率, 而 Langmuir 模型较好地拟合了吸附等温线。

1.3 本课题研究内容

因此本课题以实验室偶氮废液作为预处理目标物, 研究对比了 Ag/MgO 催化剂、Na₂CO₃/H₂O₂ 协同光催化、TiO₂ 协同光催化和零价铁吸附降解几种方法对偶氮染料的去除效果。选出较好的 1-2 种方案, 用此方案对制备的强酸性偶氮废液处理, 选取最优化的实验方案。

2 实验部分

2.1 实验试剂与仪器

2.1.1 实验试剂

本实验中使用的试剂如表 1 所示。

表 1 实验试剂

实验试剂名称	规格/纯度	生产厂家
无水硫酸镁	AR	江苏强盛功能化学股份有限公司
草酸钠	AR	天津市津东天正精细化学试剂厂
硝酸银	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
无水乙醇	AR	天津市北辰方正试剂厂
过氧化氢 30 %	AR	天津市天刀化学试剂有限公司
无水碳酸钠	AR	国药集团化学试剂有限公司
二氧化钛	AR	广东光华化学厂有限公司
还原铁粉	AR	湘中地质实验研究所
亚硝酸钠	AR	国药集团化学试剂有限公司
盐酸 36-38 %	AR	国药集团化学试剂有限公司
无水对氨基苯磺酸	AR	国药集团化学试剂有限公司
盐酸 N-(1-萘基)-乙二胺	AR	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	AR	国药集团化学试剂有限公司

2.1.2 实验仪器

本实验中使用的仪器如表 2 所示。

表 2 实验仪器

实验仪器名称	型号	生产厂家
可见分光光度计	WFJ7200	尤尼柯(上海)仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-602	上海森信实验仪器有限公司
电子万用炉	DL-1	北京市永光明医疗仪器有限公司

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/627005130012006115>