

微波辅助催化氧化处理活性艳红染料废水

吕 松¹, 李 勇², 朱素芳³

(1 广东工业大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510090 2 佛山市环境监测中心站,
广东 佛山 528000 3 广东省环境保护工程研究设计院, 广东 广州 510140)

摘要: 采用微波诱导催化技术, 对活性艳红染料废水进行了脱色实验. 实验中选用了活性炭、焦炭、纳米二氧化钛、还原铁粉作催化剂, 并探讨了催化剂之间的协同作用效应. 确定了脱色的最佳实验条件: 在染料溶液质量浓度为 10 mg/L, 微波功率 900 W, 辐射 3 min, 活性炭加入的质量分数为 5% 的实验条件下, 脱色率达 96.3%, 并讨论了影响脱色率的各种影响因素.

关键词: 活性艳红; 微波辐射; 脱色; 活性炭; 焦炭

中图分类号: X502

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2008)03-0028-03

染料生产废水成分复杂, 颜色深, 对人体和环境的危害较大, 是废水处理中的一大难题. 微波一般是指波长从 1 mm 到 1 m、频率为 300~3 000 MHz 的高频电磁波. 就溶液而言, 微波仅使极性分子起作用, 微波电磁场能使极性分子产生高速旋转继而产生热效应, 同时改变体系的化学反应的活化能和分子中化学键的强度^[1]; 对于固体来说, 许多磁性物质如过渡金属及其化合物、活性炭等, 可对微波产生强烈的吸收, 由于表面的不均匀性, 微波辐射可在这些固体表面上产生许多“热点”, 这些具有高能量的热点可作为诱导化学反应的催化剂^[2], 微波的这些性质在化学领域有着广泛的应用^[3-4]. 近年来, 微波辐射催化氧化环境污染物的研究已成为研究热点, 并取得了一些成果, 如土壤中多氯联苯等有机物的消除^[5], 气体中 NO_x、H₂S 等有害气体的消除^[6-7], 溶液中有机染料的消除^[8]等. 本文以活性艳红染料为研究对象, 在活性炭等催化剂存在下研究微波辐射处理艳红染料废水的可能性.

1 实验部分

1.1 实验仪器及材料

WMX-III-A 型微波闭式 COD 快速消解仪 (广东韶关科力实验仪器有限公司), 最大输出功率 900 W; 聚四氟乙烯消解罐; VIS-7220G 型分光光度计 (北京瑞利有限公司); 活性艳红染料 (分子式为 C₂₃H₂₈O₄N₃P, 1 mol 的分子质量为 441.51 g 分析纯, 上海染料三厂); 粒状活性炭 (平均直径 2.5~3.0 mm, 分析纯, 茂名鸿生活性炭厂), 使用前

用质量分数为 5% 的盐酸浸泡 24 h 后滤干, 用清水洗至 pH = 7 后, 在 120 °C 下干燥 3 h 冷却备用; 块状焦炭 (韶关钢铁厂); 纳米二氧化钛 (深圳市成股高新技术有限公司); 还原铁粉 (分析纯, 上海化学试剂公司).

1.2 实验方法

1.2.1 工作曲线绘制

称 0.020 0 g 活性艳红粉末放入 1 000 mL 容量瓶, 用蒸馏水溶解, 加至刻度线, 配成质量浓度为 20 mg/L 的溶液, 分别取 0.25、0.5、2.5、3.5、5.0、6.25、7.5、10.0、12.5、15、17.5、20、25、30 mL 溶液至 50 mL 比色管, 用蒸馏水稀释至刻度线, 在活性艳红染料最大吸收波长 512 nm 处, 分别测其吸光度 (A), 扣除空白值, 得出吸光度与质量浓度的工作曲线如图 1 所示, 线性回归方程式为 $A = 0.0732\rho + 0.0012$, 线性相关系数 $r = 0.9997$.

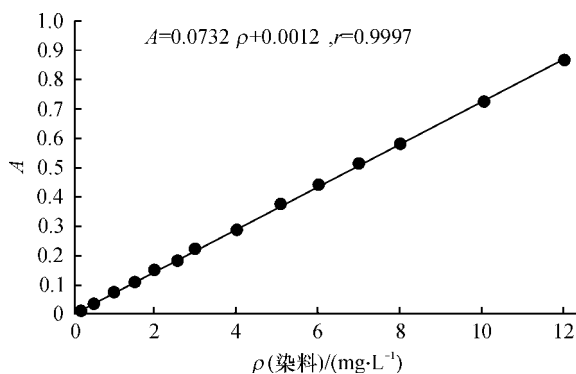


图 1 标准工作曲线

1.2.2 染料浓度测定及脱色率计算

取某一定体积的活性艳红溶液, 加入一定量的

收稿日期: 2007-12-18

作者简介: 吕 松 (1963-), 女, 高级实验师, 主要研究方向为水污染控制技术.

催化剂,置于消解罐于微波炉内消解一定时间后,取出冷却至室温,取出上清液进行离心分离(转速 500 r/min 离心分离 15 min),于 512 nm(活性艳红在可见光范围内的最大吸收波长)测其吸光度,由吸光度查工作曲线,得到染料质量浓度,然后按下式计算活性艳红的脱色率:

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100\%,$$

式中 ρ_0 为染料溶液的初始质量浓度 (mg/L), ρ 为脱色反应后染料溶液的质量浓度 (mg/L).

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂对活性艳红脱色率的影响

2.1.1 焦炭催化对活性艳红脱色率的影响

以质量浓度为 20 mg/L 的染料溶液作研究对象,考虑消解功率、辐射时间、pH 值、催化剂质量分数 4 个因素,各因素分别取 3 个水平进行正交实验,实验结果见表 1

表 1 微波 焦炭催化脱色正交实验结果

编号	pH 值	辐照 时间 /s	功率 /W	催化剂 质量分数 /%	脱色率 /%
1	4	30	180	5	12.50
2	4	60	360	3	46.04
3	4	180	720	1	7.73
4	7	60	180	1	12.44
5	7	180	360	5	59.60
6	7	30	720	3	15.56
7	10	180	180	3	30.32
8	10	30	360	1	30.54
9	10	60	720	5	43.66
K_1	22.09	18.87	18.42	38.59	
K_2	28.53	34.05	45.39	29.97	
K_3	34.84	32.55	21.65	16.90	
R	12.75	15.18	26.97	21.69	

从表 1 的实验结果可见,各因素对实验结果影响排序:功率>催化剂量>辐射时间>pH 值;其中 pH 值的影响因素相对较小,故在以下实验中不予考虑,而在活性艳红溶液自然 pH 值 (pH = 10) 的条件下进行降解实验.

2.1.2 铁粉催化对活性艳红脱色率的影响

在染料废水质量浓度为 30 mg/L,自然 pH = 10 的条件下考虑消解功率、辐射时间、催化剂质量分数 3 个因素,进行综合条件实验,实验结果见表 2

表 2 微波 /铁粉催化脱色实验结果

辐照时间 / s	微波功率 /W	催化剂 质量分数 /%	脱色率 /%
120	900	3	22.06
60	540	5	21.98
180	360	1	22.26

从表 2 的实验结果可以看出,不同实验条件下的脱色率均 < 23%,表明还原铁粉对活性艳红微波脱色的催化没有作用,反而对染料的发色基起到了一定的保护作用.

2.1.3 活性炭催化对活性艳红脱色率的影响

以粒状活性炭作为催化剂,选取染料溶液质量浓度、消解功率、辐射时间、催化剂投入量 4 个因素,每个因素取 3 个水平,进行了正交实验,实验结果见表 3

表 3 微波 /活性炭催化脱色正交实验结果

编号	ρ (染料) / (mg · L ⁻¹)	辐照 时间 /s	功率 /W	催化剂 质量分数 /%	脱色率 /%
1	20	60	900	1	19.76
2	20	180	540	3	76.98
3	20	120	360	5	90.68
4	10	180	900	5	96.35
5	10	120	540	1	30.72
6	10	60	360	3	65.75
7	30	120	900	3	40.39
8	30	60	540	5	58.40
9	30	180	360	1	31.66
K_1	52.47	47.97	52.17	20.97	
K_2	64.27	68.33	55.37	61.04	
K_3	43.48	53.93	62.70	81.81	
R	20.49	20.36	10.53	60.84	

从表 3 的实验结果可见,在染料溶液质量浓度为 10 mg/L,消解功率 900 W、辐射时间 3 min 催化剂投加的质量分数 5% 的实验条件下,得到的脱色率为 96.3%,表明活性炭对活性艳红脱色有较强的催化作用,取得了较理想的实验结果.

2.1.4 联合催化对活性艳红脱色率的影响

为了获取微波脱色更好效果,在染料溶液质量浓度为 20 mg/L,微波功率 360 W、辐射时间 3 min 催化剂投加的质量分数 5% 的实验条件下,分别考察了纳米二氧化钛与焦炭混合粉末、还原铁粉与焦炭混合粉末混合催化剂的脱色实验,实验结果见表 4 和表 5

表 4 铁粉/焦炭联合催化脱色实验结果

$\rho(\text{染料}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$m(\text{铁粉}):m(\text{焦炭})$	脱色率 $\%$
20	1: 1	62.92
	2: 1	38.15
	1: 2	51.94

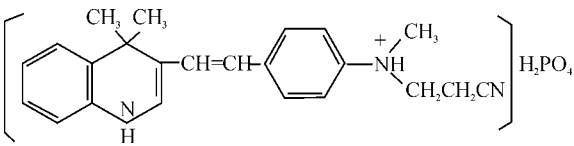
表 5 TiO_2 /焦炭联合催化脱色实验结果

$\rho(\text{染料}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$m(\text{TiO}_2):m(\text{焦炭})$	脱色率 $\%$
20	1: 1	45.56
	2: 1	16.76
	1: 2	64.38

从表 4 和表 5 实验结果可见, 两种混合催化剂的脱色率均不理想. 两者之间均未产生协同作用, 故这种组合不再作探讨. 虽然此类催化剂的组合在生产汽车柴油方面已做研究^[9], 但在染料废水脱色方面, 还有待于进一步的研究.

2.2 活性艳红脱色机理初探

活性艳红染料的分子结构为



从其分子结构式可见, 要使其脱色, 必须破坏其分子中的发色基团的结构, 其中最易断裂的基团应为碳-碳双键. 本实验研究表明, 在没有微波辐射条件下, 当染料溶液质量浓度为 20 mg/L, 接触时间为 60 s, 催化剂质量分数为 5% 时, 加入活性炭后, 溶液脱色率达到 66.77%, 而经微波辐射溶解氧化后, 脱色率提高到了 96.35%. 说明活性炭吸附脱色与微波辐射氧化脱色的协同作用是活性艳红溶液脱色的主要原因.

3 结论

5 种催化剂微波催化氧化结果表明, 活性炭是最理想的脱色催化剂, 其次是焦炭. 实验得出的最佳脱色条件是: 染料溶液质量浓度为 10 mg/L, 微波炉功率为 900 W, 辐射时间为 3 min, 催化剂质量分数为 5%. 在此实验条件下脱色率达到 96.35%, 脱色后的溶液肉眼已观察不到活性艳红的色度.

参考文献:

[1] 刘钟栋. 微波技术在食品工业中的应用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999

[2] 金钦汉. 微波化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1999

[3] 王金成, 熊力. 微波在环境化学中的应用 [J]. 气象水文海洋仪器, 2001, 7(2): 44-48

[4] 陆模文, 胡文祥, 恽榴红. 有机微波化学研究进展 [J]. 有机化学, 1995, 15(6): 561-566

[5] Rudolph A, Abramovich, Huang Bang Zhou, et al. Decomposition of PCB's and other polychlorinated aromatics in soil using microwave energy [J]. Chemosphere, 1998, 27(8): 1427-1436

[6] Chang Yu Cha, Yongen Kong. Enhancement of NO_x adsorption capacity and rate of char by microwave [J]. Carbon, 1995, 33(8): 1141-1146

[7] 马文, 王新强, 倪炳华. 微波催化法分解硫化氢的研究 [J]. 石油与天然气化工, 1997, 26(1): 37-38

[8] 王金成, 薛大明, 全雯, 等. 微波辐射处理活性艳蓝 KN-R 染料溶液的研究 [J]. 环境科学学报, 2001, 21(5): 628-630

[9] 马文平, 丁云杰, 罗洪原, 等. 铁/活性炭催化剂上费托合成反应产物分布的非 Anderson-Schulz-Flory 特性 [J]. 催化学报, 2001, 22(2): 279-282

Research on Decolorization of Reactive Brilliant Red Dye Solution
Via Microwave Irradiation

Lü Song, Li Yong, Zhu Su-fang

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China
2. Foshan Environmental Monitoring Center Station, Foshan 528000, China
3. Guangdong Environmental Protection Engineering Research & Design Institute, Guangzhou 510140, China)

Abstract The reactive brilliant red dye solution was rapidly faded under microwave irradiation in the presence of $w = 5\%$ activated carbon. The experiment shows that nearly 96.35% of reactive brilliant red is removed when it is irradiated for 3 minutes via microwaves (900W).

Key words reactive brilliant red; microwave irradiation; decolorization; activated carbon; coke