

高级还原技术处理偶氮染料废水的研究

程爱华*, 张佳宝

(西安科技大学地质与环境学院, 陕西 西安 710054)

摘要:以典型的偶氮染料甲基橙人工配制的模拟废水为研究对象,通过静态实验考察了高级还原技术处理偶氮染料废水的影响因素,探究了其降解机理。实验结果表明,在紫外光照射下,亚硫酸钠的质量浓度为 0.2 g/L、pH=6、原水质量浓度为 20 mg/L、反应 80 min 时,甲基橙废水的去除率可达 67%。强还原性自由基光生电子是高级还原技术处理偶氮染料废水的主要活性物质,偶氮键被破坏。高级还原技术可用于偶氮染料废水的处理。

关键词:偶氮染料废水;甲基橙;高级还原技术;光生电子;静态实验

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)04-0112-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.04.025

Research on treatment of azo dye wastewater by advanced reduction process

CHENG Ai-hua*, ZHANG Jia-bao

(College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Methyl orange, a typical azo dye, is used to prepare simulated wastewater as the research object, the affecting factors and mechanisms for treating with azo dye-containing wastewater by the advanced reduction process are studied via static experiments. The experimental results show that the removal rate of methyl orange sulfite can reach 67% after experiencing 80 min of reaction under ultraviolet irradiation, with sodium sulfite as reduction agent, pH=6, the concentration of raw water being 20 mg·L⁻¹ and the dosage of reduction agent being 0.2 g·L⁻¹. The experimental results show that sodium sulfite produces a strong reductive free radical-photoelectron, which is the main active substance in the degradation of methyl orange wastewater, fading azo bond to degrade azo dye under deoxidization conditions. This advanced reduction process can be used to treat azo dye-containing wastewater efficiently.

Key words: azo dye-containing wastewater; methyl orange; advanced reduction process; photogenerated electron; static experiment

偶氮染料在生产过程中会有 1%~2% 排放到环境中,在使用过程中也会有 1%~10% 排放到环境中。偶氮染料在环境中能分解产生 20 多种致癌芳香胺,在一定条件下会对人体产生极大的伤害^[1],不仅会大幅度提高水体色度,还会对人体环境和水体环境造成污染。

目前,偶氮染料废水常见的处理方法包括物化法、化学法和生物法。但由于存在二次污染、运行成本高和可生化性差等问题,限制了这些方法的应用。近几年,光催化氧化处理偶氮染料废水的效果良好^[2],成为偶氮染料废水处理的热点。吴远慧^[3]等使用 CNT/CDS/壳聚糖-H₂O₂ 可见光光催化甲基橙溶液,甲基橙溶液起始质量浓度为 15 mg/L 时,经过 100 min 的反应后甲基橙溶液的脱色率可达到 100%。李娄刚^[4]将二氧化锡投加到 20 mg/L 的直接耐晒大红 4BS 中,经过 80 W 的紫外灯照射 120 min 后,直接耐晒大红 4BS 的降解率高达 90% 以上。此外,偶氮染料废水也可以通过还原法处理,

袁超等^[5]使用零价铝还原偶氮染料废水 RB222,在 60~80℃、零价铝粉投加量为 10~25 g/L、pH 为 11 的条件下反应 2 h,活性蓝 222 废水的降解率高达 99%,探究其机理发现,零价铝粉通过还原作用破坏偶氮键,从而使偶氮染料得到降解。

2012 年 Li^[6] 首次在 Environmental Science Technology 上发表了关于 UV 活化亚硫酸根去除一氯醋酸报道,将紫外光等活化手段与亚硫酸盐、连二亚硫酸盐等还原剂相结合,产生强还原性自由基,如电子、氢原子、亚硫酸根自由基等,从而降解水中的污染物质^[7],该技术称为高级还原技术。Vellanki 等^[8]发现 UV-L 和 SO₃²⁻ 相结合可以有效地去除硝酸根及次氯酸根,并且硝酸根比次氯酸根降解的更快。Jung B 等^[9]研究了 SO₃²⁻/UV-M 和 SO₃²⁻/UV-L 对 BrO₃⁻ 的去除效果,结果表明,当 BrO₃⁻ 的质量浓度为 500 μg/L,光通量分别为 10.5、73.5 J/cm 时,BrO₃⁻ 可完全被去除,前者主要为直接光解去除,而后者则是通过产生的强还原性自由基将 BrO₃⁻ 进行

收稿日期:2018-08-08;修回日期:2019-01-31

基金项目:陕西省工业攻关计划项目(2013GY2-06)

作者简介:程爱华(1977-),女,博士,副教授,研究方向为水处理技术,通讯联系人,cah_cheng@126.com。

降解。高级还原技术除了有效降解无机物外,对有机物的去除效果也很明显。

还原法可以降解偶氮染料废水,但采用高级还原技术处理偶氮染料废水还未见报道,笔者利用高级还原技术产生的强还原性自由基来降解偶氮染料废水,以人工配制的甲基橙废水为研究对象,研究了降解过程中的影响因素,初步探讨其反应机理。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

甲基橙、亚硫酸钠、连二亚硫酸钠、氢氧化钠、37.5%盐酸、甲醇、叔丁醇、四氯化碳、溴酸钾,国药集团生产。所有试剂均为分析纯试剂,实验用水均为超纯水。

紫外分光光度计,TU-1810PC型,北京普析公司生产;pH计,pHS-3C型,上海雷磁公司生产。

1.2 脱色实验

配制一定浓度甲基橙溶液模拟偶氮染料废水置于烧杯中,分别加入一定量的亚硫酸钠,用HCl及NaOH调节溶液pH。将烧杯置于恒温磁力搅拌器中搅拌,并放在20W UVC紫外灯下进行照射,在10、20、40、60、80 min时取样。为消除pH的影响,将样品pH调至6~7后测定样品吸光度,计算去除率。

1.3 数据分析方法

利用紫外-可见光分光光度计测定处理前后甲基橙废水的吸光度,脱色率计算式为:

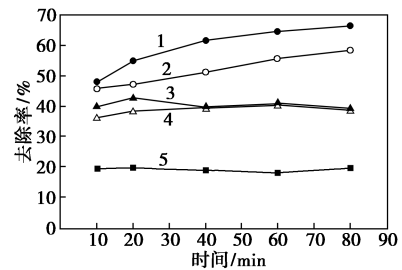
$$\text{脱色率} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 、 A_t 分别为甲基橙废水处理前、后样品在435 nm时的吸光度。

2 试验结果分析

2.1 对比实验

质量浓度为20 mg/L的甲基橙废水在不同处理工艺下的去除率如图1所示。



1—亚硫酸钠+紫外灯;2—连二亚硫酸钠+紫外灯;
3—连二亚硫酸钠;4—亚硫酸钠;5—纯紫外灯

图1 不同处理工艺下的对比实验

从图1中可以看出,随着时间的增加,不同的处理工艺下甲基橙溶液都有一定程度的去除率。单纯的紫外灯照射下,甲基橙的去除效果并不明显,去除率在20%左右;单纯还原剂处理工艺下,经过80 min的甲基橙的去除率仅为39%。在高级还原技术处理工艺中,经过80 min的甲基橙的去除率最高可达67%,其中,采用亚硫酸钠为还原剂的高级还原技术处理工艺对甲基橙的降解率最高。

2.2 高级还原技术处理偶氮染料废水的影响因素

2.2.1 pH对去除效果的影响

在亚硫酸钠作还原剂的高级还原体系中,调节溶液的pH分别为2.00、4.00、6.00、8.00,对初始质量浓度为20 mg/L的甲基橙溶液,还原剂投加量为0.1 g/L时的去除效果如图2所示。

(上接第111页)

[9] Liu B, Aydil E S. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO₂ nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3985-3990.

[10] Zhao Y L, Gu X Q, Qiang Y H, et al. Influence of growth time and annealing on rutile TiO₂ single-crystal nanorod arrays synthesized by hydrothermal method in dye-sensitized solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520: 2814-2818.

[11] Li X, Dai S M, Zhu P, et al. Efficient perovskite solar cells depending on TiO₂ nanorod arrays[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(33): 21358-21365.

[12] Cui Q, Zhao X C, Lin H, et al. Improved efficient perovskite solar cells based on Ta-doped TiO₂ nanorod arrays[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(47): 18897-18907.

[13] Wu S F, Chen C, Wang J M, et al. Controllable preparation of rutile TiO₂ nanorod array for enhanced photovoltaic performance of perovskite solar cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 1: 1649-

1657.

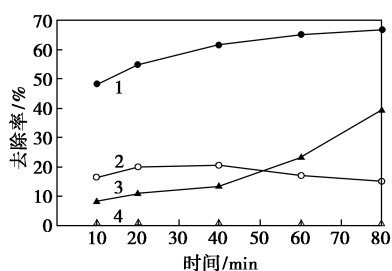
[14] Jiang Q L, Sheng X, Li Y X, et al. Rutile TiO₂ nanowire-based perovskite solar cells[J]. *Chem Commun*, 2014, 50: 14720-14723.

[15] Wang X X, Xiao Y D, Zeng D W, et al. Optimizing packing density of TiO₂ nanorod array for enhanced light harvesting by light trapping effect and its photocatalytic decomposition of gaseous benzene[J]. *Crystengcomm*, 2015, 17(5): 1151-1158.

[16] Lv M Q, Zheng D J, Ye M D, et al. Optimized porous rutile TiO₂ nanorod arrays for enhancing the efficiency of dye-sensitized solar cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6(5): 1615-1622.

[17] Thakur U K, Askar A M, Kisslinger R, et al. Perovskite solar cells using monocrystalline TiO₂ nanorod arrays as electron transport layers: Impact of nanorod morphology[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(27): 274001.

[18] Li J F, Zhang Z L, Gao H P, et al. Effect of solvents on the growth of TiO₂ nanorods and their perovskite solar cells[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(38): 19476-19482. ■



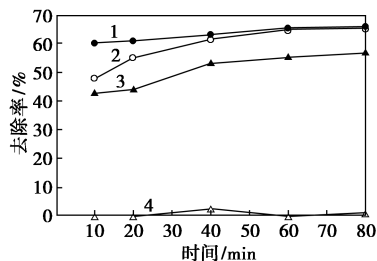
1—pH=6;2—pH=8;3—pH=4;4—pH=2

图 2 pH 对甲基橙去除效果的影响

从图 2 中可以看出, pH=2 时, 甲基橙废水没有任何降解效果; pH=4 时, 随着时间的增加, 甲基橙的去除率增大, 经过 80 min 甲基橙的降解率最高可达 40%; 当 pH=8 时, 50 min 之前, 甲基橙的去除率稍大于酸性体系, 50 min 后, 碱性环境下甲基橙的去除率略小于酸性环境下; 当 pH 为中性时, 甲基橙的去除率最高, 经过 80 min 甲基橙的去除率可达 66%。Liu^[10] 等认为, 溶液 pH 对高级还原技术的影响主要是通过影响还原性自由基的形成来实现的。Vellanki 等^[8] 的研究结果与本文相同, 溶液 pH 的升高导致溶液中 SO_5^{2-} 的含量增多, 从而导致产生的还原性自由基增多, 但当溶液的 pH 过高时, 强还原性自由基的产生速率将会被一定程度的抑制, 导致高级还原技术的初始去除速率低于中性条件下的去除速率, 所以在中性条件下甲基橙的去除率最高。

2.2.2 原水质量浓度对去除效果的影响

在亚硫酸钠作还原剂的高级还原体系中, pH=6, 改变溶液的原水质量浓度分别是 10、15、20、30 mg/L, 还原剂投加量为 0.1 g/L 的甲基橙溶液去除效果如图 3 所示。



1—10 mg/L;2—20 mg/L;3—15 mg/L;4—30 mg/L

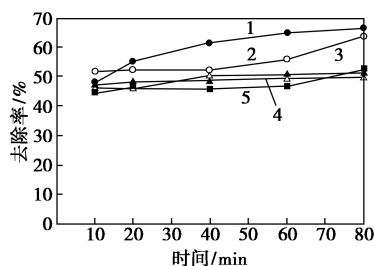
图 3 原水质量浓度对甲基橙去除效果的影响

从图 3 中可以看出, 随着原水质量浓度的增加, 甲基橙的去除率逐渐下降。当原水质量浓度为 30 mg/L 时, 甲基橙的去除率不足 10%, 对甲基橙的降解效果不明显。原因是还原剂投加量一定, 产生的还原自由基有限^[11]; 原水质量浓度增加, 一方面

导致溶液的透光度降低, 使得参与光催化的光子数量减少^[12]; 另一方面由于更多的溶质质点被吸附在催化剂表面导致活性位点减少; 此外, 原水质量浓度越高, 产生的中间产物不能及时被降解, 吸附在催化剂表面^[13], 也导致甲基橙的去除率降低。

2.2.3 还原剂质量浓度对去除效果的影响

在高级还原技术体系中, 改变还原剂的质量浓度分别为 0.01、0.02、0.1、0.2 g/L 和 0.3 g/L, 在初始质量浓度为 20 mg/L、pH=6 时, 甲基橙溶液的去除率如图 4 所示。



1—0.2 g/L;2—0.1 g/L;3—0.02 g/L;4—0.3 g/L;5—0.01 g/L

图 4 还原剂质量浓度对甲基橙去除效果的影响

从图 4 中可以看出, 经过 80 min 后甲基橙的去除率都大于 40%。随着还原剂质量浓度的增加, 甲基橙的去除率先增大后减小。还原剂的质量浓度为 0.2 g/L 时, 经过 80 min 后甲基橙的去除率最大。这是由于一方面, 还原剂的增加可以增加还原性自由基的浓度, 从而提高甲基橙的去除率; 另一方面, 随着还原剂的增加, 还原剂与甲基橙在活性位点上存在竞争, 也会抢夺有机物表面的空穴^[14], 在一定程度上抑制了甲基橙的降解去除。

综上所述, 同时考虑去除效果及经济性等因素, 高级还原技术降解甲基橙实验中的最佳条件为: 还原剂用亚硫酸钠、pH=6.00、原水质量浓度为 20 mg/L、还原剂质量浓度为 0.2 g/L。在该最佳条件下, 经过 80 min 高级还原技术处理的甲基橙废水的去除率可达 67%。

2.3 高级还原技术处理偶氮染料废水的机理分析

2.3.1 添加捕捉剂对甲基橙去除率的影响

高级还原技术会产生光生电子, 水经过紫外光照射后会产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 。甲基橙既可以被氧化降解, 也可被还原降解。因此可以通过添加 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉剂甲醇及 $\cdot\text{H}$ 的捕捉剂四氯化碳来探讨反应机理, 实验结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 加入甲醇后, 甲基橙去除率不变, 说明该过程不是光催化氧化过程。加入四氯化碳后, 甲基橙溶液的去除率可增加至 80%。高级还

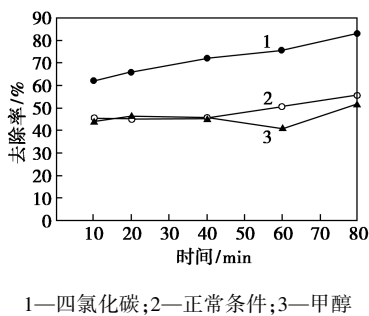
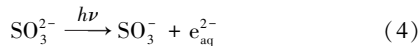
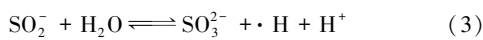


图5 捕捉剂对甲基橙去除效果的影响

原技术中会发生如下反应^[15]:



加入的四氯化碳会与 $\cdot\text{H}$ 发生反应,使反应方程向右进行,生成大量的光生电子,加速反应进行。说明高级还原技术降解偶氮染料过程中,光生电子是主要活性物质,此外可以通过添加四氯化碳的方法提高甲基橙的去除率。

2.3.2 紫外扫描图谱

在以亚硫酸钠为还原剂的高级还原体系中, pH=6、原始质量浓度为 20 mg/L、还原剂质量浓度为 0.2 g/L 的甲基橙溶液随时间变化的紫外扫描光谱如图 6 所示。

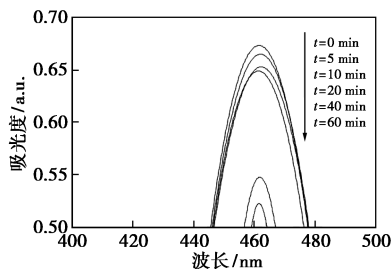


图6 高级还原过程中甲基橙的紫外扫描图谱

由图 6 中可以看出,在 0 min 时,未经处理的甲基橙溶液在 464 nm 处偶氮键的吸收峰最大。随着时间的增加,464 nm 处的最大特征吸收峰逐渐减弱。反应达到 10 min 时,甲基橙溶液的最大特征吸收峰明显下降。经过 40 min 甲基橙溶液在 464 nm 处的最大特征吸收峰发生了明显的减弱。说明高级还原技术可以破坏甲基橙的偶氮键,从而有效降解甲基橙,因此高级还原技术可以用于偶氮染料废水的处理。

3 结语

(1)高级还原技术可有效处理偶氮染料废水,

相比普通的还原法,去除率提高了 28%。

(2)在 20 W UVC 紫外灯照射下, pH=6、原水质量浓度为 20 mg/L、还原剂质量浓度为 0.2 g/L 时,甲基橙的去除效果最好,可达 67%。

(3)高级还原技术降解甲基橙过程中,光生电子是主要的活性物质,从紫外扫描图中可以得出,高级还原技术通过破坏偶氮键降解甲基橙。因此,高级还原技术应用于偶氮染料废水的处理是可行的。

参考文献

- [1] 董振,刘亮,郝艳,等.偶氮染料废水处理技术的研究进展[J].水处理技术,2017,43(4):6-10.
- [2] 代岩,王硕,田黎明,等.FePc-TiO₂/CS 复合材料制备及光催化降解染料废水[J].现代化工,2018,38(7):89-92.
- [3] 吴远慧,蒋茹,朱华跃.CNT/CdS/壳聚糖-H₂O₂ 可见光光催化甲基橙脱色研究[J].环境科学与技术,2011,34(2):69-73.
- [4] 李委刚.TiO₂ 光催化氧化降解偶氮染料废水的研究[J].化学工业与工程技术,2008,(2):11-14.
- [5] 袁超,李磊,孙应龙,等.零价铝还原处理偶氮染料活性蓝 222 废水[J].环境科学研究,2016,29(7):1067-1074.
- [6] Li X, Ma J, Liu G, et al. Efficient reductive dechlorination of monochloroacetic acid by sulfite/UV process[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(13):7342-7349.
- [7] 杨世迎,张宜涛,郑迪.高级还原技术:一种水处理新技术[J].化学进展,2016,28(6):934-941.
- [8] Vellanki B P, Batchelor B, Abdelwahab A, et al. Advanced reduction processes: A new class of treatment processes[J]. Environmental Engineering Science, 2013, 30(5):264-271.
- [9] Jung B, Nicola R, Batchelor B, et al. Effect of low- and medium-pressure Hg UV irradiation on bromate removal in Advanced Reduction Process[J]. Chemosphere, 2014, 117(1):663-672.
- [10] Liu X, Yoon S, Batchelor B, et al. Degradation of vinyl chloride (VC) by the sulfite/UV advanced reduction process (ARP): Effects of process variables and a kinetic model[J]. Science of the Total Environment, 2013, 454:578-583.
- [11] Rauf M A, Meetani M A, Hisaindee S, et al. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals[J]. Desalination, 2011, 276:13-27.
- [12] 朱鹏飞,刘梅,张杰.Cu-ZnO/膨润土的制备及光催化降解甲基橙废水性能[J].安全与环境学报,2014,14(6):148-152.
- [13] Lin S, Gurol M D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and implications [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(10):1417-1423.
- [14] 汪快兵,方迪,徐峙晖,等.生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究[J].环境科学,2015,36(3):995-999.
- [15] 朱杰,张仁熙,潘循哲,等.水相中溴苯与 OH 自由基、H 原子及水合电子 e_{aq}⁻ 的反应机理[J].环境科学,2002,(S1):69-72. ■