

无极紫外光降解活性艳蓝 KN-R 染料溶液的研究

孟祥周^{1,2}, 夏东升¹, 吴雨川¹, 陆晓华², 曾庆福^{*1}

(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: 实验首次将一种新型光源—无极紫外灯应用于染料废水的降解, 考察反应过程中染料脱色率, TOC 去除率, pH 值的变化情况, 并与普通紫外光的降解情况进行了比较。实验表明, 染料活性艳蓝 KN-R 溶液经过无极紫外光处理 110min 后, 脱色率达 73%, TOC 去除率达 34%, 而普通紫外光对染料的脱色率只有 8%, TOC 基本上没有变化。

关键词: 无极紫外灯; 普通紫外灯; 活性艳蓝 KN-R

中图分类号: X791

文献标识码: A

文章编号: 1009 - 5160 (2003) - 0032 - 05

染料具有种类繁多、结构复杂、难生物降解、大都有潜在毒性等特点^[1], 且染料废水水量大、浓度高, 是环境的主要污染源^[2], 因而成为国内外学者研究的重点和难点。传统水处理工艺中采用的生物氧化法、吸附、絮凝及化学氧化法往往不能达到满意的去除效果^[3]。

近年来, 在染料废水处理中, 光化学方法主要是由于在反应过程中生成的 $\cdot\text{OH}$ 等强氧化自由基, 具有反应无选择性、处理速度快、矿化程度高等优点而受到人们的广泛关注^[4~6], 同时也出现了光化学的各种组合技术, 如光催化氧化法^[7,8]、UV/Fenton^[9,10]、UV/O₃^[11,12]、UV/H₂O₂^[13,14], 大大提高了降解效率和矿化程度, 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^[15]。

本文将自制的一种新型光源——无极紫外灯, 即由微波产生的高频电磁波激发灯内填充气体产生紫外光^[16,17], 应用于染料废水的处理, 它具有启动快、发光稳定、光强强度高、短波长紫外光比重大、处理速度快、矿化程度高等优点^[18~20]。本实验以难降解蒽醌染料活性艳蓝 KN-R 溶液为处理对象, 通过比较反应过程中溶液脱色率、PH 值、TOC 去除率的变化, 证明了无极紫外光降解染料溶液的效果远远好于普通紫外光降解效果。

1 实验部分

1.1 试剂

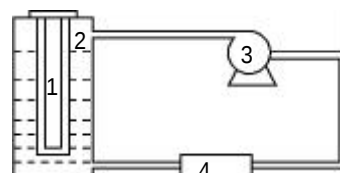
活性艳蓝 KN-R (上海染化八厂) 其他所用试剂均为分析纯。

1.2 实验装置



1 为微波发生装置 (输出功率 700W, 频率 2.45GHz), 2 为无极紫外灯 (自制), 3 为反应器, 4 为循环泵 (循环量为 0.7L/min, 保持反应液温度 28℃), 5 为冷凝器。

图 1 无极紫外光反应装置



1 为普通紫外灯 (带石英套管, 功率 200W), 2 为反应器, 3 为循环泵 (循环量为 0.7L/min, 保持反应液温度 28℃), 4 为冷凝器。

图 2 普通紫外光反应装置

收稿日期: 2003-09-05

作者简介: 孟祥周(1979-), 男, 华中科技大学在读硕士生, 研究方向: 水污染控制与技术。

基金项目: 国家科技部“863”基金资助项目 (项目编号: 2002AA649210)。

染料活性艳蓝 KN-R 初始浓度为 40mg/l, 初始 pH 为 6.51, 初始 TOC 为 19.46mg/l, 溶液总体积为 1200ml, 分别进行无极紫外光和普通紫外光降解, 间隔 10min 取样, 测试其吸光度、pH、TOC。

1.4 测试条件

测试 TOC 用水为超纯水, 甲醇为色谱纯。

(1) 紫外吸收: 采用 UV1100 紫外-可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司)在 200-800nm 进行波长扫描, 石英比色皿为 1cm, 以 A_{592nm} 表示样品在 592nm 处的吸光度, $A_{592nm}\%$ 表示溶液在 592nm 处的脱色率(活性艳蓝 KN-R 在低浓度时符合朗伯—比耳定律, 其最大吸收波长为 592nm)。

(2) pH 值: PHS-25B 数字酸度计(上海大普仪器有限公司)。

(3) TOC: Multi N/C TOC 分析仪, 参照 GB 13193-91 测试水样的 TOC 的方法, 氧化铈为催化剂, TOC% 表示 TOC 的去除率。

1.5 计算公式

脱色率计算公式: $\text{脱色率}(\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$

TOC 去除率计算公式: $\text{TOC 去除率}(\%) = (T_0 - T) / T_0 \times 100\%$

2 结果与讨论

2.1 活性艳蓝 KN-R 的紫外-可见吸收光谱图

活性艳蓝 KN-R 的结构式如下:

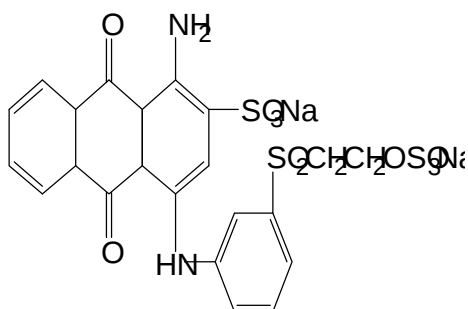


图3 活性艳蓝 KN-R 的分子结构

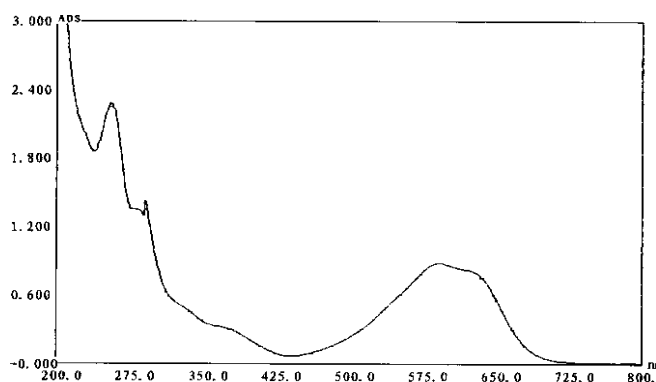


图4 活性艳蓝 KN-R 的紫外-可见吸收光谱图

由图4可知: 活性艳蓝 KN-R 溶液有三个吸收峰, 分别为 266nm, 291nm, 592nm。根据有机波谱分析理论^[21], 结合活性艳蓝 KN-R 的分子结构式可以知道 266nm 和 291nm 处是苯环的特征吸收峰, 前者为 E 带, 后者为 B 带; 蒽醌结构则与其环上的取代基形成了 2-磺酸-1,3-二氨基蒽醌大共轭发色体系, 其特征吸收峰出现在 592nm 处。

2.2 脱色率随时间的变化

如图5所示: 随着时间的延长, 无极紫外光降解和普通紫外光降解的脱色率都一直上升。当反应到 110min 时, 无极紫外光降解和普通紫外光降解的脱色率分别为 73% 和 8%, 而且在反应过程中前者的上升

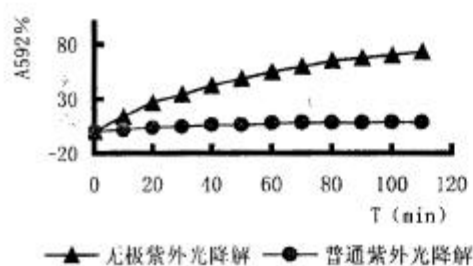


图5 脱色率随时间的变化

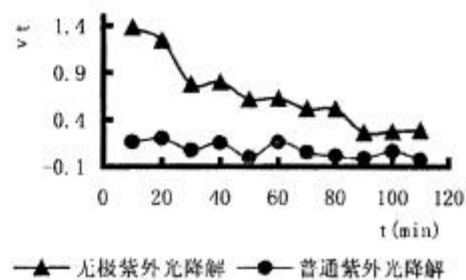


图6 不同反应时刻的降解速率

速度远大于后者的上升速度。图 6 描述了不同反应时刻活性艳蓝 KN-R 溶液的降解速率, 从中可以看出无极紫外光降解染料的速率大于普通紫外光降解染料的速率。随着反应时间的延长, 无极紫外光降解染料的速率逐渐降低, 这是因为溶液中可被降解的染料分子越来越少所致; 而普通紫外光降解染料的速率一直较低且起伏不定, 一方面是因为普通紫外光对染料分子的降解作用较小, 另一方面也是由普通紫外光源发光不稳定所致。

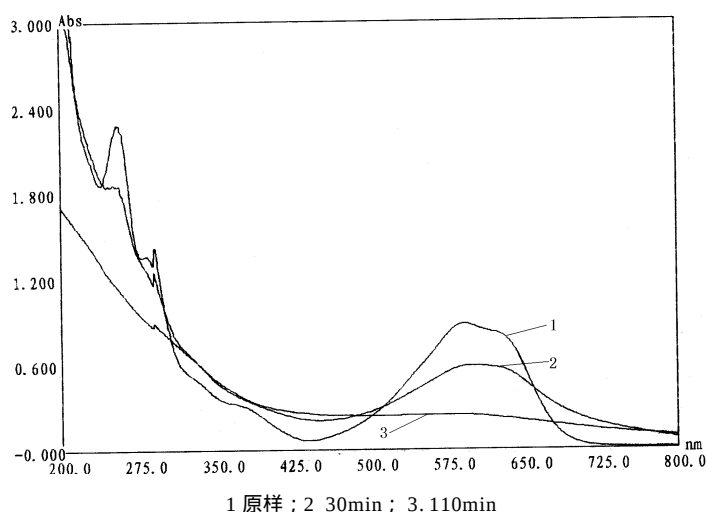


图 7 活性艳蓝 KN-R 的紫外-可见吸收光谱图随时间的变化

如图 6 所示: 染料活性艳蓝 KN-R 溶液经过无极紫外光处理后, 其紫外-可见图谱的形状发生了明显的变化。随着时间的延长, 原样中的三个吸收峰的强度都在减弱, 直至消失, 但 592nm 处吸收峰的减弱幅度远大于 266nm 和 291nm 处的, 说明首先破坏的是分子中键能较低的发色基团, 然后再破坏分子中的苯环等其它键能较高的部位, 生成一些有机小分子化合物, 再进一步被矿化。

2.3 pH 随时间的变化

如图 8 所示: 染料活性艳蓝 KN-R 溶液初始 pH 为 6.51, 在无极紫外光降解过程中, pH 不断发生变化, 先下降后上升, 而在普通紫外光降解过程中, pH 降低幅度较小。

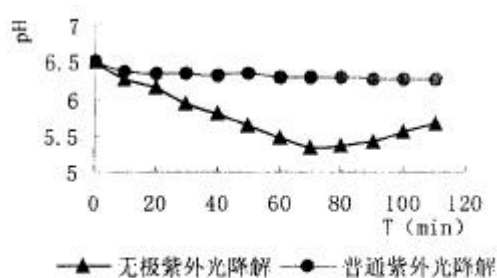


图 8 pH 值随时间的变化

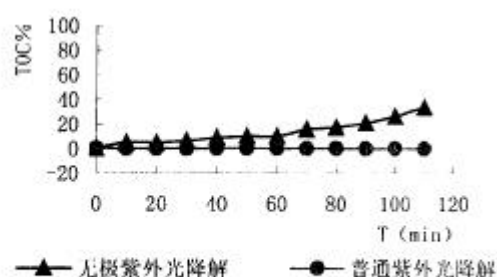


图 9 TOC 去除率随时间的变化

在反应初始阶段, pH 值呈现下降趋势, 这主要是因为染料分子中 2-磺酸-1, 3-二氨基蒽醌大共轭体系被破坏, 一方面 $\text{Ar}-\text{SO}_3\text{Na}$ 断裂形成硫酸, 另一方面苯环开环形成挥发性的酸^[22], 反应到 70min 时, 降到最低值 5.33, 说明大部分染料分子已被降解; 此后, 这些酸性小分子有机物被进一步氧化的反应开始成为主要反应, 它们被矿化为 CO_2 和 H_2O , 导致 pH 逐渐上升, 110min 上升到 5.65, 但由于破坏这些小分子所需的能量比破坏染料分子所需要的要高, 所以 pH 的上升速率小于下降速率。

而对于普通紫外光降解染料溶液, pH 降低幅度较小, 证明普通紫外光只能破坏染料分子中很小一部份的 2-磺酸-1, 3-二氨基蒽醌大共轭体系, 生成了一些小分子化合物, 但不能彻底矿化这些小分子化合物,

所以 pH 没有表现出升高的趋势。

2.4 TOC 随时间的变化

如图 9 所示:TOC 代表了染料分子的最终矿化程度。当水样初始 TOC 为 19.46mg/l 时,经过无极紫外光的处理 110min 后,TOC 降为 12.49mg/l,去除率达到了 34%;而对于普通紫外光降解来说,TOC 几乎没有发生变化,说明普通紫外光不能将染料分子彻底矿化。

3 结论

(1) 由微波激发产生的无极紫外光较普通紫外光具有具有光稳定、光强度高、短波长紫外光比重大等优点,对 40mg/l 的染料活性艳蓝 KN-R 溶液处理 110min 后,脱色率达 73%,TOC 去除率达 34%,而对于普通紫外光降解 110min 时,其脱色率只有 8%,TOC 几乎没有变化,证明无极紫外光对染料分子的降解效果和矿化程度要远远好于普通紫外光。若通过改变无极紫外灯本身的物理性质和添加光催化剂,可进一步提高降解速率和矿化程度。

(2) 无极紫外光降解过程中,染料分子中 2-磺酸-1,3 二氨基蒽醌大共轭体系首先遭到破坏,然后是一些键能高的苯环小共轭体系,中间有一些酸性物质形成,导致 PH 的先降低后升高,而普通紫外光对染料分子的降解是不彻底的,反应过程中 pH 只有稍微的降低,没有升高现象。

参考文献:

- [1] 樊毓新,周增炎.染料废水的处理方法现状与发展前景[J].环境保护,2002,(9):22~23,26.
- [2] 周学双.染料工业三废治理的发展方向[J].化工环保,1992,6:333.
- [3] 董丽丽.有机染料废水处理的新技术研究[J].云南环境科学,2002,21(3):49~51,26.
- [4] Yue, P.L., et al. Photochemical degradation of organics in water[J]. Water Pollution Research Journal of Canada, 1992, 27(1): 123~137.
- [5] Legrini, O., et al. Photochemical process for water treatment[J]. Chem. Rev., 1993, (93): 671~698.
- [6] Lopez. Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution[J]. J. photochem. photobiol. A; Chem., 2000, 137(2-3): 177~184.
- [7] 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,2002.
- [8] Hinda Lachheb, Eric Puzenat, Ammar Houas. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania[J]. Applied catalysis. B. environmental. 2002, 39(1): 75~90.
- [9] Feng Chen, Yinde Xie, Jianjun He, et al. Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under both UV and visible irradiation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 138(2): 139~146.
- [10] Idil Arslan, Isil Akmehtmet Balcioglu, Detlef W. Bahnemann. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes[J]. Dyes and pigments, 2000, 47(3): 207~218.
- [11] S. Contreras, M. Rodríguez, E. Chamarro, et al. Oxidation of nitrobenzene by O₃/UV: the influence of H₂O₂ and Fe(III). Experiences in a pilot plant[J]. Water Science and Technology, 2001, 44(5): 39~46.
- [12] Young Ku, Wen Wang, Yungshuen Shen. Reaction behaviors of decomposition of monocrotophos in aqueous solution by UV and UV/O₃ processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 72(1): 25~37.
- [13] 汪兴涛.紫外-过氧化氢法对染料废水的脱色[J].上海环境科学,1995,14(8):17~20.
- [14] E.M. Elkanzi, Goh Bee Kheng. H₂O₂/UV degradation kinetics of isoprene in aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 73(1): 55~62.
- [15] 王尔镇,梁伟熠,等.无电极放电灯的新进展[J].照明工程学报,2002,13(3):21~26.
- [16] 李争.无极灯及其应用[J].中国照明电器,1998,(5):25~28.
- [17] 任文华.200w 高频无极荧光灯[J].中国照明电器,1998,(4):9~10,18.

- [18] Petr Klán, Jaromír Literák, Milan Hájek. The electrodeless discharge lamp: a prospective tool for photochemistry[J]. Journal of photochemistry and photobiology.A.Chemistry. 1999, 128(1-3):145~149.
- [19] Sho Kataoka, et al. Photocatalytic oxidation in the presence of microwave irradiation: observation with ethylene and water[J]. Journal of photochemistry and photobiology.A.Chemistry, 2002,148: 323~330.
- [20] Satoshi Horikoshi, et al. Environmental remediation by an integrated microwave/UV-illumination method. Characteristics of a novel UV-VIS-microwave integrated irradiation device in photodegradation process[J]. Journal of photochemistry and photobiology.A. Chemistry. 2002,153:185~189.
- [21] 孟令芝. 有机波谱分析[M]. 武汉:武汉大学出版社, 1996.
- [22] 王灶生. 高级氧化过程降解 X—3B 染料的比较研究[J]. 上海环境科学, 2002,21(1):46~48.

Study on Degradation of Dye Reactive Brilliant Blue KN-R Solution by Electrodeless Ultraviolet

MENG Xiang-zhou^{1,2}, XIA Dong-sheng¹, WU Yu-chuan¹, LU Xiao-hua², ZENG Qing-fu¹

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

2 Dept. of Environment Science and Engineering, Hua Zhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei 430074, China)

Abstract : A new lamp source, electrodeless ultraviolet lamp is proposed firstly to treat dyeing wastewater reactive brilliant blue KN-R. Three variations, the dye decolorization efficiency, total organic carbon (TOC) removal ratio and pH level during the reaction time were investigated. The comparison between the degradation by electrodeless ultraviolet and common ultraviolet was also carried out. Experimental results showed when treating time was 110 minutes, the decolorization efficiency and TOC removal ratio of dye reactive brilliant red X-3B were 73% and 34%, respectively. However, the decolorization efficiency by electrode ultraviolet lamp was only 8%, and TOC was invaried basically.

Key Words : electrodeless ultraviolet lamp; electrode ultraviolet lamp; reactive brilliant blue KN-R