

丝光沸石岩/水镁石在臭氧化染料废水体系中的 增效作用机理研究

赵波, 尹琳, 李真, 何坤

(南京大学地球科学系, 江苏南京 210093)

摘要: 本文针对有机染料废水臭氧化后水体严重酸化、导致臭氧化效率显著降低的问题, 提出利用矿物材料改善臭氧化水体酸度, 进一步提高臭氧化效率的思路。一方面采用高比表面积丝光沸石岩加载铜的氧化物作为吸附剂提高臭氧化效率, 同时引入天然矿物水镁石, 解决有机染料废水臭氧化后水体严重酸化的难题, 进一步提高臭氧化效率。实验结果表明, Cu_丝光沸石岩/水镁石岩(复配方案为 Cu_丝光沸石岩与碱性矿物质量比分别为 2:1 和 1:1)可以改善染料废水臭氧化后水体的 pH 值, 提高臭氧化效率。其中复配方案为 1:1 的水体 COD 去除率与单独臭氧化相比提高近 30%。经详细分析对比, 提出矿物材料体系染料废水臭氧化反应中存在 Cu_丝光沸石岩表面吸附作用反应机理、与水镁石溶解有关的碱催化机理及 Mg^{2+} 与有机酸根络合反应机理。

关键词: 臭氧; 丝光沸石岩; 水镁石; 增效机理; 有机染料废水

中图分类号: P578.974; P578.4⁺95; X703

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0573-05

The increasing efficiency mechanism of mordenite-brucite in the ozonized organic wastewater system

ZHAO Bo, YIN Lin, LI Zhen and HE Kun

(Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: This paper utilizes minerals to resolve the problem of the obvious reduction of the efficiency of ozonization, which is caused by the high acidification of the dye wastewater during ozonization. First, high specific area mordenites modified with copper oxide dipping were used as adsorbent to improve the efficiency of ozonization. Second, natural alkaline mineral brucites were employed to counteract the high acidification. The results of the experiments show that two schemes of Cu-mordenite combined with brucite added to dye wastewater, with mass ratios between Cu-mordenite and brucite being 2:1 and 1:1 respectively, could increase pH value of the wastewater and improve the efficiency of ozonization. The value of COD decreasing rate of the dye wastewater with $m_{Cu_mordenite}/m_{brucite}$ being 1:1 is enhanced by almost 30 percent compared with that of the organic water with ozone only. In the end, the authors deduce three possible mechanisms for minerals in organic wastewater ozonization processes. They are adsorption of Cu-mordenites, alkali catalysis related to brucite decomposition and complex reaction between Mg^{2+} and organic acids.

Key words: ozonization; mordenite; brucite; mechanism of increasing efficiency; organic wastewater

有机印染废水很难用物理或生物降解方法进行净化处理, 氧化法的处理效果相对较好(李家珍, 1997)。臭氧是目前被广泛应用的氧化剂之一, 但制造成本较高。因此, 在废水处理应用中提高臭氧的氧化效率对于降低水处理成本至关重要。有机废水臭氧化产生低碳有机酸后, 随着臭氧量增加水

体的 COD 不再继续降低, 于是一些研究者提出了臭氧与其他处理方法联合的处理工艺, 如 O_3/H_2O_2 (Aieta *et al.*, 1988; Duguet *et al.*, 1990)、 O_3/UV (Kearney *et al.*, 1987; Preis *et al.*, 1995)、 O_3 /固体催化剂 (Bhat *et al.*, 1995; Ma *et al.*, 1999; Pirkanniemi *et al.*, 2002) 等。前人曾利用天然丝光沸石

收稿日期: 2005-07-27; 修订日期: 2005-08-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50474036); 南京大学分析测试基金资助项目(DK3.6)

作者简介: 赵波(1979-), 男, 汉族, 硕士, 主要从事环境矿物材料废水处理研究, E-mail: zhaobo@nju.org.cn; 通讯作者: 尹琳, E-mail: yinlin@nju.edu.cn。

岩加载活性金属铜、粘土为载体加载活性元素锌、钛及利用 Al_2O_3 加载活性金属元素对工业废水和饮用水进行催化臭氧化, 均获得显著效果(冀小元等, 1996; Legube & Karpel, 1999; Cooper & Burch, 1999; 尹琳, 2000; Karpel *et al.*, 2002; 尹琳等, 2003; 赵波等, 2004a), 并且证实臭氧在碱性环境下氧化效果最好, 与前人研究结果一致(Logemann *et al.*, 1997; Arslan *et al.*, 2000; Hassan *et al.*, 2002)。本文提出通过 Cu_丝光沸石岩/水镁石岩复配, 引入天然固体碱性矿物作为缓冲剂, 调节水体酸度提高染料废水臭氧化效率, 并详细阐述本体系中的反应机理。

1 实验材料及方法

1.1 原理

染料分子中能够吸收可见光或紫外光的官能团叫发色团(杨新玮等, 2002), 例如活性艳红-X_3B 染料中的 $-N=N-$ 就是发色团, 两侧的苯环为助色团。在臭氧的作用下, 发色基团被破坏致使废水褪色, 随着碳链断裂苯环和奈环也会被打开, 变成低碳有机酸, 表现为化学需氧量(COD)值降低。

1.2 检测方法与分析仪器

用国家标准重铬酸钾法(国家环境保护局, 1989)测定水样的 COD; pHS_3C 型酸度计(上海伟业仪器厂)测定水样的 pH 值; Micromass GCT 型 GC_MS 检测臭氧化染料废水中间产物; 采用美国 MONITOR 公司生产的 8810 臭氧分析仪测定臭氧浓度。

1.3 实验用水样和装置

实验用染料水是将活性艳红-X_3B 染料加入蒸馏水中, 配制成浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、COD 值为 $279.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟染料废水。实验装置如图 1, 其中自制臭氧发生器气体流量为 1.1 L/min , 臭氧发生量为 17.2 mg/h 。气水反应柱长度为 900 mm , 1 号玻璃砂芯, 室内温度约 $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 臭氧吸收效率 $\geq 90.0\%$ 。

2 实验结果

2.1 水镁石岩水体酸度

称取 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 、 0.5 、 0.6 g 水镁石岩试样(粒度为 100 目) 100 mL 于锥形瓶中, 加入 50 mL 去离子水(去离子水初始 pH 值为 6.50), 放在恒温振荡器上水浴 $24 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下震荡 40 min , 静止 30 min , 测得水镁石岩水体的 pH 值分别为

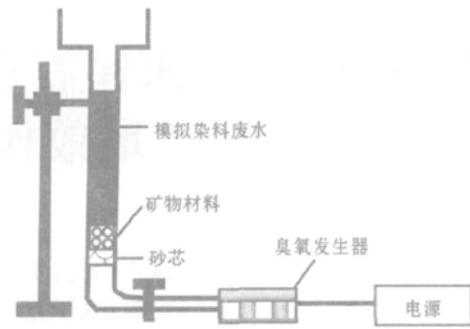


图 1 催化臭氧化曝气柱实验装置
Fig. 1 Diagram of catalytic ozonation experimental aerating apparatus

10.45 、 10.50 、 10.54 、 10.58 、 10.59 和 10.58 , 说明实验条件下与水镁石岩平衡水体的 pH 值在 $10.45 \sim 10.59$ 很窄范围内变化。由水镁石的矿物晶体结构可知, 其水体的碱性是矿物表面的羟基水解作用的表现。

2.2 复配矿物材料染料废水酸度

与本文有关的前期工作已证明, 单独臭氧化、Cu_丝光沸石岩体系染料废水臭氧化水体发生严重酸化, 凹凸棒石粘土与 Cu_丝光沸石岩复配进行染料废水臭氧化效果并不很理想(赵波等, 2004b)。本文另选用水镁石岩与 Cu_丝光沸石岩复配, 将粒度为 100 目的水镁石岩和 Cu_丝光沸石岩混合, 混合比例(质量比)复配 1# 为水镁石: Cu_丝光沸石 = $1:2$, 复配 2# 为水镁石: Cu_丝光沸石 = $1:1$ 。量取浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 5.70 的模拟染料废水 50 mL 分别加入复配 1# 和复配 2# 进行臭氧化实验, 结果(表 1)显示, 随着水镁石岩复配量增加, 染料废水的 pH 值升高, 最终可达到 8.92 , 说明水镁石中和了实验规模下臭氧化过程中产生的有机酸。

2.3 复配矿物材料染料废水臭氧化效率

量取浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 染料废水 50 mL , 分别加入 2 g 上述复配 1# 和复配 2# 矿物材料, 在不同的臭氧曝气时间下比较臭氧化效果, 结果见表 2。可以看出随着臭氧量的增加染料水的 COD 去除率不断提高, 但是在前 30 min 增加的比较快, 后一段时间变得平缓。水镁石的复配量的增加对废水 COD 的去除率也有所提高, 同前期工作相比, 复配水镁石岩对臭氧化效率有明显提高(赵波等, 2004a, 2004b)。综合体系的 pH 值变化情况, 说明水镁石可以作为天然固体碱缓冲剂用于有机废水的臭氧化处理。

表 1 臭氧化过程中复配水镁石岩/Cu_丝光沸石岩-染料废水体的 pH 值对比

Table 1 pH values of dye wastewater of brucite/Cu_mordenite in the process of ozonization

曝气时间/min	0	5	10	15	20	25	30	35	40
单独臭氧化	5.70	4.16	3.64	3.60	3.30	3.20	3.04	3.03	3.01
Cu_丝光沸石	5.74	4.10	4.00	3.83	3.74	3.72	3.63	3.62	3.59
复配 1#	9.37	9.22	8.96	8.90	8.80	8.72	8.63	8.55	8.49
复配 2#	9.63	9.46	9.30	9.13	9.10	9.03	8.97	8.95	8.92

表2 臭氧化过程中复配水镁石岩/Cu丝光沸石岩-染料废水体的COD去除率对比

Table 2 COD disposal rates of dye wastewater of brucite/Cu_mordenite in the process of ozonation

曝气时间/min	0	5	10	15	20	25	30	35	40
单独臭氧化	0	6.7	15.3	15.4	23.6	23.7	25.5	26.6	32.9
Cu_丝光沸石	12.3	21.1	22.5	24.0	32.6	34.0	40.5	44.0	45.5
复配1#	14.8	18.7	39.0	44.8	45.3	50.0	58.5	60.0	60.5
复配2#	14.8	33.5	42.6	46.9	55.5	64.1	64.3	68.4	68.6

2.4 染料废水体臭氧化中间产物鉴定

笔者尝试使用气质联用技术(GC-MS)对染料废水臭氧化的中间产物进行了检测,以辨别臭氧化后导致水体酸化的主要成分。实验用甲醇作为酯化试剂,浓硫酸为催化剂进行前预处理。仪器型号为Micromass GCT,毛细管柱型号为DB_5,30 m长。测试条件为:柱温从60℃(恒温2 min)以8℃/min升温速率升至250℃;分流比为20:1;进样量0.5 μL。分析单位为南京大学现代分析中心。分别进行了5 min和40 min Cu_丝光沸石岩/水镁石岩复配臭氧化染料废水中间产物确定,5 min主要产物为乙二酸、二丁烯酸、苯甲酸;40 min主要产物为丁酸、乙二酸、丙二酸、二丁烯酸、苯甲酸(图2~图5)。

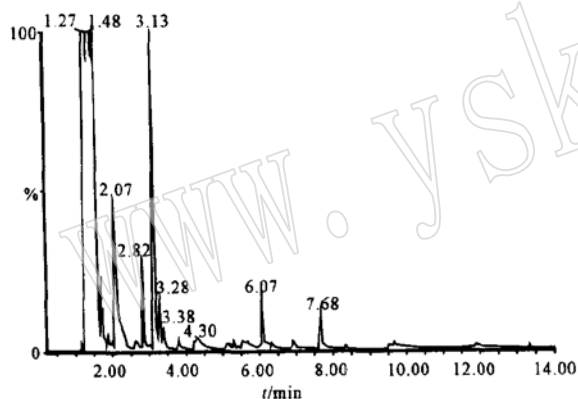


图2 5min Cu_丝光沸石岩/水镁石岩体系染料废水臭氧化气相色谱图

Fig. 2 GC spectrum of 5 min ozonation in dye wastewater of Cu_mordenite/brucite

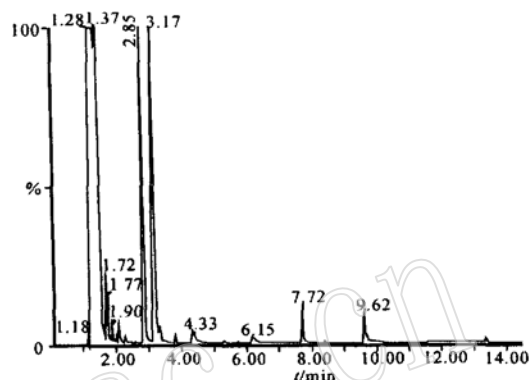


图3 40 min Cu_丝光沸石岩/水镁石岩体系染料废水臭氧化气相色谱图

Fig. 3 GC spectrum of 40min ozonation in dye wastewater of Cu_mordenite/brucite

3 讨论

综合上述研究可以看出,染料废水臭氧化的中间产物主要是低碳脂肪酸和芳香酸,这必然导致水体酸化。水镁石可以有效调节水体酸度,并且显著提高臭氧化效率。

臭氧在水中的分解行为较为复杂,分解机理随着水体性质的不同而变化。Staehelin等(1983)在前人工作基础之上专门对臭氧在不同水体中的分解行为做了较为详细的研究,认为臭氧在水中的分解行为属于产生自由基的链反应过程。其

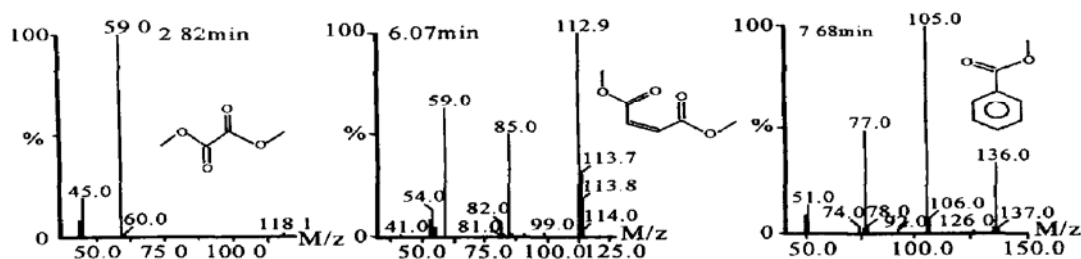
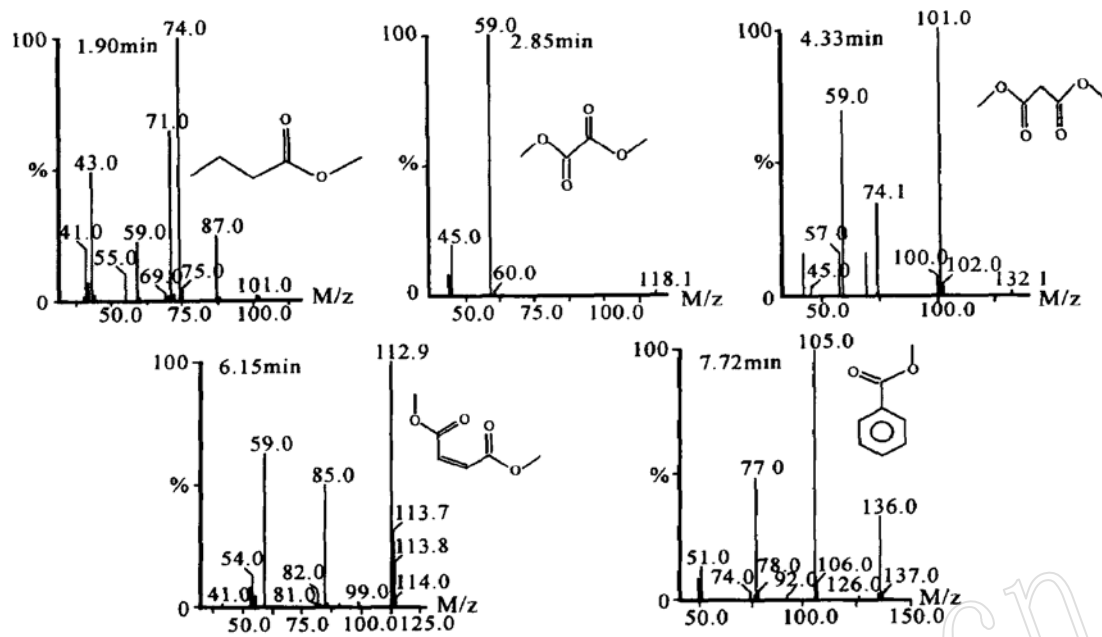
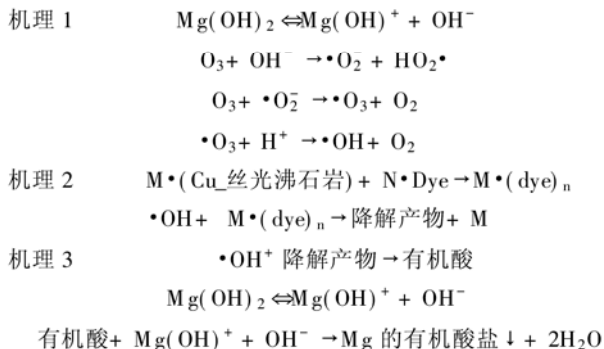


图4 5 min Cu_丝光沸石岩/水镁石岩体系染料废水臭氧化质谱图

Fig. 4 MS spectrum of 5min ozonation in dye wastewater of Cu_mordenite/brucite

图5 40 min Cu₂丝光沸石岩/水镁石岩体系染料废水臭氧氧化质谱图Fig. 5 MS spectrum of 40min ozonation in dye wastewater of Cu₂mordenite/brucite

链引发的反应物主要有两类,一是水中的 OH^- 与臭氧反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\text{HO}_2\cdot$;二是水中杂质引发臭氧分解产生另外一些自由基(O_3^- HO_3^- $\cdot\text{OH}$)。臭氧经水中某些溶解物质诱发,分解产生一系列自由基。自由基和水中有机物反应的速度很快,且无选择性,反应过程中生成的 $\cdot\text{OH}$ 是最活泼的氧化剂之一。Tomiyasu 等(1985)认为臭氧在碱性条件下催化分解成强氧化性 $\cdot\text{OH}$ 自由基,其氧化速率高于 O_3 直接氧化性的 10^9 倍,反应机理如下: $\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^- + \text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_3 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{O}_3 + \text{O}_2$, $\cdot\text{O}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{O}_2$ 。在反应过程中,由水镁石解离出的 OH^- 加速臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基。Cu₂丝光沸石首先将染料分子吸附在其表面或与其表面负载的 Cu 形成具有一定亲核性的表面螯合物,遵循 Legube 等(1999)提出的反应机理 1。碱催化产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基与之发生氧化反应,使染料分子中的苯环和萘环破裂,致使 COD 降低。另外,随着染料废水氧化程度加深, $\cdot\text{OH}$ 自由基将苯环和萘环破裂产生的中间产物进一步氧化,生成的小分子有机酸与 Mg^{2+} 络合形成有机酸盐沉淀,使水体的 COD 进一步降低。机理反应式如下:



4 结论

(1) 与水镁石平衡的水体表现为强碱性,由水镁石的矿物晶体结构推断该属性是矿物表面羟基水解作用的表现。

(2) 臭氧氧化有机废水体系中加入复配水镁石岩/Cu₂丝光沸石岩,能显著提高臭氧氧化效率,并且随着水镁石岩比例增加臭氧氧化效果更好。

(3) 经 GC-MS 检测证实,以活性艳红-X₃B 为代表的染料有机废水在臭氧氧化过程中的中间产物主要为低碳脂肪酸(碳数 < 6)和芳香酸,其中乙二酸为主要成分。

(4) 矿物-染料废水体系中,使臭氧氧化反应增效的反应机理可能有碱性催化、表面吸附和 Mg^{2+} 与有机酸根络合 3 种作用。

References

- Aieta E M, Regan K M, Lang J S. *et al.* 1988. Advanced oxidation processes for treating ground water contaminated with TCE and PCE, pilot scale evaluations[J]. Journal AWWA, 81: 64.
- Arslan I and Balcioglu I A. 2000. Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of dyehouse effluents containing vinylsulphone and aminochlorotriazine dyes[J]. Desalination, 130: 61~ 71.
- Bhat M D and Gurol. 1995. Oxidation of chlorobenzene by ozone and heterogeneous catalytic ozonation[A], 27th industrial waste mid-atlantic conference[C]. Bethlehem, PA, USA, 371.
- Chinese National Environmental Protection Bureau. 1989. GB11914_89 Water quality_determination of the chemical oxygen demand dichro-

- mate method[S]. Beijing: Chinese Standard Press(in Chinese).
- Cooper C and Burch R. 1999. An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation[J]. *Wat. Res.*, 33(18): 3 695~ 3 700.
- Duguet J P and Bernazeau F. 1990. Removal of atrazine by ozone and ozone_hydrogen peroxide combinations in surface[J]. *Wat. Res.*, 24(1): 45.
- Hassan M M and Hawkyard C J. 2002. Ferral_catalyzed ozonation of aqueous dyes in a bubble_column reactor[J]. *Catalysis Communications*, 3: 281~ 286.
- Ji Xiaoyuan and Lu Yuefeng. 1996. Filtration study of catalysts in heterogeneous catalytic ozonation of dye intermediate wastewater[J]. *Industrial Wastewater Treatment*, 16(5): 20~ 22(in Chinese).
- Karpel V L N, Delano F, Acedo B, *et al.* 2002. Reactivity of various Ru/CeO₂ catalysts during ozonation of succinic acid aqueous[J]. *New J Chem.*, 4(4): 229~ 233.
- Kearney P C, Muldoon M T and Somich C J. 1987. UV_ozonation of eleven major pesticides as disposal pretreatment[J]. *Chemosphere*, 16: 2 321~ 2 330.
- Legube B and Karpel V L N. 1999. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. *Catal Today*, 53(1): 61~ 72.
- Li Jiazhen. 1997. *Industrial Wastewater Treatment of Dye and Coloration*[M]. Beijing: Chemical Industry Press(in Chinese).
- Logemann F P and Annee J H J. 1997. Water treatment with a fixed bed catalytic ozonation process[J]. *Wat Sci Tech.*, 35(4): 353~ 360.
- Ma J and Graham N J D. 1999. Degradation of atrazine by manganese_catalyzed ozonation: influence of humic substances[J]. *Wat. Res.*, 33(3): 785~ 793.
- Pirkanniemi K and Sillanpää M. 2002. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review[J]. *Chmosphere*, 48: 1 047~ 1 060.
- Preis S, Kamenev S, Kallas J, *et al.* 1995. Advanced oxidation against phenolic compounds in wastewater treatment[J]. *Ozone Sci. Eng.*, 17: 399~ 418.
- Staehelin J and Hoigné J. 1983. Reaktionsmechanismus und kinetik des ozonzerfalls in wasser in gegenwart organischer stoffe[J]. *Vom Wasser*, 61: 337~ 348.
- Tomiyasu H, Fukutomi H and Gordon G. 1985. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solutions[J]. *Inorganic Chemistry*, 24: 2 964~ 2 985.
- Yang Xinwei, Luo Yuyan, Li Jincui, *et al.* 2002. *Dye and Organic Pigment*[M]. Beijing: Chemical Industry Press(in Chinese).
- Yin Lin. 2000. Characteristics of Zn_clays catalysts for catalytic ozonation degrading process of dye wastewater[J]. *Geological Journal of China University*, 6(2): 260~ 264(in Chinese).
- Yin Lin, Lu Xiancai and Ai Fei. 2003. Effects of Ti_attapulgite catalysts for catalytic ozonation degrading process of dye wastewater[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 31(1): 66~ 69(in Chinese).
- Zhao Bo, Lu Baoqi, Yin Lin, *et al.* 2004a. Effects of Cu_mordenite catalyzed ozonation for dye wastewater[J]. *Journal of Yunnan University*, 26(4A): 172~ 176(in Chinese).
- Zhao Bo, Yin Lin, Lu Baoqi, *et al.* 2004b. Primary study of Cu_mordenite/catalytic ozonation_palyorskogite for dye wastewater[J]. *China Non_Metallic Mining Industry Herald*, 5: 48~ 49, 65(in Chinese).

附中文参考文献

- 国家环境保护局. 1989. GB11914_89 水质化学需氧量的测定, 重铬酸盐法[S]. 北京: 中国标准出版社.
- 冀小元, 吕越峰. 1996. 染料中间体废水多相催化臭氧化中几种催化剂的筛选研究[J]. *工业水处理*, 16(5): 20~ 22.
- 李家珍. 1997. *染料、染色工业废水处理*[M]. 北京: 化学工业出版社.
- 杨新玮, 罗钰言, 李锦簇, 等. 2002. *染料及有机颜料*[M]. 北京: 化学工业出版社.
- 尹琳. 2000. Zn_粘土催化剂对染料废水的 O₃ 氧化降解性能的影响[J]. *高校地质学报*, 6(2): 260~ 264.
- 尹琳, 陆现彩, 艾飞. 2003. Ti_凹凸棒石催化剂对染料废水的臭氧化降解的影响[J]. *硅酸盐学报*, 31(1): 66~ 69.
- 赵波, 卢保奇, 尹琳, 等. 2004a. Cu_丝光沸石对染料污水的臭氧化催化效果[J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 26(4A): 172~ 176.
- 赵波, 尹琳, 卢保奇, 等. 2004b. Cu_丝光沸石岩/臭氧化催化-坡缕石联用工艺降解染料污水的初步研究[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 5: 48~ 49, 65.