

紫外光助臭氧氧化处理活性 艳红 K-2BP 废水研究

施银桃 夏东升 李海燕 曾庆福

(武汉科技学院环境科学研究所, 武汉 430073)

摘要 以 300 W 高压汞灯为光源,研究了紫外光联合臭氧氧化、单纯臭氧氧化及单纯紫外光照处理 400 mg/L 的活性艳红 K-2BP 废水的可行性。结果表明:光催化臭氧氧化可加速有机物的矿化。在同样时间条件下,三者氧化能力由大至小为:UV/O₃ > 单独 O₃ > 单独 UV。运用 TOC、紫外-可见光谱(UV-Vis)、毛细管电泳(CE)等分析技术初步探讨了紫外光催化臭氧氧化活性艳红 K-2BP 溶液的降解效果及降解机理。

关键词 活性艳红 K-2BP 废水 紫外光照 臭氧氧化 脱色

Research on reactive red K-2BP wastewater treatment by photocatalytic ozonation

Shi Yintao Xia Dongsheng Li Haiyan Zeng Qingfu

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

Abstract The oxidation of 400 mg/L reactive red K-2BP wastewater were studied by photocatalytic ozonation, ozonation and ultravioletlight irradiation respectively. 300 W high-pressure mercury lamp was used as the light source. Results showed that the removal of TOC was great enhanced by photocatalytic ozonation. At the same condition, the oxidation abilities of three systems were: UV/O₃ > O₃ > UV. The mechanism of degradation was explored primarily by TOC removal, UV-Vis spectrometer and capillary electrophoresis(CE) analysis.

Key words reactive red K-2BP wastewater; ultraviolet light; ozonation; decolourization

活性染料不但具有优良的湿牢度和匀染性能,而且色泽鲜艳,使用方便,色谱齐全,成本低廉,因此,已成为纤维素纤维织物染色和印花的一类十分重要的染料^[1]。活性染料主要有 X 型、K 型及 KN 型 3 种类型。其中 K 型染料的稳定性较高,所需上染温度较高,染料具有一氯均三嗪基,因此其废水具有污染物浓度高、色度深、温度较高、毒性高、难生物降解等特点^[2]。活性艳红 K-2BP 是一种典型而又多为厂家采用的单偶氮染料,其化学性质较稳定,难于用生化法降解。紫外光催化氧化法在难生物降解有机物的处理中所显示出的强氧化性有可能成功地应用于此类废水的治理中^[3]。为此,本文进行了臭氧氧化及光催化臭氧氧化处理活性艳红 K-2BP 废水的研究。结果表明,臭氧氧化及紫外光/臭氧联合作用均可使活性染料废水达较高的脱色率,且光催化臭氧氧化可加速有机物的矿化。

1 实验部分

1.1 实验方法

在温度为 12℃,初始 pH=7 的条件下,将 1000 mL 初始浓度为 400 mg/L 活性艳红 K-2BP 溶液置于反应器中,分别进行单独光照、单独臭氧氧化、紫外光催化臭氧氧化试验。其中光源为 300 W 高压汞灯,臭氧由 CHYF-12A 型臭氧发生器产生,通过一个玻璃扩散器以分散小气泡形式进入装有水样的石英反应器中进行反应,过剩的臭氧被引入装有碘化钾的玻璃瓶吸收,通过调节氧气流量及通臭氧时间来控制臭氧量,臭氧浓度由碘量法测定。

资助项目: 国家“863”高技术研究发展计划资助项目(2002AA649210、2002AA601300); 武汉科技学院院基金资助项目(20032405)

收稿日期: 2003-03-10; 修订日期: 2003-04-26

作者简介: 施银桃(1975~),女,湖北武汉人,硕士,主要从事污水处理方面的研究工作。

1.2 分析测试方法

(1) 紫外-可见吸收:采用 UV1100 紫外可见分光光度计在 190—700 nm 进行波长扫描,石英比色皿为 1 cm。在可见波长范围(400—700 nm)内每隔 30 nm 定波长(即 400, 430, 460, 490, 520, 550, 580, 610, 640, 670, 700 nm 处)测量吸光度,以 A_0 表示样品处理前在 400—700 nm 波长范围内每隔 30 nm 定波长测量吸光度值总和, A_t 表示样品处理后在 400—700 nm 波长范围内每隔 30 nm 定波长测量吸光度值总和,脱色率表示如下:

脱色率(%) =

$$\frac{\text{处理前溶液 } A_0 - \text{处理后溶液 } A_t}{\text{处理前溶液 } A_0} \times 100\%$$

$$A_{513\text{ nm}}(\%) = \frac{\text{处理前溶液 } A_0 - \text{处理后溶液 } A_t}{\text{处理前溶液 } A_0} \times 100\%$$

(2) COD_{Cr} 的测定:GB11914-89 标准;

(3) TOC:Multi N/C TOC 分析仪,参照 GB13193-91 测试水样的 TOC 的方法,氧化铈为催化剂,总碳燃烧管温度为 850,采用 H_3PO_4 消解;

(4) CE:P/ACE™MDQ 毛细管电泳仪,紫外检测器,检测波长为 199 nm;缓冲溶液由 20 mmol/L 十二烷基硫酸钠,5 mmol/L 硼砂,3 mmol/L 磷酸钠组成,其 pH=9.2。

2 结果与讨论

2.1 活性艳红 K-2BP 溶液在不同方法下的降解

初始 $\text{COD}_{\text{Cr}} = 273.77 \text{ mg/L}$, $\text{TOC} = 102.00 \text{ mg/L}$, $\text{TC} = 126.58 \text{ mg/L}$, $\text{IC} = 24.58 \text{ mg/L}$,原样稀释 20 倍后 $A = 1.978$, $A_{513\text{ nm}} = 0.565$ 的活性艳红 K-2BP 溶液分别进行单独光照、单独臭氧化、紫外光催化臭氧化。

2.1.1 活性艳红 K-2BP 分子结构式及其紫外可见吸收光谱

由图 1 可见,活性艳红 K-2BP 为单偶氮染料,其分子结构中含有一氯均三嗪基及 2 个苯环和 1 个萘环,染料的共轭双键系统是由偶氮基联接芳环构成

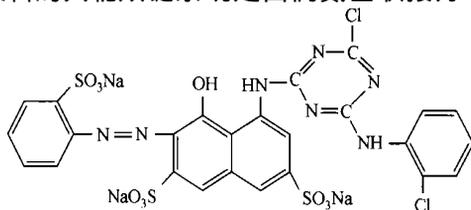


图 1 活性艳红 K-2BP 的分子结构式

Fig. 1 Structure of reactive red K-2BP

的。由图 2 染料水溶液紫外可见吸收图谱可知:活性艳红 K-2BP 水溶液在 200—700 nm 范围内有 3 个特征吸收峰,分别为 241 nm、286 nm 和 513 nm。苯环结构与萘环结构在紫外区,通过偶氮键而形成大的共轭体系的吸收在可见区($> 400 \text{ nm}$),其可见波长范围内最大吸收波长为 513 nm。

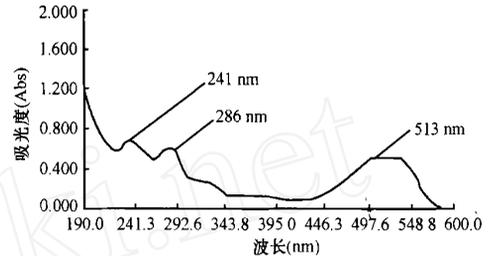


图 2 活性艳红 K-2BP 染料溶液的紫外可见吸收光谱

Fig. 2 The UV-Vis absorption spectrum of reactive red K-2BP dye solution

2.1.2 活性艳红 K-2BP 溶液在不同方法下的脱色率

根据朗白-比耳定律,在最大吸收波长处的吸光度与浓度有很好的线性关系,所以测量 513 nm 处吸光度可以反应水中染料浓度的情况。由图 3 和图 4 可知:当臭氧投加量达 450 mg/L 时(反应 90 min),单独紫外光照对染料废水脱色率仅为 14.41%,单独臭氧化可使脱色率达 96.71%,紫外光催化臭氧化法可使脱色率达 100%,脱色率提高 4 个百分点。说明臭氧化及紫外光/臭氧化法均可打断活性艳红 K-2BP 染料分子的发色基团,达较高的脱色率。

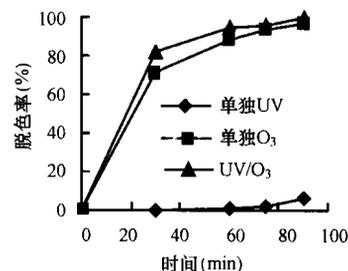


图 3 不同氧化过程的脱色率

Fig. 3 Color removal rates in different oxidation processes

2.1.3 活性艳红 K-2BP 溶液在不同氧化条件下的 COD_{Cr} 去除率

由图 5 可知:反应 90 min 后,单独紫外光照对染料废水 COD_{Cr} 去除率很低。单独臭氧化可使 COD_{Cr} 去除率达 67.90%,紫外光催化臭氧化法可使 COD_{Cr} 去除率达 75.80%。

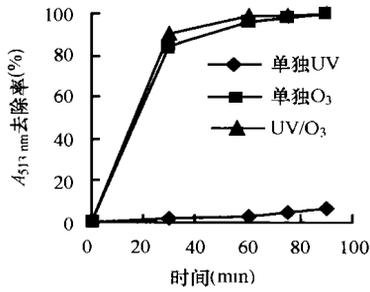


图4 不同氧化过程的 A_{513 nm} 去除率

Fig. 4 A_{513 nm} removal rates in different oxidation processes

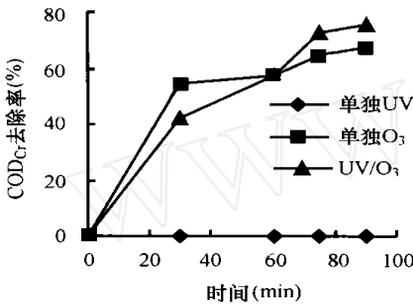


图5 不同氧化过程的 COD_{Cr} 去除率

Fig. 5 COD_{Cr} removal rates in different oxidation processes

2.1.4 活性艳红 K-2BP 溶液在不同方法下的 TOC 去除率

由图6可知:反应90 min后,单独紫外光照对有机物 TOC 去除没有作用。单独臭氧化可使 TOC 去除率达 27.73%,紫外光催化臭氧化法可使 TOC 去除率达 51.00%,TOC 去除率提高 20 多个百分点。说明紫外光臭氧联合作用不仅仅是二者的简单叠加结果,而是臭氧和紫外光间存在着一个协同作用。由臭氧直接氧化占主导地位的单独臭氧化过程能够对有机物进行降解,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矿化的效果^[4,5]。

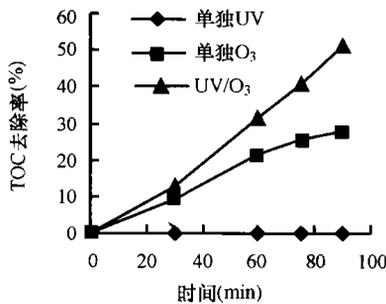


图6 不同氧化过程的 TOC 去除率

Fig. 6 TOC removal rates in different oxidation processes

2.1.5 活性艳红 K-2BP 溶液在不同方法下的 IC 去除率

由图7可知:反应30 min后,单独臭氧化和光催化臭氧化后 IC 去除率均大于 80%,这是因为原水中无机碳含量较低,而由有机碳氧化成的无机碳主要以 CO₂ 和 CO₃²⁻ 的形式存在,由于臭氧化过程带入大量氧气,使无机碳从液态转变为气态,从而 IC 去除率较高。

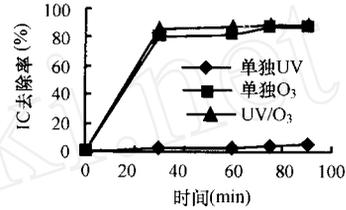


图7 不同氧化过程的 IC 去除率

Fig. 7 IC removal rates in different oxidation processes

2.1.6 活性艳红 K-2BP 溶液在不同方法下的 TC 去除率

由图8可知:反应90 min后,单独紫外光照对总碳的去除率为 0.36%,紫外光催化臭氧化可使 TC 去除率达 57.73%,较单独臭氧化提高近 20 个百分点。

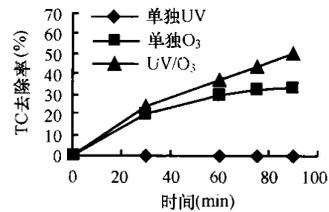


图8 不同氧化过程的 TC 去除率

Fig. 8 TC removal rates in different oxidation processes

2.2 光催化臭氧化对活性艳红 K-2BP 溶液中各水质指标的去情况及其机理初探

由图9可知:光催化臭氧化对活性艳红 K-2BP 溶液中各项指标去除率不相同,其去除率由大至小为:脱色率 > COD_{Cr} 去除率 > TOC 去除率。同时染料脱色率、COD_{Cr} 去除率、TOC 去除率均与反应时间有良好的线性相关性。

以脱色率对时间 t 作图,得回归方程:

$$\text{脱色率}(\%) = 0.2878t + 75.121, R = 0.9673$$

COD_{Cr} 去除率对 t 作图,得回归方程:

$$\text{COD}_{Cr}(\%) = 0.5895t + 24.543, R = 0.9828$$

以 TOC 去除率对 t 作图,得回归方程:

$$\text{TOC}(\%) = 0.6384t - 6.7917, R = 0.9998$$

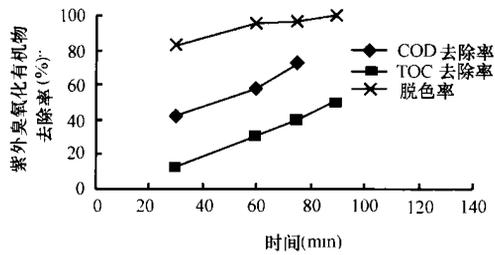


图 9 UV/O₃ 对活性艳红 K-2BP 溶液的氧化效果

Fig. 9 Degradation of reactive red K-2BP solution by UV/O₃

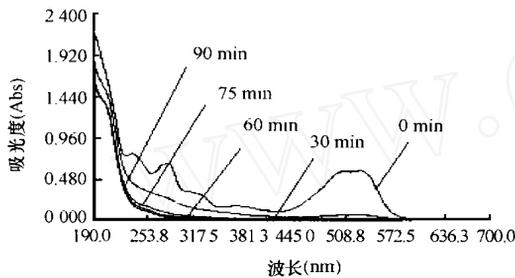


图 10 UV/O₃ 氧化前后紫外-可见吸收光谱图

Fig. 10 The UV-Vis absorption spectrum of reactive red K-2BP oxidation by UV/O₃

通过计算,可得在此试验中,86 min 后,溶液完全脱色;128 min 后,COD_{Cr}去除率达 100%;167.28 min 后,染料溶液完全矿化。光催化臭氧氧化染料过程中,TOC 随反应时间的增大而逐渐减小,表明反应过程中有部分有机物逐渐矿化为无机物。TOC 虽降低了,但最终 TOC 去除率仍大大低于脱色率,它表明反应只是把染料氧化为小分子有机物,并未完全矿化为 CO₂ 和水。说明反应是先打断染料分子的发色基团,使染料脱色,然后进行开环反应,使染料分子逐步矿化。

图 10 为活性艳红 K-2BP 溶液经光催化臭氧氧化 0 min、30 min、60 min、75 min、90 min(从上至下)后的紫外可见吸收光谱。经紫外光催化臭氧氧化后,3 个

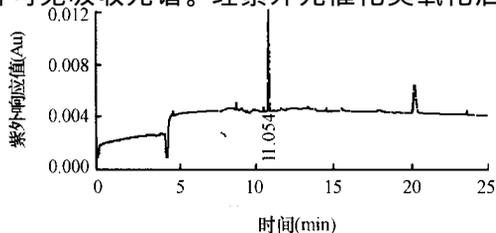


图 11 活性艳红 K-2BP 溶液原水毛细管电泳图

Fig. 11 The CE chromatogram of reactive red K-2BP untreated

特征吸收峰均消失,表明反应后,发色基团及苯环和萘环均被打断。

由 UV/O₃ 氧化前后的 CE 图(图 11、12)可知:原水在 11.054 min 处有一强吸收峰,经 UV/O₃ 氧化 30 min 后,其吸收峰已消失,说明反应后染料分子结构已被打断。

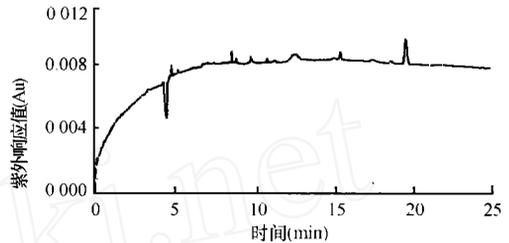


图 12 UV/O₃ 氧化 30 min 后毛细管电泳图

Fig. 12 The CE chromatogram after oxidation for 30 min by UV/O₃

3 结论

(1) UV/O₃、单独 O₃ 和单独 UV 三者对分散兰溶液的脱色率、COD_{Cr}去除率、TOC 去除率由大到小为 UV/O₃ > O₃ > UV。

(2) 单独紫外光照对染料废水几乎没作用;单独臭氧化和光催化臭氧化均可使染料废水达很高的脱色率和较高的 COD_{Cr}去除率,反应 90 min 后,染料废水的脱色率均达 96% 以上,COD_{Cr}去除率达 67% 以上,TOC 去除率由单独臭氧化的 27.73% 可提高到 51%,说明紫外光催化臭氧化可加速有机物的矿化。

(3) 染料废水的反应机理为首先是发色基团的断裂,然后再开环降解,最终使苯环及萘环均断裂。

参考文献

- [1] 王菊生主编. 染整工艺原理(第 1 版). 北京:中国纺织出版社,1997. 387
- [2] 孙从军,潘煜. 印染用水的臭氧脱色试验研究. 印染, 2000, (12): 26—28
- [3] Gary R. Peyton, William H. Gaze destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. photolysis of aqueous ozone. Environ. Sci. Technol., 1998, 22: 761—767
- [4] C. Guillard. Photocatalytic degradation of butanoic acid. Influence of its ionization state on the degradation pathway: Comparison with O₃/UV process. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, (135): 65—75
- [5] M. Klare, G. Waldner, R. Bauer, et al. Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation. Chemosphere, 1999, 38(9): 2013—2027

(责任编辑:郑晓梅)