

文章编号: 1004-1656 (2006) 05-0582-04

微波无极紫外光助双氧水处理活性艳红 X-3B 染料废水研究

施银桃, 夏东升, 曾庆福, 张钱根, 彭琳峰

(武汉科技学院环境科学研究所, 湖北 武汉 430073)

关键词: 微波; 无极灯; 活性艳红 X-3B 废水; 双氧水; 降解

中图分类号: O626 文献标识码: A

活性艳红 X-3B (C I ReactionRed 2) 是一种单偶氮染料, 其应用范围广泛, 可用于棉、粘纤、涤/棉、锦纶、蚕丝、羊毛、锦/粘等织物的染色和丝绸的印花, 因此其废水量大且色度深。目前染料废水的生物处理方法脱色效果差、占地面积大、处理周期长, 传统的物理法和化学法也存在着成本高、不能彻底矿化染料分子等缺点。近年来发展起来的光化学处理染料废水的方法及各种光化学组合技术日益受到人们关注, 但其中使用的普通紫外灯存在使用寿命短、启动慢、发光不稳定、电极材料易损等缺点^[1], 致使光化学方法处理废水的成本很高。本文利用微波产生的高频电磁波激发无极灯内填充气体产生紫外光, 应用于活性艳红 X-3B 染料废水的处理。研究了微波无极灯与双氧水联合作用对活性艳红 X-3B 染料废水的氧化效果, 并考察了双氧水用量、染料废水溶液初始浓度、pH 值、反应时间, 不同的氧化方法等因素对染料废水降解的影响, 初步探讨了活性艳红 X-3B 的降解反应机理, 微波无极紫外取代传统的普通紫外灯有可能成为光化学氧化一种新的有效途径。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

染料来自于天津染化厂, 未经纯化。双氧水 (30%), 上海化学试剂四厂。其它药品均为分析纯。

Haier 家用微波炉; UV1100 紫外可见分光光

度计 (北京瑞利分析仪器公司); Multi N/C 总有机碳 (TOC) /总氮 (TN) 分析仪 (德国耶拿分析仪器有限公司); 气相色谱-质谱分析仪 (HP-6890GC-5973MS)。自制的微波无极紫外光反应装置如图 1 所示。

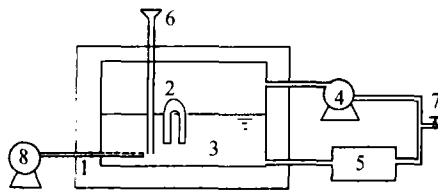


图 1 微波无极紫外光反应装置

Fig 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

其中: 1 为由一台海尔微波炉改装而成微波发生装置, (输出功率 700W, 频率 2.45GHz); 2 为自制 U 型无极紫外灯; 3 为反应器; 4 为循环泵 (循环量为 0.7L/min); 5 为冷凝控制器, 冷凝器由长 1.5m 的铜管置于冷却水中组成; 6 为进样口; 7 为取样口; 8 为空气泵, 曝气量为 400ml/min, 整个反应系统的连接采用弹性好, 可耐高温、耐腐蚀的硅胶管。

1.2 实验方法

在温度为 38℃, 初始 TOC = 29.05mg/L, pH = 6.57 下, 将 1200mL 初始浓度为 200mg/L 活性艳红 X-3B 溶液置于微波反应器中, 分别进行单独微波辐射、微波无极灯光照、单独双氧水氧化、微波无极紫外光联合双氧水氧化试验, 每隔 15min 取样分析, 测脱色率及最佳反应条件下的 TOC 去

收稿日期: 2005 - 04 - 06; 修回稿日期: 2005 - 12 - 14;

基金项目: 国家 863 基金项目资助 (2002AA601300); 湖北省教育厅重点科研项目 (2004D006)。

联系人简介: 施银桃 (1975 -), 女, 讲师, 主要从事水污染治理研究。Email: vintaoshihks@163.com.

除率。

2 结果与讨论

2 1 在微波无极紫外光及双氧水联合作用下不同反应条件对反应结果的影响

2 1 1 双氧水用量对染料废水脱色率的影响

由图 2 可知 :在微波无极紫外光系统中加入

氧化剂双氧水 ,能大大提高活性艳红 X-3B 染料废水的脱色率。微波无极灯光照 15m in 后 ,染料废水脱色率只有 20. 6 % ;微波无极灯光照 60m in 后 ,染料废水脱色率为 47. 7 % ;当双氧水用量大于 1g / L 时 ,反应 60m in 后 ,染料废水几乎完全脱色。从经济及处理效果综合分析可选择双氧水的最佳用量为 2. 5g / L ,反应 1h 脱色率达 100 % 。

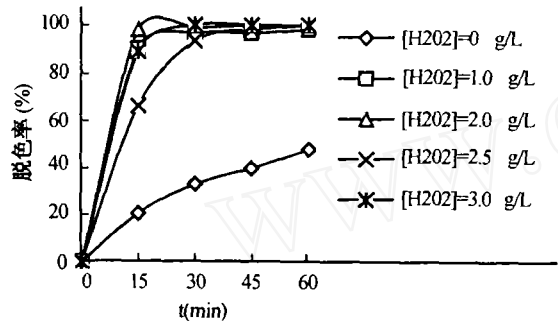


图 2 双氧水用量对染料废水脱色率
Fig 2 Effect of hydrogen peroxide (H₂O₂) dosage on decolorisation removal of the dye solution

2 1 2 染料溶液的初始 pH 值对反应的影响

当双氧水用量为 2. 5g / L 时 ,在不同的初始 pH 值下进行微波 /无极紫外灯 /双氧水氧化实验。由图 3 可看出 :当染料溶液初始 pH 值由 4. 0—9. 9 范围内变化时均可获得较高的脱色率 ,反应 30m in 后脱色率均大于 90 % ,反应 1h 后脱色率均大于 95 % 。故适合活性艳红 X-3B 染料废水降解的 pH 值范围较宽 ,在略酸性至略碱性范围内均可获得较好的氧化效果。

2 1 3 染料溶液的初始浓度对反应的影响

当双氧水用量为 2. 5g / L 时 ,在染料溶液不同的初始浓度下进行微波 /无极紫外灯 /双氧水 (简称为 :MW /UV /H₂O₂) 氧化实验 ,反应 30m in 后取样分析。由表 1 可看出 :染料溶液初始浓度从 0-

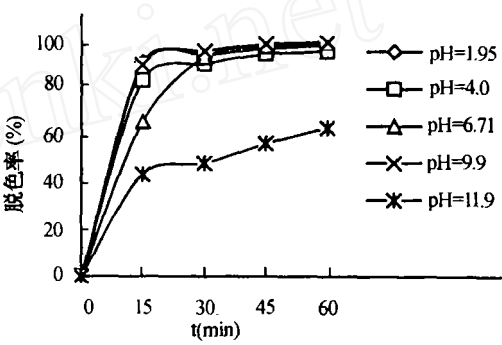


图 3 pH 值变化对染料废水脱色率的影响
Fig 3 Effect of pH on decolorisation removal of the dye solution

600mg / L 范围内变化 ,均可获得较高的脱色率。初始浓度低于 200mg / L 的 X-3B 染料溶液 ,反应 30m in 后脱色率都达到 100 % ;当初始浓度大于 400mg / L 时 ,脱色率略有下降。

表 1 染料溶液的初始浓度对反应的影响

染料溶液的初 始浓度 (mg / L)		50100150200400600					
脱色率 (%)		100	100	100	100	95.82	95.60

2 2 不同氧化方法对染料废水的去除效果

不同氧化方法对染料废水的脱色率和 TOC 去除率效果如表 2 所示。

表 2 不同氧化方法对脱色率 (%) 和 TOC 去除率 (%) 的影响

Table 2 Colour and TOC removal of dye solution using different oxidation processes

时间 (min)	氧化方法	脱色率 (%)				TOC 去除率 (%)			
		15	30	45	60	15	30	45	60
	MW alone	5.63	11.20	15.40	19.70	0.13	0.82	1.70	5.52
	MW /UV	20.60	33.00	39.70	47.70	0.54	1.10	5.30	9.10
	H ₂ O ₂ alone	36.10	46.30	52.00	55.70	0	0.32	0.40	0.48
	MW /UV /H ₂ O ₂	66.10	93.30	98.10	100	8.76	20.26	36.04	52.95

可以看出各种方法对染料废水的降解效果由大至小为 :微波激发无极紫外光联合双氧水作用

> 双氧水单独作用 > 微波激发无极紫外光作用 > 微波单独作用 ,即简称为 MW /UV /H₂O₂ > H₂O₂ a-

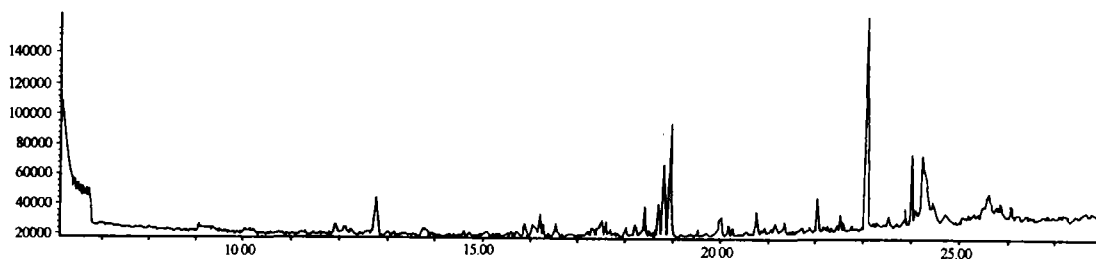
alone > MW /UV > MW alone。反应 60min 前,微波激发无极紫外光联合双氧水的氧化作用均大于双氧水和 MW /UV 作用之和,到反应一定时间(如 60min 后),由于反应条件均足够强,均能使染料废水完全脱色,但联合作用能在较短时间内使染料脱色。而且 MW /UV /H₂O₂ 对染料废水的矿化作用大于双氧水单独作用和 MW /UV 作用之和,说明紫外光双氧水联合作用不仅仅是二者的简单叠加结果,而是双氧水和紫外光间存在着一个协同作用。由双氧水直接氧化占主导地位的单独双氧水氧化过程能够对有机物进行降解,使染料废水达较高的脱色率,但不能作到完全矿物化,通过加紫外光辐射可以促进 ·OH 的生成,从而达到加速有机物的矿化^[2]。

2.3 微波无极紫外光与双氧水联合作用对活性艳红 X-3B 染料溶液降解机理初探

在实验过程中,可观察到微波无极紫外光联合双氧水氧化对活性艳红 X-3B 溶液各项指标去除率不相同,其去除率由大至小为:脱色率 > TOC 去除率 > TN 去除率。而且染料 TOC 去除率和 TN 去除率均与反应时间有良好的线性相关性,表明染料的矿化符合一级动力学特征。

以 TOC 去除率对 t 作图,得线性回归方程:
TOC% = 0.8879t - 3.034, R = 0.9914;

以 TN 去除率对 t 作图,得线性回归方程:
TN% = 0.3307t - 1.168, R = 0.9803;



(注:该色谱图为水样经微波无极紫外光联合双氧水反应 15min 后取样 25ml 加 10ml CH₃CH₂OH 和 1ml H₂SO₄ 在 50℃ 下衍生化 4h 后,再用 CCl₄ 萃取,取样 5ul 进样进行 GC/MS 分析的结果。)

图 4 X-3B 经 MW/UV/H₂O₂ 氧化 15min 后色谱图

Fig. 4 TIC chromatogram of X-3B oxidation 15min with MW/UV/H₂O₂ processes

结合 GC/MS 的检测结果,可推知此反应过程中偶氮基团的氮主要有两种转化方式,第一种是连接苯环或萘环的 C-N 单键被自由基打断,偶氮基团转变为氮气,第二种是偶氮双键被氧化,产生芳胺, NH₄⁺ 等化合物,这与相关文献报道的结论相一致^[3]。结合前面的实验数据及相关的光氧化文献资料^[4-9],可推知此反应过程中有自由基的产

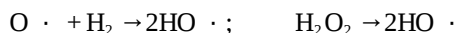
以脱色率对时间 t 作图,得对数回归方程:脱色率 % = 24.936Ln(t) + 2.0364, R = 0.9505

表明偶氮染料 X-3B 光氧化降解过程中,染料 X-3B 中的低键能 —N=N— 双键及其与苯环和萘环形成的大共轭发色体系首先被破坏,但并未进行实质性的氧化,此时反应主要是脱色反应;随着反应进一步进行,染料分子进行开环反应,染料分子由大分子结构变为小分子苯及萘的取代化合物;随着反应进一步进行,这些较小分子化合物进一步被氧化为各种有机羧酸或醛等小分子物质。随着反应时间的增加,有机羧酸和有机小分子被进一步降解、矿化为 CO₂ 和 H₂O, N₂ 使 TOC 和 TN 降低。光催化双氧水氧化染料过程中,TOC 虽降低了,但最终 TOC 去除率仍低于脱色率,它表明反应只是把染料分子部分氧化为小分子有机物,并未完全矿化为 CO₂ 和水。活性艳红 X-3B 染料分子中含有三种氮源(一个偶氮基团,一个二氯均三嗪环和一个连接萘环和三嗪环的氨基氮)。光化反应过程中, TN 降低,说明有部分氮转化为 N₂。由于染料的发色基团主要是由偶氮基团连接的共轭体系组成,因此脱色与偶氮基团上氮的转化有关,但脱色率远远大于 TN 去除率,说明偶氮基团的氮并未完全转化为 N₂。

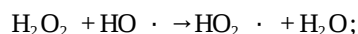
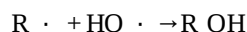
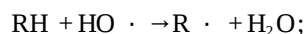
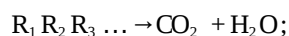
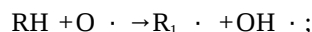
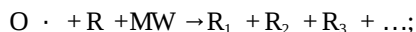
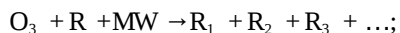
采用 GC/MS 分析反应后溶液中的产物(图 4),可检测到取代酚,苯胺,苯,硝基苯,己醛,乙醛,氨,二氧化碳,氮气等化合物。

生,微波无极紫外光联合双氧水氧化染料废水的机理可推断如下:

- (1)微波无极灯发出光了;
 - (2)在紫外光源及氧气和双氧水的作用下,产生大量具有强氧化能力的自由基(如 ·OH);
- $$O_2 + MW \rightarrow h\nu + e + O_2^+ + O_2 \cdot + O \cdot +$$



(3) 自由基与染料分子作用, 首先是发色基团被破坏, 然后染料分子进一步矿化。



(其中, R 表示染料分子; MW 表示微波; UV 表示紫外光; $h\nu$ 紫外光子; $\text{R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3 \dots$ 表示染料分子的氧化产物。)

参考文献:

- [1] 王尔镇, 染伟熠, 等. 照明工程学报, 2002, 13(3): 21 ~ 26
- [2] Petr Kláš, Jarom í Literák, Milan H. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999, 128: 145 ~ 149
- [3] Sho K, et al *Journal of photochemistry and photobiology. A Chemistry*, 2002, 148: 323 ~ 330
- [4] Hu C, Yu J C, Hao Z, et al *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 42: 47 ~ 55
- [5] Sowa M G, Manlsch H H. *Appl Spectrosc*, 1994, 48: 316
- [6] So C M, Cheng M Y, Yu J C, et al *Chemosphere*, 2002, 46: 905 ~ 912
- [7] Xu Y. *Chemosphere*, 2001, 43: 1103 ~ 1107
- [8] Wu F, Deng N S, Hua H. *Chemosphere*, 2000, 41: 1233 ~ 1238
- [9] Annemie B, Erik N, Renaat G, etc *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57: 609 ~ 658

Study on degradation of reactive brilliant red X-3B wastewater by combination with hydrogen peroxide and microwave electrodeless ultraviolet light

SHI Yin - Tao, XIA Dong - Sheng, ZENG Qing - Fu, ZHANG Qian - Gen, PENG Lin - Feng

(The Research Centre of Environmental Science, Wuhan Institute of Science and Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: The oxidation of 200mg/l reactive red X-3B wastewater was studied by a combination of electrodeless ultraviolet lamp and hydrogen peroxide, hydrogen peroxide alone, microwave alone, electrodeless ultraviolet light (UV) -radiation and microwave irradiation alone, respectively. the results showed that the different oxidation methods were that: $\text{MW} / \text{UV} / \text{H}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}_2 \text{ alone} > \text{MW} / \text{UV} > \text{MW alone}$ when treating time was 60 min, The dye solution was decolored completely, and TOC removal was 52.95%. The mechanism of degradation was explored primarily by GC-MS analysis

Key Words: Microwave; Electrodeless ultraviolet lamp; Reactive brilliant red X-3B wastewater; Hydrogen peroxide; Degradation

(责任编辑 夏传琴)