

超声波协同零价铁降解活性艳红 X-3B

汤心虎, 黄丽莎, 莫测辉, 李明玉

(暨南大学环境工程系, 广州 510632)

摘要: 通过比较超声波、零价铁单独作用及其联用对 X-3B 的降解效果, 探讨了超声波-零价铁体系降解 X-3B 的协同效应, 考察了溶液 pH、超声功率、超声时间等因素对协同效应的影响。结果表明, X-3B 难以被超声波直接降解, 在实验条件下获得的最高去除率仅为 7.75%; 在 pH 为 5.0、7.0、9.0 时, 超声波与零价铁在降解 X-3B 时发生协同效应, 相对两者单独作用对 X-3B 的去除率的简单相加, 协同体系对 X-3B 的去除率分别提高 1.68、1.76、1.67 倍。在 pH7.0 时, 协同处理 25min 后 X-3B 的去除率可达 99.42%。在 pH3.0 时, 零价铁直接还原 X-3B 的速率大于协同体系, 但两者降解机理明显不同, 前者仅把 X-3B 分解成小分子中间体, 而后者可使 X-3B 彻底分解。研究认为, 在 pH5.0~7.0 及超声功率为 400~600W 时, 超声波-零价铁协同体系可有效地降解 X-3B。

关键词: 超声波; 零价铁; 协同效应; 活性艳红 X-3B

中图分类号: X788; X791 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)06-1123-04

Degradation of Reactive Red X-3B by Ultra Sound Synergized with Zero-Valent Iron

TANG Xin-hu, HUANG Li-sha, MO Ce-hui, LI Ming-yu

(Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The synergistic effects of ultra sound and zero-valent iron were studied by measuring the degradation of X-3B in zero-valent reduction, ultra sound degradation and synergistic systems. The effects of pH, ultra sound power and irradiation time on the synergistic system were explored. The results show that the X-3B is degraded difficultly by ultra sound and the total removal rate is less than 7.75% after 25min ultrasonic irradiation. When pH is 5.0, 7.0 and 9.0, the degradation rate of X-3B in synergistic system is about 1.68, 1.76 and 1.67 times, respectively, than the total removal rate of zero-valent iron reduction plus ultrasound degradation. After 25min ultrasonic irradiation in synergistic system, 99.42% of X-3B is removed at pH7.0. However, the degradation rate of X-3B in zero-valent iron reduction system is much higher than that of synergistic system at pH3.0. The degradation mechanism of X-3B in zero-valent iron reduction system is different from that of synergistic system. The X-3B is degraded into intermediate pollutants in the former, but is degraded completely in the latter. Accordingly, the X-3B can be degraded effectively in the synergistic system of zero-valent iron and ultra sound, when pH is 5.0~7.0 and the power of ultra sound is 400~600W.

Key words: ultra sound; zero-valent iron; synergistic effect; reactive red X-3B

超声波空化和零价铁还原均可对印染废水产生降解、脱色作用, 但前者降解速度慢、能耗大, 后者虽能获得较好的脱色效果^[1], 但反应必须在低 pH 环境中进行, 以免在铁表面形成钝化层^[2~5]。利用超声波产生极强烈的冲击波和微射流去除零价铁表面形成的钝化层, 强化界面间的化学反应和传质过程, 促进反应表面的更新, 构建超声波-零价铁协同处理印染废水技术, 具有重要意义。

本实验以典型偶氮染料活性艳红 X-3B 为模型污染物, 探讨超声波-零价铁协同降解印染废水的可行性, 考察溶液 pH、超声波功率及超声辐射时间等因素对协同效应的影响。

1 材料与方法

取 80mL 浓度为 25 mg·L⁻¹ 的 X-3B 模拟废水

于 150mL 烧杯中, 用 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 和 NaOH 调节 pH, 添加 2.0 g·L⁻¹ 分析纯还原铁粉。然后将 JY92-II 型超声波发生器(浙江宁波新芝生物技术有限公司)的 $\phi 6$ 钛合金变幅杆(~22.5kHz)末端置于烧杯中心, 设定超声时间, 调节超声功率, 开启超声波发生器, 在未进行冷却的情况下对 X-3B 进行降解。在处理 5、10、15、20、25min 时取样分析, 样品经双层 0.22 μ m Millipore 膜过滤, 滤液用 S54 紫外可见分光光度计(上海棱光技术有限公司)扫描, 然后按文献[6]方法测定残余 X-3B 浓度。

收稿日期: 2005-07-28; 修订日期: 2005-09-06

基金项目: 广东省自然科学基金项目(036716); 广东省科技计划项目(2003C34505)

作者简介: 汤心虎(1974~), 男, 博士, 主要研究方向为 AOPs 理论与工程技术, E-mail: ttangxh@sohu.com

2 结果与讨论

2.1 超声波直接降解 X-3B

根据 X-3B 的酸碱性及超声降解理论^[7,8], X-3B 在酸性条件下应具有较高的降解率. 因为 X-3B 在水溶液中水解成弱酸, 在碱性条件下主要以离子状态在空化气泡液膜区依赖 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 的进攻而降解; 而在酸性条件下以分子状态经扩散通过膜区进入空

化气泡内部, 既发生自由基反应, 又发生热分解反应, 且因热解效应比自由基进攻降解的效率, 故在酸性条件下 X-3B 的分解率较高. 为考察超声波直接降解 X-3B 的情况, 在 pH3.0 和未添加零价铁的条件下, 调节超声功率依次为 200、400、600 和 800W, 研究了不同功率超声波对 X-3B 降解的影响, 结果如图 1 所示.

从图 1 可知, 在 200~ 800W 超声波作用下,

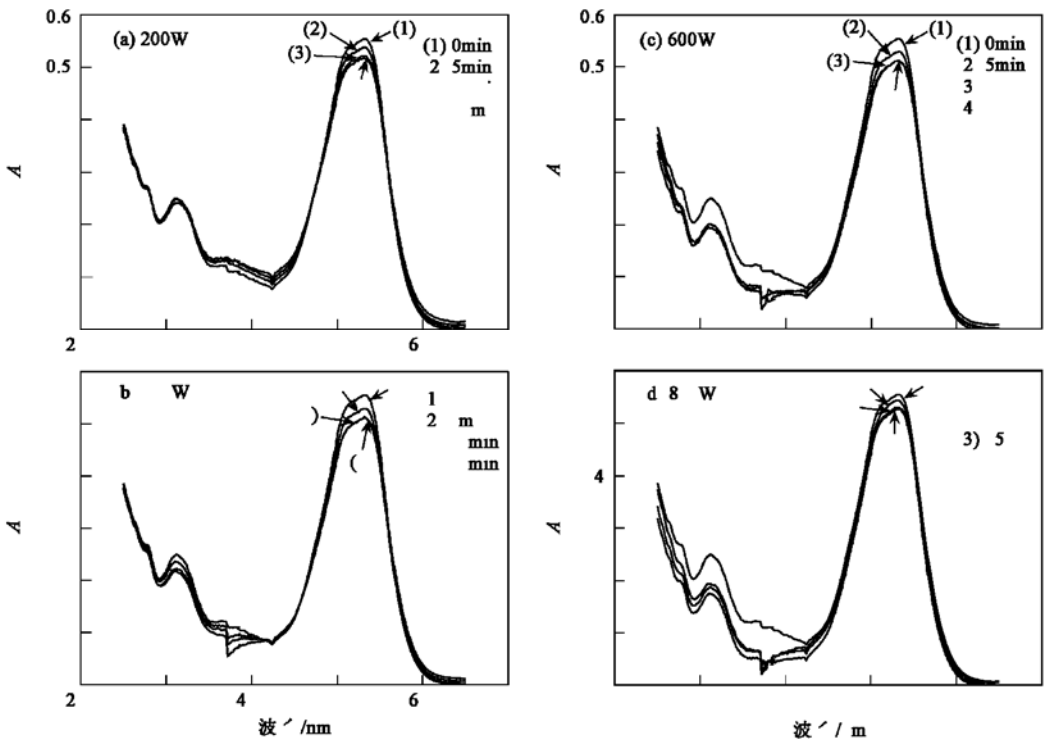


图 1 超声波功率对 X-3B 降解的影响(pH3.0, 未添加零价铁)
Fig. 1 UV-Vis spectra of X-3B solution under ultra sound irradiation with different power

X-3B 溶液的 UV-Vis 图谱变化很小, 随超声辐射时间延长, X-3B 降解速率呈下降趋势(图 1a)或基本停止(图 1b, 图 1c), 在 800W 超声波作用 15min 后, X-3B 浓度甚至出现“升高”现象(图 1d). 将图 1 的吸光度换算成 X-3B 残余浓度, 可计算出不同功率下 X-3B 的去除率随时间的变化, 结果见表 1. 表 1 数据表明, 在较低的超声功率(200W)下增加处理时间可以提高 X-3B 的去除率; 在 400W、600W 超声波作用 15min 后, X-3B 的去除率基本不随时间变化, 而 800W 超声波作用下, 15min 后 X-3B 的去除率甚至出现下降的现象. 分析原因, 在超声波频率和发射面积不变时, 提高超声功率使声强变大, 产生更多的空化微气泡, 强化了空化效应, 从而提高了 X-3B 的降解速率. 然而, 过高的超声功率对空化效应不

利^[9,10], 因为声强过高会使声发射端下部产生很大的空穴, 声发射端同溶液接触状况变差, 声能更大程度地转化为热能, X-3B 因水分蒸发而被“浓缩”, 结果导致在 800W 超声波作用下 X-3B 的浓度不降反升. 从表 1 还可以看出, 直接超声降解 X-3B 的最高去除率仅为 7.75%, 说明即使在酸性环境中 X-3B 也难以被超声波直接降解.

表 1 不同超声功率下 X-3B 的去除率变化/ %
Table 1 Removal rate of X-3B under ultra sound irradiation with different power/ %

超声功率/ W	5 min	15 min	25 min
200	2.76	5.94	6.72
400	4.63	7.75	7.49
600	4.37	7.49	7.49
800	4.90	4.37	1.94

2.2 pH 对超声波-零价铁降解 X-3B 的影响

考虑到 pH 对零价铁还原 X-3B 的影响很大,为评估其对超声波-零价铁体系降解 X-3B 的影响,分别在 pH 为 5.0、7.0、9.0 条件下,研究了不同功率超声波与零价铁联用对 X-3B 的降解效果,并与零价铁直接还原进行了对比,结果如图 2(a~c) 所示。

由图 2a 可知,当溶液 pH=5.0 时,在 200W、400W、600W 的超声波与零价铁共同作用 25min 后, X-3B 的去除率分别达到 74.88%、95.80%、93.10%。图 2b 表明,当溶液 pH=7.0 时,在 200W、400W、600W 超声波与零价铁共同作用 25min 后, X-3B 的去除率分别达到 77.75%、84.02%、98.42%。图 2c 表明,当溶液 pH=9.0 时,在 200W、400W、600W 超声波与零价铁共同作用 25min 后,

X-3B 的去除率分别达到 63.36%、50.40%、88.20%。而在 pH 为 5.0、7.0、9.0 时,相同条件下零价铁直接还原 X-3B 所得到的去除率分别为 47.81%、48.82%、45.06%。考虑到超声波直接降解 X-3B 的去除率不会超过 7.75% (表 1),故 X-3B 在超声波与零价铁的联合作用下的去除率远大于其在超声波、零价铁单独作用下去除率的简单加和,证明两者发生了协同效应。假设超声波直接降解 X-3B 的去除率为 7.75%,则协同体系使 X-3B 去除率提高 1.68、1.76、1.67 倍。比较而言,协同体系在 pH5.0、pH7.0 下对 X-3B 的去除率高于 pH9.0 时的去除率,原因可能与在 pH9.0 时零价铁表面易沉积氢氧化铁沉淀及 X-3B 因离子化而难以进入空化气泡内有关。

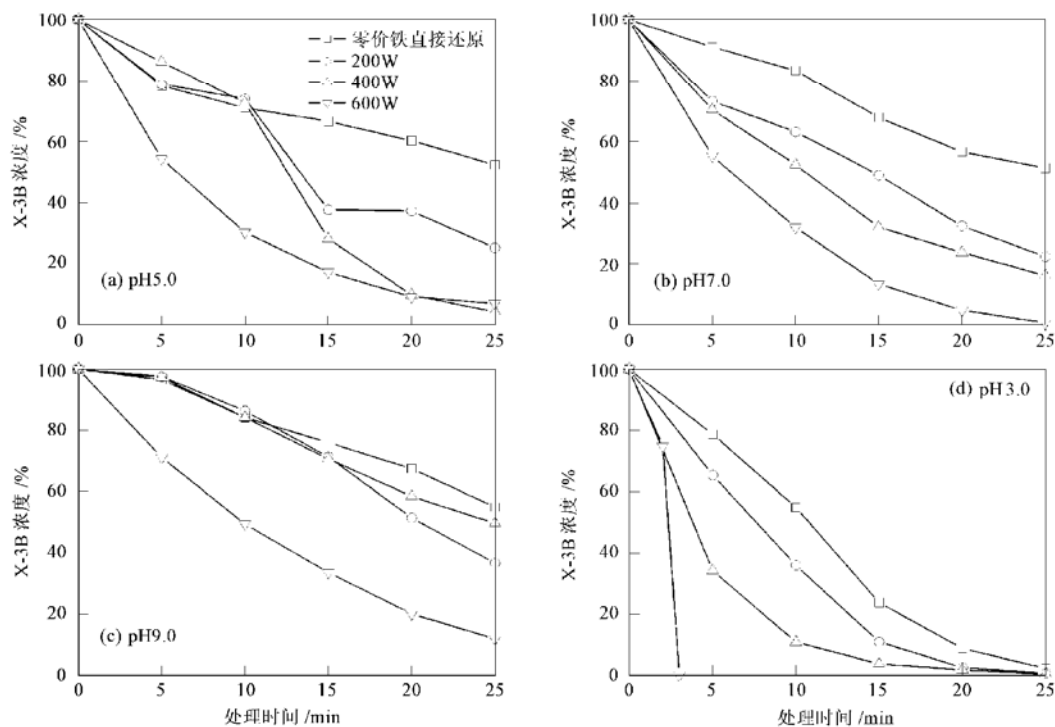


图 2 溶液 pH 对超声波-零价铁体系降解 X-3B 的影响

Fig. 2 Effect of pH on the degradation of X-3B by ultra sound - zero valent iron system

由于低 pH 下,零价铁直接还原 X-3B 的反应非常快,实验考察了 pH3.0 时协同体系对 X-3B 的降解情况,结果见图 2d。从图 2d 可以看出,当溶液 pH=3.0 时,虽然在 200W、400W、600W 的超声波与零价铁联合作用 25min 后可使 X-3B 完全分解,但零价铁直接作用 3min 即可使 X-3B 完全脱色,表明仅就对 X-3B 脱色而言,在 pH3.0 时超声波与零价铁无协同效应。

为考察反应过程中 X-3B 的变化,分析了零价

铁直接还原及其与超声波联合作用过程中 X-3B 溶液 UV-Vis 图谱,结果如图 3 所示。

由图 3a 可以看出,零价铁直接还原 X-3B 时,溶液可见光区吸光度迅速下降,而紫外区吸光度则明显增强,表明 X-3B 分解为小分子中间体,并未被完全降解。与图 3a 不同,图 3b 中 X-3B 溶液在紫外区的吸光度与其在可见光区的吸光度随超声辐射时间增加同步下降,说明在 600W 超声波与零价铁协同作用下 X-3B 分子被彻底分解,而非产生中间产

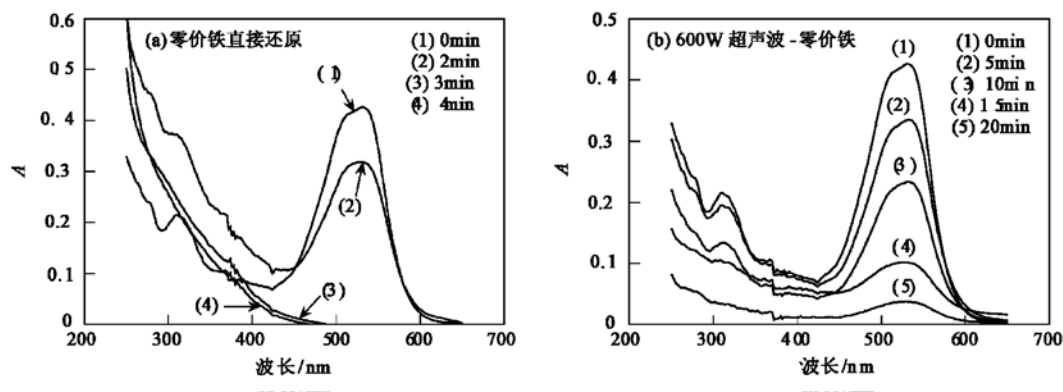


图3 零价铁及其与超声波联合作用过程中 X-3B 溶液的 UV-VIS 图谱 (pH3.0)

Fig. 3 UV-Vis spectra of X-3B solution under zero valent iron reduction and combined system

物^[11]. 这一结果也表明, 超声波-零价铁联合降解 X-3B 的机理与零价铁直接降解 X-3B 的机理存在明显不同.

3 结论

(1) 活性艳红 X-3B 难以被超声波直接降解, 在实验条件下获得的最高去除率仅为 7.75%.

(2) 在 pH 为 5.0 7.0 9.0 时, 超声波与零价铁在降解 X-3B 时发生协同效应, 对 X-3B 的去除率分别提高了 1.68 1.76 1.67 倍. 在 pH7.0 时, 协同处理 25min 可使 99.42% 的 X-3B 分解.

(3) 在 pH3.0 时, 超声波-零价铁体系降解 X-3B 的速率远低于零价铁直接还原, 无协同效应. 但两者降解机理有明显差异, 前者可实现 X-3B 的彻底分解, 而后者仅把 X-3B 分解成小分子中间体.

参考文献:

- [1] 曹加胜, 王连生, 韩朔暎, 等. 零价铁还原降解活性染料[J]. 环境化学, 1999, 18(2): 152~156.
- [2] 汤心虎, 甘复兴, 乔淑玉. 催化铁-氧腐蚀电池处理活性艳红 X-3B[J]. 武汉大学学报(自然科学版), 2000, 48(4): 441~444.
- [3] Atenas G M, Mielczarski E, Mielczarski J A. Remarkable Influence of Surface Composition and Structure of Oxidized Iron Layer on Orange I Decomposition Mechanisms [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 289 (1): 171~183.
- [4] 裴婕, 周广运. 零价铁还原降解活性艳红 X-3B 的动力学研究[J]. 大连大学学报, 2003, 24(2): 49~58.
- [5] Mu Y, Yu H Q, Zhang S J, et al. Kinetics of Reductive Degradation of Orange II in Aqueous Solution by Zero-Valent Iron [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, 79(12): 1429~1431.
- [6] 汤心虎, 谭淑英, 李明玉. 低强度紫外线催化降解活性艳红 X-3B 溶液研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(12): 35~38.
- [7] 别尔格曼 L. 超声[M]. 北京: 国防工业出版社, 1964. 506~514.
- [8] 傅敏, 高宇, 王孝华, 等. 超声波降解苯胺溶液的实验研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 402~404.
- [9] 蒋建化, 周明, 许春建. 超声降解水体中化学污染物的研究现状[J]. 环境科学进展, 1998, 6(6): 29~34.
- [10] Wu J M, Huang H S, Livergood C D. Ultrasounic Destruction Chlorinated Compounds in Aqueous Solution [J]. Environmental Progress, 1992, 11(3): 195~201.
- [11] Rehorek A, Tauber M, Gubit G. Application of Power Ultrasound for Azo Dye Degradation [J]. Ultrasonics-Sonochemistry, 2004, 11 (3-4): 177~182.