

H₂O₂/强化日光协同光解脱色直接湖蓝染料研究

蒋 茹¹,朱华跃¹,管玉江¹,曾光明²,李晓东²

(1.台州学院生命科学学院,浙江 台州 317000 2.湖南大学环境科学与工程学院,湖南 长沙 410082)

摘要 在 H₂O₂ 存在条件下,对直接湖蓝染料进行强化日光辐照处理。研究染料初始浓度、H₂O₂ 浓度、pH 值、不同阴离子等因素对直接湖蓝染料的脱色效果影响。结果表明:在 pH 酸性媒介中直接湖蓝能有效地光解脱色。与 SO₄²⁻、NO₂⁻、Cl⁻ 相比,Br⁻ 和 NO₃⁻ 对脱色作用抑制最显著,而且两者能形成协同作用抑制光解脱色。染料光解脱色速率随 H₂O₂ 浓度的增加而增加,但在高 H₂O₂ 浓度时,降解速率增加不明显。处理前后的 UV-Vis 谱图分析表明直接湖蓝在 H₂O₂/强化日光光解处理中脱色是因为染料发生光解作用。

关键词 直接湖蓝;强化日光;光解脱色作用;H₂O₂

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 1004-693X(2009)05-0078-04

Study on photolytic decoloration of direct sky blue by amplified sunlight

JIANG Ru¹, ZHU Hua-yue¹, GUAN Yu-jiang¹, Li Xiao-dong²

(1. School of Life Sciences, Taizhou College, Taizhou 317000, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract Direct sky blue was treated with amplified sunlight radiation in the presence of hydrogen peroxide. The effects of factors such as the initial dye concentration, the H₂O₂ concentration, the pH value and different inorganic anions on the effectiveness of decoloration of direct sky blue were studied. The results show that direct sky blue dye can be efficiently decolorized in acid media. Br⁻ and NO₃⁻ have a stronger inhibitory effect on the photolytic decoloration of direct sky blue than SO₄²⁻, NO₂⁻ and Cl⁻. The coexistence of two different anions has a synergistic inhibition effect on the photolysis decoloration. The photolysis decoloration rate increases with the concentration of H₂O₂, but, with a high concentration of H₂O₂, the improvement is not obvious. UV-Vis spectra before and after the treatment were analyzed. It was showed that the decoloration of direct sky blue during the amplified sunlight with H₂O₂ photolysis treatment was due to the dye photolysis.

Key words direct blue; amplified sunlight; photolytic decoloration; H₂O₂

印染废水具有水量大,颜色深,COD、BOD 值高,水质变化复杂的特点。染料废水的常规处理方法有生物氧化和物理化学处理。高级氧化过程能产生氧化能力很强的羟基自由基(OH·),加速废水中有机物的完全分解。近些年来复合协同氧化工艺是在单独 O₃、UV 或 H₂O₂ 工艺的基础上发展起来的新型高效氧化技术^[1]。各种不同的工艺中,H₂O₂ 协同强化日光工艺因反应条件温和、处理效率高,无二次污染等优点,在处理染料废水实际应用引起广泛关

注^[2-3]。H₂O₂ 在光的照射激发下产生大量强氧化性的 OH·,攻击染料分子中的苯环及偶氮结构,使其得到彻底降解。

本文以 H₂O₂ 协同强化日光工艺处理直接湖蓝模拟染料废水,深入考察染料初始浓度、不同无机盐、H₂O₂ 投加量、pH 值等因素对 H₂O₂ 协同强化日光处理效果的影响,为进一步中试和处理实际染料工业废水的实际应用提供工艺参数及条件。

作者简介:蒋茹(1979—),女,浙江金华人,讲师,博士,主要从事污水处理高级氧化技术研究。E-mail: jiangru@tzc.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验材料

直接湖蓝染料(市售品) 30%双氧水(无锡展望化工试剂有限公司生产,AR级)浓盐酸、氯化钾、亚硝酸钾、溴化钾等其他试剂均为分析纯。所有的溶液均用二次蒸馏水配制。

1.2 实验装置和仪器

试验装置和仪器如图1所示。自制的反应槽主体设备是由有机玻璃制成的圆柱形容器(Φ×H 30 mm×110 mm),距底部60 mm处,水平开设Φ80 mm圆柱,圆柱两端用石英片封口,以便使从氙灯模拟日光光源(PLS-SXE3000型,北京泊菲莱科技有限公司生产)出来的强化日光从左侧照射反应槽溶液。实验过程用蠕动泵(BQ50-1J型,保定兰格恒流有限公司生产)将反应液打入到流动比色皿中,用由电脑控制的UV-Vis分光光度计(Cary 50型,美国瓦里安公司生产)测定其吸光度。

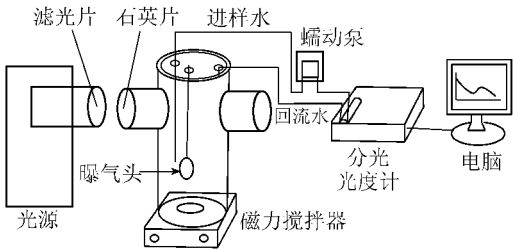


图1 实验处理装置

1.3 实验内容

用Cary 50紫外可见分光光度计对ρ=20 mg/L直接湖蓝溶液在200~800 nm波长范围进行扫描,直接湖蓝溶液在λ=599.1 nm处有最大吸收。以双蒸水为参比,测定不同浓度样品吸光度的变化,直接湖蓝染料溶液浓度ρ与其吸光度A_{bs}成正比,其线性关系为

ρ = 0.16007 + 42.69563A_{bs} (R² = 0.99976)

定量移取ρ=1 g/L的直接湖蓝标准溶液,滴加H₂O₂至所需浓度,根据试验需要加少量c=0.1 mol/L H₂SO₄或NaOH调节pH值,配成500 mL反应液,用磁力搅拌器和曝气装置协同对反应液进行搅拌,置于电流强度为15 A的强化日光下进行光降解色,测其吸光度。根据标准曲线算出其对应直接湖蓝溶液的浓度。

直接湖蓝溶液的去除率

η = (1 - ρ/ρ₀) × 100%

式中:ρ为t时刻测得的直接湖蓝溶液的质量浓度,mg/L;ρ₀为直接湖蓝溶液的初始质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 不同处理工艺对光降解脱色效果的影响

分别用单纯强化日光、单纯H₂O₂、H₂O₂/强化日

光3种工艺对初始质量浓度为20 mg/L的直接湖蓝溶液的降解脱色情况进行分析,如图2所示。在强化日光处理工艺中,直接湖蓝溶液的降解效果随时间略有增加,但脱色率很小,90 min后才达到21.42%。因此仅用强化日光工艺不足以对其起到快速降解脱色的效果。在单纯H₂O₂处理工艺中,加入c=3.9 mmol/L的H₂O₂对其基本上没有任何的降解效果。而在强化日光/H₂O₂工艺中,直接湖蓝溶液的降解脱色速率明显提升,50 min后脱色率达93.69%以上。拟合的表观拟一级反应动力学常数k如表1所示。所有处理工艺的拟合相关系数较高,表明直接湖蓝溶液在3种工艺下的降解均符合表观拟一级动力学。根据文献[4]可得增强因子f=18.24,因此H₂O₂/强化日光工艺的协同作用是非常明显的。由此可见,在H₂O₂/强化日光系统中发生了强化日光与H₂O₂相互促进,协同降解的作用。H₂O₂/强化日光工艺比单独的强化日光或H₂O₂工艺处理直接湖蓝溶液有更好的实际应用前景。

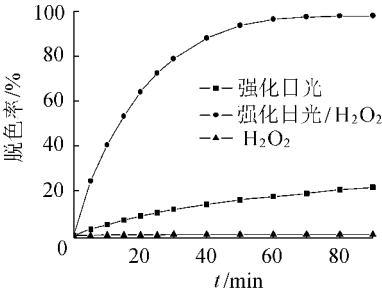


图2 不同处理工艺对脱色率的影响

表1 直接湖蓝溶液在3种工艺下的表观速率常数

工艺名称	k/(10 ⁴ s ⁻¹)	R
H ₂ O ₂	0.065 059	0.994 8
强化日光	0.431 210	0.982 3
H ₂ O ₂ /强化日光	9.046 700	0.999 0

2.2 初始浓度对光降解脱色效果的影响

在H₂O₂初始浓度为c=3.9 mmol/L的条件下,考察了直接湖蓝溶液不同初始浓度对降解脱色效率的影响,结果见图3。初始质量浓度ρ₀=20 mg/L的溶液在50 min时脱色率将近93.67%,ρ₀=40 mg/L的溶液则在2 h后脱色率才接近95%,而ρ₀=60 mg/L的溶液在整个实验3 h结束后脱色率才达到了88%。可以看到初始浓度与降解脱色速率有直接关系,浓度越低,H₂O₂/强化日光协同降解直接湖蓝溶液的速率越快。

2.3 双氧水浓度光降解脱色效果的影响

在直接湖蓝溶液初始质量浓度ρ₀=20 mg/L时,不同H₂O₂浓度对降解脱色效率的影响如图4所示。H₂O₂浓度从0增加到3.9 mmol/L,拟一级反应

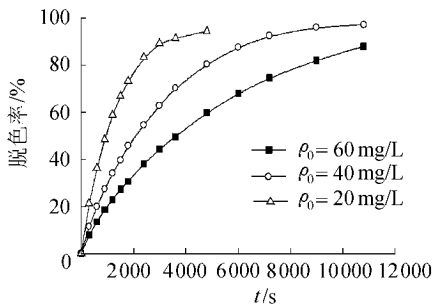


图3 不同初始质量浓度对光解脱色作用的影响

动力学参数 k 值从 $4.312 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 增加到 $9.067 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。但 H_2O_2 浓度增至 9.8 mmol/L 时,降解速率常数为 $9.3921 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$,增加不明显。这可能是因为过量的 H_2O_2 会消耗 $\text{OH}\cdot$ 。此外,溶液中过量的 H_2O_2 也会与 $\text{OH}\cdot$ 反应生成过氧化羟基自由基($\text{HO}_2\cdot$),而 $\text{HO}_2\cdot$ 的氧化性能相对于 $\text{OH}\cdot$ 较弱,因此过高的 H_2O_2 浓度并未使直接湖蓝溶液降解速率成线性增加。且当 H_2O_2 浓度过高时,其又会充当 $\text{OH}\cdot$ 的俘获体,对光解氧化反应不利,导致了直接湖蓝溶液光解脱色反应速率常增加不大,甚至出现下降^[5]。

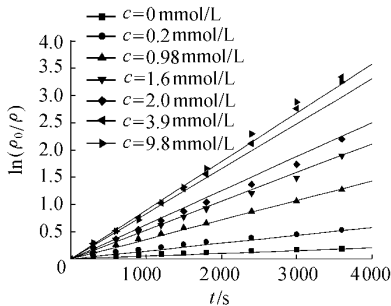


图4 不同 H_2O_2 浓度对光解脱色作用的影响

2.4 pH 对光降解脱色效果的影响

当直接湖蓝溶液质量浓度为 20 mg/L , H_2O_2 浓度为 3.9 mmol/L 的条件下,不同 pH 值对降解脱色效果的影响见表 2。由表 2 可以看出,中性和酸性条件下,直接湖蓝溶液降解速率较快。当溶液 $\text{pH} = 9.0$ 时,拟一级反应动力学反应速率常仅为 $\text{pH} = 4.4$ 时的 67.5%。因此, H_2O_2 /强化日光降解直接湖蓝溶液更适宜在酸性条件下进行。在实际工程应用中,应调节原染料废水的 pH 值至弱酸性,加速氧化反应速率,缩短工程处理时间。

表2 pH 值对拟一级光解反应动力学拟合参数的影响

pH	$k/(10^4 \text{ s}^{-1})$	R	pH	$k/(10^4 \text{ s}^{-1})$	R
2.5	8.3142	0.9983	9.0	6.5547	0.9915
4.4	9.6969	0.9956	11.2	6.5530	0.9924
6.4	9.0467	0.9990			

2.5 无机盐对光降解脱色效果的影响

当直接湖蓝溶液质量浓度为 20 mg/L , $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 3.9 \text{ mmol/L}$ 时,染料废水中经常存在的阴离子对

直接湖蓝溶液降解效果的影响见图 5。实验测试所有的 $c = 0.01 \text{ mol/L}$ 的阴离子 Br^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 均对降解过程有抑制作用。各离子按抑制作用由强到弱的顺序依次为: Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 。这主要是因为 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等无机离子能捕获 H^+ 和 $\text{OH}\cdot$, 从而影响反应速率。值得注意的是多种阴离子的存在会对处理效果起到协同抑制的作用。

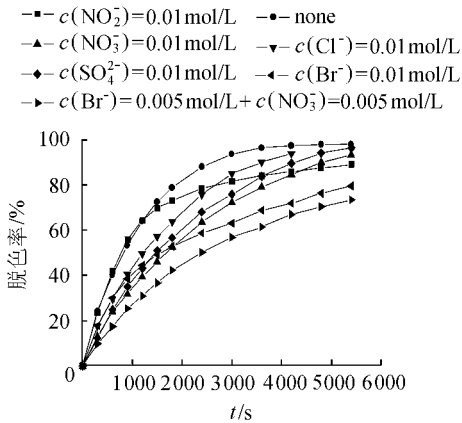


图5 不同无机盐对降解速率的影响

2.6 UV-Vis 谱图变化分析

当 H_2O_2 浓度为 3.9 mmol/L 时,质量浓度为 20 mg/L 的直接湖蓝溶液 UV-Vis 光谱图变化情况见图 6。图 6 最上面的曲线代表直接湖蓝溶液未发生降解时刻的紫外可见吸收光谱,在 599.1 nm 处有一最大吸收峰,在 230 nm 处有一相对较弱的小峰。随着光解反应的进行,10 min 时 599.1 nm 处的吸收峰迅速减弱并向低波长方向移动到至 537 nm 处, 518 nm 处的吸收峰缓慢下降,但峰位置基本没有变化, 400 nm 附近的吸光度则略有增加。10 min 后, 400 nm 附近的吸光度开始降低, 537 nm 处小峰继续下降,直至完全消失。直接湖蓝溶液的 UV-Vis 光谱图变化,说明直接湖蓝溶液在 H_2O_2 /强化日光体系中发生了降解,直接湖蓝溶液中发色基团得到了彻底的破坏。

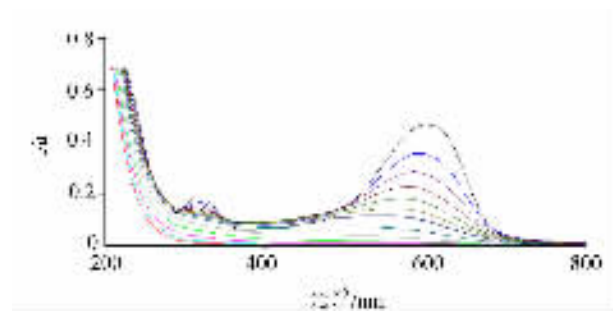


图6 光解过程的紫外-可见吸收光谱变化情况

3 结 论

在 H_2O_2 存在条件下,强化日光能有效地对直接湖蓝染料进行光解氧化脱色。染料脱色过程能用一

级动力学较好的拟合。阴离子存在能对直接湖蓝溶液脱色过程产生抑制作用,多种阴离子共存时,离子间还会产生协同抑制光解。因此,在用 H_2O_2 /强化日光辐射处理前,需去除染料溶液中的阴离子。与传统的 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 或 UV/O_3 相比, H_2O_2 /强化日光工艺所采用的氧化剂是 H_2O_2 ,且用强化日光取代高成本的紫外光,操作简单安全,是一项真正的节能环保型水处理技术。

参考文献：

[1] 刘琰,孙德智.高级氧化技术处理染料废水的研究进展[J].工业水处理,2006,26(6):1-5.

[2] BEHNAJADY M A,MODIRSHAHLA N,FATHI H. Kinetics of

.....

(上接第 77 页)

[4] 李莉.印染废水处理工艺设计探讨[J].工业水处理,2007,27(1):78-80.

[5] 刘梅红.印染废水处理技术研究进展[J].纺织学报,2007,28(1):116-119.

[6] 李家珍.染料、染色工业废水处理[M].北京:化学工业出版社,1997.

[7] LETTING G, Van VELSEN A F, HOBMA S W, et al. Use of the upflow sludge blanket(USB) reactor concept for biological wastewater treatment[J]. Biotechnol Bioengng, 1980, 22: 699-734.

[8] ANDRE B, BEARD V L, MCCARTY P L. Performance characteristics of the anaerobic baffled reactor[J]. Water Res, 1985, 19(1): 99-106.

[9] BELL J, PLUMB J, BUCKLEY C, et al. Treatment and decolorization of dyes in an anaerobic baffled reactor[J]. Environ Eng, 2000, 126(11): 1026-1032.

[10] 国家环保总局.水和废水监测方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.

[11] 杨志,汪苹,张月琴,等.GC-MS 法对垃圾渗滤液生物处理前后微量有机物的研究[J].环境污染与防治,2005,27(3): 218-221.

decolorization of an azo dye in UV alone and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3): 816-821.

[3] KURBUS T, Le MARECHAL A M. Comparison of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes[J]. Dyes and Pigments, 2003, 58(3): 245-252.

[4] 周明华,吴祖成,施耀. $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 系统协同降解苯酚的动力学研究[J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(5): 536-541.

[5] ABDULLAH F H, RAUF M A, ASHRAF S S. Kinetics and optimization of photolytic decoloration of carmine by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. Dyes and Pigments, 2007, 75(1): 194-198.

(收稿日期 2008-08-04 编辑 高渭文)

.....

[12] GEORGIU D, METALLINO C, AIVASIDIS A. Decolorization of azo-reactive dyes and cotton-textile wastewater using anaerobic digestion and acetate-consuming bacteria[J]. Biochemical Engineering Journal, 2004, 19: 75-79.

[13] LUANGDILOK W, PANSWAD T. Effect of chemical structures of reactive dyes on color removal by an anaerobic-aerobic process[J]. Water Sci Technol, 2000, 42(3/4): 377-382.

[14] BROMLEY-CHALLENGOR K C A, KNAPP J S, ZHANG Z, et al. Decolorization of an azo dye by unacclimated activated sludge under anaerobic conditions[J]. Water Res, 2000, 34(18): 4410-4418.

[15] 颜秀勤,张秀华,郑兴灿.印染废水集中处理厂的工艺选择与设计参数[J].中国给水排水,1999,15(10): 37-39.

[16] 高欢,蒋进元,胡翔,等.活性染料高温厌氧生物降解研究[J].环境科学研究,2007,20(4): 102-105.

[17] 薛志成.水解酸化-A/O-化学混凝沉淀工艺处理活性染料印染废水的设计与运行[J].上海染料,2008,36(4): 50-53.

(收稿日期 2009-03-24 编辑 高渭文)

欢迎订阅 2010 年《环境科技》

《环境科技》是由江苏省环保厅主管,江苏省环境科学研究院、江苏省徐州市环境监测中心站联合主办的集学术性与实用性于一体的环境科学技术类期刊,为“中国科技论文统计源期刊”(中国科技核心期刊)。国内统一刊号:CN32-1786/X,国际标准刊号:ISSN 1674-4829。

本刊以直接为环境污染防治实践服务为宗旨,重点报道环境科学最新实用技术、科研成果、治理开发及国内外最新信息与动态,内容涉及水、气、声、固等污染处理技术及清洁生产、生态保护等实用技术的推广应用。栏目有:研究报告、污染防治、环境评价与规划、专论与综述、环境管理、环保论坛等,从多角度向读者介绍国内外环境保护新成果、新技术、新动态、新经验等。对环境保护管理、科研院所、污染防治技术开发设计、环保产业、工矿企业等部门从事环保工作的管理和专业技术人员以及大专院校师生均有较强的参考价值,欢迎有关单位和个人订阅。

本刊为双月刊,大 16 开国际标准版,80 页,每逢双月 25 日出版。邮发代号 28-179,国内定价(含邮费)定价 8 元/期,全年 48 元。全国各地邮局均可订阅,也可以直接向本刊编辑部邮购。

编辑部地址 221002 徐州市黄河南路 60 号 邮箱:jshkj@126.com

编辑部电话 0516-82365781、85635681 传真 0516-85737126