

辉光放电等离子体技术处理印染废水的研究*

高锦章** 俞洁 李岩 蒲陆梅 黄冬玲 刘永军 杨武

(西北师范大学化学化工学院, 兰州, 730070)

摘 要 用辉光放电等离子体技术对茜素红降解进行了研究, 借助紫外光谱分析了其降解过程. 结果表明, 在 $\text{pH} \approx 7$ 时, 茜素红于 60min 便可以完全降解, 且其排放液接近无色, 降解过程中溶液 pH 值降低, 说明反应过程中可能有羧酸类物质生成. 两电极间的距离与催化剂对降解率有显著影响, COD 先升高后降低, 若在 Fe^{2+} 存在时, 反应只需 10min, 且 COD 值不断减小.

关键词 辉光放电, 等离子体, 降解, 茜素红.

目前, 处理印染废水的方法主要有生物法和物理化学法. 印染废水中的许多物质不易被生物分解, 生物处理时印染废水的 COD 去除率仅为 60% 左右, 脱色率也仅在 50% 左右^[1]. 物理化学法, 如: 化学氧化法、光催化法、高压脉冲电解、接触辉光电解法等^[2-4], 虽然效果较好, 但成本较高. 近年来, 有不少以过氧化氢与二价铁离子反应生成的羟基自由基 (即 Fenton 试剂) 用于处理染料废水的报道, 对于染料的脱色与降解卓有成效^[5-7].

本文利用辉光放电等离子体技术产生的活性粒子, 在适当条件下, 使活性粒子与有机废水作用, 以达到水体中有机物降解的目的. 以羟基蒽醌类染料茜素红为例, 用紫外光谱跟踪降解过程, 考察了 COD 的变化, 初步探讨了降解机理.

1 实验方法

辉光放电等离子体实验装置: 阳极为直径 0.5mm 铂丝, 阴极为石墨碳棒. 将茜素红 (分析纯) 溶于已除去溶解氧的浓度为 $2\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的硫酸钠溶液中, 反应液总体积为 250ml, 电压控制为 600V, 电流变化范围为 100—140mA, 温度为 25°C, 为保持反应的稳定性, 对溶液进行持续缓慢搅拌.

2 溶液吸光度的变化

图 1 为 $30\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 茜素红在降解过程中的紫外吸收光谱图, 从图 1 可以看出, 随着时间的增长, 吸光度逐渐减小, 说明茜素红逐渐被降解.

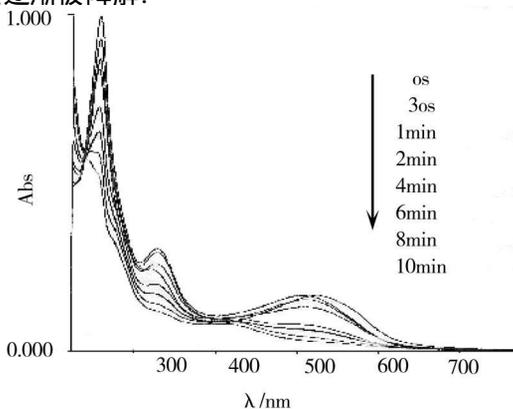


图 1 茜素红降解过程中降解液吸光度值随降解时间的变化

Fig 1 The UV absorption spectra of alizarin red sample

*“全国第七届水处理化学大会暨学术研讨会”论文 (2004年 9月 15日).

** 西北师范大学科技创新工程 (KJCXGC-01), 教育部重点科技基金 (00250) 和甘肃省自然科学基金 (3ZS041-A25-028) 资助项目. ** 通讯联系人.

3 电极位置对降解效果的影响

表 1 是对 $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 茜素红溶液在不同电极位置的情况下, 降解相同时间 (60min) 后脱色效果的比较. 从表 1 可以看出, 石墨电极插入溶液愈深 (即与铂电极的距离愈近), 脱色率愈高, 即降解脱色效果愈好.

表 1 石墨电极插入溶液的深度与脱色效果比较

Table 1 Decolorization rate changes with the depth of cathode in solution

石墨电极插入溶液深度 /cm	1	2	3	4
吸光度 (前)	0.820	0.663	0.500	0.554
吸光度 (后)	0.064	0.043	0.031	0.019
脱色率 /%	92.2	93.4	93.9	96.5

4 溶液 pH 值的变化

为了更好地理解降解机理, 在不同时间内对茜素红降解液的 pH 值进行了测试, 结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 随着反应时间的增长, 溶液的 pH 值先逐渐降低, 在约 20min 时 pH 最低, 然后又升高, 且在一段时间内变化趋于平缓. 这是因为反应液中首先产生羧酸类物质, 进一步降解为不含羧基的物质, 致使降解液 pH 值呈现先减小后增大的变化趋势.

5 降解过程中 COD 的变化

对含 $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 茜素红溶液处理一段时间后进行 COD 测试, 结果如图 3 所示, 没有催化剂时, 茜素红在降解过程中 COD 值有先升高后降低的趋势, 而在催化剂 Fe^{2+} 存在的条件下, 其 COD 逐渐减小, 这可能是由于当 Fe^{2+} 不存在时, 大量活性微粒无选择性地攻击茜素红, 开环后逐步形成许多有机小分子, 如有机酸, 而使 COD 值不断升高^[8], 随着降解时间的增长, 小分子又逐渐转变为 CO_2 与 H_2O , 因此, COD 又有所减小. 但在催化剂 Fe^{2+} 存在的条件下, 可使反应速度加快, 在 10min 内就可使茜素红降解而转变为 CO_2 与 H_2O , 使 COD 值迅速下降.

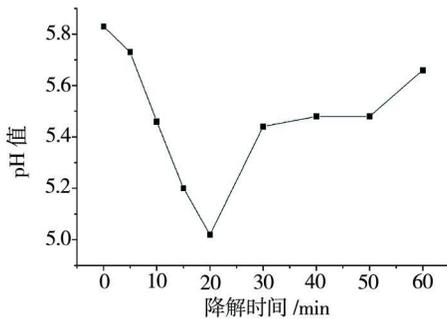


图 2 降解时间与降解液 pH 值的关系

Fig 2 pH changes in the solution

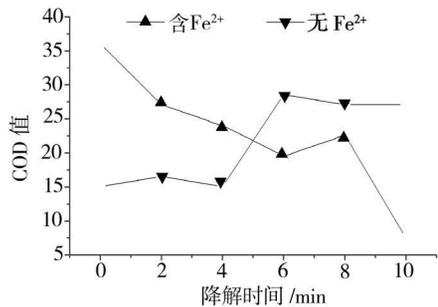


图 3 催化剂对 COD 值的影响

Fig 3 COD changes in the reaction

综上所述, 电极插入的深度对反应有显著影响. 在放电电压为 600V, 反应溶液为 30°C 时, 辉光放电等离子体可使茜素红的有机环破裂, 生成有机羧酸, 有机酸再被氧化生成 CO_2 , H_2O 和简单的无机物, 有催化剂 Fe^{2+} 存在, COD 值在较短降解时间内可迅速降低.

辉光放电等离子体在实际应用中尚存在一些问题, 如放电处理器的结构、电极的种类等, 尚待进一步研制.

参 考 文 献

- [1] 郑曦, 陈日耀, 林建民等, 电生成羟基自由基在染料废水降解脱色中的应用. 福建师范大学学报 (自然科学版), 2001, 17 (4) : 57—60
- [2] Gao J Z, Wang X Y, Hu Z A et al, Plasma Degradation of Dyes in Water with Contact Glow Discharge Electrolysis. *Water Research*, 2003, 37: 267—271
- [3] Wu T X, Liu G M, Zhao J C. Evidence for H_2O_2 Generation during the TiO_2 -Assisted Photodegradation of Dyes in Aqueous Dispersions under Visible Light Illumination. *J. Phys. Chem.*, 1999, 103: 4862—4866
- [4] Belgin G, Mehmet A O, Nihal O et al, Indirect Electrochemical Treatment of Bisphenol A in Water via Electrochemically Generated Fenton's Reagent. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 3716—3722
- [5] 刘勇弟, 徐寿昌, 紫外 Fenton 试剂的作用及在废水处理中的作用. 环境化学, 1994, 13 (4) : 302—306
- [6] Loreto L, Dobres S, Sokdad R et al, Identification of Methyl Degradation Products Under Fenton's Reagent Treatment Using Liquid Chromatography—Mass Spectrometry. *Wat Res*, 2000, 34: 3400—3407
- [7] 陈震, 郑曦, 陈日耀等, 电化学方法生成羟基自由基及其在酸性铬蓝降解脱色中的应用, 环境化学, 2001, 20 (3) : 275—280
- [8] 李胜利, 李劲, 王泽文等, 脉冲电晕放电对印染废水脱色效果的实验研究. 环境科学, 1996, 17 (1) : 13—15

STUDY ON THE TREATING DYE WASTEWATER BY THE TECHNOLOGY OF GLOW DISCHARGE PLASMA

GAO Jin-zhang YU Jie LI Yan PU Lu-mei HUANG Dong-ling LIU Yong-jun YANG Wu

(Chemistry & Chemical Engineering College, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

ABSTRACT

This paper represents a novel method on the plasma degradation of alizarin red by glow discharge electrolysis. The degradation process was observed using Ultraviolet (UV) absorption spectra. The results showed that alizarin red could be degraded throughout within 60 minutes. The value of pH of the solution became lower during the process of degradation due to the carboxylic acids formed. The distance between anode and cathode and the presence of Fe^{2+} had appreciable effect on the degradation of alizarin red. In the absence of Fe^{2+} , the chemical oxygen demand (COD) of sample increased at first and then decreased in the degradation. In the presence of Fe^{2+} , it became lower and lower and the reaction could be only finished within 10 min.

Keywords glow discharge electrolysis; plasma degradation; alizarin red