

两种活性染料废水的光催化氧化处理及回用研究

阮新潮, 曾庆福*

(武汉科技学院 环境科学研究所, 湖北 武汉 430073)

摘要: 在光催化氧化剂 DC-1 存在条件下, 利用光化学方法对某针织厂活性染料染色废水进行处理, 并考察温度、染料浓度、光照时间等因素的影响。结果表明, 染料浓度越低、反应时间越长、温度越高越有利于光催化降解的进行, 且出水应用于染色后皂洗、水洗效果与常规工艺无异。染料的降解机理可能为首先是分子中发色基团被破坏, 形成无色有机中间产物, 表现为溶液色度的下降较快, 随后才是中间产物的降解过程, 苯环、萘环等键能较高部位继续破坏, 染料从大分子结构逐步变为小分子结构并最终矿化。

关键词: 光催化氧化; 活性艳兰 KN-R; 活性艳红 X-3B; 染料废水; 回用

中图分类号: X791

文献标识码: A

文章编号: 1009 - 5160 (2003) - 0013 - 04

有关资料报道, 随着染料工业及纺织印染行业的迅速发展, 每年约有 1.6 亿 m^3 的染料废水排入各类水环境中。印染废水中残存的染料组分, 即使浓度很低时排入水体中也会造成水的透光率降低, 破坏水体的生态^[1]。

国内外对印染废水处理的主要方法有吸附法, 絮凝法, 生化法, 物理法, 化学法等。这些方法各具特点, 但要真正稳定地、连续地又价廉高效地运行, 还有许多工作要做。光催化氧化是一种新型的水污染处理技术, 即利用催化剂在紫外光的照射下, 在水中产生氧化能力极强的羟基自由基, 氧化水中污染物, 使其经过一系列中间过程, 最终生成 CO_2 和 H_2O , 由于其氧化彻底无二次污染, 是一种极具潜力的水污染处理技术, 也是未来水处理的趋势^[2]。

本文探索了在自己合成的催化氧化剂 DC-1 的存在下, 利用光催化氧化技术处理武汉某针织厂水溶性染料染色废水。考察了温度、染料浓度、光照时间等因素对光降解的影响。结果表明, 该法处理速率快, 氧化彻底, 经处理之后的水可以用于水洗, 进行回用, 大量节约了能源和资源。

1 实验仪器及试剂

1.1 实验仪器

pHS-25 精密酸度计(上海大普仪器厂); UV-1100 紫外-可见分光光度计(北京瑞利分析仪器有限公司); JH-12 型 COD 恒温加热器(青岛崂山电子仪器总厂); 光化学反应器(自制)

1.2 实验试剂

活性艳红 X-3B、活性艳兰 KN-R(天津化工试剂采购供应站); 以下试剂均为分析纯: 磷酸; 次氯酸钠; 重铬酸钾; 硫酸银; 氢氧化钠; 硫酸汞; 浓硫酸; 硫酸亚铁铵; 1,10-邻菲罗啉

2 试验方法

2.1 试验方法

将武汉某针织厂染色工业废水通过污水泵打入光催化氧化处理设备中, 在加入一定的 O_2 和光催化氧化

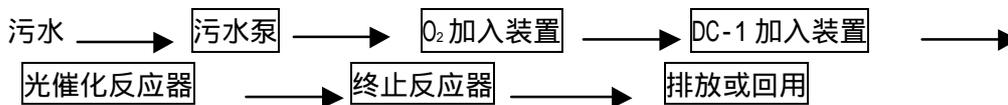
收稿日期: 2003-09-02

作者简介: 阮新潮(1972-), 男, 讲师, 研究方向: 废水处理和环境监测。

基金项目: 武汉科技学院资助项目(项目编号: 20012506)。

剂 DC-1 的条件下,于紫外光的照射下进行光催化氧化分解,将处理之后的水进行 COD 去除率、脱色率的测试及回用试验。

2.2 工艺流程



2.3 COD_{Cr}去除率及脱色率的计算

(1) 采用重铬酸钾法测定印染废水光催化氧化降解前后的 COD₀和 COD₁,使下式计算 COD 去除率 (COD_{Cr}的测定采用重铬酸钾法,参照 GB11914-89^[3]。)

$$\text{COD 去除率} = (\text{COD}_0 - \text{COD}_1) / \text{COD}_0 \times 100\%$$

(2) 采用分光光度法测定处理液的吸光度,在 400-700nm 波长范围内测定的吸光度值选取 11 个点依下式求脱色率:

$$\text{脱色率} = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 染料浓度对 COD 去除率、脱色率的影响

表 1 染料浓度与 COD 去除率、脱色率的关系

染料浓度 (g · L ⁻¹)		0.5	1.0	1.5	2.0
COD 去除率	活性艳红 X-3B	80.69	73.78	67.32	54.64
	活性艳兰 KN-R	75.62	70.30	63.21	48.30
脱色率	活性艳红 X-3B	96.32	98.47	98.76	99.30
	活性艳兰 KN-R	85.41	90.32	95.18	98.46

从表 1 可以看出,随着染料浓度的增大,脱色率升高,可以高达 99%以上,但 COD 去除率下降,浓度达到 2.0g · L⁻¹时,COD 去除率不超过 55%,这是因为染料浓度越高,其透光性越差,导致光子效率降低,引起光催化降解速率下降,处理就越困难。

3.2 温度对 COD 去除率、脱色率的影响

表 2 废水温度与 COD 去除率、脱色率的关系

温度 (°C)		20	40	60	80
COD 去除率	活性艳红 X-3B	40.32	68.21	73.78	82.22
	活性艳兰 KN-R	30.56	66.80	70.30	71.33
脱色率	活性艳红 X-3B	60.72	95.30	98.47	99.42
	活性艳兰 KN-R	57.18	88.45	90.32	92.10

从表 2 可以看出,随着温度升高,染料脱色率、COD 去除率也相应提高,当温度达到 40 °C 时为一个突变点,高于 40 °C,COD 去除率及脱色率均明显提高这可能是由于光催化氧化的激发反应需越过一个能级差,温度高时处于高能量的物质较多,易被激发,因而易发生反应。具体其原因有待进一步研究。

3.3 光照时间对 COD 去除率、脱色率的影响

表 3 光照时间与 COD 去除率、脱色率的关系

光照时间 (hr)		0	0.5	1	1.5	2.0
COD 去除率	活性艳红 X-3B	24.39	52.47	73.78	78.72	81.94
	活性艳兰 KN-R	32.10	46.70	70.30	75.73	79.77
脱色率	活性艳红 X-3B	27.30	96.10	98.47	99.10	99.80
	活性艳兰 KN-R	10.20	86.42	90.32	93.57	98.33

从表 3 可以看出, 随着光照时间的延长, COD 去除率、脱色率均在提高, 时间越长, 效果越好。这是因为由于光照时间越长, 提供的光量子数越多, 利用的能量就越多, 因而光降解的效果就会增强。但是由于时间增长, 消耗的能量越大, 综合这两方面的因素故我们选择光照时间为 1 hr。

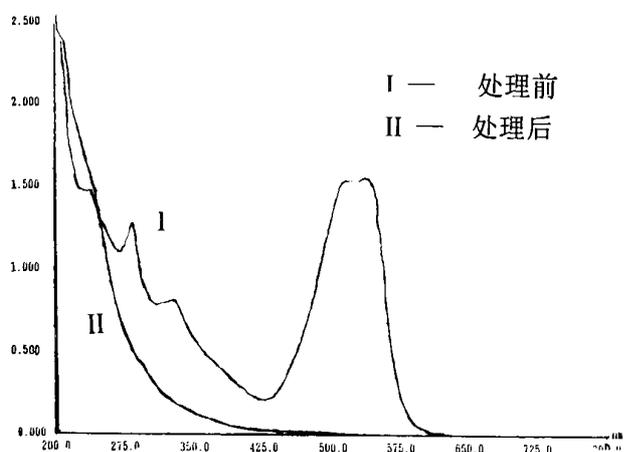


图 1 活性艳红 X-3B 废水处理前后紫外吸收光谱图

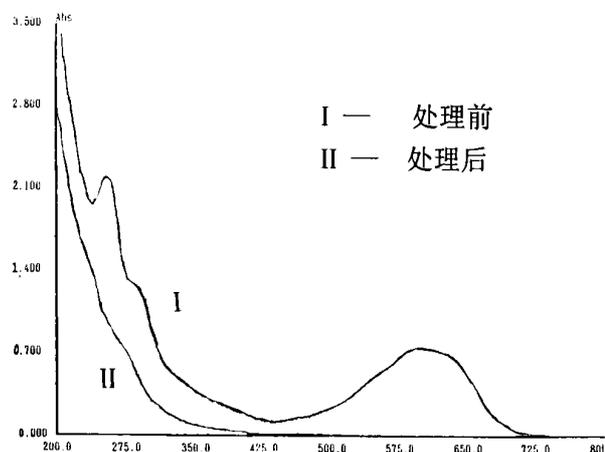


图 2 活性艳兰 KN-R 废水处理前后紫外吸收光谱图

3.4 降解机理分析

将处理前后的活性染料工业废水进行紫外吸收光谱分析, 从谱图 1、2 中可以看出, 活性艳红 X-3B 处理之后水在其原液的 512.5nm、285nm、235.5nm 处峰均消失了, 活性艳兰 KN-R 处理之后水在其原液的 593.50nm、265.50nm 处的峰也消失了, 这些均证明了染料溶液被降解了, 且在紫外区苯环的特征峰也消失了, 证明了苯环被打开了, 光催化氧化的彻底性, 再次表明其最终产物为 CO_2 、 H_2O 。

水溶液中的光催化氧化反应, 在半导体表面失去电子的主要是水分子, 水分子经催化后生成氧化能力极强的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, 另外, 在曝气富氧条件下, 溶液中的氧, 在酸性条件下容易与溶液中的离子反应 H_2O_2 , 在紫外光照射下也容易生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 是水中存在的氧化剂中反应活性最强的, 而且对作用物几乎无选择性。故氧化降解染料, 使染料脱色, 在染料脱色过程中首先是分子中发色基团被破坏, 形成无色有机中间产物, 表现为溶液色度的下降较快, 随后才是中间产物的降解过程, 苯环、萘环等键能较高部位继续破坏, 染料从大分子结构逐步变为小分子结构并最终矿化。

3.5 回用试验

将处理之后的水经检测, 证明无氧化性。且将处理之后的水及自来水分别用于染好布样的皂洗、水洗, 通过对比, 两者的皂洗样, 水洗样色差, 色差好于四级, 牢度优于 4.5 级。因而经过处理之后的水用于皂洗、水洗是可行的, 可以回用。

4 结论

从以上情况可以表明:

利用光催化氧化技术处理活性染料印染废水, 技术上是可行的。温度越高; 时间越长, 染料浓度越低处理效果越好。

染料的降解机理可能为首先是分子中发色基团被破坏, 形成无色有机中间产物, 表现为溶液色度的下降较快, 随后才是中间产物的降解过程, 苯环、萘环等键能较高部位继续破坏, 染料从大分子结构逐步变为小分子结构并最终矿化。

经处理之后的水可以用于水洗、皂洗, 大量节约能源和资源。光催化氧化技术是未来水处理技术的趋势。

参考文献:

- [1] 姜培武. 炉渣烟气处理印染废水探讨[J]. 纺织学报. 1993, 14(10): 45 ~ 46.
- [2] 阮新潮, 曾庆福. 印染废水终端处理工艺研究[J]. 自然杂志, 2001, 23(6): 328~331.
- [3] 中国标准出版社第二编辑室编. 水质分析方法国家标准汇编方法[M]. 北京: 中国标准出版社, 1996. 280~283; 477~480.

Study of Treating Dyeing Wastewater of Two Reactive Dye by Photo Catalysis and Oxidation and Reusing

RUAN Xin-chao, ZENG Qing-fu

(The Research Institute of Environmental Science, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan Hubei 430073, China)

Abstract: In the existence of photo catalyst and oxidant DC—1, we used the method of photo chemistry to treat dyeing wastewater from a knitting mill. Influence of reaction temperature, concentration of dye and photo irradiate time were explicitly investigated. It showed that it was easier to photo catalysis degradation when dye concentration was lower, reaction time was longer and temperature was higher, and the drain off water could be reused for soaping and washing after dyeing. Dye degradation mechanism could be that chromophore of molecule was destroyed firstly, and formed colorless organic mid-productions. Then organic mid-productions were be degraded, positions of higher bond energy such as phenyl or naphthyl were destroyed, and dye was degraded from big molecule to small molecule and was mineralized finally.

Key Words: photo catalysis and oxidation ; reactive blue KN-R ; reactive red X-3B ; dye wastewater ; reusing