

无机盐类染整助剂对类 Fenton 体系 处理印染废水的影响

李亚峰¹, 刘梦佳¹, 杜茹男¹, 王 玥²

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 沈阳绿恒环境咨询有限公司, 辽宁 沈阳 110167)

摘 要 目的 研究常见的无机盐类染整助剂, 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2 - \text{PAC} - \text{H}_2\text{O}_2$ 类 Fenton 体系, 处理以亚甲基蓝为主要成分的模拟印染废水的影响. 方法 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2$ 复合材料并将其负载到 PAC 表面, 使其与 H_2O_2 组成类 Fenton 体系; 以亚甲基蓝为主要原料制模拟印染废水, 向其内投加定量的 NaCl 、 Na_2CO_3 、 Na_2S 和 Na_2SO_4 等无机盐类染整助剂, 经类 Fenton 体系处理后测其 COD 及亚甲基蓝的质量浓度的变化. 结果 废水中 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 3 种离子的存在会抑制该类 Fenton 体系对亚甲基蓝印染废水的处理效果; 废水中 SO_4^{2-} 的存在对该类 Fenton 体系处理亚甲基蓝印染废水没有显著的影响. 结论 NaCl 、 Na_2CO_3 和 Na_2S 对类 Fenton 体处理印染废水有抑制作用, 且抑制作用的效果 $\text{Na}_2\text{S} > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{CO}_3$, 在实际处理时应先减少其存在; 废水中 Na_2SO_4 的存在对类 Fenton 体系处理印染废水几乎没有抑制作用, 在实际处理时即使存在也影响不大.

关键词 类 Fenton 体系; 印染废水; 染整助剂; 亚甲基蓝

中图分类号 X703.1

文献标志码 A

Effect of Inorganic Salt Dyeing and Finishing Auxiliaries on the Treatment of Printing and Dyeing Wastewater by Fenton-like System

LI Yafeng¹, LIU Mengjia¹, DU Runan¹, WANG Yue²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168;
2. Shengyang Lüheng Environment Consulting Co. Ltd., Shenyang, China, 110167)

Abstract: To study the effects of inorganic salt dyeing and finishing auxiliaries on the dyeing wastewater treatment by $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2 - \text{PAC} - \text{H}_2\text{O}_2$ Fenton system, the $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2$ composites were prepared and loaded onto the surface of PAC. Methylene blue as the main raw material, and quantitative inorganic dyes such as NaCl , Na_2CO_3 , Na_2S and Na_2SO_4 as dyeing and finishing

收稿日期: 2018-11-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51108277)

作者简介: 李亚峰(1960—), 男, 教授, 博士, 主要从事水污染控制理论与技术方面研究.

auxiliaries are used to simulate printing and dyeing wastewater, which are treated by Fenton-like system. After treatment the mass concentrations of COD and methylene blue were measured. The results show that the treatment of methylene blue printing and dyeing wastewater by this Fenton system is inhibited by the presence of Cl^- , CO_3^{2-} , S^{2-} in wastewater. And the presence of SO_4^{2-} in wastewater has no significant effect on the methylene blue printing and dyeing wastewater. NaCl , Na_2CO_3 and Na_2S can inhibit the dyeing wastewater treatment by Fenton-like system, and the inhibitory effect is $\text{Na}_2\text{S} > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{CO}_3$. The Na_2SO_4 in wastewater almost has no inhibition on the printing and dyeing wastewater treatment by the Fenton-like system.

Key words: fenton type system; printing and dyeing wastewater; dyeing and finishing AIDS; methylene blue

近些年我国印染纺织行业的废水量大幅增加,印染废水已成为造成我国水环境污染的主要因素之一^[1-3]. 印染废水成分复杂、色度高、水质水量变化大、含盐度高. 用常规的物理法或生化法等方法处理印染废水往往局限性大,而且处理效果也不够好^[4-8].

Fenton 氧化法具有氧化能力较强的羟基自由基,即由 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 后产生的 $\cdot\text{OH}$. 该法可以氧化降解大部分有机污染物,因此近些年越来越多地应用于印染废水的处理^[9-11]. 但 Fenton 氧化法处理后存在出水伴有大量铁泥, H_2O_2 和催化剂利用率低,处理费用较高等问题^[12-14]. 类 Fenton 氧化法的出现,有效提高了常规 Fenton 氧化法处理时 H_2O_2 和催化剂的利用率,并且应用 Fe_3O_4 及其负载型类 Fenton 氧化法还可以进一步完成催化剂的回收再利用,这种类 Fenton 氧化法为废水处理提供了新的途径^[15-16].

染整助剂是染整加工行业中不可缺少的、赋予织物功能的常见化学药剂^[17-18]. 笔者制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2$ 复合材料并将其负载到 PAC 表面与 H_2O_2 组成类 Fenton 体系,以亚甲基蓝为主要原料模拟印染废水. 选择 NaCl 、 Na_2CO_3 、 Na_2S 和 Na_2SO_4 等无机盐染整助剂进行试验,研究其对类 Fenton 处理印染废水的影响. 试验可推广 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2 - \text{PAC}$ 催化 H_2O_2 类 Fenton 体系对难降解有机印染废水的实际应用,同时为实际处理时

消除染整助剂的影响提供理论依据.

1 试验

1.1 试验用水

试验所用废水采用自配水样模拟印染废水,以此分析染整助剂对 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2$ 类 Fenton 体系处理印染废水的处理效果. 其主要成分为亚甲基蓝,是一种芳香杂环化合物,其分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

1.2 试剂与仪器

仪器:FA1004N 电子分析天平,WFJ2100 可见光分光光度计,JJ-1 电动机械搅拌器,HJ-5-6A 六联数显磁力搅拌器,HH-4 恒温水浴锅,HACH 哈希消解器,DHG-9246A 电热恒温鼓风干燥箱,8453 紫外-可见分光光度计,安捷伦-电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),玻璃器皿若干.

试剂:氢氧化钠,硫酸,高锰酸钾,七水合硫酸亚铁,亚甲基蓝,30% 过氧化氢,粉末活性炭,重铬酸钾,硫酸银,邻苯二甲酸氢钾,氯化钠,硫酸钠,碳酸钠,硫化钠. 试验中的试剂均为分析纯. 试验中用水为去离子水.

1.3 试验过程

试验先采用化学共沉淀法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2$ 并将其负载到 PAC 表面,称取一定质量的 FeSO_4 溶解于纯水中,缓慢加入浓度为 5 mol/L 的 NaOH,机械搅拌使出现的蓝绿色絮状物均匀;其后加入浓度为 0.1 mol/L 的

KMnO₄ 溶液并持续搅拌,待烧杯中的混合液全部变成黑色时,加入与理论生成的Fe₃O₄ - MnO₂ 复合物相等质量的粉末活性炭,即 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2):m(\text{PAC}) = 1:1$;机械搅拌4 h后将烧杯静止放置一段时间,除去上清液,将剩余的混浊液放入105℃烘箱内烘干;将烘干后的材料用纯水反复洗涤直至上清液为中性,除去上清液后烘干,将烘干后的材料放在药剂瓶内密封保存。

Fe₃O₄ - MnO₂ - PAC 复合材料的制备完成后,配制一定质量浓度的亚甲基蓝模拟印染废水放入烧杯中,投加定量的染整助剂,再投加一定量的 Fe₃O₄ - MnO₂ - PAC 和 H₂O₂;配制好 H₂SO₄ 或 NaOH 调节 pH 到设定值,放入恒温水浴锅内,机械搅拌时期充分反应。反应一段时间后,用取样器取样,然后用0.45μL的针式过滤器将所取水样进行过滤。取部分水样稀释到一定质量浓度测其吸光值,剩余水样进行 COD 的测定。

1.4 分析测定方法

1.4.1 亚甲基蓝质量浓度的测定

亚甲基蓝质量浓度的测定采用分光光度法。量取一定质量浓度的亚甲基蓝贮备液,将其稀释为1~250 mg/L 的亚甲基蓝待测液,在664 nm 下测定,分别读取吸光值。以亚甲基蓝待测液的质量浓度为自变量,以每个质量浓度对应得到的吸光值为因变量,建立两组数值的函数关系: $y = 0.1882x + 0.2295$ ($R^2 = 0.998$)。取5 mL 水样于50 mL 比色管中,加纯水稀释至刻度。在664 nm 下测定,读取吸光值,将水样测定的吸光值代入标准曲线中方可得到亚甲基蓝的质量浓度。

1.4.2 COD 质量浓度的测定

COD 质量浓度的测定采用快速密闭分光光度法。分别量取 COD 质量浓度为0、50、100、200、400、600、800、1 000 mg/L 的 COD 标准溶液3 mL 于消解管中,其后加入1 mL 消解液,5 mL 的 H₂SO₄ - Ag₂SO₄ 催化剂,旋

紧密封,摇匀。将消解管置于温度为165℃消解器内,待液体温度达到165℃时计时消解15 min,15 min 后将消解管取出,冷却后加入3 mL 纯水,盖好盖,摇匀冷却,在600 nm 下测定,读取吸光值。以 COD 的质量浓度为自变量,以每个质量浓度对应得到的吸光值为因变量,建立两组数值的函数关系: $y = 0.0002x + 0.0053$ ($R^2 = 0.99886$)。取3 mL 水样于消解管中,加入1 mL 消解液、5 mL 催化剂,拧紧消解管的盖子,摇匀后将消解管放入165℃的消解器内消解15 min,冷却后加入3 mL 纯水,其后测定的吸光值并代入标准曲线中方可得到 COD 的质量浓度。

2 试验结果与分析

2.1 NaCl 对类 Fenton 体系处理印染废水的影响

NaCl 在印染厂中主要应用在染色过程,在染色过程中 NaCl 可以促进染料和纤维的结合,提高纤维的上色率,由此可见,NaCl 是印染废水中常见的无机盐类。试验中 Fe₃O₄ - MnO₂ - PAC - H₂O₂ 类 Fenton 基本反应条件为:进水亚甲基蓝的质量浓度为100 mg/L,体积为100 mL, COD 的质量浓度约为165 mg/L, Fe₃O₄ - MnO₂ - PAC 投加量为0.8 g/L, H₂O₂ 投加量为80 μL, pH 为3,反应温度为25℃,反应时间为120 min。具体的试验操作为:取11个规格为250 mL 的玻璃烧杯(编号为1#~11#),准确量取已配置亚的甲基蓝溶液100 mL 于1#~11#玻璃烧杯中,向11个玻璃烧杯中均投加0.8 g/L 的 Fe₃O₄ - MnO₂ - PAC,其后向编号为1#~10#的烧杯中依次加入不同量的 NaCl,11#烧杯作为对照不投加 NaCl,将各个玻璃烧杯的溶液 pH 调制3,其后加入80 μL 的 H₂O₂,反应120 min 后取样测亚甲基蓝及 COD 吸光值计算各自出水的质量浓度并停止反应。试验结果如表1所示。

表 1 NaCl 对亚甲基蓝及 COD 去除效果的影响

Table 1 The effect of NaCl on methylene blue and COD removal

c(NaCl)/ (mmol·L ⁻¹)	亚甲基蓝			COD		
	进水质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	出水质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	去除率/%	进水质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	出水质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	去除率/%
0	100.00	0.00	100.00	165.00	23.97	85.47
10	100.00	0.03	99.97	165.00	25.09	84.79
20	100.00	0.06	99.94	165.00	26.41	84.00
30	100.00	0.94	99.06	165.00	29.74	81.98
40	100.00	1.21	98.79	165.00	33.83	79.50
50	100.00	3.54	96.46	165.00	35.87	78.26
60	100.00	4.65	95.35	165.00	38.54	76.64
70	100.00	5.83	94.17	165.00	41.48	74.86
80	100.00	6.93	93.07	165.00	44.37	73.11
90	100.00	10.45	89.55	165.00	47.90	70.97
100	100.00	12.56	87.44	165.00	50.49	69.40

由表 1 可以看出,加入 NaCl 后对 Fe₃O₄ - MnO₂ - PAC - H₂O₂ 类 Fenton 催化氧化效能有较大的影响. 根据表 1 绘制出 NaCl 对亚甲基蓝及 COD 去除率的影响(见图 1).

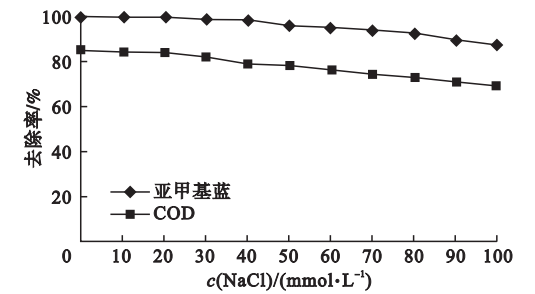
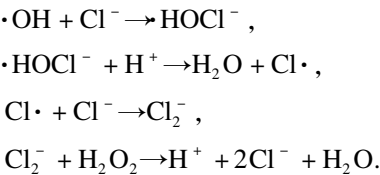


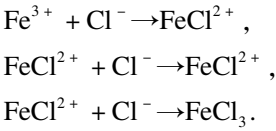
图 1 NaCl 对亚甲基蓝及 COD 去除率的影响
Fig. 1 The effect of NaCl on methylene blue and COD removal rate

由图 1 可以看出,亚甲基蓝和 COD 的去除率下降的幅度较大,说明 NaCl 的存在对该类 Fenton 体系有较大的抑制作用. 原因是废水中的 Cl⁻ 对羟基自由基有消除作用^[19], 反应式为



由反应式可以看出,Cl⁻ 的存在会消耗部分·OH 并且链带反应也会消耗溶液中

H₂O₂ 的量,因此,影响了类 Fenton 体系对亚甲基蓝的降解效能. 另一方面,当向投加反应体系中 NaCl 时,废水中的 Cl⁻ 会与反应体系中的 Fe³⁺ 发生络合反应,生成不稳定的络合离子^[19-20],具体反应式为



由反应式可以看出,废水中的 Cl⁻ 会消耗一部分 Fe³⁺,影响了反应体系中的 Fe³⁺ 与 H₂O₂ 作用,从而影响了·OH 的生成,同样影响了类 Fenton 体系对亚甲基蓝的降解效能. 因此,废水中 NaCl 的存在会抑制类 Fenton 体系对亚甲基蓝废水的降解效能,其中 Cl⁻ 为主要的影响因素.

2.2 Na₂CO₃ 对类 Fenton 体系处理印染废水的影响

Na₂CO₃ 作为软水剂和煮炼剂被应用到印染企业中,所以 Na₂CO₃ 在煮炼废水中最为常见. 试验中 Fe₃O₄ - MnO₂ - PAC - H₂O₂ 类 Fenton 基本反应条件为:进水亚甲基蓝质量浓度为 100 mg/L,体积为 100 mL,COD 质量浓度约为 165 mg/L,Fe₃O₄ - MnO₂ - PAC 投加量为 0.8 g/L,H₂O₂ 投加量为

80 μL, pH 为 3, 反应温度为 25 ℃, 反应时间为 120 min. 试验时改变亚甲基蓝溶液中 Na₂CO₃ 的浓度, 反应 120 min 后取样测亚甲

基蓝及 COD 吸光值计算各自出水的质量浓度并停止反应. 试验结果如表 2 所示.

表 2 Na₂CO₃ 对亚甲基蓝及 COD 去除效果的影响

Table 2 The effect of Na₂CO₃ on methylene blue and COD removal

$c(\text{Na}_2\text{CO}_3)/$ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	亚甲基蓝			COD		
	进水质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	出水质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%	进水质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	出水质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%
0	100.00	0.00	100.00	165.00	23.97	85.47
10	100.00	0.53	99.47	165.00	25.27	84.69
20	100.00	0.85	99.15	165.00	26.96	83.66
30	100.00	1.02	98.98	165.00	29.12	82.35
40	100.00	1.90	98.10	165.00	30.90	81.28
50	100.00	2.56	97.44	165.00	32.99	80.00
60	100.00	3.02	96.98	165.00	35.55	78.45
70	100.00	3.87	96.13	165.00	38.57	76.63
80	100.00	4.25	95.75	165.00	40.58	75.40
90	100.00	5.00	95.00	165.00	41.98	74.55
100	100.00	5.21	94.79	165.00	42.14	74.46

由表 2 的试验结果可以看出, 加入 Na₂CO₃ 后对 Fe₃O₄ - MnO₂ - PAC - H₂O₂ 类 Fenton 催化氧化效能有一定程度的影响. 根据表 2 绘制出 Na₂CO₃ 对亚甲基蓝及 COD 去除率的影响(见图 2).

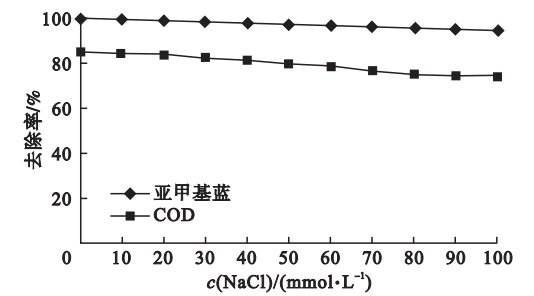
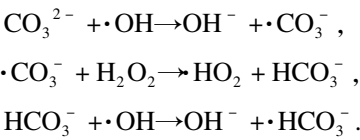


图 2 Na₂CO₃ 对亚甲基蓝及 COD 去除率的影响

Fig. 2 The effect of Na₂CO₃ on methylene blue and COD removal rate

由图 2 可以看出, COD 和亚甲基蓝的去除率下降幅度比较小, 说明 Na₂CO₃ 的存在对该类 Fenton 体系起到抑制作用, 与 NaCl 的试验相比较, Na₂CO₃ 的抑制作用比 NaCl 的抑制作用要小. 由于 Na₂CO₃ 中 CO₃²⁻ 对溶液中的羟基自由基有捕捉作用, 当亚甲基

蓝废水中存在 CO₃²⁻ 时, CO₃²⁻ 会与亚甲基蓝分子争夺溶液中的羟基自由基, 与其发生反应生成碳酸盐自由基·CO₃⁻, 同时碳酸盐自由基还会捕捉溶液中的过氧化氢生成碳酸氢盐自由基·HCO₃⁻ [20], Na₂CO₃ 存在抑制了类 Fenton 降解亚甲基蓝的能力, 从而影响了亚甲基蓝和 COD 的去除效果.



因此, 废水中 Na₂CO₃ 的存在会抑制类 Fenton 体系对亚甲基蓝废水的降解效能, 其中 CO₃²⁻ 为主要的影响因素.

2.3 Na₂S 对类 Fenton 体系处理印染废水的影响

Na₂S 是印染行业不可或缺的生产助剂, 在硫化染料染色过程中作为还原剂被大量使用, 同时它还是良好的溶解剂和分散剂, 所以 Na₂S 也是印染废水中常见的无机盐.

试验中 Fe₃O₄ - MnO₂ - PAC - H₂O₂ 类 Fenton 基本反应条件为: 进水亚甲基蓝质量

浓度为 100 mg/L, 体积为 100 mL, COD 质量浓度约为 165 mg/L, $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2 - \text{PAC}$ 投加量为 0.8 g/L, H_2O_2 投加量为 80 μL , pH 为 3, 反应温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间为

120 min. 试验时改变亚甲基蓝溶液中 Na_2S 的浓度, 反应 120 min 后取样测亚甲基蓝及 COD 吸光值计算各自出水的质量浓度并停止反应. 试验结果如表 3 所示.

表 3 Na_2S 对亚甲基蓝及 COD 去除效果的影响

Table 3 The effect of Na_2S on methylene blue and COD removal

$c(\text{Na}_2\text{S})/$ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	亚甲基蓝			COD		
	进水质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	出水质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%	进水质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	出水质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%
0	100.00	0.00	100.00	165.00	23.97	85.47
1	100.00	10.56	89.44	165.00	49.77	69.84
2	100.00	22.06	77.94	165.00	67.01	59.38
3	100.00	35.16	64.84	165.00	85.12	48.41
4	100.00	39.16	60.84	165.00	94.90	42.49
5	100.00	47.01	52.99	165.00	106.09	35.70
6	100.00	46.65	53.35	165.00	103.55	37.24
7	100.00	42.81	57.19	165.00	99.97	39.41
8	100.00	42.07	57.93	165.00	93.04	43.61
9	100.00	39.67	60.33	165.00	89.18	45.95
10	100.00	38.34	61.66	165.00	85.95	47.91

由表 3 可以看出, Na_2S 的存在对类 Fenton 体系降解亚甲基蓝效能的影响很大. 根据表 3 绘出 Na_2S 对亚甲基蓝及 COD 去除率的影响. 由图 3 可以看出, COD 和亚甲基蓝去除率的变化趋势分界点为 Na_2S 浓度 5 mmol/L 时, 当反应体系中 Na_2S 浓度大于 5 mmol/L 时, 亚甲基蓝和 COD 的去除率均呈下降趋势; 当反应体系中 Na_2S 浓度小于 5 mmol/L 时, 亚甲基蓝和 COD 的去除率均有所提升. 根据表 3 绘制出 Na_2S 对亚甲基蓝及 COD 去除率的影响(见图 3).

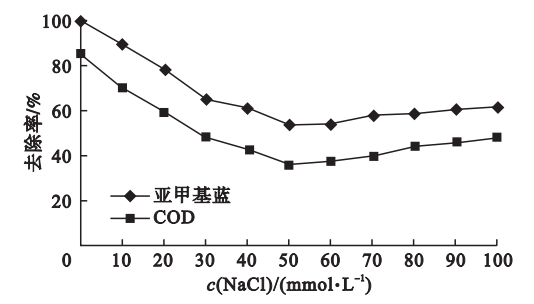
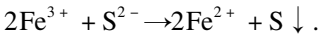


图 3 Na_2S 对亚甲基蓝及 COD 去除率的影响
Fig. 3 The effect of Na_2S on methylene blue and COD removal rate

Na_2S 本身显碱性, 当溶液中 Na_2S 过量时, 溶液呈碱性因此破坏了类 Fenton 体系最适的 pH 的条件, 而在碱性条件下 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2 - \text{PAC}$ 具有吸附性能, 因此当 Na_2S 浓度大于 5 mmol/L 时, 亚甲基蓝和 COD 的去除率会提升. 当 Na_2S 浓度小于 5 mmol/L 时, 亚甲基和 COD 的去除率效果有很明显的下降, 一方面是因为 Na_2S 中 S^{2-} 是强还原剂容易与 H_2O_2 强氧化剂发生氧化还原反应, 会大量消耗溶液中的 H_2O_2 分子, 因而抑制羟基自由基的生成, 另一方面, $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2 - \text{PAC}$ 催化剂中的 Fe^{3+} 也具有较强的氧化能力, 因此 S^{2-} 也会迅速和 Fe^{3+} 发生氧化还原反应, 反应式为



因此, 废水中 Na_2S 的存在会抑制类 Fenton 体系对印染废水的降解效能, 其中 S^{2-} 为主要的影响因素.

2.4 Na_2SO_4 对类 Fenton 体系处理印染废水的影响

Na_2SO_4 在印染行业称作元明粉. 硫酸钠

在印染行业中作为染料填充剂、染棉促染剂和酸性染料的缓染剂被广泛使用. 所以 Na_2SO_4 也是印染废水中常见的无机盐.

试验中 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2 - \text{PAC} - \text{H}_2\text{O}_2$ 类 Fenton 基本反应条件为: 进水亚甲基蓝质量浓度为 100 mg/L , 体积为 100 mL , COD 质量浓度约为 165 mg/L , $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2 - \text{PAC}$

投加量为 0.8 g/L , H_2O_2 投加量为 $80\text{ }\mu\text{L}$, pH 为 3, 反应温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 120 min . 试验时改变亚甲基蓝溶液中 Na_2SO_4 的浓度, 反应 120 min 后取样测亚甲基蓝及 COD 吸光值计算各自出水的质量浓度并停止反应. 试验结果如表 4 所示.

表 4 Na_2SO_4 对亚甲基蓝及 COD 去除效果的影响

Table 4 The effect of Na_2SO_4 methylene blue and COD removal

$c(\text{Na}_2\text{SO}_4)/$ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	亚甲基蓝			COD		
	进水质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	出水质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%	进水质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	出水质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%
0	100.00	0.00	100.00	165.00	23.97	85.47
10	100.00	0.01	99.99	165.00	24.01	85.45
20	100.00	0.02	99.98	165.00	23.94	85.49
30	100.00	0.02	99.98	165.00	23.96	85.48
40	100.00	0.02	99.98	165.00	24.10	85.39
50	100.00	0.01	99.99	165.00	23.97	85.47
60	100.00	0.02	99.98	165.00	23.99	85.46
70	100.00	0.00	100.00	165.00	23.97	85.47
80	100.00	0.01	99.99	165.00	23.94	85.49
90	100.00	0.01	99.99	165.00	24.02	85.44
100	100.00	0.00	100.00	165.00	24.12	85.38

由表 4 可以看出, 反应体系中 Na_2SO_4 的浓度由 0 增加至 100 mmol/L 时, 亚甲基蓝和 COD 的去除率没有发生明显的变化, 且处理后出水的质量浓度始终控制在最佳出水质量浓度左右. 因此, 溶液中 Na_2SO_4 的存在对 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2 - \text{PAC} - \text{H}_2\text{O}_2$ 类 Fenton 降解亚甲基蓝效能没有显著的影响.

3 结 论

(1) 废水中 NaCl 的存在会抑制类 Fenton 体系对亚甲基蓝废水的降解效能, 其中 Cl^- 为主要的影响因素.

(2) 废水中 Na_2CO_3 的存在会抑制类 Fenton 体系对亚甲基蓝废水的降解效能, 其中 CO_3^{2-} 为主要的影响因素; 但 CO_3^{2-} 存在对类 Fenton 体系影响不是很大, 由于 CO_3^{2-} 的存在使溶液呈碱性, 不利于反应发生.

(3) 废水中 Na_2S 的存在会抑制类 Fenton 体系对印染废水的降解效能, 其中

S^{2-} 为主要的影响因素.

(4) 废水中 Na_2SO_4 的存在对类 Fenton 体系降解印染废水效能没有显著的影响.

(5) 根据试验结果, NaCl、 Na_2CO_3 和 Na_2S 对该类 Fenton 体系降解亚甲基蓝废水均有抑制作用, 且抑制作用效果从强到弱依次为 Na_2S , NaCl, Na_2CO_3 ; Na_2SO_4 的存在对该体系降解印染废水几乎没有抑制作用.

参考文献

[1] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 化工学报,2013(1):84-94. (REN Nanqi,ZHOU Xianjiao,GUO Wanqian, et al. Research progress in dye wastewater treatment technology[J]. Journal of chemical industry and engineering,2013(1):84-94.)

[2] 王俊峰,赵英武,毛燕芳. 我国印染废水处理概况及研究进展[J]. 中国环保产业,2012(4):30-33. (WANG Junfeng,ZHAO Yingwu,MAO Yanfang. General situation and research progress of printing and dyeing wastewater in China[J]. China environmental protection industry,2012(4):30-33.)

[3] 马春燕. 印染废水深度处理及回用技术研究

- [D]. 上海: 东华大学, 2008.
(MA Chunyan. Study on advanced treatment and reuse technology of printing and dyeing wastewater [D]. Shanghai: Donghua University, 2008.)
- [4] 赵雪, 何瑾馨, 展义臻. 印染废水处理技术的研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2009, 30(2): 38-43.
(ZHAO Xue, HE Jinxin, ZHAN Yizhen. Research progress in printing and dyeing wastewater treatment technology[J]. Journal of chemical industry & engineering, 2009, 30(2): 38-43.)
- [5] 梅拥军. 工业印染废水处理技术综述[J]. 广东化工, 2010, 37(6): 219-220.
(MEI Yongjun. Review of industrial printing and dyeing wastewater treatment technology [J]. Guangdong chemical industry, 2010, 37(6): 219-220.)
- [6] 杨少红. 印染行业废水特征及处理工艺应用探讨[J]. 环境影响评价, 2016, 38(1): 69-71.
(YANG Shaohong. Discussion on characteristics of wastewater in printing and dyeing industry and application of treatment process [J]. Environmental impact assessment, 2016, 38(1): 69-71.)
- [7] 周秀芹. 物理方法在印染废水处理中的应用[J]. 化工科技市场, 2010, 33(3): 12-14.
(ZHOU Xiuqin. Application of physical methods in printing and dyeing wastewater treatment [J]. Chemical technology market, 2010, 33(3): 12-14.)
- [8] 樊强, 顾平, 袁艳林, 等. 粉末活性炭再生技术研究进展[J]. 工业水处理, 2014, 34(4): 1-4.
(FAN Qiang, GU Ping, YUAN Yanlin, et al. Research progress in powdered activated carbon regeneration technology [J]. Industrial water treatment, 2014, 34(4): 1-4.)
- [9] 王利平, 蔡华, 陈毅忠, 等. Fenton 试剂深度处理印染废水的研究[J]. 中国给水排水, 2010, 26(7): 90-92.
(WANG Liping, CAI Hua, CHEN Yizhong, et al. Study on advanced treatment of printing and dyeing wastewater by Fenton reagent [J]. Chinese water & wastewater, 2010, 26(7): 90-92.)
- [10] 陈国丰. Fenton 氧化-混凝法处理印染废水的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2013.
(CHEN Guofeng. Study on treatment of printing and dyeing wastewater by Fenton-coagulation process [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2013.)
- [11] 李亚峰, 张玲玲, 袁晓东, 等. 混凝-Fenton 法处理印染废水的试验研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2006(1): 137-140.
(LI Yafeng, ZHANG Lingling, YUAN Xiaodong, et al. Experimental study on the treatment of printing and dyeing wastewater by coagulation-Fenton process [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2006(1): 137-140.)
- [12] FERNANDO F, DIASA C, ALINE A S, et al. Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton [J]. Applied catalysis B: environmental, 2016, 186(5): 136-142.
- [13] 张燕. 电 Fenton 法处理印染废水的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2009.
(ZHANG Yan. Study on the treatment of printing and dyeing wastewater by electro-Fenton reagent [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2009.)
- [14] 秦洁琼, 周培国, 张齐生. 超声-Fenton 氧化联用处理印染废水[J]. 节水灌溉, 2012(7): 39-42.
(QIN Jieqiong, ZHOU Peiguo, ZHANG Qisheng. Treatment of printing and dyeing wastewater by ultrasonic-Fenton oxidation [J]. Water saving irrigation, 2012(7): 39-42.)
- [15] 焦华. 纳米结构 Fe_3O_4 制备与应用的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 15(3): 191-198.
(JIAO Hua. Research progress in preparation and application of nanostructured Fe_3O_4 [J]. Materials science and engineering of powder metallurgy, 2010, 15(3): 191-198.)
- [16] XU L J, WANG J L. Fenton-like degradation of 2, 4-dichlorophenol using Fe_3O_4 magnetic nanoparticles [J]. Applied catalysis B: environmental, 2012, 123: 117-126.
- [17] 谢云翔, 沈文东. 我国纺织染整助剂的现状与发展趋势[J]. 合成技术及应用, 2008, 23(2): 40-43.
(XIE Yunxiang, SHEN Wendong. Current status and development trend of textile dyeing and finishing additives in China [J]. Synthesis technology and application, 2008, 23(2): 40-43.)
- [18] 班福忱. 三维电极-Fenton 试剂法处理苯酚废水的试验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
(BAN Fuzhen. Study on the treatment of phenol wastewater by three-dimensional electrode-Fenton reagent method [D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.)
- [19] 王倩. 二茂铁和铁类水滑石催化的非均相 Fenton 反应机理及其降解亚甲基蓝基础研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
(WANG Qian. Mechanisms and application of heterogeneous Fenton systems catalyzed by Ferrocene and FeFe-LDH in the treatment of methylene blue [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.)
- [20] 李亚峰, 朱爱霞, 庞晶晶, 等. 无机离子对 Fenton 试剂处理苯酚废水效果影响的研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2006, 22(4): 604-608.
(LI Yafeng, ZHU Aixia, PANG Jingjing, et al. Study on the effect of inorganic ions on the treatment of phenol wastewater by Fenton reagent [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science edition), 2006, 22(4): 604-608.)
- (责任编辑: 徐玉梅 英文审校: 唐玉兰)