

# 新型无极紫外灯的光氧化性能研究

吴学深<sup>1,2</sup> 夏东升<sup>1</sup> 陆晓华<sup>2</sup> 曾庆福<sup>1</sup>

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

**摘要** 本实验对新型无极紫外灯的发射光谱、不同波长光线在溶液中的传播、·OH 和 O<sub>3</sub> 的生成量、活性艳红 X-3B 溶液的降解情况进行了测定, 并与普通中压汞灯进行了比较。结果表明, 无极紫外灯在紫外区光强约为相近功率的普通中压汞灯的 20 倍; 在溶液中紫外光比可见光更易被吸收; ·OH 生成与溶液对短波长光子的吸收存在对应关系, 本实验中无极紫外灯的最大氧化距离约为 6 cm; O<sub>3</sub> 的生成量随着空气曝气量或 254 nm 处的光强的增大呈指数增加; 降解活性艳红 X-3B 溶液的过程符合负一级动力学关系, 降解效果明显好于普通中压汞灯, 并且证明了无极紫外灯与生成的臭氧在活性艳红 X-3B 的降解过程中存在协同作用。

**关键词** 无极紫外灯 光降解 羟基自由基 臭氧

**中图分类号** X788 **文献标识码** A **文章编号** 1008-9241(2006)09-0083-05

## Study on light oxidation of a new type of electrodeless discharge lamp

Wu Xueshen<sup>1,2</sup> Xia Dongsheng<sup>1</sup> Lu Xiaohua<sup>2</sup> Zeng Qingfu<sup>1</sup>

(1. Institute of Environmental Science, Wuhan Institute of Science and Technology, Wuhan 430073;

2. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

**Abstract** A new type of electrodeless discharge lamp (MWL), including spectrum, transmission of different wavelength rays in solution, generation of hydroxyl radical and ozone, degradation of reactive brilliant red X-3B, was investigated and compared with mercury lamp of medium pressure. The results showed that (1) intensity of rays of MWL below 400 nm is twenty times larger than mercury lamp and ultraviolet is absorbed easily in solution; (2) production of hydroxyl radical is corresponded with the absorption of photos of low wavelength in solution and the maximal oxidation distance of MWL is 6 cm in the experiment; (3) generation of ozone exponentially enhances with air volume and intensity of 254 nm increasing; (4) the degradation of reactive brilliant red X-3B follows pseudo-first order kinetics and efficiency of MWL is better than mercury lamp. Synergistic effects in degradation of reactive brilliant red X-3B exist in the processes combined MWL and ozone.

**Key words** electrodeless discharge lamp; photodegradation; hydroxyl radical; ozone

光化学法降解工业废水的有机物是近 20 多年来发展迅速的一种高级氧化技术 (advanced oxidation process, AOP), 其机理为在催化剂和氧化剂的基础上运用光辐照在反应过程中产生活性极强的自由基 (·OH), 再通过自由基与有机化合物的加合、取代、电子转移、断键等, 使废水中难降解的大分子有机物氧化降解为低毒或者无毒的小分子物质, 甚至直接降解成为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 接近完全矿化<sup>[1]</sup>。

光化学法反应条件温和、适用范围广, 已经成为国内外水处理技术研究的热点。但由于单纯的光降解光源寿命短、氧化效率低, 在实际运用时需要 O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Fenton 试剂等氧化剂或 TiO<sub>2</sub> 等催化剂<sup>[2]</sup>, 造成处理费用偏高, 很难大规模工业化应用。本研究采用一种新型无极紫外灯 (MWL) 作为光源, 它由

微波发生器、石英灯管和透明石英窗口组成。其发光过程可以简单地划分为 4 个阶段: (1) 微波发生器将其产生的频率为 2450 MHz 的电磁波耦合到石英灯管中; (2) 灯内惰性气体原子 (如 Ar) 被激发; (3) 处于激发态的惰性气体原子与汞原子相碰撞, 产生能量的转移, 汞原子从基态跃迁到激发态; (4) 处于激发态的汞原子并不稳定, 返回到基态的同时产生光辐射。这种光源具有无电极、发射光波长短、强度大, 并且在反应过程中有 O<sub>3</sub> 生成, 无需另外添加氧化剂等优点。与相近功率的普通中压汞灯进行比较, 结果表明, 无极紫外灯的紫外光强度、·OH、

收稿日期: 2005-12-06; 修订日期: 2006-03-12

作者简介: 吴学深 (1980~), 男, 硕士研究生, 主要从事水污染控制技术研究工作。E-mail: wxsl980711@163.com

O<sub>3</sub>的生成量以及对活性艳红 X-3B 溶液降解效果均明显好于中压汞灯。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

光降解活性艳红 X-3B 溶液的装置(自制)如图 1 所示,微波源的发射功率为 500 W,将 9 支石英灯管(自制,长 60 cm,直径 1 cm)置于石英套管(直径 10 cm)之中,外围为圆柱形反应器(直径 40 cm,高 70 cm,容积 60 L)。由气泵从石英套管上部进气,O<sub>2</sub>在紫外灯辐射下生成 O<sub>3</sub>,在出水口与水流混合,经底部进水口进入反应区。阀门 B 可以控制气体流动。

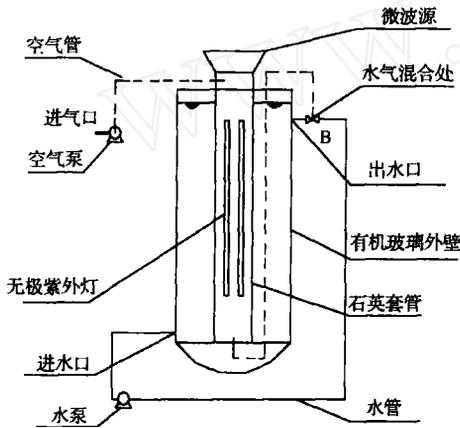


图 1 光化学反应装置

Fig 1 Installation of photochemic reaction

### 1.2 仪器和试剂

Varian Cary 50 型紫外-可见分光光度计(美国 Varian 公司); HR-2000 型光纤光谱仪(美国 Ocean optic 公司); 环地牌光照度计(北京师范大学光电仪器厂); 500 W 普通中压汞灯(上海亚明灯泡厂有限公司)。

碘化钾溶液(20%):将 200 g 碘化钾溶解在 1000 mL 煮沸后冷却的蒸馏水中,棕色瓶保存于冰箱中,至少储存 1 d 后再用。

活性艳红 X-3B(上海染化八厂),其他所用试剂均为分析纯。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 比色法测定反应生成的 ·OH

于 10 mL 刻度石英试管中分别加入 10 mmol/L 水杨酸 0.5 mL,0.4 mol/L pH 值为 7.4 的磷酸缓冲溶液 3 mL,在距石英套管中部不同距离处,光辐照 2 h 后,用盐酸酸化,再用乙醚提取,蒸干乙醚后,分

别加入  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  及  $\text{NaNO}_2$ , 5 min 后,再加入 NaOH,用紫外-可见分光光度计在 510 nm 处测定其吸光度  $A^{[3]}$ 。

#### 1.3.2 碘量法测定 O<sub>3</sub> 浓度

量取 20 mL 碘化钾溶液倒入 500 mL 的吸收瓶中,再加入 350 mL 蒸馏水,于臭氧气体出口处取样,先通入吸收瓶对臭氧进行吸收后再通过湿式气体流量计,气体通过量为 2000 mL,停止取样后立即加入 5 mL (1:5) 硫酸溶液并摇匀,静置 5 min,用 0.1000 mol/L 的硫代硫酸钠标准液滴定,待溶液呈浅黄色时加入淀粉溶液几滴,继续小心迅速地滴定至颜色消失为止,记录用量。

#### 1.3.3 活性艳红 X-3B 溶液浓度的测定

配制初始浓度为 100 mg/L 的活性艳红 X-3B 溶液,置于反应器中进行反应。每 30 min 取样,用紫外-可见分光光度计在 200 ~ 800 nm 内对样品进行全程扫描。并在可见光区最大吸收波长 538 nm 处测定样品的吸光值。根据样品吸光值的变化求得剩余色度,计算公式为:(样品吸光值  $A$  / 初始吸光值  $A_0$ ) × 100%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 无极紫外灯和普通中压汞灯的发射光谱及消光情况

#### 2.1.1 光源发射光谱的比较

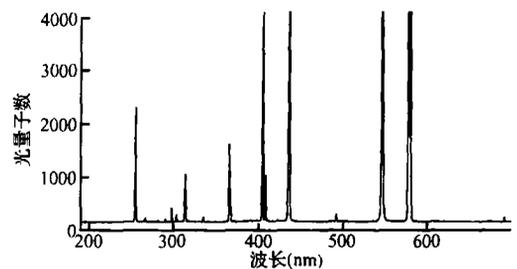


图 2 无极紫外灯的发射光谱

Fig 2 Spectra of MWL

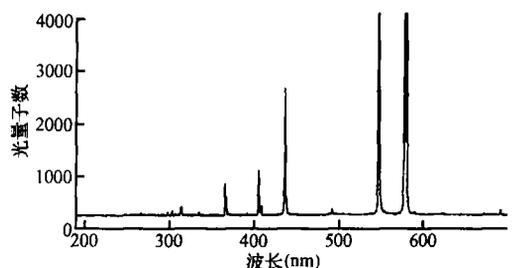


图 3 中压汞灯的发射光谱

Fig 3 Spectra of mercury lamp

从图 2和图 3两种光源的发射光谱可以看出,在 200 ~ 600 nm 范围内,无极紫外灯的波长主要集中在 254、404、436、545 和 581 nm 处,波长分布较广,普通中压汞灯的波长主要在可见光区 373、436、545 和 581 nm 处。无极紫外灯紫外区光强大,254 nm 处的光强为 3.6 MW/cm<sup>2</sup>,约为中压汞灯的 20 倍,可见光光强与中压汞灯大致相等。

2.1.2 光源在活性艳红 X-3B 溶液中的消光情况

光线在溶液中传播时,入射方向的光子可能被吸收,也可能被散射而偏离方向,光子数沿光程的减少就是吸收和散射的综合,这种总的效果称为消光(Extinction)<sup>[4]</sup>。本实验测定了 254 nm 紫外光和 545 nm 可见光在活性艳红 X-3B 溶液中的衰减情况,结果如图 4 所示。

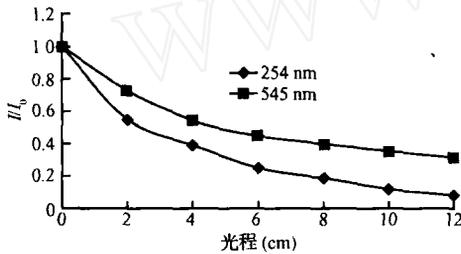


图 4 2种光的消光情况  
Fig. 4 Extinction of two rays

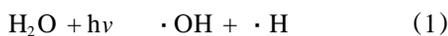
从图 4可以看出,活性艳红 X-3B 溶液对 2种波长的光子都有吸收,且光强随入射光程的增加呈负指数形式衰减,可用比尔 朗伯定律来表示:

$$I = I_0 \exp(-cx)$$

其中,  $x$  为入射光光程,  $c$  为吸收质的物质的量的浓度,为摩尔消光系数。计算可得溶液 2种波长的摩尔消光系数分别为:  $c_{254\text{ nm}} = 1.93 \times 10^3 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ ,  $c_{545\text{ nm}} = 0.97 \times 10^3 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ ,短波长的光子更易被染料溶液吸收,更有利于染料溶液的降解。

2.2 光源辐照水杨酸溶液产生 ·OH 的情况

光化学体系中,光源辐照会产生氧化性极强的羟基自由基。反应式如下:



羟基自由基(·OH)是非选择性的强氧化剂,氧化电位为 2.8 V<sup>[5]</sup>,由于·OH 活性很高,寿命小于 10<sup>-5</sup> s,因而难以测定。Rowley 等<sup>[6]</sup>提出了在羟基自由基体系中加入水杨酸,用比色法测定其羟基化产物 2,3-二羟基苯甲酸。本文作者即采用这种方法测定 2种光源辐照生成的羟基化产物,结果如

图 5 所示。

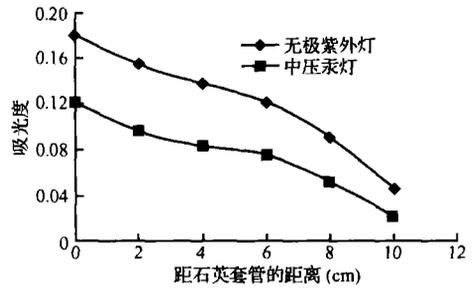


图 5 2种光源羟基化产物的比较  
Fig 5 Hydroxide of two lamps

从图 5可以看出,无极紫外灯为光源的体系中羟基化产物的浓度大于普通中压汞灯的体系,这说明前者辐照产生的·OH 的浓度大于后者。并且在距无极紫外灯 6 cm 的距离内,羟基化产物浓度的降低呈线性关系,但距离 >6 cm 时,羟基化产物的浓度急剧降低;结合图 4 中溶液活性艳红 X-3B 溶液在光程 >6 cm 时对 254 nm 的光的吸收急剧减弱,可以推断·OH 的生成与溶液对短波长光子的吸收存在对应关系;而中压汞灯由于紫外区光强小,故辐照产生的·OH 浓度低,且随光程增大无显著变化。本实验中所用无极紫外灯光辐照产生·OH 的有效距离为 6 cm,即光源的最大氧化距离为 6 cm,这是光化学反应器设计的一个重要参数。

2.3 光源辐照空气产生臭氧的情况

2.3.1 臭氧产生量的比较

Volman<sup>[7]</sup>的研究发现,光体系中氧分子的电离和臭氧的形成取决于光源辐射的波长。生成臭氧的反应式如下:



从阀门 B 处引一导管测定光源辐照产生的 O<sub>3</sub> 的浓度,2种光源辐照产生臭氧情况的比较如图 6 所示,无极紫外灯产生臭氧的浓度随空气曝气量的增加呈指数增长,指数次幂为 0.0599;普通中压汞灯产生臭氧量较小,且随曝气量的增加变化不大。这主要是由于无极紫外灯的发射光谱中 254 nm 处的短波长的光子能量为 4.9 eV,且光强较大,氧分子的吸收常数随着辐射波长的减小而增大,有利于氧分子的电离和 O<sub>3</sub> 的形成<sup>[8]</sup>。

2.3.2 臭氧浓度与 254 nm 处光强的关系

当空气曝气量为 25 L/min 时,通过改变光反应

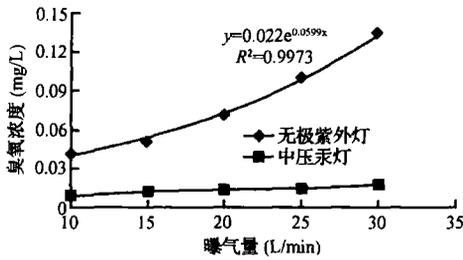


图 6 2种光源臭氧产生量的比较

Fig 6 Ozone production of two lamps

器石英套管中无极紫外灯的数量来调节光源辐射的光照强度,不同光强下的臭氧生成量如图 7 所示,从图 7 可以看出,臭氧浓度随着 254 nm 处光照强度的增大而呈指数增加,指数次幂为 0.625。

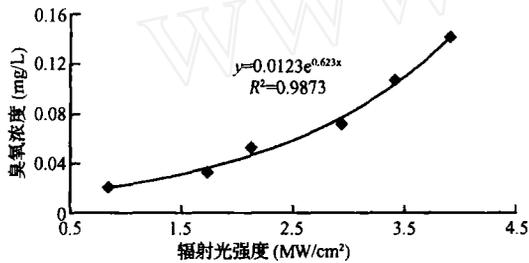


图 7 臭氧浓度与 254 nm 处光强的关系

Fig 7 Relationship between ozone concentration and intensity of 254 nm

## 2.4 光源对活性艳红 X-3B 的降解情况

Hashem 等<sup>[9]</sup>在用短波长的真空紫外灯光氧化有机物溶液的过程中,并不确定光源与辐照产生的 O<sub>3</sub> 之间是否存在协同效应。本文作者为验证无极紫外灯与辐照产生的 O<sub>3</sub> 之间是否存在协同效应,将阀门 B 关闭仅使无极灯单独光降解;并把光源移出反应器,打开阀门 B,仅生成的 O<sub>3</sub> 降解染料溶液;与无极灯 /O<sub>3</sub> 和普通汞灯降解情况比较,如图 8 所示。

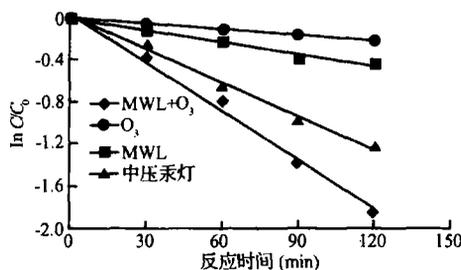
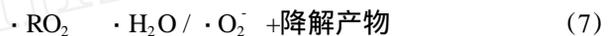


图 8 不同处理方法降解效果的比较

Fig 8 Degradation of four treatments

从图 8 可以看出,几种方法对活性艳红 X-3B 的降解过程均符合负一级动力学关系,MWL/O<sub>3</sub> 处理 120 min 后的降解率达到 87.6%,高于普通中压汞灯的 35.8% 的降解率,同时 MWL/O<sub>3</sub> 降解速率常数为:  $K_{MWL/O_3} = 2.58 \times 10^{-4} \cdot s^{-1}$ ,大于单独 MWL 与单独 O<sub>3</sub> 降解速率常数之和  $2.06 \times 10^{-4} \cdot s^{-1}$  ( $K_{MWL} = 1.76 \times 10^{-4} \cdot s^{-1}$  和  $K_{O_3} = 3 \times 10^{-5} \cdot s^{-1}$ ),这说明无极紫外灯与臭氧在活性艳红 X-3B 的降解过程中存在协同作用。其协同反应机理推测如下:



在紫外光辐照下,反应式(1)中产生的  $\cdot OH$  与有机物作用生成激发态基团  $\cdot R$ ,并进一步与水中的 O<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub> 反应生成过氧化产物  $\cdot RO_2$  和  $\cdot RO$ ,如反应式(5)和(6)所示。由于本实验气相中 O<sub>2</sub> 的量远大于 O<sub>3</sub>,反应以(5)式为主。 $\cdot RO_2$  在被降解的同时,又有过氧化产物  $\cdot H_2O$  或  $\cdot O_2^-$  生成。Von Sonntag 等<sup>[10]</sup>发现在水溶液中  $pK_a(\cdot H_2O) = 4.8$ ,故主要产物为  $\cdot O_2^-$ ,且极易与 O<sub>3</sub> 反应形成一个高效的  $\cdot OH$  的反应链,如反应式(9)和(10)所示<sup>[11]</sup>。由于在降解过程中又有  $\cdot OH$  生成,提高了降解效率,从而证实了无极紫外灯和辐照产生 O<sub>3</sub> 在活性艳红 X-3B 溶液的降解过程中存在协同作用。

## 3 结论

(1)无极紫外灯的发射光谱范围大,紫外区光强大。光线在活性艳红 X-3B 溶液的传播符合比尔-朗伯定律,即随入射光程的增加,光强呈负指数衰减。紫外光比可见光更易被溶液吸收。

(2)无极紫外灯辐照溶液中有  $\cdot OH$  生成,与溶液对短波长光子的吸收存在对应关系。本实验中所用无极紫外灯光辐照产生  $\cdot OH$  的有效距离为 6 cm。

(3)空气中 O<sub>2</sub> 在无极紫外灯辐照下生成的 O<sub>3</sub>,随空气曝气量和 254 nm 处的光强增大均呈指数增加,指数次幂分别为 0.0599 和 0.625。

(4)无极紫外灯光降解活性艳红 X-3B 溶液的

过程符合负一级动力学关系,并且无极紫外灯与辐照产生的臭氧在活性艳红 X-3B 溶液的降解过程中存在协同作用。

(5)与功率相近的普通中压汞灯相比,无极紫外灯具有无电极、发射光波长短、强度大,并且在反应过程中有  $O_3$  生成,无需另外投加氧化剂等优点,是一种有广泛应用前景的新型光源。

### 参 考 文 献

- [1] 胡春,王怡中,汤鸿霄. 多相光催化氧化的理论与实践进展. 环境科学进展, 1995, 3(1): 55 ~ 64
- [2] Ollis D. F. Photocatalytic purification and treatment of water and air. J. Chem. Technol Biotechnol, 1997, 70(3): 117 ~ 118
- [3] 贾之慎,邬建敏,唐孟成. 比色法测定 Fenton 反应产生的羟自由基. 生物化学与生物物理进展, 1996, 23(2): 184 ~ 187
- [4] 孟耀斌,黄霞,钱易. 不同波段紫外光在  $TiO_2$  悬浊液中的消光特点. 环境科学, 2001, 22(2): 46 ~ 50
- [5] Buxton G. V. Critical review of the rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solutions. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1999, 17(2): 513 ~ 886
- [6] Halliwell B., Rowley D. A. The deoxyribose method: A simple "test-tube" assay for determination of rate constants for reaction of hydroxyl radicals. Biochem., 1987, 165: 215 ~ 219
- [7] Volman D. H. Photochemical gas phase reactions in the hydrogen-oxygen system. Advances in Photochemistry, 2001, 1: 43 ~ 82
- [8] Eliasson B. Ozone generation with narrow-band UV radiation. Ozone Sci. & Eng., 2002, 13: 365 ~ 373
- [9] Hashem T. M., Zirlwagen M., Braun A. M. Simultaneous photochemical generation of ozone in the gas phase and photolysis of aqueous reaction system using one VUV light resource. Water Science Technology, 1997, 35(4): 41 ~ 48
- [10] Von Sonntag C., Schuchmann H. The elucidation of peroxy radicals reactions in aqueous solution with help of radiation-chemical techniques. Angewandte Chemie, Int. Ed., 2001, 30: 1229 ~ 1253
- [11] Staehelin J. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. Environ. Sci. Technol., 1992, 16: 676 ~ 681