

臭氧与几种酸性染料在水中的 反应动力学研究及其反应过程分析

顾 平* 张 振 王占生 陶葆楷

(清华大学环境工程系)

摘 要

臭氧和臭氧与其它工艺的结合使用对处理印染工业废水具有巨大的潜力。本文研究了臭氧与三种酸性染料在水中的反应动力学,并对染料——酸性媒介深黄 GG 与臭氧的反应过程进行了探讨。

研究表明: 1. 臭氧与染料在水中的反应遵循二级反应动力学, 反应动力学常数受染料分子结构的强烈影响; 2. 臭氧与偶氮类染料在水中反应时, 偶氮键 ($-N=N-$) 断裂, 可能产生硝基和亚硝基化合物, 这类化合物对人有强烈的毒性, 在工程实践中应有所警惕。

一、前 言

对印染废水采用传统处理方法有时不能达到要求, 因此, 必须探讨新的处理技术。本文提出臭氧和臭氧与其它工艺结合使用处理印染废水。过去, 对臭氧与各种污染物的反应动力学已有报道^[1-5], 但对本文研究的三种酸性染料尚未见报道, 而用臭氧处理酸性染料是较经济的一种方法^[6]。

目前, 人们已经研究了一百多种污染物在臭氧氧化过程中的中间产物和反应历程^[7-9]。染料分子中多有偶氮键作为发色团。这类化合物与臭氧的反应过程及能否产生有毒化合物是本文探讨的另一内容。

二、实 验 方 法

实验用臭氧发生器系北京顺义县环保设备厂制造。气相臭氧浓度随气量、电压和空气露点变化而变化, 本实验控制浓度为 10—20mg/L。

反应装置如图 1 所示。

配制 2L 溶液, 由上端注入反应器。将阀 T_2 打开, 控制气量基本恒定, 臭氧化空气的流量控制在 0.2—0.3L/min 左右, 每隔一定时间取样, 用靛红钾比色法测定水中臭氧浓度^[10], 同时在 710 型分光光度计上测定剩余染料浓度。测定时所用波长: 酸性媒介深黄 GG, 354nm; 酸性橙 II, 303nm; 酸性红 G, 308nm。

* 现在天津大学土木系环境工程教研组。

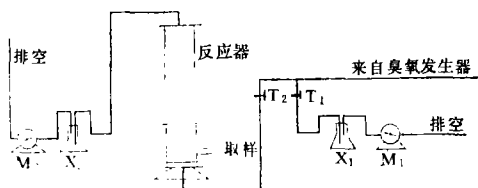


图 1 反应装置

M₁、M₂—湿式流量计 T₁、T₂—针形阀 X₁、X₂—洗瓶

Fig. 1 The reaction device

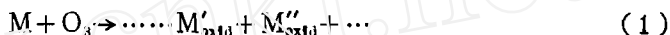
在研究臭氧与酸性媒介深黄 GG 在水中的反应过程中, 使用了薄层色谱(硅胶 涂料为 HF₂₅₄₊₃₆₆); 高压液相色谱(Varian-5000 型, 柱为 MCH-10, 流动相为 甲醇: 水=1, UV 检测器, $\lambda=280\text{nm}$); 紫外光谱(Hitachi-340 型分光光度计)。

三、试验结果和讨论

1. 臭氧与三种酸性染料在水中的反应动力学研究

臭氧与有机物的反应机理十分复杂, 根据 Hoigné 的归纳⁽²⁾, 有以下三种:

(1) 溶解有机物与臭氧的直接反应。对于这类反应, 一般可以描述为:



式中 M 为水中的微量污染物; M'_{\text{oxid}}、M''_{\text{oxid}} 分别为不同的准稳态中间产物。

(2) 臭氧分解形成的 OH[·] 自由基与溶解有机物反应。

(3) 溶质诱发反应。当水中存在高浓度的溴离子(如海水)或高浓度的二价锰离子(如在厌氧条件下的地下水), 经臭氧氧化后, 会生成溴酸根或高锰酸根离子。它们作为二级氧化剂或消毒剂再与水中的污染物发生反应。

目前有关臭氧反应动力学的报道大多是认为按直接反应途径进行的。

由于检测水中低浓度臭氧的困难, 国内若干报道中引用了下述模式^(4,5):

$$\frac{d(M)}{dt} = -KR(M) \quad (2)$$

式中 (M) 为水中污染物浓度 (mol/L); R 为臭氧投加速率 (mol/L·min); K 为反应动力学常数 (L/mol); t 为反应时间 (min)。

由于式 (2) 未考虑影响反应速率的关键因素——液相臭氧浓度, 因而从理论上讲不够严密。

本实验引用的模式为:

$$\frac{d(M)}{dt} = -K(M)(O_3)_{L1} \quad (3)$$

式 (3) 表示的反应级数, 对于液相臭氧浓度 (O₃)_{L1} 和残留染料浓度 (M) 都是一级, 总称为二级反应。

式中 (O₃)_{L1} 为液相臭氧浓度 (mg/L), K 为反应动力学常数 (L/min·mg), 其它符号意义同式 (2)。

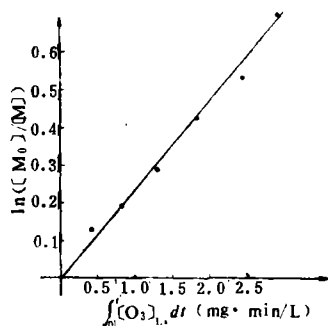


图2 酸性媒介深黄 GG 在臭氧氧化时 $\ln([M_0]/[M])$ 与 $\int_0^t [O_3]_{L} dt$ 关系图

Fig. 2 A plot of $\ln([M_0]/[M])$ vs. $\int_0^t [O_3]_{L} dt$ for acid mordant dye dark ozonization

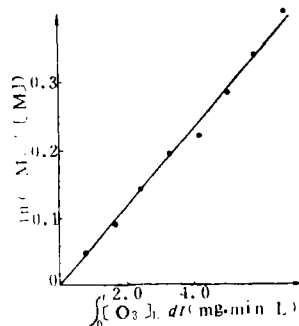


图3 酸性橙 I 在臭氧氧化时 $\ln([M_0]/[M])$ 与 $\int_0^t [O_3]_{L} dt$ 关系图

Fig. 3 A plot of $\ln([M_0]/[M])$ vs. $\int_0^t [O_3]_{L} dt$ for acid orange I ozonization

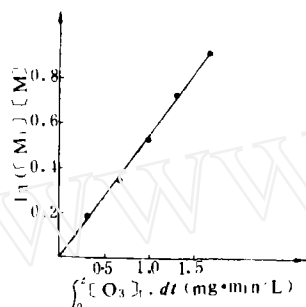


图4 酸性红 G 在臭氧氧化时 $\ln([M_0]/[M])$ 与 $\int_0^t [O_3]_{L} dt$ 关系图

Fig. 4 A plot of $\ln([M_0]/[M])$ vs. $\int_0^t [O_3]_{L} dt$ for acid red G ozonization

从图2—图4可见,臭氧对三种染料
的反应遵循反应动力学模式(3),将式(3)
积分可得:

$$\ln \frac{[M_0]}{[M]} = K \int_0^t [O_3]_{L} dt \quad (4)$$

染料的降解 $[M]/[M_0]$ 一般为 40% 左右,一方面由于受检测方法的限制,较深的臭氧氧化使染料的特征吸收峰消失,定量分析有较大的误差,另一方面,较深的臭氧氧化、臭氧与中间产物的反应不可忽视,此时将不会遵循二级反应动力学。

式(4)可表示为

$$\ln([M_0]/[M]) = K \overline{[O_3]_{L}} t \quad (5)$$

式中 $\overline{[O_3]_{L}}$ 是液相臭氧浓度的时均值,即:

$$\overline{[O_3]_{L}} = \frac{1}{t} \int_0^t [O_3]_{L} dt \quad (6)$$

为了直观的表示污染物被臭氧氧化的难易程度,可以定义一个函数,它表示在一定的液相臭氧平均浓度下,将污染物去除到一定程度所需要的时间,将式(5)改写为:

$$t = \frac{\ln([M_0]/[M])}{K \overline{[O_3]_{L}}} \quad (7)$$

为计算方便,令 $\ln([M_0]/[M]) = 1$ (即 $[M]/[M_0] = 37\%$),并以 τ 表示所定义的函数,可得:

$$\tau = (K [\text{O}_3]_{\text{LD}})^{-1} \quad (8)$$

从表 1 可见, 三种染料都属于酸性染料类, 然而它们对臭氧的反应活性有很大的差别, 造成这种差别的原因是染料分子结构的影响。由此可见, 根据染料的类别, 是不能判断其被臭氧处理的难易程度。

对于如式(4)型的反应动力学模式, 可以用于废水处理厂精确地控制运转。通常情况下, 废水在反应器中的停留时间和排放要求的出水浓度是固定的, 但进水浓度和气相臭氧浓度可能波动。如果在反应器中装一液相臭氧浓度连续测定仪, 连续测定 $[\text{O}_3]_{\text{LD}}$, 并根

表 1 三种酸性染料反应动力学常数 K 及 τ^*

Table 1 Rate constants for the reaction of ozone with three acid dyes

染料名称	$K(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$\tau (\text{min})$
酸性媒介深黄 GG	26.00	9.231
酸性橙 I	2.714	88.430
酸性红 G	10.71	22.409

* τ 值计算设 $[\text{O}_3]_{\text{LD}} = 0.2 \text{ mg/L}$

据式(4)编制程序, 反馈控制气量, 这样, 自动化控制是可能的。

2. 臭氧与酸性媒介深黄 GG 在水中反应过程的探讨

图 5 是酸性媒介深黄 GG 的水溶液在臭氧氧化深度不同的紫外吸收曲线。它是在实验室条件下获得的。从酸性媒介深黄 GG 的分子式 $\text{NaSO}_3 - \langle \text{O} \rangle - \text{N}=\text{N} -$

$\langle \text{O} \rangle - \text{COONa}$ 来看, $-\text{N}=\text{N}-$ 和 $-\text{COONa}$ 都是含有 π 电子的原子团, 会在紫外区及可见光区产生吸收峰, 因此常称其为发色团。 $-\text{N}=\text{N}-$ 键的最大吸收峰出现的位置, 因溶剂和化合物母体而异, 但肯定是位于近紫外区, 且摩尔吸光系数较大^[11]。 $-\text{COOH}$ 的吸收峰若以水作为溶剂出现在 204nm 处, 摩尔吸光系数较小 (<100)。 $-\text{OH}$ 被称为助色团, 是一

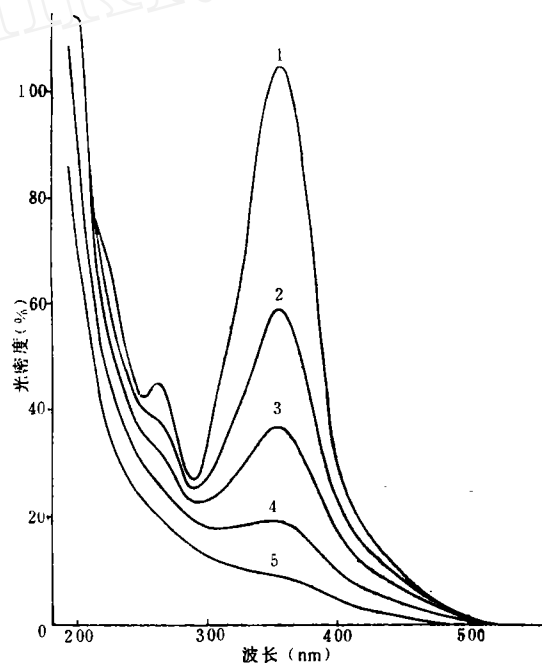


图 5 臭氧氧化酸性媒介深黄 GG 不同深度的 UV 谱图

Fig. 5 UV spectral changes during ozonization of acid mordant dye dark yellow GG.

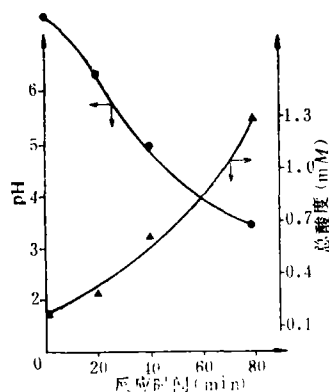


图6 总酸度和pH值变化曲线

Fig. 6 Total acidity and pH as functions of reaction time.

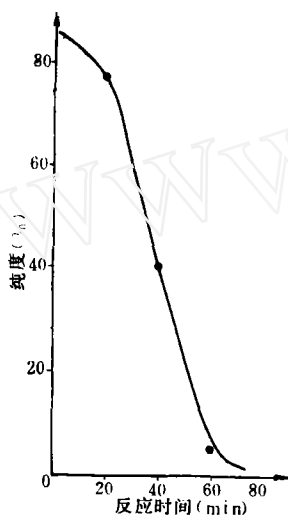


图7 纯度变化曲线

Fig. 7 Purity as a function of reaction time.

个在紫外区不产生吸收的官能团,它具有使生色峰向长波位移,并增加其强度的作用^[12]。在图5中,位于262nm处有一较小的吸收峰,这是苯环紫外光谱的B吸收带。在非极性溶剂中,它应该具有多重峰结构,但是由于用水作溶剂,这种精细结构消失了^[12]。根据上述分析可以推测,位于354nm处的吸收峰是由—N=N—键产生的。图5中曲线2、3、4、5是该染料水溶液在臭氧氧化深度不同时的紫外吸收曲线,其中位于近紫外区的第一个吸收峰都在354nm,该位置的光密度随氧化时间增加而递减。这描述了一N=N—键不断被臭氧氧化的过程。

图6中曲线的变化趋势表明,随着氧化深度增加,pH值降低,总酸度增加,即在臭氧氧化过程中,产生了酸性物质。根据文献^[13]的推测,这些酸性物质是由苯环开裂而产生的不挥发酸。

图7是染料在臭氧氧化过程中溶液纯度的变化曲线。纯度^[14](描述颜色深浅的一个指标)随氧化深度的增加而降低,说明生色体逐渐被破坏,即发色团与碳—碳双键或苯环构成的共轭体系被破坏。可以用偶氮键的断裂来解释上述纯度的降低。

表2 TLC 分析结果

Table 2 Results of TLC analysis

固定相	硅胶 HF ₂₅₄ +366
流动相	苯:乙醇:乙酸=45:8:8
R_{f1}	0 (紫色斑)
R_{f2}	0.077 (黄色斑)
R_{f3}	0.29 (紫外灯下观察)
R_{f4}	0.54 (紫外灯下观察)

臭氧氧化诸如酸性媒介深黄GG这样复杂的物质经历许多步骤,体系中有多种中间产物存在。精确地说这一过程应该是连串反应^[15]。薄层色谱实验证实了这一点。在臭氧氧化过程中,当臭氧消耗与染料重量之比为3.3时,实验结果如表3所示。从对比实验得知, $R_{f3}=0.077$ 的黄色斑为染料酸性媒介深黄GG。 R_{f3} 和 R_{f4} 表示的斑点仅在紫外灯下可见,呈暗斑点。这说明其在254nm或366nm处对紫外光有吸收。在这一氧化深度上,体系中除去残留的染料外,至少还有三个组分。

反应物与中间产物的数量是随氧化深度变化而不断变化的。图8和图9是高压液相

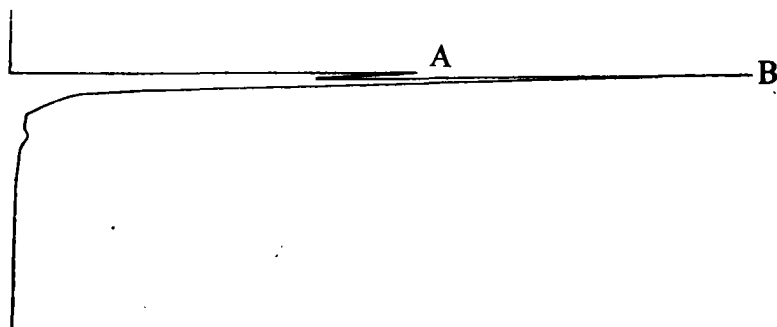


图 8 HPLC 谱图

A: 染料 B: 未知物

Fig. 8 HPLC graph

色谱分析结果。

图 9 中未知物的量是一个相对值。从图 9 可见,染料量随臭氧的吸收量增加而减少。其降解过程遵循二级反应动力学。在臭氧氧化初期,随吸收的臭氧量增加和染料的氧化,中间产物迅速增加,而后由于其被进一步氧化,数量又逐渐减少。当臭氧的吸收量为 30 mg/L 时,中间产物的浓度达到最大值。如果将反应过程中所有中间产物都分离出来,那么,反应过程中反应物、产物的数量关系就可被清晰地描绘出来。

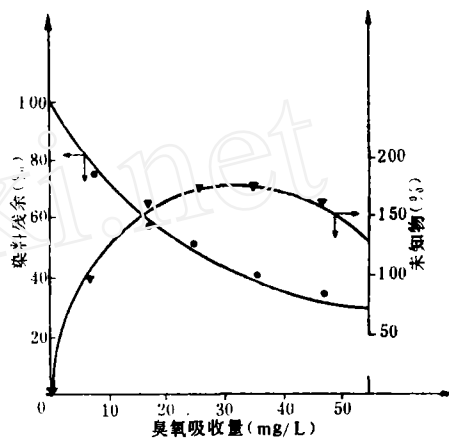


图 9 染料、未知物的数量与臭氧吸收量的关系

Fig. 9 Relationship between quantities of the dye, an unknown substance and consumption of ozone

四、结 论

1. 臭氧与所研究的三种酸性染料在水中的反应遵循二级反应动力学。染料的分子结构对反应动力学常数有很大的影响。式(3)引用液相臭氧浓度从理论上讲是比较严谨的,应用于工程实践中是方便的。

2. 根据上述实验结果,可以对臭氧与酸性媒介深黄 GG 在水中的反应过程作如下推测:臭氧首先攻击偶氮键,产生硝基和亚硝基化合物,而后芳香环破裂,产生多种不挥发有机酸。随着偶氮键断裂,生色体被破坏,颜色逐渐消退。

由于有机硝基、亚硝基化合物属剧毒化合物^[16],因此应在工程实践中引起注意。

在今后的研究中,应将臭氧氧化的中间产物分离出来,获得足够的光谱数据并研究中间产物的变化过程。广泛地研究染料(单一的及多种的)与臭氧在水中的反应动力学,为工程设计及运行积累资料。

参 考 文 献

- (1) Rice, R. G., AICBE Symposium, Series 209, 77, 79(1981).
- (2) Hoigné, J., *Ozonization Manual for Water and Wastewater* (Edited by Masschelein, W. J.), p. 57, 1982.
- (3) Joshi, M. G. et al., *Water Research*, 16(6), 1982.
- (4) 田金质, 饮用水臭氧-活性炭去除污染与机理的研究 (硕士学位论文), 哈尔滨建筑工程学院, 1981年.
- (5) 尹军, 臭氧与活性炭处理水中污染物的研究, (硕士学位论文), 哈尔滨建筑工程学院, 1982年.
- (6) 秋良池端, In "1st International Symposium on Ozone for Water and Wastewater Treatment, 1975.
- (7) Mallevialle, J., *Ozonization Manual for Water and Wastewater Treatment* (Edited by Masschelein, W. J.), p. 101, 1982.
- (8) 松居正树等, *American Dyestuff Reporter*, 72(1), 37(1983).
- (9) 松居正树, *Nippon Kagaku Kaishi*, 7, 1268(1982).
- (10) 顾平, 臭氧处理印染废水的机理研究 (硕士学位论文), 清华大学, 1984年.
- (11) 陈跃祖, 半微量有机分析, 高等教育出版社, p. 464, 1965年.
- (12) 天津大学等编, 有机化学, 人民教育出版社, p. 414, 1978年.
- (13) Rice, R. G., *Ozone Treatment of Industrial Wastewater*, Nokes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, U. S. A., 1981.
- (14) 张曾谔等译, 水和废水标准检验法(第13版), 中国建筑工业出版社, 1977年.
- (15) 许保玖, 当代给水与废水处理原理讲义, p. 18 清华大学出版社, 1983年.
- (16) 刘文宗译, 公害与毒物, 危险物, p. 344 石油化学工业出版社, 1978年.

1985年2月26日收到

KINETICS AND PATHWAY OF ACID DYES
OZONIZATION IN AQUEOUS SOLUTIONSGu Ping, Zhang Zhen, Wang Zhansheng, Tao Baokai
(Environmental Engineering Department, Tsinghua University)

ABSTRACT

The kinetics of acid dyes ozonization, as well as the reaction pathways, were studied experimentally.

The results showed that:

(1) The reactions were of second order. The rate constants were strongly affected by chemical structure of the dyes.

(2) Certain toxic nitro- and nitroso-compounds might be formed during the ozonization due to the breakdown of azo bond.