

染料溶液的臭氧脱色效率和残留物的分析研究*

罗汉金^{1*} 刘佳乐¹ 韦朝海¹ 李文娴² 张永清¹

(1 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州, 510640 2 湛江海事局, 湛江, 524001)

摘 要 选用偶氮、蒽醌和菁型三类染料中的 11 种作为研究对象, 考察不同反应时间下臭氧对染料色度脱除和溶液 pH 值变化的影响, 并对降解后溶液中的残留物进行定量分析. 结果表明, 除分散染料外, 所有可溶性染料在 20min 内的脱色率均达到 79% 以上; 不同应用类型染料的脱色速率顺序为: 活性 > 酸性 > 直接 > 阳离子 > 分散, 在可溶性染料中, 同类型的分子质量小的染料脱色速率较快. 酸性物质的生成使得溶液的 pH 值随反应时间的推移而下降, 最终 pH 值都低于 4.5, pH 值与脱色率在总体上的变化趋势一致. 臭氧氧化脱色表现为复杂的染料分子被降解成为简单的有机化合物, 染料分子中的 -SO₃H 和 -Cl 基团大部分生成了 SO₄²⁻ 和 Cl⁻, 而 PO₄³⁻ 仍以游离的 H₂PO₄⁻ 存在于溶液中, 氮则是根据其基团的不同而部分被降解生成 NO₃⁻, 降解溶液中不存在 NO₂⁻.

关键词 染料, 脱色, 臭氧, 残留物.

臭氧通过羟基自由基 (OH) 与有机物反应, 使染料发色基团中的不饱和键断裂, 从而达到脱色和降解有机物的目的^[1, 2]. Muthukumar 等^[3]通过对酸性红 88 的研究发现, 在盐浓度较低、酸性或强碱性的条件下, 臭氧对印染废水的脱色效率较高, COD 的去除率可达到 64%; She 等人^[4]的试验表明, 臭氧氧化法降解偶氮染料, 若用 UV 来强化臭氧氧化将取得更好的效果.

本文对比了臭氧对不同化学结构和类型的染料的脱色率及反应过程中 pH 值的变化, 并且对其原因及降解后溶液中的残留物进行了理论与实验方面的解析.

1 实验部分

1.1 实验方法

选用 5 种偶氮染料、5 种蒽醌染料以及一种菁型染料; 应用类型涉及印染业中常用的酸性、阳离子、活性、直接、分散五大类.

将 11 种染料分别用超纯水配制成 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 35.0, 40.0 和 50.0 mg·L⁻¹ 的标准溶液. 用 UV3010 紫外可见分光光度计 (日本 HITACHI) 扫描溶液在 200nm—800nm 范围内的吸光度, 确定该溶液的最大吸收波长 (表 1) 及其最大吸光度, 绘制标准曲线.

所有染料用超纯水分别配制成浓度为 300mg·L⁻¹ 的溶液 (500ml), 通入臭氧, 分别在 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 和 40min 时取样, 用 pH 计测定其 pH 值, 在 λ_{max} 处测量样品溶液吸光度的变化. 用傅立叶变换红外光谱仪测定染料的原溶液及降解后的样品溶液, 并对降解后的溶液进行离子色谱测定.

表 1 染料名称和性质
Table 1 Dye name and property

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
染料名称	酸性嫩黄 G	酸性蓝 R	活性嫩黄 X-7G	活性艳蓝 X-BR	直接猩红 4BS	直接耐晒蓝 B2RL	阳离子红 GTL	阳离子蓝 FGL	阳离子桃红 FG	分散橙 G	分散红 3B
结构类型	偶氮	蒽醌	偶氮	蒽醌	偶氮	蒽醌	偶氮	蒽醌	菁型	偶氮	蒽醌
λ _{max} /nm	389	635	417	580	505	568	530	606	523	227	519

2005 年 12 月 2 日收稿.

* 国家自然科学基金项目 (20277010), 2004 年归国留学金. ** 联系人, 020-87114142, E-mail: hloh@scut.edu.cn

1.2 分析方法

脱色率 $\eta(\%) = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100$ 其中, C_0 是染料初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$; C_1 是剩余染料浓度, $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. 根据 Beer定律, 在一定浓度范围内, 染料浓度与染料在 λ_{max} 处的吸光度成线性关系. 根据吸光度, 按照标准曲线换算成染料浓度.

2 结果与讨论

2.1 不同染料的臭氧脱色效率

图 1为染料的脱色率随时间变化的曲线. 结果显示, 在染料初始浓度为 $300\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、臭氧通入量为 $3-4\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ 的条件下, 所有染料尽管结构不同、应用类型不同、颜色有差异, 但在 20min 内, 除了分散染料(难溶性染料)外, 其余染料的脱色率均达到 79% 以上, 说明臭氧对水溶性染料脱色效果好. 从化学反应动力学原理来看, $0-20\text{min}$ 范围内是属于快速反应阶段, 脱色速率快, 而 $21-40\text{min}$ 范围内, 由于化学反应速度随着时间的推移而逐渐缓慢, 脱色速率也逐渐趋于平缓. 由图 1可以看出, 在相同的时间内, 不同染料的脱色率不同; 其色度脱除速率顺序依次为: 活性艳蓝 X-BR > 酸性嫩黄 G > 酸性蓝 R > 直接猩红 4BS > 直接耐晒蓝 B2RL > 阳离子桃红 FG > 活性嫩黄 X-7G > 阳离子蓝 FGL > 阳离子红 GTL > 分散橙 G > 分散红 3B. 由此可见, 臭氧对不同结构和不同应用类型染料的氧化效果不同, 不同应用类型染料的脱色速率顺序为: 活性 > 酸性 > 直接 > 阳离子 > 分散. 在可溶性染料中, 同类型分子质量小的染料脱色速率较快. 其原因是活性嫩黄 G与活性艳蓝 X-BR中都含有易断裂的 $-\text{NH}-$, 但活性嫩黄 G的 $-\text{NH}-$ 距离其发色基团 $-\text{N}=\text{N}-$ 较远, $-\text{NH}-$ 的断裂并不会加快其色度降解, 因此, 其降解速率小于活性艳蓝 X-BR. 酸性染料中仅含一个 $-\text{N}=\text{N}-$, 所以比直接染料(含三个 $-\text{N}=\text{N}-$)降解快. 由于阳离子染料的分子式中带有电荷, 因此, 降低了其与 O_3 反应的速率; 而分散染料的水中溶解度最小, 所以其在水中降解率最低.

2.2 样品溶液 pH 值的影响

图 2为染料的 pH 值随时间变化的曲线. 结果表明, 在臭氧脱色过程中, 所有样品溶液的 pH 值均随反应时间的推移而降低, 最终样品溶液的 pH 值均在 4.5 以下. 由图 2可知, 20min 内, 在染料脱色速率急剧增加的同时其溶液 pH 值下降的趋势明显; 20min 之后, 随着脱色速率的降低其 pH 值降低的趋势趋于平缓. 说明染料分子降解速率越快, 其溶液 pH 值的下降速率也越快, 两者总体的变化趋势是一致的. 由此可以推断出, 在臭氧降解染料的过程中产生了新的酸性物质, 主要原因为: (1) O_3 与水反应后释放出 H^+ ; (2) 染料分子可能分解成为小分子有机酸或生成了无机酸.

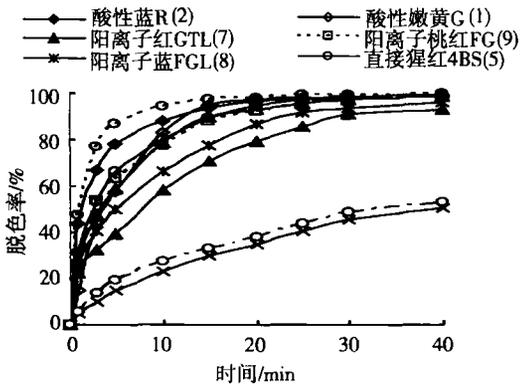


图 1 染料脱色率随时间的变化

Fig. 1 Decolorization efficiency vs. time

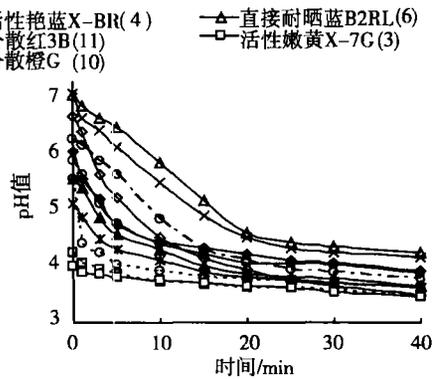


图 2 样品溶液 pH 值随时间的变化

Fig. 2 pH value of samples vs. time

2.3 染料分子结构的变化

酸性蓝 R在 11种染料中的脱色速率快, 25min 时的脱色率达到了 97.7% , 所以其降解前后的红外光谱能较好地说明染料分子降解前后基团的变化(图 3), 通过曲线的对比可知, 降解前后溶液中的

分子基团已发生明显变化. 根据文献 [5] 的分析方法, 特征吸收峰在 $1800-1700\text{cm}^{-1}$ 范围内的 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$ (环状) 基团与臭氧反应后环形被破坏, 生成了特征吸收峰在 $1870-1650\text{cm}^{-1}$ 和 $1475-1405\text{cm}^{-1}$ 之间的 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$ (非环状) 基团. 在 $3400-3664\text{cm}^{-1}$ 之间的游离 $-\text{OH}$ 反应后其吸收峰明显降低, 推测其与 pH 值降低有关; 在 $1420-1250\text{cm}^{-1}$ 之间的醇羟基反应后已完全被降解. 在降解前的红外光谱曲线中, 在苯的 5 个特征吸收区域中都有芳烃化合物的吸收峰, 故原染料分子中含有复杂的苯环结构; 而降解后只在 $1650-1400\text{cm}^{-1}$ 处有苯环的特征吸收峰, 说明复杂的苯环化合物被降解成为简单的苯环化合物. 而降解前在 $2813-2707\text{cm}^{-1}$ 之间的 $-\text{C}-\text{N}$ 吸收峰降解后消失, 但在 $1600-1500\text{cm}^{-1}$ 之间出现了一 $\text{N}=\text{O}$ 的特征峰, 由此可以推测, 胺基与臭氧反应后, 转化成了一 $\text{N}=\text{O}$. 反应后酸性蓝 R 溶液中复杂的分子已降解为苯, 游离 $-\text{OH}$, $-\text{N}=\text{O}$ 和 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$ 等简单有机化合物. 其它染料虽然降解后的化合物有所不同, 但同样存在着由复杂分子降解为简单有机化合物或无机离子的趋势.

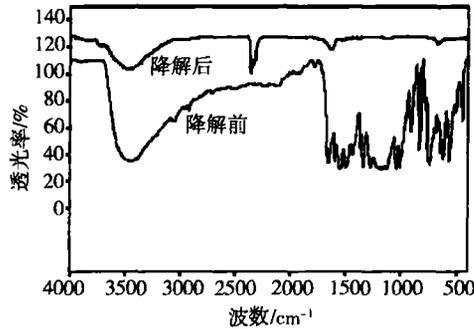


图 3 酸性蓝 R 降解前后的红外光谱

Fig 3 Infrared spectrum of fore and aft degradation of acid blue R

2.4 残留物成分的分析

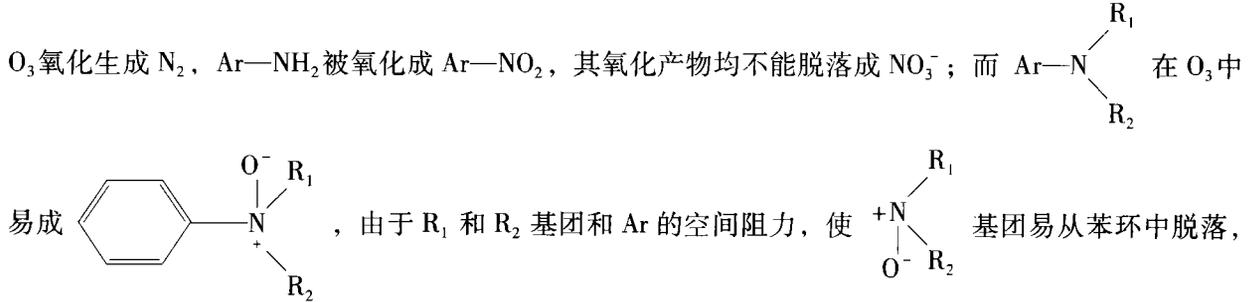
将离子色谱仪测定的降解后样品溶液中阴离子的含量与通过化学计量法计算出的含量进行比较, 结果如表 2 所示.

表 2 染料分子中 N, S, Cl, P 的理论含量与实际含量
Table 2 N, S, Cl, P theory content comparison with real content

染料 编号	化学计量法计算的理论摩尔浓度 /mol L ⁻¹				离子色谱仪测定的阴离子摩尔浓度 /mol L ⁻¹				
	N	S	P	Cl	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	Cl ⁻
1	3.158	0.789	0	0	0	0	0.738	0	0
2	1.266	1.304	0	0	0	0	1.256	0	0
3	3.687	0.922	0	0.922	0	0	0.797	0	0.922
4	2.826	0.942	0	0.942	0	0.009	0.940	0	0.940
5	2.583	0.738	0	0	0	0.060	0.767	0	0
6	2.232	1.275	0	0	0	0	1.450	0	0
7	2.991	0.598	0	0.598	0	0.017	0.551	0	0.583
8	1.944	0.650	0	0	0	0.041	0.554	0	0
9	1.562	0	0.260	0.781	0	0	0	0.258	0.702
10	3.409	0	0	0	0	0	0	0	0
11	0.946	0	0	0	0	0.251	0	0	0

通过数据对比可知, 由化学计量法计算的 N 的摩尔含量与实际测出的 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 的摩尔含量并

不一致, 实际测出的含量远远小于计算出的含量. 因此, 在反应过程中, 染料分子中的 N 并没有完全转化成 NO_2^- 和 NO_3^- , 还生成了其它的含 N 化合物. 另外, 由表 2 还可以看出, 在所有的染料降解溶液中, NO_2^- 的实际含量均为零, 这说明臭氧的强氧化性将其转化为 NO_3^- . 由此推测, 染料 1, 3, 6, 9, 10 降解后的溶液中不含 NO_3^- , 而 4, 5, 7, 8 中有少量 NO_3^- 存在的原因是: 含 $\text{N}=\text{N}$ 化合物被



进而部分在水中氧化成 NO_3^- . 值得指出的是, 染料 2 与 11 均具有 $\text{Ar}-\text{NH}_2$, 但染料 11 的降解物中含有 NO_3^- , 而染料 2 的降解物中却没有. 其原因是染料 11 的蒽环上带有 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$, 其醚键容易断裂, 使蒽环易发生裂解, $\text{Ar}-\text{NH}_2$ 随着蒽环的裂解, 氧化分解后可生成 NO_3^- ; 而染料 2 相对于染料 11 的结构更稳定, 染料 2 中的 $\text{Ar}-\text{NH}_2$ 氧化生成 $\text{Ar}-\text{NO}_2$, 不易脱落生成 NO_3^- .

染料分子与 O_3 反应后, 染料中结合的一 SO_3H 和一 Cl 大部分生成了 SO_4^{2-} 和 Cl^- ; 而 PO_4^{3-} 仍以游离的 H_2PO_4^- 存在于溶液中. 将降解后溶液中的 H^+ 含量与 NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , Cl^- 相结合生成无机酸计算出的 H^+ 含量相比较, 前者远大于后者. 因此, 推断降解后的溶液中含有有机酸.

3 结论

(1) 在染料初始浓度为 $300\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、臭氧通入量为 $3-4\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ 的条件下, 11 种染料中除分散性染料外, 可溶性染料在 20min 内的脱色率达到 79% 以上, 色度脱除速率顺序依次为: 活性艳蓝 X-BR > 酸性嫩黄 G > 酸性蓝 R > 直接猩红 4BS > 直接耐晒蓝 B2RL > 阳离子桃红 FG > 活性嫩黄 X-7G > 阳离子蓝 FGL > 阳离子红 GTL > 分散橙 G > 分散红 3B; 在可溶性染料中, 同类型的分子质量小的染料脱色速率较快, 其与染料分子结构中的 $-\text{NH}-$, $-\text{N}=\text{N}-$ 基团结合的位置和数量相关.

(2) 在臭氧脱色过程中, 普遍检测到有酸性物质生成并使得溶液的 pH 值均随反应时间的推移而下降, 最终样品溶液的 pH 值都在 4.5 以下. 并且染料分子降解速率越快, 其溶液的 pH 值下降的速率相应加快, 说明两者的总体变化趋势一致.

(3) 臭氧氧化脱色表现为复杂的染料分子被降解成为简单的有机化合物; 染料中结合的一 SO_3H 和一 Cl 基团大部分生成了 SO_4^{2-} 和 Cl^- ; 而 PO_4^{3-} 仍以游离的 H_2PO_4^- 存在于溶液中; 氮则是根据基团的不同而部分被降解生成 NO_3^- , 降解溶液中不存在 NO_2^- . 由于降解后溶液中 H^+ 的含量远大于与 NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , Cl^- 相结合生成无机酸中 H^+ 的含量, 推断出降解后样品溶液中含有有机酸.

参 考 文 献

- [1] Carrière J, Jones P, Broadbent A D. Decolorization of Textile Dye Solutions [J]. *Ozone Sci. Eng.*, 1993, 15: 189—200
- [2] Sarasa J, Roche M P, Ormad M P et al., Treatment of a Wastewater Resulting from Dyes Manufacturing with Ozone and Chemical Coagulation [J]. *Water Research*, 1998, 32: 2721—2727
- [3] Muthukumara M, Sugunanani D, Selvakumar N et al., Optimisation of Ozone Treatment for Colour and COD Removal of Acid Dye Effluent Using Central Composite Design Experiment [J]. *Dyes and Pigments*, 2004, 63: 127—134
- [4] She H Y, Huang C R. Degradation of Commercial Azo Dyes in Water Using Ozonation and UV Enhanced Ozonation Processes [J]. *Chemosphere*, 1995, 31 (8) : 3813—3825
- [5] R M 西尔弗斯坦, G C 巴斯勒, T C 莫里尔, 有机化合物光谱鉴定 [M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 1988, 96—156

RESEARCH ON THE DECOLORIZATION EFFICIENCY BY OZONE AND RESIDUES OF DYE AQUEOUS SOLUTION

LUO Han-jun¹ LIU Jia-le¹ WEI Chao-hai¹ LI Wen-xian² ZHANG Yong-qing¹

(1 College of Environmental Science and Engineering South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

2 Zhanjiang Maritime Safety Administration Zhanjiang 524001, China)

ABSTRACT

This experiment had selected 11 kinds of azo anthraquinone and lush dyes in order to investigate the decolorization of dyes by ozone in the condition of different reaction time and pH value and the residues in the degrading solution. The results indicated that except of disperse dyes, the decolorization efficiency of all soluble dyes reached over 79% in 20 min. The sequence of the decolorization reaction rate is reactive > acid > direct > cationic > disperse. In the same type of soluble dyes, the decolorization rate of small molecular mass is quicker. The results also showed that some acid materials could be produced, causing the decrease of pH value with increasing the reaction time, and the final pH values were less than 4.5, the trend of the pH change was consistence with the decolorization efficiency. The decoloring to ozone oxidize was shown as the complicated dye molecules were degraded to the simple organic compounds. $-SO_3H$, $-Cl$ in the dye molecules were generated into SO_4^{2-} , Cl^- , and PO_4^{3-} existed with dissociated $H_2PO_4^-$. Nitrogen were partially degraded to NO_3^- on the basis of different groups and NO_2^- did not exist in the degrading solution.

Keywords dye, decolorization, ozone, residue.

Waters公司积极支持和赞助中国科学院生态环境研究中心 青海湖环境科学考察活动

中国科学院生态环境中心于2006年8月开展了在青海湖地区的环境科学考察活动,作为全球领先的液相色谱、质谱、化学品及实验室信息管理系统专业生产厂家,Waters公司积极支持并赞助此次活动。

青海湖,是中国第一大内陆湖泊,也是中国最大的咸水湖。它位于青海省东部,面积达4456平方公里,以鸟岛著称,具有典型的湿地生态系统。青海湖湿地于1992年被列入国际重要湿地。然而,随着气候的变化以及人类的过度开发,湖区生态环境恶化,主要表现为湖泊面积减小,流域沙化,草场退化和物种减少。近年来国家十分重视青海湖湿地生态环境的保护和治理,相继出台各项保护条例并实施各种治理方案以期改善环境恶化的现状。

中国科学院生态环境中心组织有关专家对青海湖的生态环境进行了考察。通过对青海湖特别是鸟岛等的河泥、底泥、湖水和鸟粪等多种样品进行综合采样,随后将进行持续性有机污染物 POPs 和 二噁英等污染物分析,以加深对该地区生态环境的了解,为保护青海湖生态提供强有力的科技支撑。

Waters公司长期以来都非常重视与环保领域科研机构的合作。此次为了表示对青海湖环境科学考察活动的支持,以及对科学工作者的由衷敬意,Waters公司积极赞助此次活动,为科考活动顺利圆满地完成贡献了自己的一份力量。今后Waters将继续关注和支持相关科学考察及科研工作的进展,以最大的努力为科研人员提供协助和服务。