

# 微波等离子体强化内电解降解活性艳蓝 KN-R 染料溶液

李黎<sup>1,2</sup>, 曾庆福<sup>1</sup>, 阮新潮<sup>1</sup>, 李海燕<sup>1</sup>

(1 武汉科技学院 环境科学研究所, 湖北 武汉, 430073; 2 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉, 430074)

**摘要:** 采用微波等离子体强化内电解技术处理活性艳蓝 KN-R 溶液, 考察活性炭、铁屑、体积比为 1:1 的铁碳混合物在单纯反复内电解 (吸附) 和微波等离子体再生反复内电解 (吸附) 中的脱色率和 COD<sub>Cr</sub> 去除率。结果表明: 铁碳混合物反复微波再生利用四次, 脱色率仅下降了 3.92%, COD<sub>Cr</sub> 去除率也仅下降了 8.03%, 比同等条件下的单独活性炭和单独铁屑都要好。从 SEM 分析上可以看到, 经过微波等离子体再生处理, 活性炭内部孔隙增大, 铁屑表面遍及蜂窝状凹孔, 比表面积增大, 内电解效率提高。

**关键词:** 微波等离子体; 活性艳蓝 KN-R; 活性炭; 铁屑

中图分类号: O646.51

文献标识码: A

文章编号: 1009-5160 (2005) -0044-05

印染废水的特点是水量大、色度深、碱性大、有机污染物含量高、水质复杂, 是难以处理的工业废水之一<sup>[1]</sup>。传统的对印染废水的处理技术主要有物理方法, 化学方法, 物化方法, 生化方法等。其中较经济和效果较好的有吸附法和内电解法<sup>[2]</sup>。单独活性炭对染料的吸附和对色度的去除是有限的, 且存在着再生使用的问题, 单独铁屑内电解虽运行成本低, 效果比较明显, 但仍存在着絮凝床堵塞和铁屑结块等弊病<sup>[3]</sup>。

活性炭的微波再生具有时间短、耗能低、效率高等优点, 当活性炭和铁屑一同置于微波场下再生处理时, 铁屑尖端的金属点位能与微波发生强烈的相互作用, 出现强烈的打火放电现象, 国外也有学者研究了金属物质及含金属催化剂在微波场下打火放电, 并分析为微波激发产生微波等离子体, 并同时伴有等离子体化学反应<sup>[4]</sup>。

本实验采用微波等离子体技术对内电解材质活性炭和铁屑进行反复再生和反复利用, 先将活性炭、铁屑或铁碳混合物放入内电解柱中循环反应, 当反应达到平衡后, 再将其取出, 放入微波炉中进行微波等离子体再生, 研究活性炭、铁屑、铁碳混合物对活性艳蓝 KN-R 溶液的脱色率和 COD<sub>Cr</sub> 去除率, 并采用扫描电镜对微波等离子体再生前后的活性炭和铁屑进行观察、对比, 初步探索微波等离子体强化内电解反应的作用机制和反应机理。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和仪器

活性艳蓝 KN-R (上海染化八厂), 其它所用试剂均为分析纯。

紫外-可见分光光度计 UV-1100 (北京瑞利分析仪器公司), COD 恒温加热器 JH-12 (青岛崂山电子仪器总厂), JSM-5610LV 扫描电镜 (日本电子株式会社)。

### 1.2 实验装置示意图 (见图 1)

### 1.3 试验方法

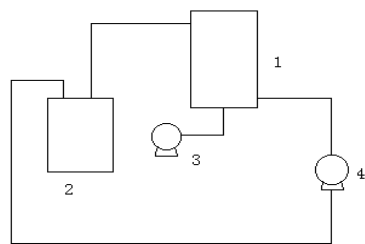
染料活性艳蓝 KN-R 初始浓度为 500mg/L, 初始 COD<sub>Cr</sub> 值为 426.51, 溶液总体积为 2500ml, 循环速度 50rpm, 鼓气量 5ml/min, 微波处理前内电解反应时间为 2.5h, 间隔 30min 取样; 微波功率选择 850W, 微波加热时间为 2min, 微波处理后

收稿日期: 2005-03-02

作者简介: 李黎 (1972—), 女, 在读硕士生, 研究方向: 水污染控制技术。

基金项目: 国家科技部“863”基金资助项目 (项目编号: 2002AA601300)。

内电解反应时间仍为 2.5h, 间隔 30min 取样, 分别测定残液的吸光度值和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值。



1—内电解反应器；2—染液槽；3—鼓气泵；4—蠕动泵

图1 内电解循环装置图

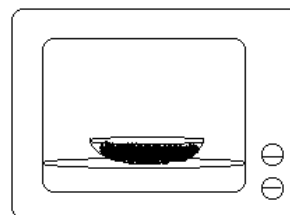


图2 微波再生装置图

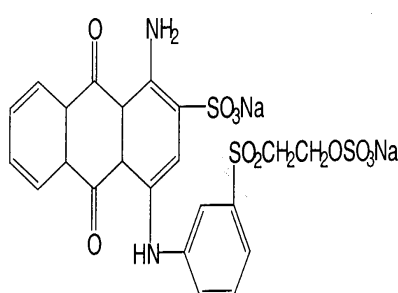


图3 活性艳蓝 KN-R 分子式和 200-800nm 紫外扫描图谱

## 2 结果和讨论

### 2.1 活性艳蓝 KN-R 分子式和紫外扫描图谱

活性艳蓝 KN-R 属于蒽醌结构活性染料, 其发色基团为 2-磺基-1, 4-二氨基蒽醌大共轭结构, 水溶液在 200—800nm 内有 3 个特征吸收波长 257nm, 298nm, 592nm; 257nm, 298nm 分别是苯甲酮和醌型在紫外区的吸收带, 592nm 为可见部分的最大吸收波长, 用作脱色率的计算<sup>[5]</sup>。

### 2.2 残液 $A_{592}$ 去除率和 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率比较

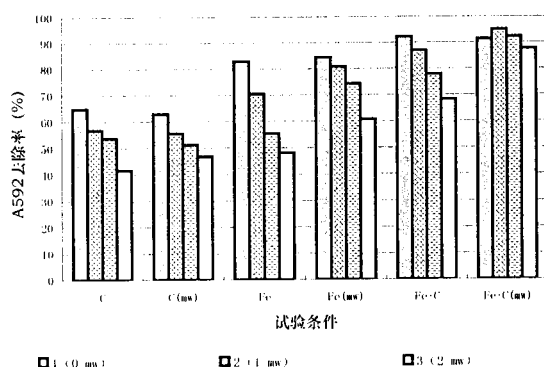


图4 不同试验条件下  $A_{592}$  去除率的比较

注: C——600ml 活性炭反复吸附; C (mw) ——600ml 活性炭反复微波再生吸附; Fe——600ml 铁屑反复内电解; Fe (mw) ——600ml 铁屑反复微波再生内电解; Fe+C ——300ml 活性炭和 300ml 铁屑铁碳混合物反复内电解; Fe+C (mw) ——300ml 活性炭和 300ml 铁屑铁碳混合物反复微波再生内电解; 1 (0-mw), 2 (1-mw), 3 (2-mw), 4 (3-mw) 对于 C, Fe, Fe+C 分别指的是反复内电解 (吸附) 的 1, 2, 3, 4 次; 对于 C (mw), Fe (mw), Fe+C (mw) 则分别指的是未微波处理, 微波再生一次, 二次, 三次的不同试验条件。

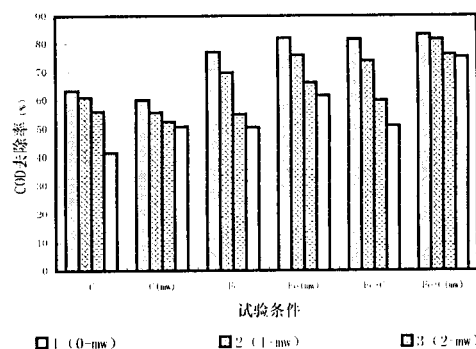


图5 不同试验条件下  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的比较

单独活性炭反复吸附四次, 吸附时间为 60min 时,  $A_{592}$  去除率分别为 64.79%, 56.78%, 53.69% 和 41.61%。第四次吸附的  $A_{592}$  去除率较第一次降低了 23.18%。单独活性炭反复再生吸附四次, 吸附时间为 60min 时, 四次吸附对色度的去除率分

别为 63%, 55.57%, 51.28% 和 46.85%。反复再生吸附四次色度去除率下降了 16.15%。比单纯反复吸附少下降 7.03%。同样, 在  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率上, 反复吸附四次的活性炭  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率下降了 21.85%, 反复再生吸附四次的活性炭  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率下降了 9.45%, 后者比前者少下降 12.4%。

单独铁屑反复内电解, 反应时间为 60min 时,  $A_{592}$  去除率分别为 82.98%, 70.52%, 55.47% 和 48.16%。第四次内电解  $A_{592}$  去除率较第一次降低了 34.82%。单独铁屑反复再生内电解, 反应时间为 60min 时, 四次内电解对色度的去除率分别为 83.47%, 80.87%, 74.31% 和 60.71%。反复再生内电解四次色度去除率下降了 22.76%。比单纯反复内电解少下降 12.06%。在  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率上, 反复内电解四次的铁屑  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率下降了 26.7%, 反复再生内电解四次的铁屑  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率下降了 20.46%, 后者比前者少下降 6.24%。

活性炭的微波再生原理是清楚的, 在微波辐射过程中, 活性炭吸收微波能, 使温度达到 1000℃ 以上, 在活性炭孔隙中吸附着的有机物、残留炭和  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、水蒸汽等在微波作用下克服范德华力吸引, 开始脱附。在致热和非致热效应的共同作用下有机物一部分燃烧分解, 放出  $\text{CO}_2$  气体, 一部分炭化, 这部分炭和原有的残留炭在高温下发生水煤气反应后被去除, 从而活性炭内部孔隙逐步扩大, 活性炭的吸附能力得以再生<sup>[6]</sup>。实验数据表明单独铁屑在微波场下反复再生, 对染料的降解能力也有所提高, 铁屑在微波场中, 吸收微波能<sup>[7]</sup>, 表面尖端的一些“热点”温度上升很快, 当温度达到空气的“着火点”, 就会出现金属打火的现象, 在微波场中, 铁屑发生变化的主要是表面结构的变化和表面得到很强的氧化, 从下面的 SEM 图可以清楚地看到, 铁屑经过微波加热后, 表面层受到损耗, 金属表面出现蜂窝状的凹孔, 结构发生变化, 从而提高了内电解的反应能力。

铁碳混合物进行反复内电解, 在 60min 时, 从一到四次内电解,  $A_{592}$  去除率分别为 92.32%, 87.07%, 77.88% 和 68.25%, 四次内电解脱色率降低了 24.07%, 铁碳混合物进行反复再生内电解, 在 60min 时, 从一到四次内电解,  $A_{592}$  去除率分别为 91.54%, 95.07%, 92.33% 和 87.62%, 四次内电解脱色率降低了 3.92%, 比简单重复内电解脱色率少降低 20.15%。在  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率上, 在 60min 时, 四次内电解  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率降低了 30.64%, 四次反复再生内电解,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率降低了 8.03%, 比单纯反复内电解少降低 22.61%。

潮态的铁碳混合物在微波场下存在微波诱导催化氧化反应, 铁屑某些金属位能上的“热点”将加速活性炭和铁屑表面及内部的有机质的去除<sup>[8]</sup>。同时, 由于铁屑和活性炭的共存, 在微波场下的打火现象比单铁和单碳都要剧烈, 这种金属打火, 气体中放电的现象, 形成的散落的弧光放电, 可以称之为常压下微波场内形成一种密度相对稀薄的等离子体, 以及由此产生的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等强氧化剂  $\text{O}_3$ 、 $\cdot\text{OH}$  等活性自由基和电弧 (紫外光)<sup>[9]</sup> 都有助于活性炭孔隙中的有机物进一步解吸, 脱附, 分解, 炭化<sup>[10]</sup>, 在降解污染物的同时, 对活性炭重新恢复活性有促进作用, 同时也加强了铁屑表面的改性, 提高其内电解反应的能力。

比较活性炭、铁屑和铁碳混合物三者反复吸附 (内电解) 一次和四次  $A_{592}$  去除率和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的数值可以看到, 铁碳混合物经微波反复再生四次的两项去除率的变化很小,  $A_{592}$  去除率下降 3.92%,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率下降 8.03%, 而单独活性炭及单独铁屑经反复再生吸附 (内电解) 后两项去除率都有相当程度的降低, 说明铁碳混合物在微波场下确实存在一定的协同作用, 使之再生效果优于单独活性炭和单独铁屑。

在绝对数值的比较上, 在同等条件下, 铁碳混合物对染料降解的去除率也明显优于单铁和单碳, 反应时间为 1.0h 时, 铁碳反复微波再生反复内电解四次, 铁碳混合物对活性艳蓝 KN-R 溶液色度的去除率分别为 91.54%, 95.07%, 92.33%, 87.62%;  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率分别为 83.25%, 81.56%, 76.21%, 75.22%, 1.0h 时, 在色度去除率上, 反复铁碳混合物比单碳约高 40.77%, 比单铁提高 26.91%, 在  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率上, 铁碳混合物比单碳约高 24.59%, 比单铁提高 13.72%。由此可以看出, 铁碳混合物微波再生反复利用对染料废水色度去除和有机物的降解都具有更好的效果和利用价值。

### 2.3 活性炭和铁屑的 SEM 分析

我们将未处理的活性炭、铁屑及铁碳混合物在潮态下 (类似循环反应后的活性炭、铁屑及铁碳混合物, 表面是潮湿的, 但是沥不出水分), 分别放入微波腔中 850W 下再生 2min, 在此条件下, 活性炭和铁屑的温度可达到 1200℃ 以上<sup>[11-13]</sup>, 结果显示, 铁碳混合物中活性炭和铁屑的变化和单独活性炭和铁屑 (均和未处理的活性炭、铁屑相比较), 其变化是类似的, 具体的比较如下:

#### 2.3.1 活性炭

从活性炭再生前后的 SEM 图比较中可以看到, 由于活性炭中的水分子以及其他有机物等迅速被加热而急剧挥发, 产生蒸汽压, 从原料内部向外部爆炸般地压出<sup>[14]</sup>, 由于这种剧烈作用, 活性炭的微孔孔径变大, 并且形状由圆形变得不规则。同时其他不同放大倍数的 SEM 图显示, 在微孔扩大的同时, 表面孔和过渡孔及微孔也出现部分塌陷<sup>[15]</sup>。活性炭在微波等离子

体的作用下, 变化主要发生在孔隙结构上, 表面结构未发生明显变化, 活性炭的变化类似于微波再生。

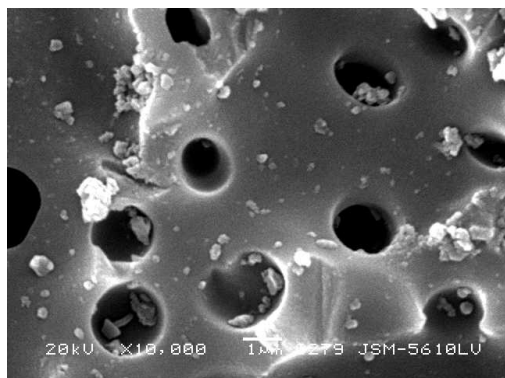


图 6 未处理活性炭×10000 SEM 图

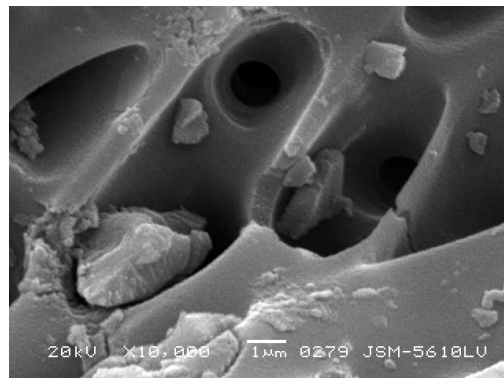


图 7 活性炭微波再生 2min×10000 SEM 图

### 2.3.2 铁屑

铁屑在微波场中表面点位被选择性地加热到很高温度, 并由此形成打火放电, 等离子体再生使得铁屑表面生成密布的蜂窝状的凹孔, 表面结构发生明显的改变, 由此提高了参加内电解反应的铁屑的比表面积, 提高了铁屑参加内电解反应的效率。

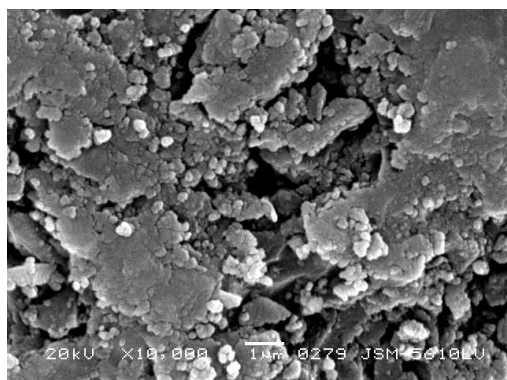


图 8 未处理铁屑×10000 SEM 图

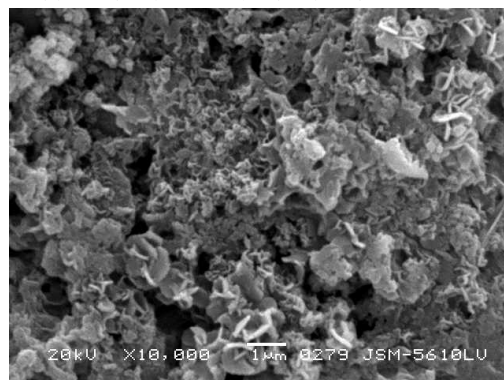


图 9 铁屑微波再生 2min×10000 SEM 图

### 2.3.3 铁碳混合物

由于我们所使用的活性炭中也含有少量铁, 因此在微波等离子体条件下, 活性炭也出现轻微的打火现象, 打火的程度比较为: 铁碳混合物>铁屑>活性炭。由于铁碳混合物的打火放电现象更剧烈, 混合物中铁屑表面生成的凹孔更深, 说明微波等离子体的作用程度也加深。

## 3 结论

从以上的分析讨论可以得出以下结论:

(1) 通过试验比较活性炭、铁屑、铁碳混合物反复吸附(内电解)和反复再生吸附(内电解)对活性艳蓝 KN-R 溶液的降解情况可知, 铁碳混合物的降解效果优于单独活性炭或铁屑。反应 1.0h 时, 在色度去除率上, 铁碳混合物比单碳约高 30.17%, 比单铁提高 26.91%, 在  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率上, 铁碳混合物比单碳约高 19.17%, 比单铁提高 13.72%。微波对内电解的强化作用表现在活性炭的微波再生、铁碳协同的微波诱导催化氧化和微波等离子体效应上。

(2) 从活性炭和铁屑的 SEM 放大图上可以看到, 经过微波等离子体处理, 活性炭内部孔隙增大, 变化类似微波再生作用, 铁屑表面密布蜂窝状凹孔, 表面结构发生明显改变。

### 参考文献:

- [1] 吴燕. 印染废水处理方法的现状与展望[J]. 北方环境, 2000, 7 (3): 37~41.
- [2] 杨良玉, 曾庆福, 杨俊, 等. 微波再生铁屑-活性炭处理染料废水[J]. 武汉科技学院学报, 2003, 16 (5): 43~45.
- [3] 沈滨, 李尚文. 一种新型水处理技术-内电解法絮凝床的研究[J]. 化工矿物与加工, 2002, (1): 19~21.
- [4] Yuri Yu.Tanashev, Viktor I.Fedoseev, Yuri I Aristov. Methane processing under microwave radiation: Recent findings and

- problems[J]. Catalysis Today, 1998, 42:333-336.
- [5] 杨锦宇. 染料的分析与剖析[M]. 北京: 化工工业出版社, 1997. 162~164.
- [6] 傅大放, 邹宗柏, 曹鹏. 活性炭的微波辐照再生试验[J]. 中国给水排水, 1997, 13 (5): 7~9.
- [7] 张国宇, 王鹏, 姜思朋, 等. 微波诱导氧化处理雅格素红 BF-3B150%染料废水的研究[J]. 环境科学, 2004, 25 (6): 52-55.
- [8] 姜思朋, 王鹏, 张国宇, 等. 微波诱导氧化法处理 BF-BR 染料废水[J]. 中国给水排水, 2004, 20 (4): 13-15.
- [9] 杨良玉, 曾庆福, 杨俊, 等. 微波强化内电解处理活性艳红 X-3B 染色废水[J]. 武汉科技学院学报, 2004, 17 (2): 36~40.
- [10] 江霞, 蒋文举, 朱晓帆, 等. 微波改性活性炭的吸附性能[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5 (1): 43-46.
- [11] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 326-327.
- [12] Chih-Ju G.Jou, H.S.Tai. Application of granulated activated carbon packed-bed reactor in microwave radiation field to treat BTX[J]. Chemosphere, 1998, 37: 685-698.
- [13] Hun-Shan Tai, Chih-Ju G.Jou. Application of granular activated carbon packed-bed reaction in microwave radiation field to treat phenol[J]. Chemosphere, 1999, 38: 2667-2680.
- [14] 彭金辉. 微波辐照再生味精厂中废活性炭[J]. 林产化学与工业, 1998, 18 (2): 89-90.
- [15] 蒋文举, 江霞, 朱晓帆, 等. 微波处理对活性炭孔隙结构的影响[J]. 林产化学与工业, 2004, 24 (3): 21-24.

## Study on the Degradation of Reactive Brilliant Blue KN-R Solution with Internal Electrolysis Intensified by Microwave Plasma

LI Li<sup>1, 2</sup>, ZENG Qing-fu<sup>1</sup>, RUAN Xin-chao<sup>1</sup>, LI Hai-yan<sup>1</sup>

( 1 The research institute of Environmental Science, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan Hubei, 430073, China;  
2 Dep. of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei, 430074, China)

**Abstract:** This study applied the microwave plasma technology to treat reactive brilliant blue KN-R solution. The absorbance of the solution, the rate of reduction of COD<sub>Cr</sub> were recorded whilst varying specific experimental factors: the use of active carbon, iron and then a mixture of both were investigated under repeated internal electrolysis(absorption)or repeated microwave plasma regenerative internal electrolysis (absorption). The results of this study indicate that the degradative effect of the mixture of active carbon and iron is better than the two components on their own sole. After regenerating four times, the absorbant removal degraded 3.92%, COD<sub>Cr</sub> removal degraded 8.03% only. From SEM analysing figure, we can see the inner micropore of active carbon become larger, the appearance of iron spreaded sunken point like honeycomb all over, surface area and the efficiency of inner electrolysis of iron all increased.

**Key words:** microwave plasma; internal electrolysis; reactive brilliant blue KN-R; active carbon; iron