

钢渣非均相类 Fenton 反应降解亚甲基蓝的研究

杨 合, 王 振, 韩 冲, 薛向欣
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 使用钢渣作为催化剂, 以双氧水为氧化剂, 催化降解废水中的亚甲基蓝. 实验结果表明, 酸性条件在整个反应中起到至关重要的作用, 只有在一定的酸度下才会有较好的催化效果; 其次, 亚甲基蓝的去除率随双氧水浓度的提高先上升后下降; 此外, 钢渣剂量、钢渣粒径、反应温度等因素主要通过影响 Fe 的溶出影响亚甲基蓝的去除率. 在钢渣 (45 ~ 58 μm) 质量浓度为 6 g/L, 双氧水体积分数为 0.000 6, 反应温度为 30 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 60 min 的酸性条件下, 质量浓度为 200 mg/L 的亚甲基蓝去除率达 99.10%. 根据反应前后钢渣的红外光谱, 亚甲基蓝是被氧化去除而不是被吸附去除.

关 键 词: 钢渣; 非均相 Fenton; 亚甲基蓝; 催化; 反应条件

中图分类号: X 703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2016)03-0347-05

Study on Degradation of Methylene Blue Through Heterogeneous Fenton in Slag Catalyst

YANG He, WANG Zhen, HAN Chong, XUE Xiang-xin

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YANG He, E-mail: yangh@mm.neu.edu.cn)

Abstract: The catalytic degradation of methylene blue (MB) in wastewater were investigated, in which slag and hydrogen peroxide were used as catalyst and oxidation agent, respectively. The results show that the acid dosage plays a vital role in the whole reaction, and the effective degradation is achieved in the condition of a given acid dosage. The removal rate of MB increases first and then decreases with increase of the concentration of hydrogen peroxide. Moreover, the particle size of slag, steel slag dose, and reaction temperature mainly affect the removal rate of MB by affecting the dissolution of Fe. The removal rate of MB can achieve 99.1% under the following experimental conditions: reaction time 60 min, the concentration of MB solution 200 mg/L, initial H_2O_2 concentration 0.000 6, steel slag (45 ~ 58 μm) dosage 6 g/L and reaction temperature 30 $^{\circ}\text{C}$. According to the infrared spectrum of steel slag before and after the reaction, MB is removed by oxidization but not by adsorption.

Key words: steel slag; heterogeneous Fenton; methylene blue; catalysis; reaction conditions

随着染料的大量生产与应用, 染料废水所造成的环境污染越来越受到人们的关注. 由于印染废水具有色度高、难于生物降解等特点, 导致常规的水处理方法效果并不理想^[1]. 高级氧化处理技术中, 芬顿和类芬顿技术具有处理效率高、成本相对较低、容易工业化等特点, 常用于处理难生物降解的有机废水或印染废水, 取得了很好的效果^[2]. 但是均相芬顿法存在反应 pH 范围窄, 催化

剂流失严重, 铁源回收困难, 影响出水水质等缺点, 增加了处理的成本^[3-4]. 非均相芬顿法采用固体催化剂, 可以有效避免均相芬顿法存在的问题, Zhang 等用 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 降解酸性橙、Luo 等用 BiFeO_3 降解亚甲基橙, 都取得很好的效果^[5-6].

近年来, 含铁矿物被应用到各种领域, 使用范围日益广泛. 赵寿春等以酸浸钢渣产生的 Fe^{3+} 源与双氧水配制成 Fenton 试剂降解亚甲基蓝, 贾志

收稿日期: 2015-01-19

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (N130302004).

作者简介: 杨 合 (1970-), 男, 内蒙古突泉人, 东北大学副教授; 薛向欣 (1954-), 男, 辽宁沈阳人, 东北大学教授, 博士生导师.

刚等则用风碎钢渣做催化剂研究了反应条件对降解甲基橙的影响,均取得了很好的结果^[7-8]. 钢渣是炼钢过程中产生的一种副产物,其化学组成主要包含铁、钙、硅、镁和少量铝、锰、磷等的氧化物,其产量约为粗钢产量的 15% ~ 20%^[9]. 随着钢铁工业的发展,钢渣已成为目前钢铁行业中最大的“固体废物”来源^[10]. 本文以亚甲基蓝溶液为处理对象,以钢渣作为固体催化剂,评价它作为非均相芬顿催化剂的效果,期望可以达到资源循环利用的目的. 同时讨论了钢渣用量、钢渣粒径、双氧水用量、pH 值、温度等因素对处理效果的影响.

1 实验材料与方法

钢渣取自鞍山钢铁集团,钢渣通过 X 射线荧光光谱(XRF)和 X 射线衍射(XRD)分析,其主要化学成分 CaO (47.08%), Fe₂O₃ (36.12%), SiO₂ (8.04%), MgO (4.94%), Ca, Fe 和 Si. 主要矿物成分包括 Ca₂Fe₂O₅, Ca₂SiO₄, CaFe₂O₄ 等. 如图 1 所示,钢渣经破碎、干燥后研磨,用不同的筛进行筛分,将钢渣制成粒径不同的样品备用(0 ~ 38.5 μm, 38.5 ~ 45 μm, 45 ~ 58 μm, 58 ~ 106 μm, 106 ~ 180 μm). 采用批量实验方法研究反应条件对钢渣催化效果的影响. 将亚甲基蓝(MB, 分析纯)溶于去离子水配制模拟印染废水(200 mg MB/L). 置于 250 mL 烧杯,用 1:1 盐酸(体积比)调节溶液酸碱度,使模拟废水在反应开始时呈酸性,用恒温水浴控制反应温度;然后投入不同剂量与粒径的钢渣,磁力搅拌条件下加入双氧水,开始计时;反应过程中每隔一段时间取出 5 mL 反应液,离心分离钢渣,取上清液利用紫外分光光度计(岛津 UV2550)在亚甲基蓝最大吸收波长 664 nm 处测其吸光度,计算亚甲基蓝的去除率(R, %):

$$R = \frac{A1 - A2}{A1} \times 100\%$$

式中: A1 为反应前亚甲基蓝溶液的吸光度; A2 为反应后亚甲基蓝溶液的吸光度. 并利用火焰原子吸收分光光度计(普析通用 TAS-990)测定反应后上清液中的铁含量,进而讨论双氧水添加量、钢渣用量、钢渣粒径、温度、pH 值对钢渣催化双氧水降解亚甲基蓝的影响.

2 结果与讨论

2.1 酸添加量对钢渣催化处理亚甲基蓝的影响及反应机理

由钢渣的成分可知,钢渣属于碱性渣,在模拟废水中加入钢渣后, pH 值会上升,从而影响钢渣中 Fe 的溶出,故反应前加入酸调节初始 pH 值,本文采用加入定量的 1:1 盐酸来保证体系在反应过程中保持酸性条件. 实验考虑了 5 个水平,分别向模拟废水中加入 0.5, 1, 1.5, 2 和 2.5 mL 的 1:1 盐酸,每个处理的初始 pH 值为 2.36, 2.12, 1.88, 1.67 和 1.47. 反应后模拟废水的 pH 值与亚甲基蓝去除率关系如图 2 所示,可知随着盐酸添加量的增加亚甲基蓝的去除率先增加后趋于平衡. 已有研究报道^[11-12],稳定的羟基自由基产生的 pH 值范围为 3.0 ~ 5.0,在这个 pH 值范围内,羟基自由基展示出了较高的氧化势. 实验结果表明,在加入 1.5 g 钢渣的模拟废水中,2 mL 的 1:1 盐酸可以将溶液的 pH 值控制在合理范围. 故本研究统一使用加入 2 mL 的 1:1 盐酸调节模拟废水的酸性.

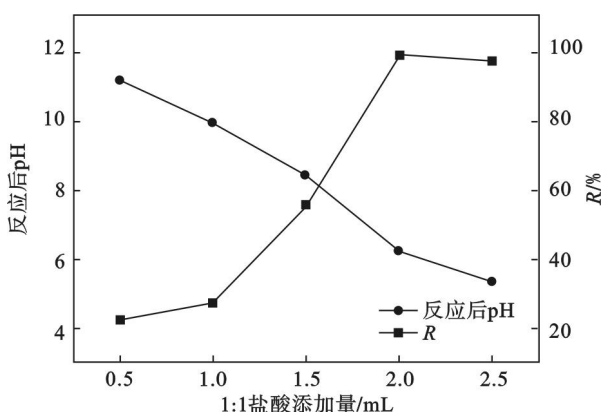


图 2 不同酸添加量下反应后亚甲基蓝的 pH 值与去除率

Fig. 2 pH after the reaction and removal rate of methylene blue after acid was added

$c(\text{MB}) = 200 \text{ mg/L}$; $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.0006$; $c(\text{Slag}) = 6 \text{ g/L}$; 粒径 = 45 ~ 58 μm; $t = 30^\circ\text{C}$.

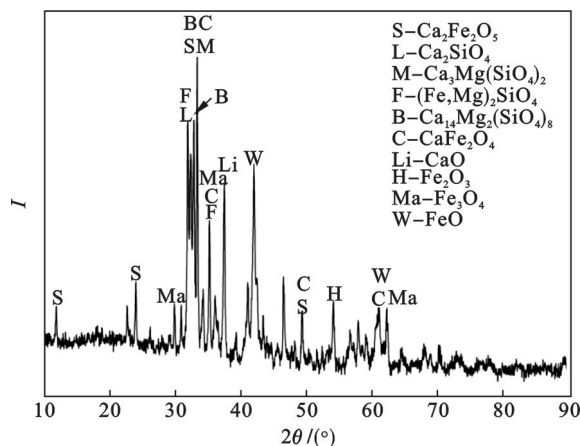


图 1 钢渣的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD diagram of steel slag

亚甲基蓝去除率在不同条件随时间的变化关系如图3所示。由图3可知,只加入双氧水时,反应60 min时,亚甲基蓝的去除率为4.36%。只加入钢渣时,反应60 min时,Fe的溶出量为247.63 mg/L,亚甲基蓝的去除率仅为3.25%,溶出的Fe对染料的降解作用小。当钢渣与双氧水同时存在的条件下,亚甲基蓝的去除率为99.10%,远大于单独投加时的去除率,这表明钢渣可以作为催化剂与双氧水构成Fenton体系。

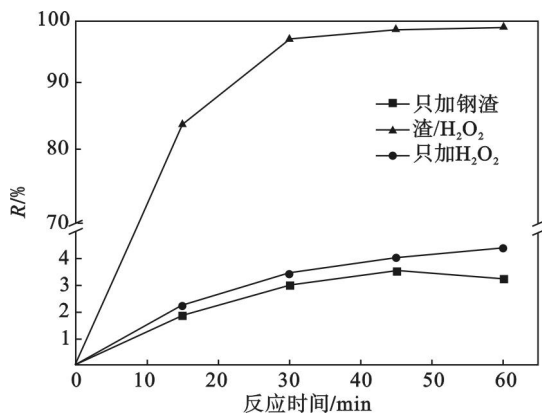


图3 不同条件下亚甲基蓝的去除率

Fig. 3 The removal rate of methylene blue under different conditions

$c(\text{MB}) = 200 \text{ mg/L}$; $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.0006$;
 $c(\text{Slag}) = 6 \text{ g/L}$; 粒径 = $45 \sim 58 \mu\text{m}$; $t = 30^\circ\text{C}$.

利用红外光谱可以考察反应过程中钢渣的结构变化。图4显示了在反应前后钢渣的红外光谱图。结果表明,当反应60 min后,钢渣的结构未发生变化,这说明亚甲基蓝的去除主要是氧化分解去除,而不是被钢渣吸附。

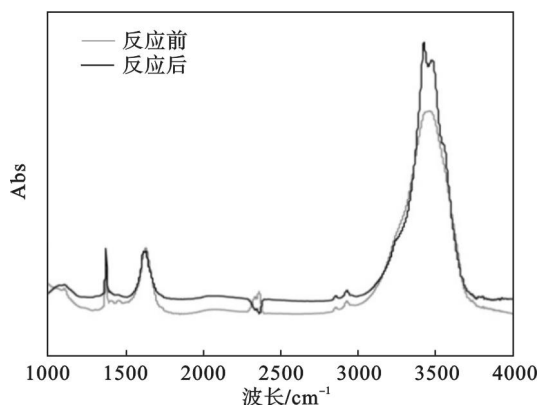


图4 钢渣反应前后的红外光谱

Fig. 4 Infrared spectrum of fresh and reacted slag

2.2 双氧水浓度对去除率的影响

双氧水浓度对亚甲基蓝去除率的影响如图5所示,亚甲基蓝的去除率随双氧水浓度的增加而

先增加后降低。当双氧水体积分数为0.0006时,去除率最高,达91.56%;当双氧水体积分数为0.0012时,去除率只有51.34%。反应后测得Fe的溶出量为122.43 mg/L。这是由于双氧水既可以作为羟基自由基的来源也可作为羟基自由基的清除剂^[13-14]。当双氧水用量增加到一定浓度时,双氧水会与生成的自由基反应,从而降低双氧水的氧化能力。

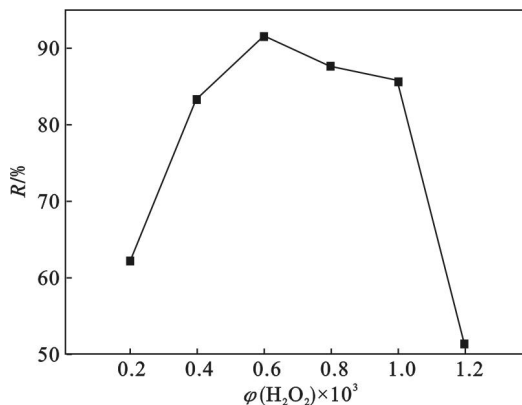


图5 双氧水浓度对去除率的影响

Fig. 5 The effect of hydrogen peroxide concentration on removal rate

$c(\text{MB}) = 200 \text{ mg/L}$; $c(\text{Slag}) = 6 \text{ g/L}$;
 粒径 = $45 \sim 58 \mu\text{m}$; $t = 30^\circ\text{C}$.

2.3 钢渣质量浓度对去除率的影响

钢渣质量浓度对亚甲基蓝去除率的影响及反应后Fe的溶出量如图6所示。随着钢渣质量浓度的增加,亚甲基蓝的去除率也随之增加,当钢渣质量浓度从0.4 g/L增加到2.0 g/L时,去除率增加了63.9%。钢渣质量浓度从2.0 g/L增加到6.0 g/L时,去除率只增加了6.96%。Fe的溶出量也随着钢渣质量浓度的增加而增加,钢渣质量浓度为0.4 g/L时为23.56 mg/L,钢渣质量浓度为6 g/L时为247.63 mg/L,增加了224.09 mg/L;当钢渣质量浓度为2 g/L时,Fe的溶出量为122.43 mg/L,亚甲基蓝的去除率可达到83.25%。这表明Fe的溶出量较低时,显著制约了催化亚甲基蓝的降解过程,当Fe的溶出量增加到一定程度后,对亚甲基蓝去除率的影响不显著;同理在钢渣质量浓度较低时,通过增加钢渣剂量可大幅度提高亚甲基蓝的去除率,当钢渣质量浓度较高时,增加钢渣剂量对提高亚甲基蓝的去除率影响不大。其原因一方面是当催化剂质量浓度较高时,体系内Fe对催化降解的影响不大,一方面是部分催化剂会发生团聚,钢渣中的Fe不能有效地溶出,进而影响催化作用^[15]。

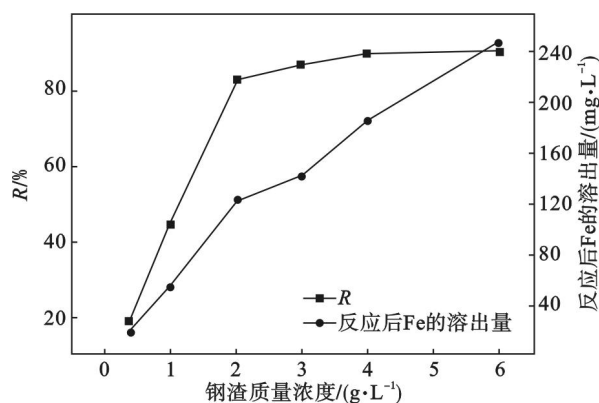


图 6 钢渣质量浓度对去除率的影响及反应后 Fe 的溶出量

Fig. 6 The effect of slag mass concentration on the removal rate and the dissolution of Fe after the reaction

$c(\text{MB}) = 200 \text{ mg/L}$; $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.0004$;
粒径 = $45 \sim 58 \mu\text{m}$; $t = 30^\circ\text{C}$.

2.4 钢渣粒径对去除率的影响

钢渣粒径对亚甲基蓝去除率的影响及反应后 Fe 的溶出量如图 7 所示. 随钢渣粒径的降低, 亚甲基蓝的去除率随之降低, 但降低的幅度并不显著, $106 \sim 180 \mu\text{m}$ 钢渣的去除率仅比 $0 \sim 38.5 \mu\text{m}$ 钢渣的去除率高 4.34%. 但是 Fe 的溶出量却随钢渣粒径的减小而大幅度降低, $106 \sim 180 \mu\text{m}$ 的钢渣比 $0 \sim 38.5 \mu\text{m}$ 的钢渣多溶出 74.33 mg/L. 其原因可能是 101.52 mg/L 的 Fe 已经足够催化降解亚甲基蓝, 可见在实际应用中钢渣的粒径对整个反应影响不显著.

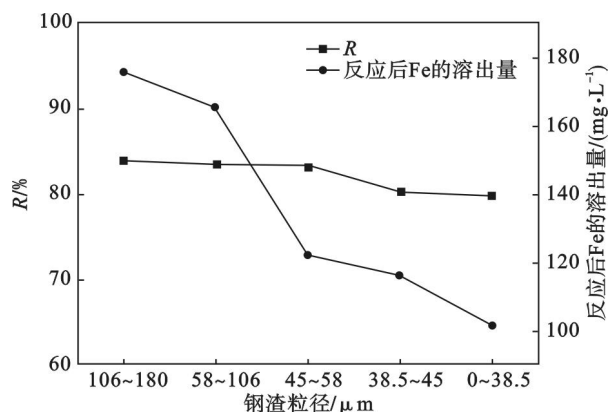


图 7 钢渣粒径对去除率的影响及反应后 Fe 的溶出量

Fig. 7 The effect of slag size on the removal rate and the dissolution of Fe after the reaction

$c(\text{MB}) = 200 \text{ mg/L}$; $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.0004$;
 $c(\text{Slag}) = 2 \text{ g/L}$; $t = 30^\circ\text{C}$.

2.5 反应温度对去除率的影响

图 8 为反应温度对亚甲基蓝去除率的影响. 随着反应温度的增加, 亚甲基蓝的去除率基本不

变, 而 Fe 的溶出量随温度的升高而上升, 60°C 时 Fe 的溶出量 168.16 mg/L 比 30°C 时 Fe 的溶出量 122.43 mg/L 高出 37.35%. 可见虽然较高的温度有利于钢渣中 Fe 的溶出, 但过量的 Fe 对亚甲基蓝的降解影响不大, 钢渣作为催化剂降解亚甲基蓝的反应可在常温下进行.

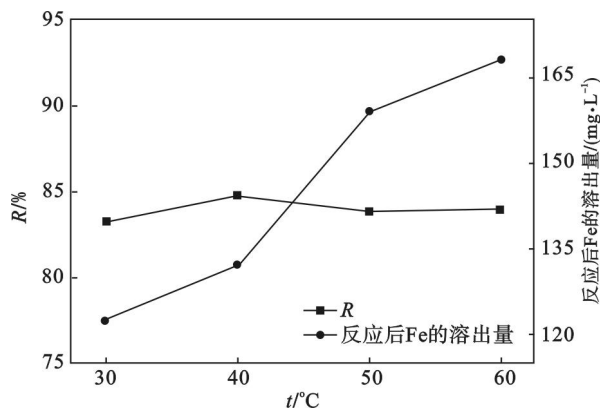


图 8 反应温度对去除率的影响

Fig. 8 The effect of temperature on removal rate

$c(\text{MB}) = 200 \text{ mg/L}$; $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.0004$;
 $c(\text{Slag}) = 2 \text{ g/L}$; 粒径 = $45 \sim 58 \mu\text{m}$.

2.6 亚甲基蓝初始质量浓度对去除率的影响

亚甲基蓝的初始质量浓度对其去除率的影响如图 9 所示. 初始质量浓度在 $100 \sim 200 \text{ mg/L}$ 时, 亚甲基蓝的去除率均在 90% 以上, 溶液中的亚甲基蓝基本全部被去除. 继续增加亚甲基蓝的初始质量浓度, 去除率逐渐下降, 与此同时, 亚甲基蓝的去除量却维持在 $47.5 \sim 50.0 \text{ mg/L}$. 这表明钢渣与双氧水构成的 Fenton 体系反应迅速, 60 min 即可反应完全, 同时降解有机物的量也是一定的.

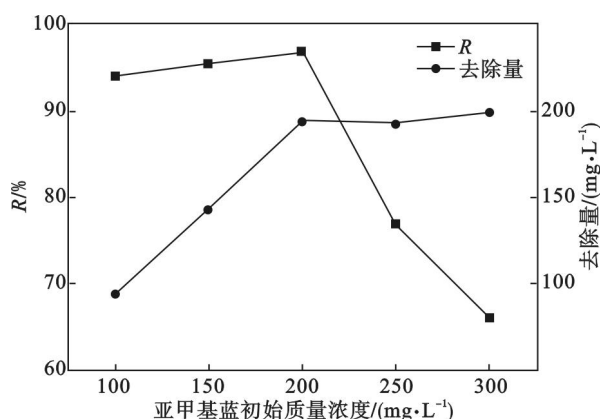


图 9 不同初始浓度下亚甲基蓝的去除率与去除量

Fig. 9 Removal rate and removal amount under different initial concentration of methylene blue

$\varphi(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.0004$; $c(\text{Slag}) = 2 \text{ g/L}$;
粒径 = $45 \sim 58 \mu\text{m}$; $t = 30^\circ\text{C}$.

3 结 论

在以双氧水为氧化剂条件下,钢渣可直接作为催化剂,催化降解废水中的亚甲基蓝。在钢渣(45~58 μm)的质量浓度为6 g/L、双氧水体积分数为0.000 6、1:1 盐酸体积分数为0.008、反应时间为60 min、反应温度为30 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,处理200 mg/L的亚甲基蓝溶液,亚甲基蓝的去除率可达99.10%。

双氧水的体积分数对去除率影响显著,去除率随体积分数的增加而先增高后降低;钢渣的质量浓度对去除率影响显著,去除率随质量浓度的增加而增高;钢渣粒径、反应温度对亚甲基蓝的去除率影响不显著,并且在确定条件下,钢渣与双氧水构成的 Fenton 体系对亚甲基蓝的去除量基本不变。

参考文献:

- [1] Liu Y, Sun D. Effect of CeO_2 doping on catalytic activity of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of azo dyes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(1): 448–454.
- [2] Sun J H, Shi S H, Lee Y F, et al. Fenton oxidative decolorization of the azo dye direct blue 15 in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 155(3): 680–683.
- [3] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因素的作用机制[J]. *环境科学*, 2000, 21(3): 93–96.
(Chen Chuan-hao, Xie Bo, Ren Yuan, et al. The mechanisms of affecting factors in treating wastewater by Fenton eagent [J]. *Environmental Science*, 2000, 21(3): 93–96.)
- [4] Liou R M, Chen S H, Hung M Y, et al. Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2005, 59(1): 117–125.
- [5] Zhang Y Y, Deng J H, He C, et al. Application of $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ as a new multi-metal heterogeneous Fenton - like catalyst for the degradation of organic pollutants [J]. *Environmental Technology*, 2010, 31(2): 145–154.
- [6] Luo W, Zhu L, Wang N, et al. Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO_3 as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(5): 1786–1791.
- [7] 赵寿春, 吴柳明, 尹贻芬. 炼钢粉尘酸浸液 - Fenton 法降解亚甲基蓝[J]. *济南大学学报(自然科学版)*, 2009, 3(1): 34–37.
(Zhao Shou-chun, Wu Liu-ming, Yin Yi-fen. Degradation of methyl blue by acidic leaching solution of steel making flue dust Fendon method [J]. *Journal of University of Jinan (Science & Technology)*, 2009, 3(1): 34–37.)
- [8] 贾志刚, 李艳华. 钢渣用于光 Fenton 法降解甲基橙的研究[J]. *水处理技术*, 2010, 36(4): 75–78.
(Jia Zhi-gang, Li Yan-hua. Study on degradation of methyl orange by photo-Fenton method with steel slag [J]. *Technology of Water Treatment*, 2010, 36(4): 75–78.)
- [9] 郭家林, 赵俊学, 黄敏. 钢渣综合利用技术综述及建议[J]. *中国冶金*, 2009, 19(2): 35–38.
(Guo Jia-lin, Zhao Jun-xue, Huang Min. Technical summary and suggestions of comprehensive utilization of steel slag [J]. *China Metallurgy*, 2009, 19(2): 35–38.)
- [10] 陈美祝, 周明凯, 伦云霞, 等. 钢渣高附加值利用模式分析[J]. *中国矿业*, 2006, 15(6): 79–83.
(Chen Mei-zhu, Zhou Ming-kai, Lun Yun-xia, et al. Research on high-added-value utilization of steel slag [J]. *China Mining Magazine*, 2006, 15(6): 79–83.)
- [11] Swaminathan K, Sandhya S, Carmalin S A, et al. Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system [J]. *Chemosphere*, 2003, 50(5): 619–625.
- [12] Kim T H, Park C, Yang J, et al. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 112(1): 95–103.
- [13] Neamtu M, Catrinescu C, Kettrup A. Effect of dealumination of iron (III)—exchanged Y zeolites on oxidation of reactive yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 51(3): 149–157.
- [14] Dhananjeyan M R, Mielczarski E, Thampi K R, et al. Photodynamics and surface characterization of TiO_2 and Fe_2O_3 photocatalysts immobilized on modified polyethylene films [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(48): 12046–12055.
- [15] 吉飞, 李朝林, 张家欢, 等. LiFePO_4 非均相 Fenton 法处理亚甲基蓝染料的研究 [J]. *环境工程学报*, 2012, 6(1): 232–236.
(Ji Fei, Li Chao-lin, Zhang Jia-huan, et al. Heterogeneous Fenton degradation of methylene blue over LiFePO_4 catalyst [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(1): 232–236.)