



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202011100

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

陈婷, 赵琪, 陈泉源, 等. 不同光源照射下天然含铁矿物催化  $H_2O_2$  深度处理印染废水效果对比[J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1558-1566.

CHEN Ting, ZHAO Qi, CHEN Quanyuan, et al. Advanced treatment of printing and dyeing wastewater by  $H_2O_2$  catalyzed with natural iron minerals under different light source irradiation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(5): 1558-1566.

## 不同光源照射下天然含铁矿物催化 $H_2O_2$ 深度处理印染废水效果对比

陈婷<sup>1</sup>, 赵琪<sup>1</sup>, 陈泉源<sup>1,2,\*</sup>, 黄昭露<sup>1</sup>, 卢钧<sup>1</sup>, 姚远<sup>1</sup>, 刘晓琛<sup>1</sup>

1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620

2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092

第一作者: 陈婷(1997—), 女, 硕士研究生。研究方向: 废水处理。E-mail: tingc15@163.com

\*通信作者: 陈泉源(1962—), 男, 博士, 教授。研究方向: 废水处理等。E-mail: qychen@dhu.edu.cn

**摘要** 印染废水排放量大, 成分复杂, 含有苯胺或偶氮基团致癌物质, 难以稳定达标排放。因此, 寻求经济有效的深度处理方法, 实现废水工业回用有较大意义。基于天然含铁矿物构建异相光 Fenton 氧化体系, 以不同发射波长的高压汞灯、氙灯、金卤灯为光源, 探究了异相光 Fenton 氧化体系对耗氧有机污染物(以 COD 计)的去除效果, 并通过监测反应过程中铁离子浓度的变化, 探讨了异相光 Fenton 氧化体系的催化机理。结果表明: 紫外可见光能显著改善对废水的处理效果, 在 pH=3~7 时, COD 的去除率提高了 40% 左右, 黄铜矿、磁铁矿、磁黄铁矿 3 种异相 UV-Fenton 体系对废水中 COD 的去除率分别达到了 58.83%、54.07% 和 55.64%; 3 种天然矿物具有良好的稳定性, 在重复使用 5 次之后, COD 去除率仍保持在 50% 以上。以  $H_2O_2$  为氧化剂, 不同体系的处理效果为磁黄铁矿>黄铜矿>磁铁矿>硫酸亚铁, 低压汞灯>高压汞灯>金卤灯>氙灯。产生氧化物种  $\cdot OH$  的途径有  $H_2O_2$  光解、 $Fe^{2+}$  催化  $H_2O_2$  分解、催化剂表面 Fe(II) 催化  $H_2O_2$  分解、光致催化剂电荷分离和氧气二电子还原; 当 pH 大于 3 时, 铁离子均相催化作用几乎可以忽略不计, 体系中  $\cdot OH$  的产生以表面催化为主。

**关键词** 矿物催化剂; 催化机理; 异相光芬顿氧化; 印染废水; 深度处理

印染废水成分复杂、排量大、色度高、碱度高、化学需氧量高、可生化性差, 处理难度较大, 常规生化处理很难实现稳定达标排放<sup>[1]</sup>。对印染废水生化出水采用吸附、催化臭氧氧化、芬顿/类芬顿氧化、光催化氧化、曝气生物滤池等方法进行深度处理, 是印染废水处理的主要方法<sup>[2]</sup>。

芬顿/类芬顿氧化处理印染废水工艺在工业上应用较多。传统 Fenton 氧化在强酸条件下进行, 存在  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  循环效率低、铁泥产生量大、 $H_2O_2$  利用率低等缺点<sup>[3-4]</sup>。用  $Fe^{3+}$  代替  $Fe^{2+}$  作为催化剂, 则有机物降解速率降低。为减少反应过程中铁离子流失, 异相光 Fenton 氧化技术备受关注, 其采用固化铁离子催化剂, 如天然含铁矿物、合成铁氧化物, 或将铁离子负载于黏土、沸石、活性炭、 $Al_2O_3$  等载体表面<sup>[5-7]</sup>。

收稿日期: 2020-11-18; 录用日期: 2021-01-29

基金项目: 国家重点研究发展计划项目(2019YFC0408503); 中央高校基本科研业务费(19D111321, 20D111318)

天然含铁矿物廉价易得，催化性能稳定，可以重复利用<sup>[8-9]</sup>。已报道作催化剂的含铁矿物主要有磁铁矿<sup>[10-12]</sup>、赤铁矿<sup>[13-14]</sup>、针铁矿<sup>[15-16]</sup>、黄铁矿<sup>[17-19]</sup>、磁黄铁矿<sup>[20]</sup>、钒钛磁铁矿<sup>[21]</sup>等。在光照条件下，通过光化学反应可以实现Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>循环和对部分有机物的光解，从而促进了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解产生·OH，提高了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>利用率，进而促使有机物快速、彻底被矿化<sup>[22]</sup>。

异相光Fenton体系分为异相UV-Fenton体系和异相可见光Fenton体系<sup>[23-25]</sup>。由于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>吸收波长小于320 nm才能产生·OH，故目前多采用中心波长为254 nm紫外灯光源。太阳光划分为紫外(100~400 nm)、可见(400~760 nm)和红外3个区段，其中，紫外光仅占3%~5%。在弱酸条件下，可见光照射铁离子的量子产率较低。因此，寻找太阳光利用率高的光催化材料，研究其在可见光下对异相Fenton体系的催化作用，可降低运行成本。

GUELOU等<sup>[26]</sup>采用FeOOH催化剂，比较了烷基苯硫酸基酸在不同氧化体系中的降解效果，其在均相Fenton体系中降解率为38%，在异相Fenton体系中几乎无法降解，在引入紫外光后，FeOOH表现出催化活性。张钰等<sup>[27]</sup>以天然赤铁矿为催化剂，在可见光照射、pH=3、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度1.5 mmol·L<sup>-1</sup>的条件下，罗丹明B可在180 min内完全脱色，2,4-二氯苯酚在24 h后降解率可达56%，溶出铁对氧化作用贡献较小，赤铁矿可稳定循环使用6次。

陈芳艳等<sup>[28]</sup>的研究表明，在300 W高压汞灯照射和异相Fenton氧化的共同作用下，Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/UV-Fenton体系在20 min时可使六氯苯的降解率达到94.5%。MUTHUVEL等<sup>[29]</sup>证实Fe(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂在太阳光照射下，表面Fe<sup>3+</sup>会转变成Fe<sup>2+</sup>。MAZELLIER等<sup>[30]</sup>提出多相体系催化机理和铁循环机制，认为反应实质是均相Fenton氧化，但当溶出铁不足时，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产·OH的过程以表面催化为主。刘婷<sup>[31]</sup>指出，催化剂表面Fe(III)光化学反应转变为Fe(II)是异相光Fenton反应的关键步骤之一，反应体系中·OH主要通过铁离子催化分解H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>直接光解及催化剂表面催化分解H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3种途径生成。HE等<sup>[22]</sup>的研究表明，铁矿物催化剂具有多孔结构，除了吸收光子产生电子外，当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>被吸附到其表面时，会与催化剂表面上的电子空穴对结合反应产生·OH。

本研究以黄铜矿(CuFeS<sub>2</sub>)、磁铁矿(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、磁黄铁矿(Fe<sub>1-x</sub>S) 3种天然含铁矿物作为催化剂，分别选用300 W高压汞灯、400 W氙灯、400 W金卤灯作为光源，以无光条件下异相类Fenton体系作为对照，考察了不同类型的光源对异相光Fenton体系催化氧化效果的影响，并重点比较了不同氧化体系中Fe<sup>2+</sup>溶出量和COD去除率的变化。

## 1 实验部分

### 1.1 废水性质

实验所用废水为通州某印染废水集中处理厂水解酸化-活性污泥好氧处理出水。在190~900 nm内进行光谱扫描，没有发现特征吸收峰。因此，根据现场经验，采用478 nm波长处的吸光度值对废水的色度进行表征，具体水质参数如下：pH为9.40、COD为81.32 mg·L<sup>-1</sup>、UV<sub>254</sub>=1.12、UV<sub>478</sub>=0.023、盐分为1.85 g·L<sup>-1</sup>、Cl<sup>-</sup>为227.80 mg·L<sup>-1</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>为729.60 mg·L<sup>-1</sup>。

### 1.2 天然矿物

实验所用天然矿物黄铜矿(CuFeS<sub>2</sub>)、磁铁矿(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、磁黄铁矿(Fe<sub>1-x</sub>S)均为工业品，所有矿物均过200目筛后备用，纯度在95%以上。X-射线衍射结果表明黄铜矿样品中含有少量黄铁矿杂质，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>样品中含有少量SiO<sub>2</sub>杂质，Fe<sub>1-x</sub>S样品中含有少量氟金云母杂质。

### 1.3 实验仪器和试剂

实验过程中用到的主要仪器有紫外可见分光光度计(T6新世纪，北京普析通用仪器有限责任公司)，光化学反应仪(BL-GHX-V型，上海比朗仪器有限公司)和恒温水浴摇床(COS-110X50，上海比朗仪器有限公司)。所用试剂均为分析纯。

## 1.4 光 Fenton 降解实验

用氢氧化钠或硫酸调节废水 pH, 在 250 mL 石英试管中依次加入催化剂、废水和  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 放入光催化反应装置内, 放有光源的石英冷阱置于中央。开启反应器, 间隔一定时间用针筒取样, 过滤测定铁离子浓度, 用氢氧化钠将水样调至碱性, 待  $\text{H}_2\text{O}_2$  没有残留后测定 COD 值, 且计算 COD 的去除率。

光催化实验的光源有汞灯、氙灯、金卤灯, 其中氙灯用于太阳光环境模拟, 金卤灯分别用于太阳光、可见光环境模拟。实验分别采用 18 W 低压汞灯、300 W 高压汞灯、400 W 氙灯、400 W 金卤灯作为光源, 通过滤光片控制入射光波长。低压汞灯发热量小, 实验时置于单层石英冷阱中; 高压汞灯、氙灯、金卤灯功率大, 发热量大, 实验时置于双层石英冷阱中, 冷阱接入 20 °C 恒温水进行循环冷却。

## 1.5 分析测试方法

采用重铬酸钾-微波消解法测定 COD。采用邻菲罗啉分光光度法测定铁离子浓度。通过测定  $\text{Fe}^{2+}$  和 1,10-邻菲罗啉的络合物在 510 nm 处的吸光度值以计算  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 低压汞灯照射下异相光 Fenton 体系处理效果

在 pH 为 4 时, 以天然矿物为催化剂的异相 UV-Fenton 体系对废水有较好的处理效果<sup>[7,10]</sup>。以主要发射波长为 18 W 低压汞灯作为辐照光源, 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $9.80 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件下反应 2 h, 催化剂投加量对 COD 去除效果的影响见图 1。由图 1 可见, COD 去除率随着催化剂投加量的增加而缓慢上升。因此, 确定催化剂  $\text{CuFeS}_2$  最佳用量为  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  的最佳用量为  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{FeSO}_4$  的最佳用量为  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

当 pH 为 4 时, 首先考察在无光条件下, 3 种矿物异相类 Fenton 氧化体系对废水中 COD 的去除效果, 其 COD 去除率、 $\text{Fe}^{2+}$  浓度随反应时间的变化见图 2。由图 2(a) 可见,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  和  $\text{CuFeS}_2$  催化体系中的 COD 去除率高于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  催化体系, 在反应 6 h 后,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 、 $\text{CuFeS}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  异相类 Fenton 体系对废水中 COD 的去除率分别达到 45.91%、45.64% 和 28.57%。由图 2(b) 可见, 3 种矿物异相类 Fenton 体系中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度随着反应时间缓慢上升,  $\text{CuFeS}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  催化体系中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度始终保持在较低水平 ( $0.40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  左右),  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  催化体系中溶出  $\text{Fe}^{2+}$  较多, 在反应至 2 h 和 6 h 后,  $\text{Fe}^{2+}$  浓度分别为  $0.78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $1.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。综上结果可知, 3 种异相类 Fenton 体系在反应过程中溶出的  $\text{Fe}^{2+}$  均较低<sup>[32]</sup>。

在 pH 为 4、反应 2 h 时, 有光和无光条件下, 各催化氧化体系对 COD 的去除效果见图 3。由图 3 可见, 异相类 Fenton 体系的去除效果较差, 各异相催化体系中 COD 的去除率均未达到 20%, 以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为催化剂时, COD 去除率仅有 8.58%。在低压汞灯光照后, UV-Fenton 体系对 COD 的去除率比 Fenton 氧化体系去除率提高了 8%; 与无光异相 Fenton 反应相比, 异相 UV-Fenton 体系对 COD 的去除率提高了 40% 左右。3 种异相 UV-Fenton 体系均使 COD 降至  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  左右, 去除效果依次为  $\text{CuFeS}_2(58.83\%) > \text{Fe}_{1-x}\text{S}(55.64\%) > \text{Fe}_3\text{O}_4(54.07\%)$ 。在单独  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化的条件下, COD 的去除率几乎为 0, 而 UV- $\text{H}_2\text{O}_2$  体系对 COD 的去除率为 34.09%。这表明单独的  $\text{H}_2\text{O}_2$  几乎不能降解废水中的耗

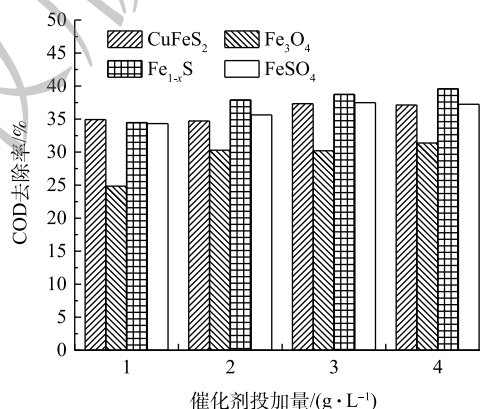


图 1 催化剂用量对 COD 去除率的影响

Fig. 1 Effect of catalyst dosage on COD removal

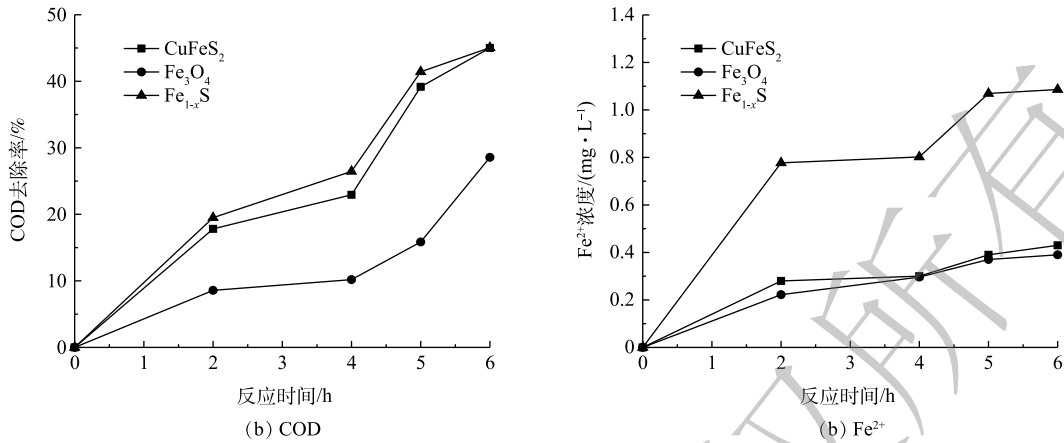


图 2 不同矿物异相类 Fenton 体系 COD 去除率和 Fe<sup>2+</sup>浓度变化

Fig. 2 Variation of COD removals and Fe<sup>2+</sup> concentrations in different mineral heterogeneous Fenton-like systems

氧有机物 (以 COD 计), 但在紫外光作用下, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 通过光解产生 OH, 以实现对部分耗氧有机物 (以 COD 计) 的降解。

### 2.2 高压汞灯照射下异相光 Fenton 体系处理效果

高压汞灯具有发射光谱波长范围宽、紫外辐射强度高优点。以 300 W 高压汞灯为光源, 考察了高压汞灯异相 UV-Fenton 体系对 COD 的去除效果。由图 4 可见, 在反应 2 h 后, CuFeS<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>1-x</sub>S 催化体系对 COD 去除率分别为 47.71%、40.31% 和 38.92%, COD 去除率随着反应时间均有小幅上升。在 3 种催化剂中, CuFeS<sub>2</sub> 催化氧化体系对 COD 的去除效果最佳, 在反应 4 h 后, COD 去除率可达 51.95%。

在上述反应过程中 Fe<sup>2+</sup>溶出量的变化见图 5。由图 5 可见: 在反应 2 h 后, 各体系溶出的 Fe<sup>2+</sup>很

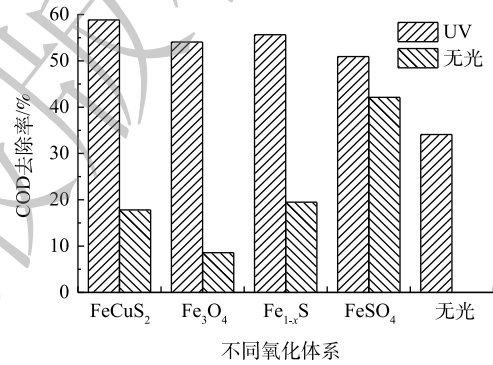


图 3 不同氧化体系处理效果对比 (UV: 18 W 低压汞灯)

Fig. 3 Performance comparison of different oxidation systems (UV: 18 W low-pressure mercury lamp).

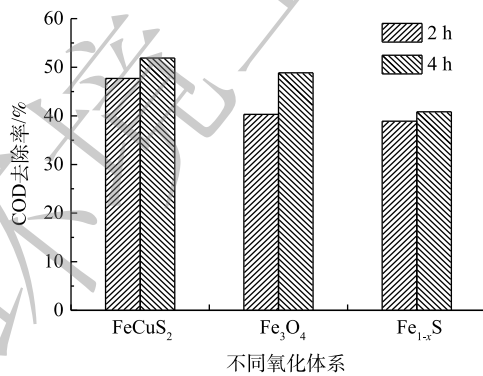


图 4 高压汞灯照射下不同氧化体系处理效果对比

Fig. 4 Performance comparison of different oxidation systems under high-pressure mercury lamp irradiation

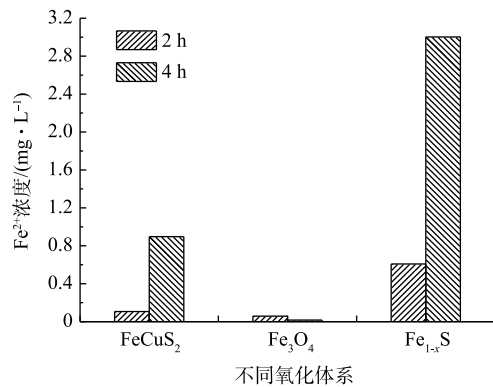


图 5 高压汞灯异相 UV-Fenton 体系中 Fe<sup>2+</sup>浓度比较

Fig. 5 Comparison of Fe<sup>2+</sup> concentration in heterogeneous UV-Fenton under high-pressure mercury lamp irradiation.

少；在反应 4 h 后，3 种催化剂的  $\text{Fe}^{2+}$  溶出量依次为  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  ( $3.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )  $>$   $\text{CuFeS}_2$  ( $0.90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )  $>$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )；溶出的  $\text{Fe}^{2+}$  可与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生均相 Fenton 反应，但以矿物表面催化为主。

### 2.3 氙灯照射下异相光 Fenton 体系处理效果

以 400 W 氙灯作为光源，用滤光片滤掉波长 400 nm 以下的光，考察了模拟异相太阳光 Fenton 体系对废水中 COD 的去除效果，结果见图 6。由图 6 可见，尽管氙灯发射光谱中紫外光强度较低，但有无滤光片对 COD 去除率的影响较大。与有滤光片相比，在无滤光片时  $\text{CuFeS}_2$ 、 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  催化体系对 COD 的去除率有所增加，这表明紫外光可在一定程度上提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  的利用率。随着反应时间延长至 6 h 时， $\text{CuFeS}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  催化体系对 COD 去除率有所提高，分别为 35.28%、26.04%、40.05%。

由图 7 可见， $\text{CuFeS}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  催化体系中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度较小 ( $< 1.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )，有无滤光片对体系中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的影响不大。 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  催化体系在反应 6 h 后， $\text{Fe}^{2+}$  浓度减少，这说明溶出  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生均相 Fenton 反应。当以氙灯作为光源时， $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  体系中同时存在均相和异相催化作用。但由于体系中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度低于  $1.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，均相催化作用的贡献十分有限。因此， $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 、 $\text{CuFeS}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面铁物种起主要催化作用，最终催化效果依次为  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$   $>$   $\text{CuFeS}_2$   $>$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

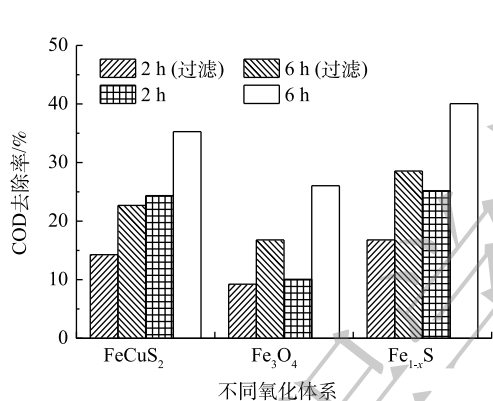


图 6 氙灯照射下不同氧化体系处理效果对比

Fig. 6 Performance comparison of different oxidation systems under xenon lamp irradiation

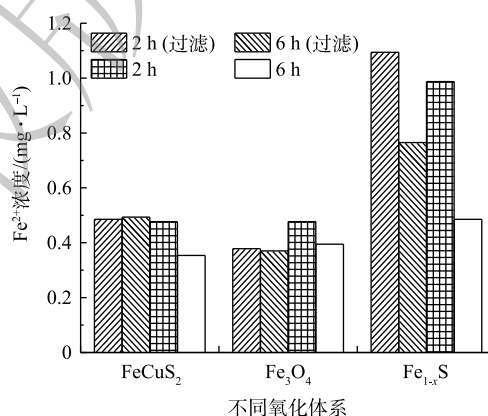


图 7 氙灯异相 UV-Fenton 体系  $\text{Fe}^{2+}$  浓度比较

Fig. 7 Comparison of  $\text{Fe}^{2+}$  concentration in heterogeneous UV-Fenton under xenon lamp irradiation.

### 2.4 金卤灯照射下异相光 Fenton 体系处理效果

以 400 W 金卤灯作为光源，考察了在可见光下异相光 Fenton 体系对废水中 COD 的去除效果，结果见图 8。设置一组对照实验，用滤光片过滤掉波长 400 nm 以下的紫外光。由图 8 可见，在无滤光片时，随着反应的进行，各氧化体系 COD 去除率有所增加，在 4 h 后的处理效果依次为  $\text{CuFeS}_2$  ( $45.90\%$ )  $\approx$   $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  ( $45.13\%$ )  $>$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $42.55\%$ )。在加滤光片后，滤光片可滤去波长 400 nm 以下的紫外光，而波长大于 320 nm 的光不能使  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解产生  $\cdot\text{OH}$ 。以  $\text{CuFeS}_2$  为催化剂时，反应 2 h 后 COD 去除率为 24% 左右， $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  催化效果更差，与无光条件下的

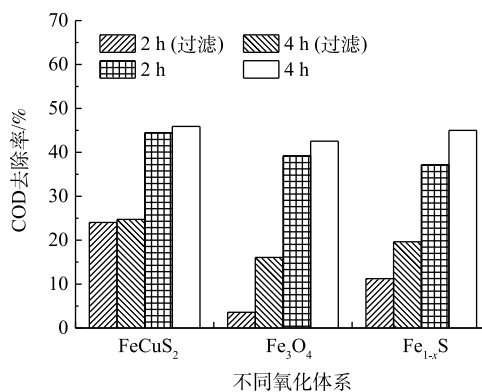


图 8 金卤灯照射下不同氧化体系处理效果对比

Fig. 8 Performance comparison of different oxidation systems under metal halide lamp irradiation

异相类 Fenton 氧化结果相似，这说明 3 种异相催化体系对可见光的响应较弱。

由图 9 可见，在有滤光片时，与 CuFeS<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相比，Fe<sub>1-x</sub>S 溶出 Fe<sup>2+</sup> 较多，反应 4 h 体系中 Fe<sup>2+</sup> 浓度为 2.36 mg·L<sup>-1</sup>，COD 去除率仅为 19.63%；Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化体系反应速率最慢，反应 2 h 后 COD 去除率仅为 3.58%。在不加滤光片反应 4 h 后，3 种催化剂的 Fe<sup>2+</sup> 溶出量依次为 Fe<sub>1-x</sub>S (3.75 mg·L<sup>-1</sup>) > CuFeS<sub>2</sub> (1.02 mg·L<sup>-1</sup>) > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (0.03 mg·L<sup>-1</sup>)，而 COD 的去除效果为 CuFeS<sub>2</sub> ≈ Fe<sub>1-x</sub>S > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，表明异相光 Fenton 体系以矿物表面催化为主。

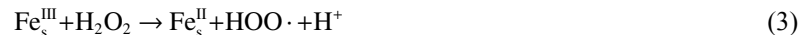
## 2.5 催化剂稳定性

在低压汞灯照射下催化剂的循环使用对 COD 去除率的影响如图 10 所示。由图 10 可见，随着天然含铁矿物循环次数的增加，COD 的去除率缓慢降低，但均保持在 50% 以上。这表明天然含铁矿物的光催化活性稳定，有效克服了均相 UV-Fenton 体系中催化剂无法重复利用的缺点，具有很好的应用价值。

## 2.6 催化机理

在 pH 为 3~7 时，CuFeS<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>1-x</sub>S 3 种矿物在光照 6 h 后，各体系中 Fe<sup>2+</sup> 溶出量均较小，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度由 9.8 mmol·L<sup>-1</sup> 分别降低至 3.22、3.76、2.38 mmol·L<sup>-1</sup>。这表明异相 UV-Fenton 体系中均相催化作用较弱，以矿物表面催化为主。在添加·OH 的淬灭剂后，在低压汞灯照射下，在 pH 为 4、CuFeS<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>1-x</sub>S 3 种矿物投加量分别为 1、2、2 g·L<sup>-1</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 9.8 mmol·L<sup>-1</sup> 的条件下，3 种矿物对 COD 去除率分别由 58.83%、55.64% 和 54.07% 均降低到 10% 左右。这表明异相 UV-Fenton 体系·OH 对有机物的氧化起主要作用。

·OH 产生途径有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光解、催化剂表面 Fe(II) 催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解、光致催化剂电荷分离和氧气二电子还原(式(1)~式(7))，其中 Fe<sup>II</sup><sub>s</sub> 和 Fe<sup>III</sup><sub>s</sub> 分别代表矿物表面的铁物种。



## 3 结论

1) 在无光条件下，COD 的去除率较低，在反应 6 h 后，对废水中 COD 的去除效果为 Fe<sub>1-x</sub>S ≈ CuFeS<sub>2</sub> >

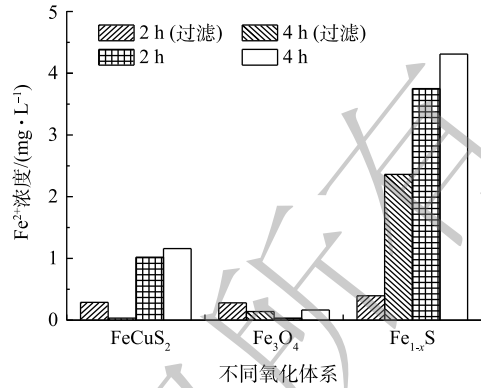


图 9 金卤灯异相 UV-Fenton 体系 Fe<sup>2+</sup> 浓度比较  
Fig. 9 Comparison of Fe<sup>2+</sup> concentration in heterogeneous UV-Fenton under metal halide lamp irradiation.

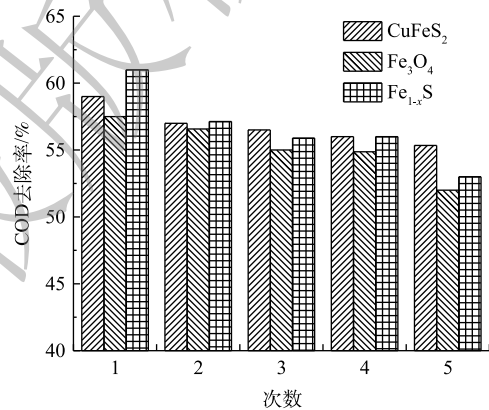


图 10 在不同体系中矿物催化剂的可重复利用性  
Fig. 10 Reusability of mineral catalysts of different systems.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 在3种体系中COD去除率分别为45.91%、45.64%和28.57%, 此时,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 体系中的 $\text{Fe}^{2+}$ 溶出量最多( $1.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 其他2个体系中的 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度均约为 $0.40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2) COD去除率对不同光源、不同催化剂的响应不同。以低压汞灯作为光源时, 反应2 h后COD去除率为 $\text{CuFeS}_2(58.83\%)>\text{Fe}_{1-x}\text{S}(55.64\%)>\text{Fe}_3\text{O}_4(54.07\%)$ ; 以高压汞灯作为光源时, 反应4 h后的COD去除率为 $\text{CuFeS}_2(51.89\%)>\text{Fe}_3\text{O}_4(48.86\%)>\text{Fe}_{1-x}\text{S}(40.83\%)$ ; 以氙灯为光源时(无滤光片), 反应6 h后的COD去除率为 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}(40.05\%)>\text{CuFeS}_2(35.28\%)>\text{Fe}_3\text{O}_4(26.04\%)$ ; 以金卤灯为光源时(无滤光片), 反应4 h后的COD去除率为 $\text{CuFeS}_2(45.90\%) \approx \text{Fe}_{1-x}\text{S}(45.00\%)>\text{Fe}_3\text{O}_4(42.55\%)$ 。

3) 在3种天然矿物催化体系中,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 、 $\text{CuFeS}_2$ 存在光腐蚀现象, 在 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 体系中 $\text{Fe}^{2+}$ 溶出量最大; 在以不同光源的异相光Fenton体系中,  $\text{CuFeS}_2$ 催化性能最为稳定, 其次为 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , 均以表面催化作用为主。

4) 4种光源对异相类Fenton体系的强化作用依次为低压汞灯>高压汞灯>金卤灯>氙灯。在汞灯照射下, 反应速率快, 氧化效果好; 以金卤灯作为光源时, 加滤光片前后反应体系处理效果变化较大, 这说明矿物异相类Fenton体系对可见光响应较弱; 以氙灯作为光源时, 各催化体系反应速率慢, 对COD的去除效果与无光条件下的异相类Fenton体系相似。

## 参 考 文 献

- [1] SAMSAMI S, MOHAMADI M, SARRAFZADE M H, et al. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 143: 138-163.
- [2] 杨明, 刘琪, 孙健, 等. 印染废水深度处理研究及应用进展[J]. *净水技术*, 2020, 39(10): 109-115.
- [3] 陈佩佩, 张弘, 郑华, 等. UV-Fenton光催化法深度处理紫胶漂白废水[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(8): 4459-4466.
- [4] 曾佚浩, 陈运进, 卢耀斌, 等. Cu-Co双金属氢氧化物非均相类芬顿催化剂去除磺胺甲恶唑[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(9): 2474-2484.
- [5] QU J F, CHE T H, SHI L B, et al. A novel magnetic silica supported spinel ferrites  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  catalyst for heterogeneous Fenton-like oxidation of rhodamine B[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(6): 1198-1203.
- [6] 黄一泉, 柏小龙, 黄晓文. UV/Fenton技术在腈纶废水中的应用研究[J]. *当代化工*, 2020, 49(9): 1965-1968.
- [7] 邓东升, 汤志涛, 石寒松, 等. 黄铜矿催化异相类Fenton反应处理染料废水研究[J]. *金属矿山*, 2016(11): 167-172.
- [8] 邵金秋, 温其谦, 阎秀兰, 等. 天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制[J]. *环境科学*, 2019, 40(9): 4072-4080.
- [9] 张俊涛. 天然含铁矿物激活过硫酸盐修复1, 1, 2-三氯乙烷污染的地下水[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [10] 荆王松, 王长智, 梅荣武, 等. 改性磁铁矿/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 非均相类Fenton体系催化降解橙黄II的研究[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2018, 45(4): 461-467.
- [11] 陈莉荣, 成路姣, 谷振超, 等. 天然磁铁矿/UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 对焦化废水中不同种类有机物的去除特性[J]. *化工学报*, 2018, 69(12): 5292-5300.
- [12] 陆仁强. 纳米磁铁矿催化降解邻苯二甲酸二丁酯[J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(12): 49-55.
- [13] 郭炳煌. 限域亚铁赤铁矿吸附五氯苯酚及芬顿氧化去除亚甲基蓝的研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2019.
- [14] 徐淑英, 陈建新, 王琳, 等. 不同晶型铁氧化物Fenton和UV-Fenton降解橙II的催化性能[J]. *安全与环境学报*, 2017, 17(4):

1448-1453.

- [15] ANDREOZZI R, CAPRIO V. Oxidation of 3, 4-dihydroxybenzoic acid by means of hydrogen peroxide in aqueous goethite slurry[J]. *Water Research*, 2002, 36(11): 2761-2768.
- [16] 王雅洁, 罗迎春. 光-针铁矿体系对水中As(Ⅲ)的去除[J]. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(4): 528-535.
- [17] 曾令玉, 杨昌柱, 李双, 等. 黄铁矿光电类Fenton处理PNP废水[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(9): 142-146.
- [18] CHE H, BAE S, LEE W. Degradation of trichloroethylene by Fenton reaction in pyrite suspension[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 185(2/3): 1355-1361.
- [19] KHATAEE A, GHOLAMI P, SHEYDAEI M. Heterogeneous Fenton process by natural pyrite for removal of a textile dye from water: Effect of parameters and intermediate identification[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 58: 366-373.
- [20] LI Y, LU A H, DING H G, et al. Microbial fuel cells using natural pyrrhotite as the cathodic heterogeneous Fenton catalyst towards the degradation of biorefractory organics in landfill leachate[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(7): 944-947.
- [21] 梁晓亮, 何宏平, 袁鹏, 等. 天然钽铁矿非均相Fenton法降解酸性橙Ⅱ的研究[J]. *矿物学报*, 2010, 30(1): 40-48.
- [22] HE J, MA W H, HE J J, et al. Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of  $H_2O_2/\alpha\text{-FeOOH}$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 39(3): 211-220.
- [23] 禹兴海, 韩玉桂, 冯雷. 交联壳聚糖树脂负载 $Fe^{2+}$ 非均相UV/Fenton体系催化氧化降解苯酚研究[J]. *三峡环境与生态*, 2011, 33(3): 1-4.
- [24] 王玉番, 鞠甜甜, 王永, 等. US/UV-Fenton体系处理不同工段的印染废水[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(5): 2754-2761.
- [25] 侯晓静. 异相Fenton体系铁循环调控及其污染物降解性能增强[D]. 武汉: 华中师范大学, 2018.
- [26] GUELOU E, BARRAULT J, FOURNIER J, et al. Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 44(1): 1-8.
- [27] 张钰, 顾彦, 杨慧, 等. 赤铁矿光助类Fenton降解有毒有机污染物[J]. *环境科学*, 2012, 33(4): 1247-1251.
- [28] 陈芳艳, 倪建玲, 唐玉斌, 等. 非均相UV/Fenton氧化法降解水中六氯苯的研究[J]. *环境工程学报*, 2008, 2(6): 765-770.
- [29] MUTHUVEL I, SWAMINATHAN M. Highly solar active Fe(Ⅲ) immobilized alumina for the degradation of acid violet 7[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(8): 857-863.
- [30] MAZTELLIER P, SULZBERGER B. Diuron degradation in irradiated, heterogeneous iron/oxalate systems: The rate-determining step[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(16): 3314-3320.
- [31] 刘婷. 非均相光芬顿体系的建立与内循环流化床反应器的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [32] 王勇, 李伟光, 宿程远, 等. 响应曲面法优化均相Fenton深度处理皮革废水[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(10): 2408-2414.
- (责任编辑: 曲娜)



## Advanced treatment of printing and dyeing wastewater by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed with natural iron minerals under different light source irradiation

CHEN Ting<sup>1</sup>, ZHAO Qi<sup>1</sup>, CHEN Quanyuan<sup>1,2,\*</sup>, HUANG Zhaolu<sup>1</sup>, LU Jun<sup>1</sup>, YAO Yuan<sup>1</sup>, LIU Xiaochen<sup>1</sup>

1. School of Environment Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China

2. Shanghai Institution of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China

\*Corresponding author, E-mail: qychen@dhu.edu.cn

**Abstract** Printing and dyeing wastewater is characterized by large discharge volume and complex components, and contains toxic aniline or carcinogens with azo moieties, thus it can hardly reach the national discharge standard. Cost-effective tertiary treatment technologies are required to meet the industrial reuse standards. The heterogeneous photo-Fenton oxidation with natural ferrous mineral catalysts was exploited to treat the biological effluent of printing and dyeing wastewater. The present work focused on comparison of the catalytic activity of natural ferrous minerals in heterogeneous photo-Fenton under different light sources including high-pressure mercury lamps, xenon lamps and metal halide lamps. Catalytic mechanisms were investigated in terms of organic pollutant removal and variation of iron ion concentrations. The result showed that UV-Vis light could remarkably improve the treatment effect of the biological effluent of printing and dyeing wastewater, and COD removal increased by 40% at an initial pH 3~7. Chalcopyrite, magnetite and pyrrhotite as catalysts in heterogeneous photo-Fenton oxidation could remove 58.83%, 54.07% and 55.64% COD, respectively. Minerals exhibited excellent reusability and could maintain over 50% COD removal after reuse of 5 cycles. When H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was taken as oxidant, the order of treatment efficiencies was following: pyrrhotite > chalcopyrite > magnetite > FeSO<sub>4</sub>, and low-pressure mercury lamp > high-pressure mercury lamp > metal halide lamp > xenon lamp. The pathway of oxidative species ·OH generation included H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition catalyzed by Fe<sup>2+</sup> and Fe(II) on minerals surface, photo-induced charge separation of catalyst and two-electron oxygen reduction reaction. At pH >3, the catalysis of Fe(II) on the mineral surface played a major role in ·OH generation, whereas the contribution of Fe<sup>2+</sup> homogeneous catalysis was negligible.

**Keywords** mineral catalysts; catalytic mechanism; heterogeneous photo-Fenton oxidation; printing and dyeing wastewater; tertiary treatment