

臭氧微气泡对活性艳红 X-3B 污染废水的处理

孙杰 夏慧 龚定芳

(中南民族大学 资源与环境学院 武汉 430074)

摘要 为研究臭氧微气泡(OMB)对印染废水的处理效果,以活性艳红 X-3B 模拟印染废水,考察了 X-3B 初始浓度、溶液初始 pH 值、臭氧浓度对 X-3B 降解的影响。结果表明: X-3B 在酸性条件下, X-3B 初始浓度越低,臭氧浓度越大,去除效果越好。当 X-3B 浓度为 50 mg/L, O_3 浓度为 5.40 mg/L, 溶液初始 pH 值为 5 时,反应 30 min 后 X-3B 的去除率为 99.74%。反应过程中,溶液 pH 值均有不同程度的降低。动力学分析显示 X-3B 臭氧微气泡氧化过程符合准一级动力学方程。猝灭实验验证了体系反应过程中有 $\cdot OH$ 和 $O_2^{\cdot -}$ 的产生,且主要活性物质为 $O_2^{\cdot -}$,为降解机理的深入研究提供了参考。

关键词 臭氧氧化;微气泡;活性艳红 X-3B;动力学;猝灭法

中图分类号 X522 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2019)03-0345-05

DOI 10.12130/znmzdk.20190305

引用格式 孙杰,夏慧,龚定芳.臭氧微气泡对活性艳红 X-3B 污染废水的处理[J].中南民族大学学报(自然科学版) 2019,38(3):345-349.

SUN Jie, XIA Hui, GONG Dingfang. Microbubble ozonation treatment of reactive brilliant red X-3B in wastewater [J]. Journal of South-Central University for Nationalities (Natural Science Edition), 2019, 38(3): 345-349.

Microbubble ozonation treatment of reactive brilliant red X-3B in wastewater

SUN Jie, XIA Hui, GONG Dingfang

(College of Resources and Environmental Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract In order to investigate the effect of ozone microbubbles (OMB) on the treatment of printing and dyeing wastewater, reactive brilliant red X-3B was used to simulate wastewater and the X-3B initial concentration, the initial pH value, and ozone flux on the degradation were investigated. The results showed that a lower initial concentration of X-3B and higher ozone flux was favorable for the removal of X-3B under acidic condition. With an X-3B concentration of 50 mg/L, O_3 flux of 5.40 mg/L and pH of 5, the decolorization efficiency of X-3B reached 99.74% after 30 minutes. During the process, the pH of the solution decreased in different degrees. Kinetic analysis indicated that the microbubble ozonation of X-3B followed the pseudo first order reaction. Quenching experiment confirmed the production of hydroxyl radical and superoxide radical in the reaction system, with the main active species being superoxide radical. The result may serve as a reference for further research on the degradation mechanism.

Keywords ozonation; microbubble; brilliant red X-3B; dynamics; quenching method

臭氧(O_3)作为一种强氧化物质,被广泛应用于提高饮用水的色度与口感、去除饮用水和废水中的有机和无机化合物^[1]。臭氧在水中溶解度相对较低,导致气液传质速度较低,限制了其氧化的反应速率。这与气液反应器的混合程度、水中臭氧衰减的动力学和产生的臭氧气泡的数量和大小有关^[2,3]。臭氧具有选择氧化

性,使其与一些有机化合物的反应非常缓慢,如芳香烃化合物^[1]。多数情况下,臭氧氧化并不能将有机物完全矿化为 CO_2 ,只能生成部分氧化产物,如醛类、有机酸和酮类^[4]。为有效提高臭氧氧化过程,发展了 O_3/H_2O_2 、UV/ O_3 、超声波/ O_3 和利用金属离子、金属氧化物或活性炭的臭氧催化氧化等高级氧化技术^[5],其目的是为

收稿日期 2018-05-02

作者简介 孙杰(1976-)男,副教授,博士,研究方向:污水物化处理技术, E-mail: sunjie2076@hotmail.com

基金项目 湖北省自然科学基金资助项目(2008CDB400);中央高校科研基本业务费专项基金资助项目(CZY16011)

了产生比 O_3 分子氧化性更强的羟基自由基。

微气泡是直径为 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 的气泡,它较直径为毫米级别的传统气泡,具有更大的比表面积和气泡密度。在液相中具有更低的上升速率和更高的内压^[6]。所以微气泡能强化气液传质过程,有效提高臭氧传质速率和臭氧利用率。郑天龙等^[7]发现微气泡-臭氧体系的气含率、臭氧传质系数和臭氧平均利用率分别是微孔-臭氧体系的 11 倍、3 倍和 1.5 倍。CHU 等^[8,9]证实微气泡臭氧传质系数是传统气泡的 1.8 倍,且微气泡系统中的臭氧利用率始终保持在 99% 以上。微气泡不仅在污水处理中应用广泛,在污染土壤的处理^[10]和海域底部污泥的净化处理^[11]中也具有良好的应用前景。

本文以活性艳红 X-3B 模拟污染废水研究臭氧微气泡技术,考察了 X-3B 浓度、溶液初始 pH 值及臭氧通量对降解反应的影响,简要分析臭氧微气泡的主要活性物种,为臭氧微气泡技术的工业应用提供参考。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

活性艳红 X-3B、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 NaOH 、 HCl 、 Na_2CO_3 、异丙醇、叔丁醇、对苯醌、硫脲、普氧(纯度 99.9%)、 KI 、 H_2SO_4 、可溶性淀粉(AR)。

紫外可见分光光度计(UV1800,上海凤凰光学科仪);精密酸度计(pHs-3C, Multi340i, WTW, Germany);电子天平(CP214,奥豪斯);总有机碳仪(MultiN/C3100,德国耶拿分析仪器);超微米气泡发生装置(XZCP-K-0.75,云南夏之春);臭氧发生器(CFY-3,杭州荣欣电子)。

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示,以普氧为气源(纯度 99.9%)利用臭氧发生器将氧气转换为臭氧,通过气体流量计控制进入微气泡发生器的液体(臭氧与氧气的混合气体),气体与进入反应器的液体一起从出口喷出,产生含有大量微气泡的气液混合物。反应器有效容积为 13 L。

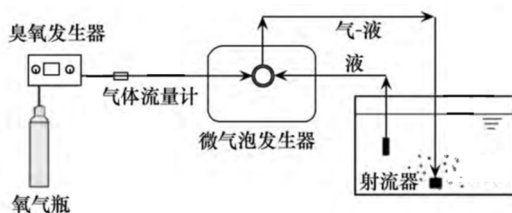


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

1.3 实验方法

配制不同浓度的 X-3B 溶液,调节溶液至实验所需 pH 值,通过气体流量计控制氧气通量,对应产生的臭氧量用碘量法测得。在上述装置中进行臭氧微气泡氧化实验。在一定的时间间隔下取样,用紫外可见分光光度计对样品进行测定。X-3B 的最大吸收波长为 538 nm。

根据与吸光度之间的标准曲线计算溶液中的 X-3B 质量浓度,并按式(1)计算 X-3B 的去除率(R):

$$R = (1 - C_t/C_0) \times 100, \quad (1)$$

式中 C_0 和 C_t 分别为反应初始和反应进行 t 时刻溶液中的 X-3B 质量浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值的变化对 X-3B 降解的影响

配制 X-3B 溶液为 $100\ \text{mg/L}$,调节臭氧浓度为 $5.4\ \text{mg/L}$ (氧气流量为 $0.3\ \text{L/min}$)。改变溶液初始 pH 值,反应中 X-3B 的去除率与反应时间的关系图如图 2 所示。由图 2 可见:反应 30 min, X-3B 的脱色率几乎均能达到 100%,且酸性条件下的脱色速率最快。因此溶液最适初始 pH 值为 5,碱性条件下的脱色速率略高于中性条件。

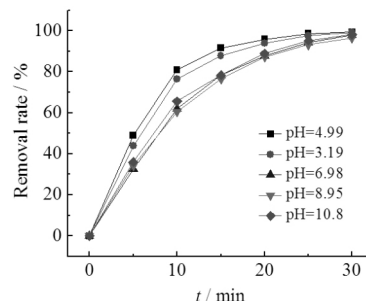


图 2 不同初始 pH 值下微气泡臭氧氧化处理 X-3B 中的脱色率

Fig.2 Decolorization efficiency in microbubble ozonation treatment of X-3B under different initial pH

在反应过程中溶液 pH 值的变化如图 3 所示。由图 3 可见:溶液 pH 值随反应进行,均有不同程度的减小,由于臭氧微气泡降解 X-3B 的过程中,苯环被破坏产生了一系列中间产物,如小分子有机酸,小分子有机酸的积累导致溶液 pH 降低^[12,13]。

2.2 X-3B 初始浓度对去除率的影响

配制不同浓度的 X-3B 溶液,用 HCl 和 NaOH 溶液调节反应溶液初始 pH 值为 5,调节臭氧浓度为 $5.4\ \text{mg/L}$ (氧气流量为 $0.3\ \text{L/min}$)。X-3B 初始浓度对去除率的影响结果见图 4。由图 4 可知:增加 X-3B 的初始浓度,降解速率减慢,当 X-3B 浓度为 $50, 100\ \text{mg/L}$ 时,反应 20 min,脱色率均为 95% 以上;而当 X-3B 初

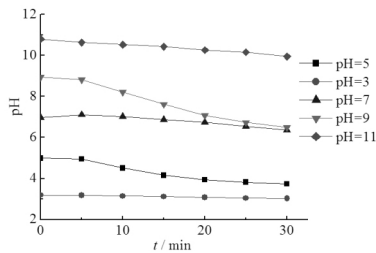


图 3 不同初始 pH 值下微气泡臭氧氧化处理 X-3B 中溶液 pH 值变化

Fig.3 Variation of solution pH in microbubble ozonation treatment of X-3B under different initial pH

始浓度为 200 mg/L 时 20 min 仅能去除 78.03%。说明在臭氧浓度一定时 随着 X-3B 初始浓度的增加 脱色反应消耗的臭氧量也随之增加 臭氧投加量成为反应的限制因素。

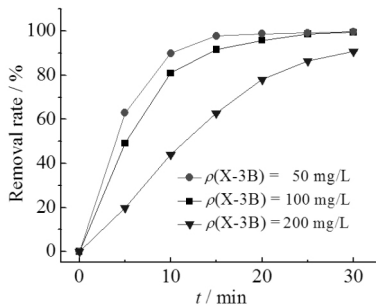


图 4 不同 X-3B 初始浓度下微气泡臭氧氧化处理 X-3B 中的脱色率

Fig.4 Decolorization efficiency in microbubble ozonation treatment at different initial X-3B concentration

不同 X-3B 初始浓度下 臭氧微气泡降解 X-3B 时溶液 pH 值的变化如图 5 所示。由图 5 可知: 溶液 pH 值在降解中均有所降低 说明 30 min 内中间产物小分子有机酸后续氧化的速率较慢 导致小分子有机酸的积累 与反应前 30 min 溶液中 TOC 去除率较低一致。

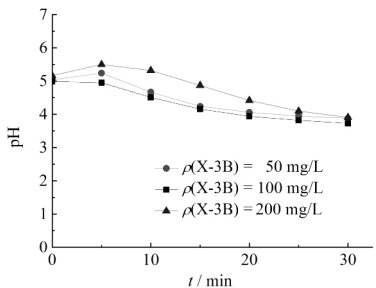


图 5 不同 X-3B 初始浓度时微气泡臭氧氧化处理中溶液 pH 值变化

Fig.5 Variation of solution pH in microbubble ozonation treatment at different initial X-3B concentration

2.3 臭氧通量对 X-3B 降解的影响

配制 X-3B 浓度为 100 mg/L, 调节反应溶液初始 pH 值为 5, 改变氧气通量分别为 0.2, 0.3, 0.4

L/min 对应臭氧浓度分别为 4.80, 5.40, 5.52 mg/L, 观察 X-3B 去除率的变化如图 6 所示。由图 6 可见: 随着臭氧浓度的增加 X-3B 脱色速率加快, 当臭氧浓度由 4.80 mg/L 增至 5.52 mg/L 时, 反应 5 min 后 X-3B 脱色率从 33.09% 提高到 54.88%, 由于臭氧能直接破坏 X-3B 中的生色基团, 增加臭氧浓度, 加快了臭氧与生色基团的反应, 使得脱色速率加快。

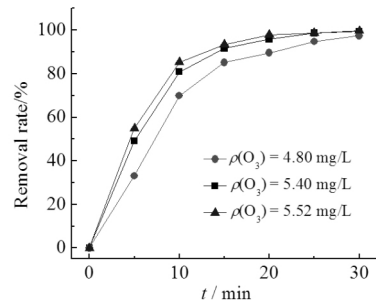


图 6 微气泡臭氧氧化处理 X-3B 中的脱色率

Fig.6 Decolorization efficiency in microbubble ozonation treatment of X-3B

反应过程中溶液 pH 值的变化如图 7 所示。由图 7 可知: 溶液 pH 在反应中均有所降低, 且臭氧浓度越大, pH 值变化越大, 由于臭氧投加量增多后, 反应中产生的小分子有机酸更多, 导致 pH 值降低更多。

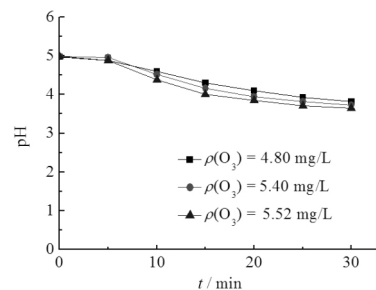


图 7 微气泡臭氧氧化处理 X-3B 溶液中 pH 值变化

Fig.7 Variation of solution pH in microbubble ozonation treatment of X-3B

2.4 一级动力学分析

脱色反应按照准一级动力学进行, 其一级动力学速率方程见式 (2)。

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt, \quad (2)$$

式中 C_0 和 C_t 分别为反应初始和反应进行 t 时刻溶液中的 X-3B 质量浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

根据准一级动力学反应方程, 对臭氧微气泡氧化过程中 X-3B 浓度随反应时间 (t 为 0~30 min) 的变化进行拟合, 结果如表 1 所示。

由表 1 可知: pH、X-3B 浓度、 O_3 浓度为各初始值时, 活性艳红 X-3B 在臭氧微气泡中的降解过程

均符合拟一级动力学反应规律,拟合相关系数 R^2 均大于 0.95,相关性良好;改变体系的初始 pH 值,发现酸性条件下反应速率常数大于中性及碱性条件,说明 X-3B 在酸性条件下降解速率较快;增加 X-3B 初始浓度,反应速率常数减小,增加 O_3 浓度,反应速率常数增大,说明 X-3B 初始浓度越小, O_3 浓度越大时,X-3B 的去除速率越快.因此,当体系初始 pH 值为 5, O_3 浓度为 5.52 mg/L,X-3B 初始浓度为 50 mg/L 时,活性艳红 X-3B 的反应速率最大.

表 1 活性艳红 X-3B 的反应动力学分析

Tab.1 Reaction kinetics analysis of reactive brilliant red X-3B

影响因素	测定值	速率常数 k /min ⁻¹	相关系数 R^2
pH	3	0.1568	0.9923
	5	0.1736	0.9970
	7	0.1252	0.9841
	9	0.1115	0.9954
	11	0.1310	0.9821
$\rho(X-3B)/(mg \cdot L^{-1})$	50	0.1980	0.9752
	100	0.1736	0.9970
	200	0.0829	0.9893
$\rho(O_3)/(mg \cdot L^{-1})$	4.80	0.1232	0.9934
	5.40	0.1736	0.9970
	5.52	0.1927	0.9922

2.5 自由基对 X-3B 降解的影响

研究表明:异丙醇^[14]能够捕获羟基自由基,对苯醌^[14]能够捕获超氧负离子,硫脲^[15]能同时捕获羟基自由基和超氧负离子,故可采用猝灭法探究体系中产生的自由基.

配制 X-3B 溶液浓度为 100 mg/L,调节溶液初始 pH 值为 5,调节臭氧浓度为 5.4 mg/L(氧气流量为 0.3 L/min),分别加入不同自由基捕获剂后,X-3B 去除率如图 8 所示.由图 8 可知:当反应液未加入任何猝灭剂时,30 min 后 X-3B 去除率可达 100%;加入猝灭剂之后 X-3B 的去除速率明显降低;向体系中加入 20 mM 的异丙醇时,30 min 后 X-3B 去除率降至 91.41%;当体系中加入 5 mM 对苯醌时,30 min 后 X-3B 去除率降至 46.06%;当体系中加入 10 mM 硫脲时,体系对 X-3B 的去除率显著降低,反应 30 min 后 X-3B 去除率仅为 3.49%.说明反应过程中产生了 $\cdot OH$ 和 $O_2^{\cdot -}$,这两种自由基促进了 X-3B 的去除,且其中 $O_2^{\cdot -}$ 对活性艳红 X-3B 的去除效果影响更大.有研究结果显示臭氧微气泡主要活性物质为 $\cdot OH$ ^[16],或由于实验条件差异所致,具体反应机理有待深入研究.

2.6 结果分析

配制 X-3B 溶液浓度为 100 mg/L,调节溶液初

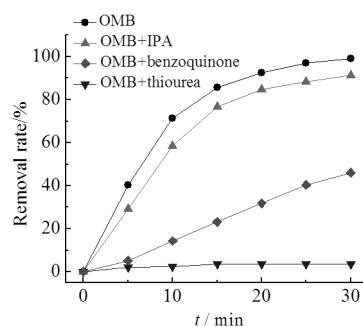


图 8 自由基对微气泡臭氧氧化处理 X-3B 的影响

Fig.8 Effect of free radicals on microbubble ozonation treatment of X-3B

始 pH 值为 5,调节臭氧浓度为 5.4 mg/L(氧气流量为 0.3 L/min),对 1~30 min 反应溶液进行紫外可见光谱扫描,结果如图 9 所示.由图 9 可知:苯环和萘环的吸收峰在 235,330 nm 处附近,450~600 nm 处较宽的吸收峰由共轭结构的分子引起,使染料呈现红色.反应后的活性艳红 X-3B 溶液,脱色效果十分明显.在 538 nm 处的吸收峰值迅速下降,30 min 后吸光度值下降了 99% 以上,由于染料的偶氮基团被攻击,导致 X-3B 共轭结构断裂,分子结构破坏,产生了一些中间产物.

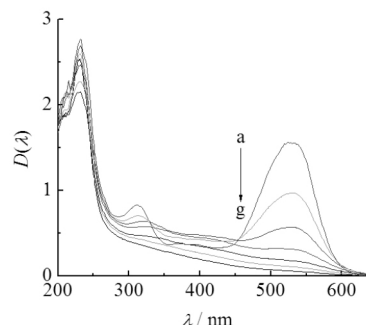
a) 0 min; b) 5 min; c) 10 min; d) 15 min;
e) 20 min; f) 25 min; g) 30 min

图 9 X-3B 在臭氧微气泡降解过程中不同时间下的紫外可见光谱

Fig.9 UV-vis spectra of X-3B at different time course under microbubble ozonation treatment

反应过程中溶液 TOC 的去除率变化如图 10 所示.由图 10 可见:反应 100 min 后,溶液的 TOC 值降至原来的 49.7%,反应前 40 min 溶液 TOC 值下降较慢,由于此阶段主要进行 X-3B 脱色反应,40~80 min 溶液 TOC 值下降迅速,反应活性物质对脱色反应过程中生成的小分子物质进一步分解矿化,反应最后 20 min 溶液 TOC 值下降缓慢几乎不变,说明最后生成了难以被 O_3 分子及 $O_2^{\cdot -}$ 降解的小分子物质,此体系中 $\cdot OH$ 含量较少,深入的机理分析需进一步研究证实.

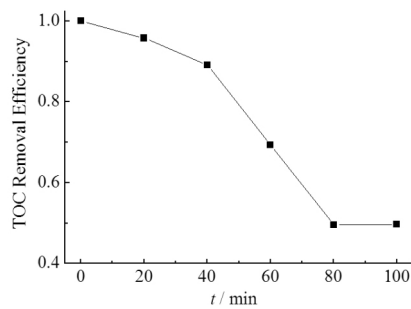


图 10 臭氧微气泡降解 X-3B 过程中的 TOC 去除率
Fig.10 TOC removal efficiency in microbubble ozonation treatment of X-3B

3 结论

(1) 体系 pH 值会影响臭氧微气泡氧化降解 X-3B, 酸性条件和碱性条件下, 臭氧微气泡氧化降解能力均高于中性条件, 且酸性条件下 X-3B 降解率最高, 反应最适初始 pH 值为 5, 反应 30 min 后 X-3B 降解率为 99.43%

(2) 增加氧气通量和降低活性艳红 X-3B 溶液的初始浓度, X-3B 的降解速率均明显上升, 当臭氧浓度为 5.52 mg/L (氧气流量为 0.4 L/min), X-3B 溶液初始浓度为 100 mg/L, 溶液初始 pH 值为 5 时, 处理 30 min 的脱色率 99.74%, 降解中由于中间产物小分子有机酸的积累, 使溶液 pH 值呈降低趋势。

(3) 动力学分析表明 pH、X-3B 浓度、 O_3 浓度为各初始值时, 活性艳红 X-3B 在臭氧微气泡中的降解过程均符合拟一级动力学反应规律。

(4) 自由基猝灭实验证明反应过程中产生了 $\cdot OH$ 和 $O_2^{\cdot -}$, 这两种自由基对活性艳红 X-3B 的降解作用明显, 而其中 $O_2^{\cdot -}$ 对活性艳红 X-3B 的去除率影响较大。

参 考 文 献

- [1] KASPRZYK-HORDERN B, ZIÓŁEK M, NAWROCKI J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2003, 46(4): 639-669.
- [2] SHIN W T, MIRMIRAN A, YIACOUMI S, et al. Ozonation using microbubbles formed by electric fields [J]. *Sep Purif Technol*, 1999, 15(3): 271-282.
- [3] ROSAL R, RODRIGUEZ A, ZERHOUNI M. Enhancement of gas-liquid mass transfer during the unsteady-state catalytic decomposition of ozone in water [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2006, 305(2): 169-175.
- [4] SLAVINSKAYA G V, SELEMENEV V F. Ozonation of fulvic acids of natural waters in aqueous solutions [J]. *Russ J Appl Chem*, 2003, 76(9): 1472-1475.
- [5] 黄磊, 唐琪玮, 黄思远, 等. 臭氧氧化技术及其在水处理领域的发展 [J]. *净水技术*, 2018, 37(s1): 106-112.
- [6] SERIZAWA A, INUI T, YAHIRO T, et al. Pseudo-laminarization of micro-bubble containing milky bubbly flow in a pipe [J]. *Multiphase Science and Technology*, 2005, 17(1-2): 79-101.
- [7] 郑天龙, 田艳丽, 阿荣娜, 等. 微气泡-臭氧和微孔-臭氧工艺深度处理腈纶废水的对比研究 [J]. *环境工程*, 2014, 32(8): 53-58.
- [8] CHU L B, XING X H, YU A F, et al. Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(10): 1854-1860.
- [9] CHU L B, YAN S T, XING X H, et al. Enhanced sludge solubilization by microbubble ozonation [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(2): 205-212.
- [10] CHOI H E, JUNG J H, HAN Y R, et al. A study on the treatment of oil contaminated soils with micro-nano bubbles soil washing system [J]. *J Environ Sci Int*, 2011, 20(10): 1329-1336.
- [11] OKAMOTO K, HOTTA K, TOYAMA T, et al. Experiments on purification of ocean sludge by activating microorganisms [C]//International Society of Offshore and Polar Engineers. The Twenty-first International Offshore and Polar Engineering Conference. Hawaii: ISOPE, 2011.
- [12] FARIA P C C, ÓRFÃO J J M, PEREIRA M F R. A novel ceria-activated carbon composite for the catalytic ozonation of carboxylic acids [J]. *Catal Commun*, 2008, 9(11): 2121-2126.
- [13] GONÇALVES A, SILVESTRE-ALBERO J, RAMOS-FERNÁNDEZ E V, et al. Highly dispersed ceria on activated carbon for the catalyzed ozonation of organic pollutants [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 113-114(4): 308-317.
- [14] 赵新筠, 钱冰青, 陆亚超, 等. 碘离子掺杂的对苯二甲酸铋的可见光催化降解罗丹明 B [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2016, 35(4): 12-16.
- [15] HWANG S, HULING S G, KO S. Fenton-like degradation of MTBE: Effects of iron counter anion and radical scavengers [J]. *Chemosphere*, 2010, 78(5): 563-568.
- [16] LIU Y, ZHANG H, SUN J, et al. Degradation of aniline in aqueous solution using non-thermal plasma generated in microbubbles [J]. *Chem Eng J*, 2018, 345: 679-687.

(责任编辑 刘钊)