

无极紫外光降解染料活性艳红 X-3B 的研究*

孟祥周^{1,2}, 夏东升², 曾庆福², 吴雨川², 陆晓华¹

(1. 华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉科技学院环境科学研究所, 湖北 武汉 430074)

摘要:实验将一种新型光源——无极紫外灯,应用于染料废水的降解,考察了反应过程中,染料脱色率、TOC去除率、pH值以及反应前后高效液相色谱图谱的变化情况。实验表明,染料活性艳红 X-3B 经过无极紫外光处理 110 min 后,脱色率达 96%,TOC 去除率达 66%,而 pH 值则是先降低后缓慢升高。

关键词:无极紫外灯; 活性艳红 X-3B; 微波

中图分类号: X788

文献标识码: A

文章编号: 1004-695X(2003)04-0012-04

Study on Degradation of Dye Reactive Brilliant Red X-3B by Electrodeless Ultraviolet

MENG Xiang-zhou^{1,2}, XIA Dong-sheng², ZENG Qing-fu², WU Yu-chuan², LU Xiao-hua¹

(1. College of Envir. Sci. & Eng., HUST, Wuhan, Hubei 430074, China; 2. Wuhan Institute of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract: A new lamp source, electrodeless ultraviolet lamp was proposed firstly to treat dyeing wastewater reactive brilliant red X-3B. The variation of dye decolorization efficiency, total organic carbon (TOC) removal ratio, pH level and high performance liquid chromatography (HPLC) spectrum in the course of reaction was studied in the experiment. The results showed: when treating time was 110 min, the decolorization efficiency and TOC removal ratio of dye reactive brilliant red X-3B was up to 96% and 66%, respectively. However, the pH level decreased, then increased slowly.

Key words: electrodeless ultraviolet lamp; reactive brilliant red X-3B; microwave

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],是环境的主要污染源之一,因而成了国内外学者研究的重点和难点。目前,染料废水的处理以生物法为主,但生物法脱色效果差、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的缺点^[2]。

近年来,利用光化学方法处理染料废水受到人们的广泛关注^[3-5],进而也出现了光化学的各种组合技术,其中如光催化氧化法^[6,7]、UV/Fenton^[8,9]、UV/O₃^[10,11]、UV/H₂O₂^[12,13]。这些虽然在很大程度上提高了降解效率和矿化程度,但使用的普通紫外灯存在寿命短、启动慢、发光不稳定、电极材料易损耗等缺点^[14]。作者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^[15,16],应用于染料废水的处理,具有启动快、发光稳定、光强强度高、短波长紫外光

比例大等优点^[17-19],对染料废水处理效果很好。

实验以使用量大、且难以生物降解的偶氮染料活性艳红 X-3B 为处理对象,研究了反应过程中溶液脱色率、pH 值、TOC 去除率随处理时间的变化情况,通过分析水样不同处理时间的高效液相色谱,初步探讨了无极紫外光体系降解活性艳红 X-3B 的反应机理。

1 实验部分

1.1 实验装置

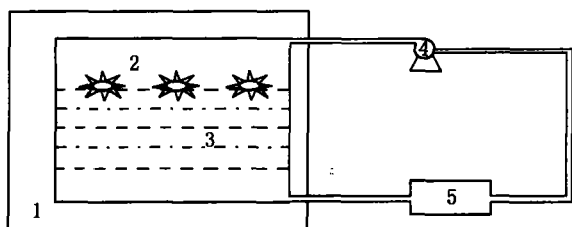
无极紫外光反应装置(自制)如图 1 所示。图中:1 为微波发生装置(输出功率为 700 W,频率为 2.45 GHz),2 为无极紫外灯(自制),3 为反应器,4

* 基金项目:国家科技部“863”基金资助项目(2002AA649120)

收稿日期:2003-11-20;修订日期:2003-12-09

作者简介:孟祥周(1979—),男,河南省清丰县人,2000年毕业于河南师范大学化学与环境科学学院,现为华中科技大学环境学院 2001 级硕士研究生,主要从事水污染控制技术与治理方面的研究。

为循环泵(循环量为 0.7 L/min, 保持反应液温度 28℃), 5 为冷凝器。



1. 微波发生装置; 2. 无紫外灯; 3. 反应器; 4. 循环泵; 5. 冷凝器

图1 无紫外光反应装置

1.2 实验方法

染料活性艳红 X-3B 初始浓度为 80 mg/L, 初始 pH 为 6.57, 初始 TOC 为 14.33 mg/L, 溶液总体积为 1 200 mL, 间隔 10 min 取样, 测试其吸光度、pH、TOC 以及高效液相色谱。

1.3 测试条件

测试 TOC 时, 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 200~800 nm 进行波长扫描, 石英比色皿为 1 cm, 以 A_{538} 表示样品在 538 nm 处的吸光度, $A_{538}\%$ 表示溶液在 538 nm 处的脱色率。

(2) pH 值: pH S-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, 以参照 GB 13193-91 测试水样的 TOC 方法, 氧化铈为催化剂, TOC/% 表示 TOC 的去除率。

(4) 高效液相色谱: Varian 240, 色谱柱为 ODS 柱, 柱长 15 cm, 内径为 4 mm, 流动相为 70% 甲醇和 30% 水, 流速 0.5 mL/min, 柱温 20℃。

1.4 计算式

活性艳红 X-3B 在低浓度时符合朗伯-比耳定律, 其最大吸收波长为 538 nm。

脱色率计算式:

$$\text{脱色率}\% = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$$

TOC 去除率计算式:

$$\text{TOC 去除率}\% = (T_0 - T) / T_0 \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 活性艳红 X-3B 的紫外-可见吸收光谱图

活性艳红 X-3B 的结构如图 2。

由图 3 可知: 活性艳红 X-3B 有 5 个吸收峰, 分别为 236、285、329、512 和 538 nm。根据有机波谱分

析理论^[20], 结合活性艳红 X-3B 的分子结构式可以知道 236 和 285 nm 处是苯环的特征吸收峰, 前者为 E 带, 后者为 B 带; 329 nm 处则是萘环产生的吸收峰; -N=N- 键是含有 π 电子的原子团, 它与苯环和萘环形成 8-萘酚-3,6-二磺酸大共轭发色体系, 其特征吸收峰出现在 512 和 538 nm 处。

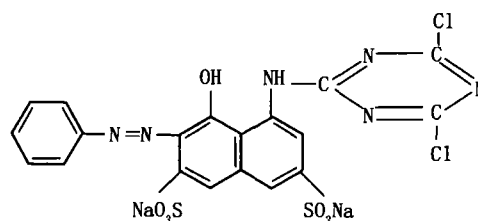


图2 活性艳红 X-3B 的分子结构

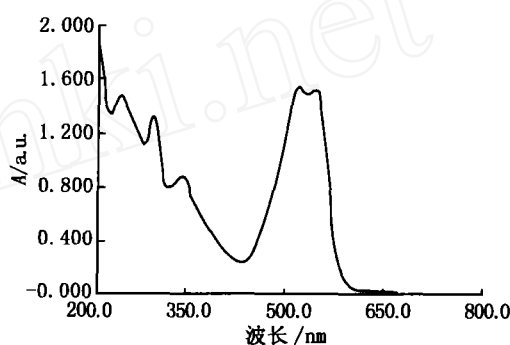


图3 活性艳红 X-3B 的紫外-可见吸收光谱

2.2 脱色率随时间的变化

将活性艳红 X-3B 的原样及不同时间处理后水样, 进行紫外波长扫描测量, 结果如图 4、5 所示。可以看出, 染料分子在 285、329、512 和 538 nm 处的吸收峰随着光照时间的延长而减弱, 并逐渐“红移”, 直至消失。但 512 和 538 nm 处吸收峰减弱幅度远大于 285 和 329 nm 处, 说明首先破坏的是分子中键能较低的发色基团, 如 Ar-N=N-Ar (Ar 代表苯环) 等, 然后再破坏分子中的苯环、萘环等其它键能较高的部位(如图 4 吸收曲线 1~4 所示)。与此同时, 在 200~270 nm 间, 吸收却随之增加, 这说明在反应过程中, 染料分子的大共轭结构部分被破坏后, 生成一些在 200~270 nm 间有吸收的小分子生色团(如吸收曲线 2 所示), 但处理 40 min 后, 200~270 nm 间的吸收也开始减弱(如图 4 中吸收曲线 3~6 所示)。

当反应 40 min 时, 原样中的 5 个吸收峰已经消失, 染料分子中大部分 8-萘酚-3,6-二磺酸大共轭体系已被破坏, 同时, 在 218 nm 处新出现一吸收峰(如吸收曲线 5~9 所示), 这说明可能生成了一些苯环小分子, 此时的脱色率为 88% (如图 6 所

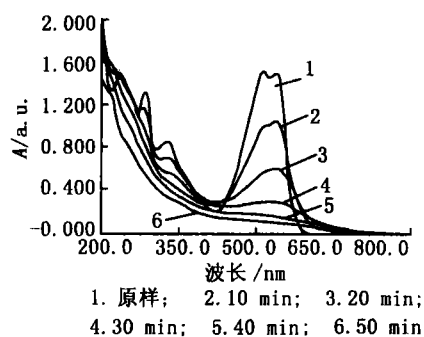


图4 活性艳红 X-3B 的紫外-可见吸收光谱随时间的变化

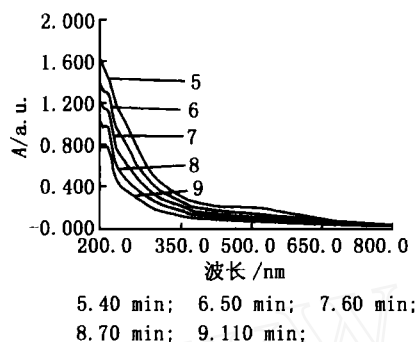


图5 活性艳红 X-3B 的紫外-可见吸收光谱随时间的变化

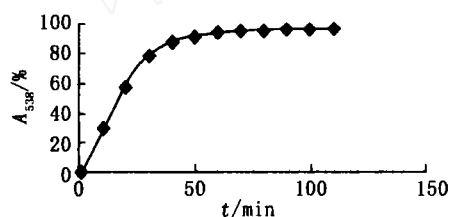


图6 脱色率随时间的变化

示)。随着时间的延长,新出现的吸收峰逐渐减弱,反应进行到 110 min 时,去除率达到 97%,但增加幅度变缓。

2.3 pH 值随时间的变化

染料活性艳红 X-3B 初始 pH 为 6.57,在反应过程中,pH 不断发生变化(如图 7 所示),先是一直下降,这主要是因为染料分子 8-萘酚-3,6-二磺酸大共轭体系已经被破坏,一方面苯环开环形成挥发性的酸^[21],另一方面 Ar-SO₃Na 断裂形成硫酸,反应到 40 min 时,pH 降到最低值 5.49,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 CO₂ 和 H₂O,导致 pH 逐渐上升,110 min 时上升到 6.08,但由于破坏这些小分子所需的能量比破坏染料分子要高,所以 pH 的上升速率小于下降速率。

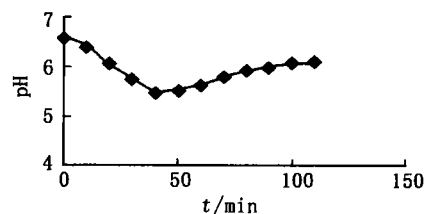


图7 pH 值随时间的变化

2.4 TOC 随时间的变化

TOC 代表了染料分子最终矿化程度,TOC 的去除率越高,证明有机污染物分子被降解得越彻底,最终转变为 CO₂ 和 H₂O 等无机小分子,从而降低对环境的污染程度。

当水样中初始 TOC 为 14.33 mg/L 时,反应到 110 min 时,TOC 为 4.88 mg/L,去除率达到了 66% (如图 8 所示)

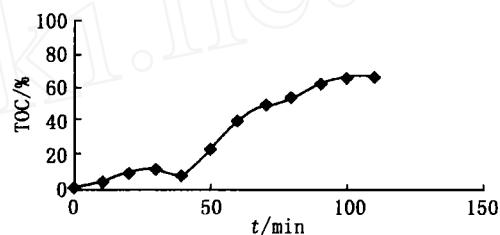


图8 TOC 去除率随时间的变化

2.5 反应机理探讨

从不同波长和处理时间的高效液相色谱图(3 min 后出现的峰为水的吸收峰)中可以看到,在 538 nm 处(图 9),原样中有一个吸收峰,即为染料分子中的 8-萘酚-3,6-二磺酸大共轭发色体系的特征吸收峰,随着时间的延长,吸收峰强度逐渐减弱,

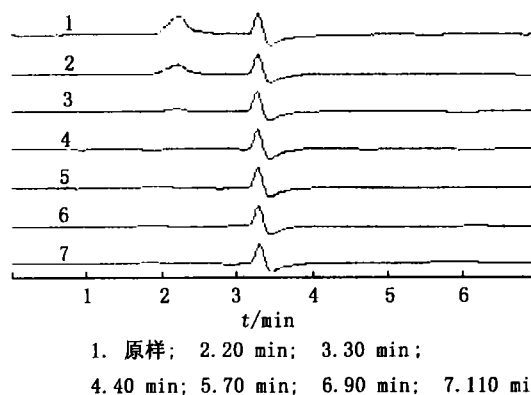


图9 活性艳红 X-3B 在 538 nm 处的高效色谱随时间的变化

直至消失,证明染料分子中的大共轭发色体系被破坏。而在 254 nm 处(图 10),在原有吸收峰减弱的同时,又有一个新峰出现,可能是生成的苯环小分子,但新峰的强度在逐渐减弱,证明其也在不断被降解,

这和紫外-可见吸收光谱图的表现完全一致。

由此证明,氧化脱色是个逐步反应过程,从外观看,废水颜色由红变黑、变黄、再变淡;从机理上,主要通过光照产生强氧化性 $\cdot\text{OH}$,直接攻击染料分子发色团中不饱和共轭键(如 $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$),染料发色团的不饱和键断裂,使染料大分子氧化分解,再分解生成小分子,通过改变染料分子结构逐渐脱色,不像混凝那样,仅是将染料从溶液中转移到了沉降物中。

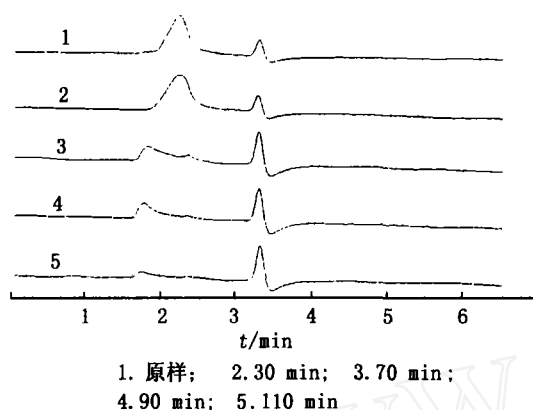


图 10 活性艳红 X-3B 在 254 nm 处的高效色谱随时间的变化

3 结 论

(1) 由微波激发产生的无极紫外光具有启动快、发光稳定、光强度高、短波长紫外光比例大等优点,对 80 mg/L 的活性艳红 X-3B 处理 110 min 后,脱色率达 97%,TOC 去除率达 66%。还可以通过改变无极紫外灯本身的物理性质和添加光催化剂,进一步提高降解速率和矿化程度。

(2) 反应过程中,染料分子中大的大共轭体系 $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$ 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。

[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] 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.
- [3] YUE P L, LEGRINI O. Photochemical Degradation of Organics in Water[J]. Water Pollution Research Journal of Canada, 1992, 27(1): 123-137.
- [4] LEGRINI O, OLIVEROS E, BRAUN A M. Photochemical Process for Water Treatment[J]. Chem Rev, 1993(93): 671-698.
- [5] LOPEZ. Hydroxyl Radical Initiated Photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic Acid in Aqueous Solution[J]. Photochem Photobiol A: Chem, 137(2-3): 177-184.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] IDIL Arslan, ISIL Akmehtmet Balcioglu, DETLEF W Bahnemann. Advanced Chemical Oxidation of Reactive Dyes in Simulated Dye-house Effluents by Ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO_2 /UV-A Processes[J]. Dyes and Pigments, 2000, 47(3): 207-218.
- [10] CONTRERAS S, RODRÍGUEZ M, CHAMARRO E, et al. Oxidation of Nitrobenzene by O_3 /UV: the Influence of H_2O_2 and $\text{Fe}(\text{III})$. Experiences in a Pilot Plant[J]. Water Science and Technology, 2001, 44(5): 39-46.
- [11] YOUNG Ku, WEN Wang, YUNG-Shuen Shen. Reaction Behaviors of Decomposition of Monocrotophos in Aqueous Solution by UV and UV/ O_3 Processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 72(1): 25-37.
- [12] 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.
- [13] ELKANZI E M, GOH Bee Kheng. H_2O_2 /UV Degradation Kinetics of Isoprene in Aqueous Solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 73(1): 55-62.
- [14] 王尔镇, 梁伟熠. 无电极放电灯的新进展[J]. 照明工程学报, 2002, 13(3): 21-26.
- [15] 李 争. 无极灯及其应用[J]. 中国照明电器, 1998, 5: 25.
- [16] 任文华. 200 W 高频无极荧光灯[J]. 中国照明电器, 1998, 4: 9-10, 18.
- [17] 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.
- [18] SHO Kataoka. Photocatalytic Oxidation in the Presence of Microwave Irradiation: Observation with Ethylene and Water[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology. A. Chemistry, 2002, 148: 323.
- [19] SATOSHI Horikoshi, HIDAKA H, Serpone N. Environmental Remediation by an Integrated Microwave/UV-illumination Method II. 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.
- [20] 孟令芝. 有机波谱分析[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1996.
- [21] 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.