

超声技术降解酸性红 B 废水*

华彬, 陆永生^{**}, 唐春燕, 卞华松, 胡龙兴(上海大学环境科学与工程系, 上海 200072, E-mail: luyongs@public6.sta.net.cn)

摘要: 以酸性红 B 染料模拟废水为对象, 考察了废水浓度、pH、超声时间、NaCl 投加量及曝气等因素对其超声降解效率的影响。实验结果表明: 酸性红 B 降解率与超声时间基本上成线性关系; 初始浓度高, 降解率大; pH 值增大, 降解率减小; 当溶液中 NaCl 投加量从 0 增加到 1g/L, 降解率从 43% 增加到近 90%; 再增加溶液中 NaCl 的浓度, 对其降解率影响不大; 水浴温度升高, 酸性红 B 降解率增大; 曝气及 H₂O₂ 投加量对其降解率的影响不大。

关键词: 超声空化, 降解, 酸性红 B。

中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)02-0088-03

Studies on the Sonolysis of Acid Red Dye Wastewater

Hua Bin, Lu Yongsheng, Tang Chunyan, Bian Huasong, Hu Longxing (Department of Environmental Science and Technology, Shanghai University, Shanghai 200072, China E-mail: luyongs@public6.sta.net.cn)

Abstract: In this paper, the effects of wastewater concentration, pH, irradiation time, adding NaCl and aeration on the degradation efficiency of acid red dye were studied. The results show that the degradation efficiency of acid red dye wastewater increase with the increasing of sonication time linearly, augmenting of original solution concentration and the temperature of water, and the decreasing of pH. When the addition of NaCl growing from 0 to 1g/L, the degradation efficiency of acid red dye wastewater increase from 43% to 90%, then keep constant as the addition of NaCl growing. The influences of air and H₂O₂ have less effect on the efficiencies of acid red dye wastewater.

Keywords: ultrasonic cavitation, degradation, acid red dye.

近 10 年来, 国外开始将超声波技术应用于水污染控制方面。Kotronarou A. 和 Inez Hua^[1-3]等人研究了硝基苯酚的超声降解规律。Christian Petrier^[4]等人在研究氯苯、4-氯苯酚时发现, 超声波的存在首先导致 C—Cl 的断裂, 然后热解产生 CO、CO₂、C₂H₂, 最终产物为盐酸、CO、CO₂。Wu^[5]等人研究了在水溶液中氯代有机物的超声波降解, 并建立了降解过程的动力学模型。Katronarou A^[6]等人利用超声波辐照分解水中的农药对硫磷。Gutierrez M.^[7]等研究了聚乙烯基吡咯烷酮、乙醇、4-硝基甲烷的降解特性, 发现这类化合物的降解过程类似高温热解反应, 且污染物挥发性的提高有利于降解。Drijvers D.^[8]等利用超声波/H₂O₂/CuO 来降解酚和三氯乙烯。

众多研究表明: 超声净化法是一种极具产业前景的深度氧化技术(advanced oxidation process, AOPs)。本文为探讨超声技术降解有机废水的机制及强化途径, 研究超声降解酸性红 B(C₂₀H₁₂O₇N₂S₂Na₂)染料模拟废水, 考察酸性红 B 废水浓度、pH、超声时间、NaCl 投加量等因素对降解效果的影响规律。

1 实验部分

1.1 实验仪器和设备

实验所用仪器设备如表 1 所示。

表 1 实验仪器设备

仪器名称	生产厂家
SCSF-1A 超声波发生器	上海申报超声公司
752 紫外光栅分光光度计	上海第三分析仪器厂
UV/VIS 分光光度仪	PE 公司
80-1 离心沉淀机	上海手术器械厂
电子恒温水浴锅	中华深圳国华仪器厂

1.2 实验的试剂和水样

实验所用的试剂如表 2 所示。

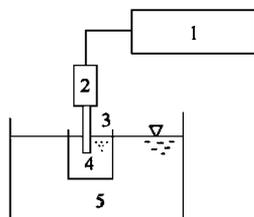
表 2 实验所需试剂

名称	规格	生产厂家
酸性红 B	C. I. 14720	市购
NaCl	AR	太仓化工二厂
NaOH	CP	江苏南新化工厂
H ₂ SO ₄	CP	上海桃浦化工厂
H ₂ O ₂	AR	上海桃浦化工厂

* 上海市教委发展基金资助项目: 98AJ03
 作者简介: 华彬(1967~), 男, 博士, 副教授。
 ** 通讯联系人
 收稿日期: 1999-07-20

1.3 实验方法和分析步骤

配制一定浓度的酸性红 B 废水, 用分光光度计测其吸光度. 取 75 mL 上述废水, 控制水浴温度及其它实验条件, 分别超声一定时间, 然后加数滴 KF 以掩蔽铁离子, 再离心 8 min 后测其吸光度. 实验装置见图 1.



1. 超声波发生器 2. 换能器 3. 探头 4. 烧杯 5. 恒温槽

图 1 实验装置图

2 实验结果与讨论

2.1 超声时间及初始浓度的影响

由图 2、3 可见, 初始浓度高, 酸性红 B 降解率大, 且其降解率随超声反应时间的延长而增大. 当超声时间大于 45 min, 酸性红 B 降解率可超过 50%. 超声时间超过 20 min 后, 酸性红 B 降解速率均增大. 这一现象表明, 在高浓度下, 超声辐照时间较短时, 反应接近为一级. 酸性红 B 降解去除主要通过超声过程产生空穴中热解及受超声过程产生的 $\cdot\text{OH}$ 及 $\cdot\text{H}$ 自由基的进攻, 超声辐照时间延长, 系统中空穴、 $\cdot\text{OH}$ 及 $\cdot\text{H}$ 浓度增大, 所以, 反应后期酸性红 B 降解速率均增大^[9]. 利用超声技术处理类似于酸性红 B 这样的有机废水, 高初始浓度下反应比较有利.

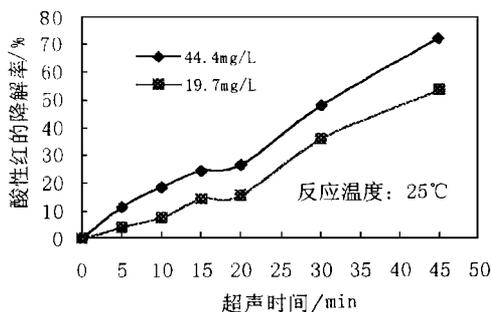


图 2 超声时间对酸性红 B 降解率的影响

2.2 体系 pH 值的影响

由图 4 可见, 随着溶液 pH 值的增大, 酸性红 B 降解率不断减小. 由于有机物本身的酸碱解常数 (pK_a), 使得 pH 值对有机物的存在形态有相当的影响^[10]. 在酸性条件下, 分子态的酸性红 B 先经由扩散进入膜区, 并经挥发进入气相区, 在空穴中的高温高压

下, 发生热分解反应及氢氧自由基反应. 酸性红 B 的原溶液略显酸性, 提高溶液的 pH 值, 酸性红 B 的电离度将增大, 离子态的酸性红 B 无法进入气相区, 只能在膜区进行反应, 降解将主要依赖超声过程产生的 $\cdot\text{OH}$ 及 $\cdot\text{H}$ 自由基的进攻. 超声降解过程中, 自由基需要通过扩散才能与酸性红 B 接触, 因而自由基进攻与空穴热解相比的效率较低. 因此, 在酸性条件下酸性红 B 的降解效率较高.

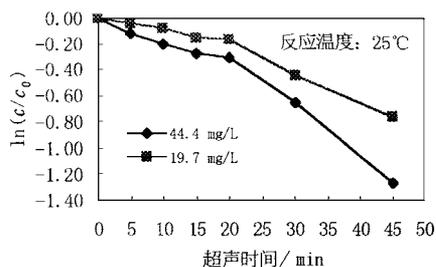


图 3 初始浓度对酸性红 B 降解率的影响

2.3 NaCl 投加量的影响

图 5 表明, 在溶液中投加 NaCl 对酸性红 B 降解有较大影响. 当溶液中 NaCl 浓度从 0 增加到 1 g/L, 酸性红 B 降解率从 43% 增加到近 90%. 此后, 进一步增加溶液中 NaCl 的浓度, 对酸性红 B 降解率影响不大. 在溶液中投加少量 NaCl, 将增大溶液中的离子强度, 使得酸性红 B 的电离度减小, 因而将有更多的酸性红 B 分子进入到超声过程产生的空穴中, 酸性红 B 的降解效率提高. 进一步提高溶液中 NaCl 的浓度, 对酸性红 B 的电离度影响减小, 因此, 当溶液中 NaCl 浓度大于 1 g/L 后, 酸性红 B 的降解效率基本保持不变. 处理含有有机污染物的高盐废水, 目前还没有十分经济、高效的方法. 本实验结果说明, 超声技术对于处理这类废水确实存在着潜在应用价值.

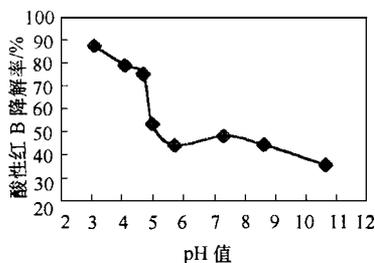
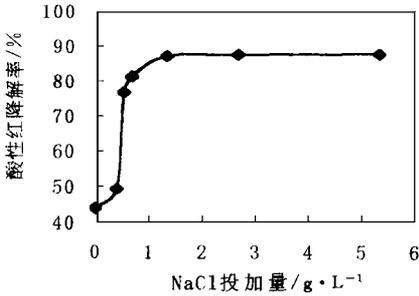


图 4 体系 pH 值对酸性红 B 降解率的影响

2.4 水浴温度的影响

图 6 表明, 提高水浴温度, 酸性红 B 的超声降解效率提高. 水浴温度升高, 酸性红 B 饱和蒸气压将增大, 同时溶液的粘度减小, 酸性红 B 扩散速率增大, 更多的

酸性红 B 分子将进入空穴,发生热分解反应,因此,酸性红 B 的降解效率在高温条件下较高。



$T = 25^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, $c_0 = 30.3\text{ mg/L}$

图 5 NaCl 投加量对酸性红 B 废水降解效率的影响

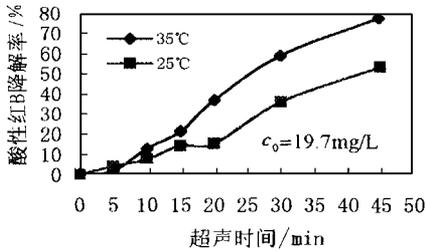
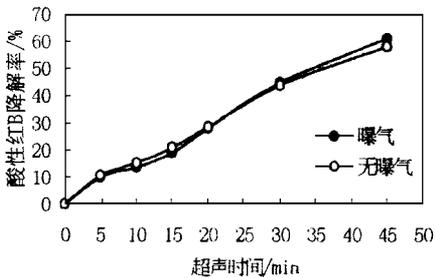


图 6 水浴温度对酸性红 B 降解率影响

2.5 曝气的影响

曝气对酸性红 B 降解率的影响不大(图 7)。一般认为,充氧气对增加超声过程溶液中自由基浓度是有利的,而氮气却是自由基的捕集者。因此,直接在超声过程中充空气,对提高有机污染物的降解效率影响不大,对于一些挥发性有机物,曝气甚至会造成大气污染。



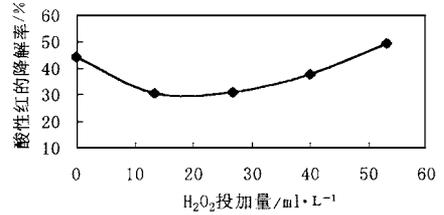
$T = 25^{\circ}\text{C}$, $c_0 = 30.3\text{ mg/L}$

图 7 曝气对酸性红 B 降解率的影响

2.6 H₂O₂ 投加量的影响

随着加入 H₂O₂ 量的增加,酸性红 B 的降解率先下降,再增大(图 8)。在超声反应过程中,由于探头的腐蚀作用,溶液中存在着少量的二价 Fe 离子,这些 Fe 离子对酸性红 B 降解率有一定的催化作用,加入少量 H₂O₂ 将使二价 Fe 离子被氧化成三价,因此酸性红 B 的降解

效率将下降。加入过量的 H₂O₂,因其自身的氧化作用,酸性红 B 的降解率增大,但并不显著。



$T = 25^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, $c_0 = 30.3\text{ mg/L}$

图 8 H₂O₂ 投加量对酸性红 B 降解率的影响

3 结论

(1) 酸性红 B 降解去除率随初始浓度及超声反应时间的延长而增大。高浓度下,超声辐照时间较短时,反应接近为一级,反应后期酸性红 B 降解速率均增大。提高水浴温度,酸性红 B 的超声降解效率将会有所提高。初始浓度高,超声降解率大。

(2) 当溶液中 NaCl 投加量从 0 增加到 1g/L,酸性红 B 降解率从 43% 增加到近 90%。此后,进一步增加溶液中 NaCl 的浓度,对酸性红 B 降解率影响不大。曝气及加入 H₂O₂ 对酸性红 B 降解率的影响不大。超声技术对于处理这类废水存在着潜在的应用价值。

参考文献

- Kotronarou A, Millis G and Hoffmann M R. Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**(9): 3630~ 3638.
- Inez Hua, Hochemer R H and Hoffmann M R. Sonolytic hydrolysis of p-Nitrophenol in a parallel-plate near-field acoustical processor. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**(11): 2790~ 2796.
- Inez Hua, Hochemer R H and Hoffmann M R. Sonolytic hydrolysis of p-Nitrophenol acetate: the role of supercritical water. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(8): 2335~ 2342.
- Petrier C, Micolle M, Merlin G et al. Characteristics of Pentachlorophenolate Degradation in Aqueous Solution by Means of Ultrasound. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**(8): 1639~ 1642.
- Wu J M, Huang H S and Livengood C D. Ultrasonic Destruction of Chlorinated Compound in Aqueous Solution. *Environ. Prog.*, 1992, **11**(3): 195~ 201.
- Kotronatou A, Mills G and Hoffmann M R. Decomposition of Parathion in Aqueous Solution by Ultrasonic Irradiation. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**(7): 1460~ 1462.
- Gutiérrez M and Henglein A. Sonolytic Decomposition of Poly(vinylpyrrolidone), Ethanol and Tetranitromethane in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.*, 1998, **92**(10): 2978~ 2981.
- Drijvers D, Langenhove H V and Beckers M. Decomposition of Phenol and Trichloroethylene by the Ultrasound/H₂O₂/CuO Process. *Wat. Res.*, 1998, **33**(5): 1187~ 1194.
- Suslick K S. *Sonochemistry*. Science, 1990, **247**(March): 1439~ 1445.
- 马英石, 吴哲仁, 林志高. 超声波/H₂O₂ 工艺分解水中危害性氯化有机物. *给水排水*, 1997, **23**(8): 12~ 18.