

加压溶气强化臭氧氧化 降解活性艳红 X-3B

何亮明, 李明玉*, 莫爵亭, 计宏毅, 任刚, 曹刚

(暨南大学环境学院, 广东省水处理工艺与材料工程技术研究中心, 广东 广州 511443)

摘要:对采用加压溶气强化臭氧氧化技术降解活性艳红 X-3B 进行了研究。考察了反应体系溶气压力、初始 pH、气水比及臭氧投加量等因素对活性艳红 X-3B 染料废水 COD_{Cr} 去除率及脱色率的影响, 并对其降解反应动力学和机理进行了初步探讨。结果表明, 加压溶气强化臭氧氧化技术可以快速降解废水中染料分子, 与常压鼓泡曝气技术相比, 在 30 min 内 COD_{Cr} 去除率提高 30.3%, 脱色时间缩短 15 min; 溶气压力的提升和臭氧投加量的增加均有利于废水 COD_{Cr} 去除和脱色, 初始 pH 和气水比对废水 COD_{Cr} 去除率和脱色率影响较小。在加压溶气情况下, 活性艳红 X-3B 的降解反应过程符合表观一级反应动力学方程, 且表观速率常数与臭氧投加量呈正相关关系。

关键词:臭氧氧化; 加压溶气; 活性艳红 X-3B

中图分类号: X131.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)02-0176-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.039

Strengthening ozonation degradation of reactive brilliant red X-3B by pressurized dissolved gas

HE Liang-ming, LI Ming-yu*, MO Jue-ting, JI Hong-yi, REN Gang, CAO Gang

(Guangdong Engineering Research Center of Technology and Materials for Water Purification, School of Environment, Jinan University, Guangzhou 511443, China)

Abstract: Using pressurized dissolved gas technology to strengthen ozonation process for degradation of reactive brilliant red X-3B is studied. The factors affecting the removal rate of chroma and COD_{Cr} from reactive brilliant red X-3B wastewater are examined, including pressure, initial pH, gas-liquid ratio and ozone dosage. Furthermore, the reaction kinetics and mechanism of the degradation are discussed. It is indicated that the technology using pressurized dissolved gas to strengthen ozonation can degrade rapidly dye molecules in wastewater. Compared with the atmospheric pressure bubbling aeration technology, it can increase the removal rate of COD_{Cr} by 30.3% in 30 minutes and shorten the decolorization time by 15 min. The increase of dissolved gas pressure and ozone dosage are favorable to the removal of COD_{Cr} and chroma from wastewater. However, the removal rates of COD_{Cr} and chroma are less affected by the initial pH and gas-liquid ratio. In addition, the degradation process of reactive brilliant red X-3B conforms to the apparent first-level reaction kinetics equation and the apparent rate constant is positively correlated with the amount of ozone dosage.

Key words: ozonation; pressurized dissolved gas; reactive brilliant red X-3B

臭氧具有很强的氧化性, 其氧化还原电位高达 2.07 eV。臭氧氧化技术作为一种绿色高效的水处理技术, 可以氧化降解大部分有机物; 同时, 该技术具有反应速率快、几乎不存在化学物质残留和二次污染等特点^[1], 在难生物降解有机废水处理领域有着越来越广泛的应用前景。气液传质效率及反应活性是决定臭氧氧化效果的 2 个主要因素, 传统的臭氧处理技术多采用微孔或射流曝气, 该体系下发生的是常压气液多相反应, 其反应效率低、臭氧利用率不高^[2]。为提升臭氧反应效率和利用率, 国内外众

多学者探索了诸多强化措施, 如改进气液两相接触器及其内部构造^[3-4]、添加促传剂^[5]、外加磁场^[6]、超声场^[7]、超重力场^[8]等。以上措施均在一定程度上提升了臭氧传质和利用效率, 但提升效果仍不尽如人意。

根据亨利定律, 气体在水溶液中的溶解度随着压力的增加而增加^[9]。倘若能通过加压溶气, 提升臭氧溶解度, 使常规的气液多相氧化转化为液液均相氧化, 臭氧氧化反应效率及利用率将得到显著提升, 将使臭氧的高效利用成为可能, 但此类研究鲜见

收稿日期: 2018-10-18; 修回日期: 2018-12-13

作者简介: 何亮明 (1994-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为废水深度处理技术, 863121131@qq.com; 李明玉 (1964-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水处理工程与技术、水处理材料研究与应用及工业固体废弃物资源化处理技术等, 通讯联系人, limingyu2000@163.com。

报道。

笔者采用加压溶气强化臭氧氧化工艺对活性艳红 X-3B 染料废水的氧化降解进行研究。考察了加压溶气强化臭氧体系下各影响因素对染料废水 COD_{Cr} 及色度去除效果的影响,确定了该体系下降解活性艳红 X-3B 的最佳工况条件,获得了较好的臭氧氧化效果,这将为今后臭氧氧化在水处理中的应用提供参考数据和指导。

1 实验

1.1 材料与试剂

活性艳红 X-3B,工业级,济南永兴染料化工生产;氢氧化钠,分析纯,天津大茂生产;硫酸,分析纯,北京化工厂生产;其他试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器

CF-YG5 型臭氧机,北京山美水美环保高科技生产;25QY-2DS 型气液混合泵,南方泵业生产;304-4 型溶气罐,宜兴星火环保生产;TS-4 型溶气释放器,思源环保生产;LZS-25 型液体流量计,常州双波生产;LZB-3WB 型气体流量计,常州双环生产;5B-3(B) 型 COD 测定仪,兰州连华环保科技生产;UV-1800 型紫外可见分光光度计,岛津仪器生产;SKY2000-O₃ 型臭氧检测仪,深圳元特科技生产;PHB-3 型 pH 计,上海三信生产。

1.3 实验方法

实验装置如图 1 所示。实验前用蒸馏水洗涤容器,取 10 L 恒温蒸馏水配制染料质量浓度为 600 mg/L 的原水,用 H₂SO₄/NaOH 溶液调节废水 pH,搅拌均匀后加入反应罐中。开启气液混合泵,通过阀门调节实验所需的液体流量、空气流量、臭氧流量和溶气压力。参数稳定后,每隔 5 min 取样 20 mL,测定所取样品的吸光度、COD_{Cr} 和 pH。实验平行重复 3 次。

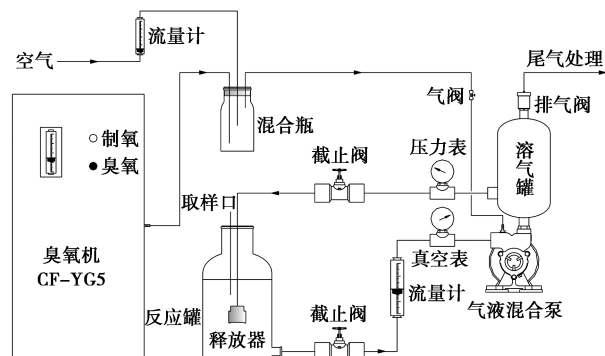


图 1 实验装置流程图

1.4 分析方法

吸光度采用紫外可见分光光度计测定;COD_{Cr} 采用 COD 测定仪测定;pH 采用 pH 电极测定;气相臭氧浓度采用臭氧检测仪测定;液体流量用液体流量计测定,气体流量用气体流量计测定。计算脱色率:

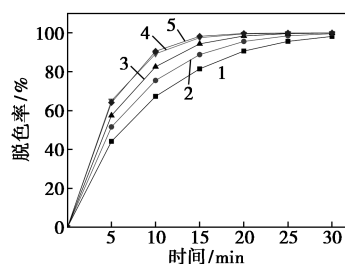
$$P_t = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: P_t 为 t 时刻的脱色率,%; A_0 为原水在 538 nm 波长吸光度; A_t 为反应 t min 水样在 538 nm 波长处的吸光度。

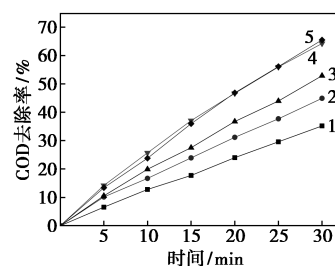
2 结果与讨论

2.1 溶气压力的影响

溶气压力是影响该体系下臭氧氧化效率的关键因素之一,臭氧在水中的溶解度随着压力的增加而增加。在臭氧投加量为 8.7 mg/min、臭氧流量为 1.5 L/min、空气流量为 0.5 L/min、液体流量为 25 L/min、pH 为 8、气水比为 8% 和反应时间为 30 min 条件下,探讨了溶气压力对 X-3B 氧化降解的影响,结果如图 2 所示。



(a) 对脱色率的影响



(b) 对 COD_{Cr} 去除率的影响

1—常压;2—0.1 MPa;3—0.2 MPa;4—0.3 MPa;5—0.4 MPa

图 2 溶气压力对脱色率及 COD_{Cr} 去除率的影响

由图 2(a) 可以看出,随着反应时间的延长,不同溶气压力下脱色速率存在较明显差别。溶气压力为 0.3 MPa 和 0.4 MPa 的情况下,在反应时间为 0~15 min 内脱色速率最快,能迅速完全脱色。常压下脱色速率最低,完全脱色所需时间较长,同时在反应 30 min 的脱色率低于其他压力下的脱色率。由图 2

(b)可以看出,在相同反应时间下,不同溶气压力对 X-3B 的 COD_{Cr} 去除率存在明显差异,随着溶气压力的增加, COD_{Cr} 去除率显著上升,其中常压下反应 30 min 后, COD_{Cr} 的去除率仅为 35.1%,0.3 MPa 压力下反应 30 min, COD_{Cr} 去除率能达到 65.5%。但当溶气压力继续增加至 0.4 MPa 时, COD_{Cr} 的去除率差别较小,这与脱色率的变化规律一致。

臭氧在废水中的溶解度服从亨利定律^[10-11]:

$$V = K_T P \quad (2)$$

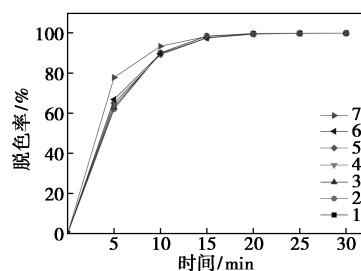
式中: V 为臭氧在水中的溶解度,mg/L; K_T 为溶解系数; P 为绝对压力,mmHg。

溶气压力与溶气水所溶解的臭氧量有着密切联系。当溶气压力由常压增至 0.3 MPa 时,溶气水中溶解的臭氧不断增加,液相臭氧浓度的增加加快了废水中染料分子的氧化,使 COD_{Cr} 去除率和脱色速率得到提高。溶气压力增至 0.3 MPa 时,通入的臭氧已经基本溶解于废水当中,成为均相体系,故当压力继续增加至 0.4 MPa 时,废水中溶解的臭氧不再继续增加,从而导致此时压力的增加未能继续提升废水 COD_{Cr} 去除率和脱色速率。因此,压力是影响该体系下有机物氧化的关键因素,与常压下多相反应相比,加压溶气下的均相反应体系中的臭氧氧化效率更高。后续考察选用 0.3 MPa 溶气压力。

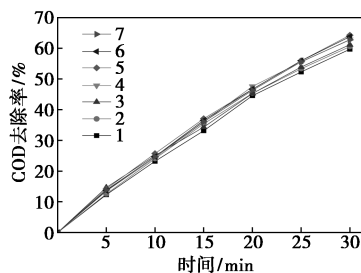
2.2 初始 pH 的影响

废水初始 pH 会影响染料分子在水中的形态分布和臭氧反应途径,从而影响有机物氧化降解效果。在臭氧投加量为 8.7 mg/min、臭氧流量为 1.5 L/min、空气流量为 0.5 L/min、液体流量为 25 L/min、水比为 8% 和反应时间 30 min 条件下,探讨了初始 pH 对 X-3B 氧化降解的影响,结果如图 3 所示。

由图 3(a)可以看出,色度的去除主要发生在反应前 15 min,当废水 pH 在 4~9 之间变化时,脱色率随反应时间变化的几条曲线几乎重合,但当 pH 为 10 时脱色率有所提高。原因是染料分子中的生色基团在碱性介质中不稳定,更易发生氧化反应^[12]。由图 3(b)可以看出,在相同的反应时间下,不同初始 pH 下的废水 COD_{Cr} 去除率差异不明显。原因是反应开始后,随着染料分子的降解,水样 pH 在较短时间内迅速降低;在该条件下,臭氧直接反应主导有机物氧化降解速率,废水中生成的羟基自由基的浓度较低^[13],因此初始 pH 对 COD 去除率影响不显著。总体而言,废水初始 pH 对废水 COD_{Cr} 去除率和脱色率影响较小。



(a) 对脱色率的影响



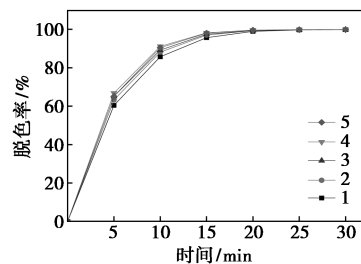
(b) 对 COD_{Cr} 去除率的影响

1—pH=4; 2—pH=5; 3—pH=6; 3—pH=7; 4—pH=8;
5—pH=9; 6—pH=10

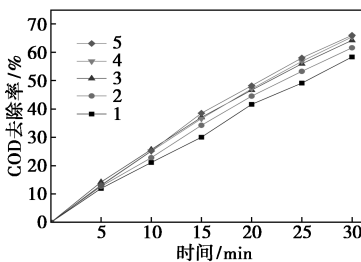
图 3 初始 pH 对脱色率及 COD_{Cr} 去除率的影响

2.3 气水比的影响

气水比是加压溶气过程中影响溶气效果的因素之一,在臭氧投加量为 8.7 mg/min、臭氧流量为 1.5 L/min、液体流量为 25 L/min、pH 为 8、反应时间为 30 min 条件下,研究了气水比对 X-3B 氧化降解的影响,结果如图 4 所示。



(a) 对脱色率的影响



(b) 对 COD_{Cr} 去除率的影响

1—气水比为 6%; 2—气水比为 7%; 3—气水比为 8%;
4—气水比为 9%; 5—气水比为 10%

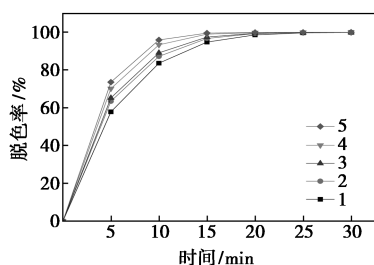
图 4 气水比对脱色率及 COD_{Cr} 去除率的影响

由图 4(a)可以看出,体系气水比由 6% 增至

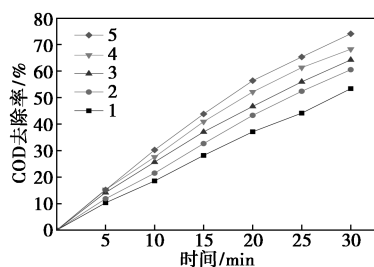
10%, 废水脱色速率差异不明显, 这是因为气水比的增加并未改变体系中臭氧含量, 染料分子与臭氧的接触机会比较一致, 因此脱色速率差异不大。由图 4(b) 可以看出, 当气水比由 6% 增加至 8% 时, 反应 30 min 时废水 COD_{Cr} 去除率由 58.4% 增加至 64.2%; 当气水比由 8% 继续增加至 10% 时, 30 min 内 COD_{Cr} 去除率差异已不明显。出现该现象的原因: 一方面是较低进气量不足以使溶气水达到饱和状态, 而当气液比达到 8% 以后, 进气量已经足够大, 溶气水已经能够达到饱和状态, 继续提升气液比对溶气效果影响较小^[14]; 另一方面, 随着进气量的增加, 废水中溶解的氧气含量逐步增加, 溶解氧参与有机物氧化过程, 在一定程度上促进了中间产物的氧化分解, 从而加快了废水 COD_{Cr} 去除率的提升^[9,15]。总体上, 气水比对废水 COD_{Cr} 去除率和脱色率影响不大。

2.4 臭氧投加量的影响

臭氧投加量直接影响染料的氧化降解效率。在进气总流量为 2 L/min、液体流量为 25 L/min、pH 为 8、气水比为 8% 和反应时间为 30 min 条件下, 研究了臭氧投加量对 X-3B 氧化降解的影响, 结果如图 5 所示。



(a) 对脱色率的影响



(b) 对 COD_{Cr} 去除率的影响

1—6.1 mg/min; 2—7.4 mg/min; 3—8.7 mg/min;
4—9.8 mg/min; 5—10.4 mg/min

图 5 臭氧投加量对脱色率及 COD_{Cr} 去除率的影响

由图 5 可以看出, 随着体系内臭氧投加量的增加, 废水 COD_{Cr} 去除率和脱色速率不断升高。这是

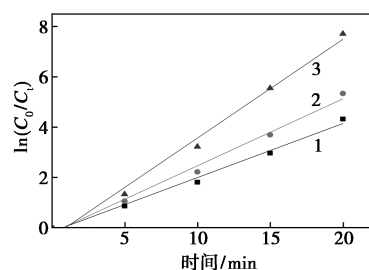
因为当体系内的臭氧投加量不断增加时, 溶气水中的臭氧浓度不断增加, 臭氧与染料分子接触机会也相应增多, 废水中有机物和氧化剂反应效率得到大大提升, COD_{Cr} 去除率和脱色速率得到相应的提高。可见, 臭氧投加量是影响有机物氧化降解的关键因素。为保证较好的处理效果, 应根据实际需求选取比较合适的臭氧投加量。

2.5 活性艳红 X-3B 降解反应动力学分析

为研究不同臭氧投加量下活性艳红 X-3B 染料的降解反应动力学, 在臭氧投加量分别为 6.1、8.7、10.4 mg/min, 保持气体流量为 2 L/min、液体流量为 25 L/min、pH 为 8、气水比为 8% 条件下, 对 X-3B 进行降解实验。将实验结果根据对数方程 $\ln(C_0/C_t) = kt$ 进行处理, 结果如表 1 和图 6 所示。

表 1 不同臭氧投加量下反应动力学

臭氧投加量/ (mg·min ⁻¹)	$\ln(C_0/C_t) = kt$	R^2	COD_{Cr} 去除率/%
6.1	$\ln(C_0/C_t) = 0.2149t - 0.1554$	0.9913	53.4
8.7	$\ln(C_0/C_t) = 0.2662t - 0.1997$	0.9911	64.2
10.4	$\ln(C_0/C_t) = 0.3926t - 0.3637$	0.9906	74.1



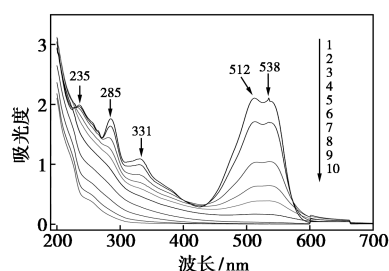
1—6.1 mg/min; 2—8.7 mg/min; 3—10.4 mg/min

图 6 不同臭氧投加量下反应动力学曲线

由表 1 和图 6 可以看出, 曲线线性度拟合良好, 决定系数均达到 0.99 以上。因此, 活性艳红 X-3B 降解反应过程符合表观一级反应动力学方程。随着臭氧投加量的增加, 表观速率常数 k 不断增大, 废水 COD_{Cr} 的去除率也不断升高。

2.6 活性艳红 X-3B 降解机理分析

为考察活性艳红 X-3B 降解前后结构变化, 在臭氧投加量为 8.7 mg/min、臭氧流量为 1.5 L/min、空气流量为 0.5 L/min、液体流量为 25 L/min、pH 为 8、气水比为 8% 和反应时间 30 min 条件下, 取不同反应时间的水样进行紫外-可见光谱图扫描, 结果如图 7 所示。



1—0 min; 2—1 min; 3—3 min; 4—5 min; 5—7 min;
6—10 min; 7—15 min; 8—20 min; 9—25 min; 10—30 min

图 7 不同反应时间下活性艳红 X-3B
UV-Vis 光谱图

由图 7 可以看出,活性艳红 X-3B 在 200~700 nm 波长范围内主要有 5 个特征峰。结合有机波谱分析理论及染料分子结构式可知,紫外区 3 个特征峰 235、285 nm 和 331 nm 分别对应苯环、三嗪环和萘环的吸收峰;可见区域内 512 nm 和 538 nm 处对应的是由偶氮键与苯环及萘环形成的大共轭结构的特征吸收峰^[16]。随着反应的进行,水样的 5 个特征峰逐渐减弱,3 min 时,水样在可见光区域内的吸收峰迅速减弱,紫外区特征吸收峰变化相对较小,可见,相比于苯环、萘环、三嗪环结构,偶氮基团更容易被破坏;15 min 时,水样在 200~700 nm 波长范围内的吸收峰基本消失,说明加压溶气强化臭氧氧化体系对活性艳红染料分子有着较强的破坏性。

由以上分析可知,加压溶气体系下活性艳红的降解是个逐步氧化的过程,偶氮结构首先被破坏,此时染料溶液褪色,其次,苯环、萘环等结构遭到破坏,氧化分解形成小分子物质。

3 结论

(1) 与常压下的气液界面臭氧氧化相比,加压溶气条件下液液均相体系提升了臭氧氧化效率,在 30 min 内 COD_{Cr} 去除率提高 30.3%,脱色时间缩短 15 min。

(2) 初始 pH 和气水比对废水 COD_{Cr} 去除率和脱色率影响较小;溶气压力的提升和臭氧投加量的增加,均有利于废水 COD_{Cr} 去除率和脱色率的提升。

(3) 加压溶气强化臭氧氧化体系下,活性艳红 X-3B 的降解反应过程符合表观一级反应动力学方程,且表观速率常数与臭氧投加量呈正相关关系。该体系对染料分子有着很强的破坏性,反应 15 min

后,活性艳红 X-3B 在 200~700 nm 波长范围内的特征峰基本消失。

参考文献

- [1] Rice R G. Applications of ozone for industrial wastewater treatment—A review [J]. *Ozone Science & Engineering*, 1996, 18 (6): 477-515.
- [2] Chu L B, Xing X H, Yu A F, *et al.* Enhanced treatment of practical textile wastewater by microbubble ozonation [J]. *Process Safety & Environmental Protection*, 2008, 86(5): 389-393.
- [3] 周英豪. 基于微米气泡的臭氧强化传质技术研究 [D]. 北京: 清华大学, 2014.
- [4] Momo K, Doki K, Hosono H, *et al.* Ozone mass transfer in an ozone-water contacting process with shirasu porous glass (SPG) membranes—A comparative study of hydrophilic and hydrophobic membranes [J]. *Separation & Purification Technology*, 2010, 72 (3): 347-356.
- [5] 沈慧芳, 程江, 兰仁华, 等. 促传剂强化臭氧氧化对硝基酚的研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2002, 16(1): 70-74.
- [6] 张波, 孙鑫, 吴春笃, 等. 磁场强化臭氧液相传质 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(3): 1264-1268.
- [7] Shen Y, Xu Q, Wei R, *et al.* Mechanism and dynamic study of reactive red X-3B dye degradation by ultrasonic-assisted ozone oxidation process [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 38: 681-692.
- [8] 郭亮, 焦纬洲, 刘有智, 等. RPB- $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 法处理硝基苯模拟废水 [J]. *环境工程学报*, 2014, 8(12): 5099-5104.
- [9] Wang L K, Shammass N K, Selke W A, *et al.* Flotation technology [M]. America: Humana Press, 2010.
- [10] Rice R G. Handbook of ozone technology and applications [M]. America: Ann Arbor Science, 1982.
- [11] 胡斌, 陈翼孙, 樊纪湘. 气浮法净水中几个主要影响因素的初步探讨 [J]. *同济大学学报*, 1978, 3: 27-44.
- [12] 漆新华, 庄源益, 王中华, 等. 纳米 TiO_2 催化染料活性艳红 X-3B 光降解 [J]. *城市环境与城市生态*, 2002, 15(6): 14-16.
- [13] Beltrán F J. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems [M]. America: CRC Press Inc, 2004.
- [14] 范欣, 何利民, 王鑫, 等. 多相流泵溶气气浮中气泡粒径分布的实验研究 [J]. *工程热物理学报*, 2010, 31(7): 1159-1162.
- [15] Du Y, Zhou M, Lei L. The role of oxygen in the degradation of p-chlorophenol by fenton system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139(1): 108-115.
- [16] 黄量, 于德泉. 紫外光谱在有机化学中的应用. 上册 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. ■