

紫外光活化过硫酸盐脱色处理甲基橙染料的研究

张 丹¹, 陈博凯¹, 晁 聪¹, 李玉坤¹,
杨书申¹, 炊衣琦¹, 陈彬洁¹, 杨凯峰²

(1. 中原工学院能源与环境学院, 河南郑州 450007;
2. 河南省食品安全检测工程技术研究中心, 河南郑州 450000)

[摘要] 采用紫外光活化过硫酸盐(UV/PS)体系氧化处理偶氮染料甲基橙, 考察了甲基橙初始浓度、过硫酸钾投加量、无机阴离子(HCO_3^- 、 Cl^-)、印染助剂对甲基橙脱色效果的影响。结果表明, UV/PS体系能有效去除甲基橙, 反应过程符合准一级反应动力学, 甲基橙去除速率随初始浓度的增加而降低, 过硫酸钾投加量与去除速率呈正相关关系。 HCO_3^- 浓度在 0~0.5 mmol/L 时抑制甲基橙脱色, 0.5~5.0 mmol/L 时促进脱色; 低浓度的 Cl^- 轻微促进甲基橙脱色, 高浓度有抑制作用。印染助剂柠檬酸钠、十二烷基苯磺酸钠的存在均不利于甲基橙的去除, 浓度为 5.0 mmol/L 时, 甲基橙反应速率常数从 $0.054\ 6\ \text{min}^{-1}$ 分别降低到 $0.023\ 0\ \text{min}^{-1}$ 、 $0.035\ 5\ \text{min}^{-1}$ 。自由基猝灭实验表明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}\cdot$ 是甲基橙去除的主要活性氧化物种。

[关键词] 过硫酸盐; 高级氧化过程; 甲基橙; 硫酸根自由基

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)05-0117-08

Decolorization treatment methyl orange dye by ultraviolet activated persulfate process

ZHANG Dan¹, CHEN Bokai¹, CHAO Cong¹, LI Yukun¹,
YANG Shushen¹, CHUI Yiqi¹, CHEN Binjie¹, YANG Kaifeng²

(1. School of Energy & Environment, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;
2. Henan Food Safety Testing Engineering Technology Research Center, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Azo dye methyl orange was oxidized by ultraviolet activated persulfate(UV/PS) process. The effect of initial concentration, potassium persulfate dosage, inorganic anions (such as bicarbonate and chloridion) and dyeing auxiliaries on the decolorization performance of methyl orange were investigated. Results showed that the UV/PS system could effectively remove methyl orange and the reaction processes followed pseudo-first-order kinetics. The removal rate of methyl orange decreased with increasing initial concentration and was positively correlated with the dosage of potassium persulfate. The presence of bicarbonate ions affected the decolorization of methyl orange and an inhibitory effect at a lower bicarbonate concentration of 0–0.5 mmol/L was observed, whereas promotion phenomenon was found at 0.5–5.0 mmol/L. Low concentration of chloride slightly accelerated the decolorization of methyl orange, while high concentration of chloride exerted inhibition effect. In addition, the presence of dyeing auxiliaries, such as sodium citrate and sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS) inhibited the removal of methyl orange. When the concentrations of sodium citrate and SDBS were both 5.0 mmol/L, the reaction rate constant of methyl orange decreased from $0.054\ 6\ \text{min}^{-1}$ to $0.023\ 0\ \text{min}^{-1}$ and $0.035\ 5\ \text{min}^{-1}$, respectively. Free radical quenching experiment indicated that $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\text{HO}\cdot$ were the predominant reactive oxidizing species for the removal of methyl orange.

Key words: persulfate; advanced oxidation processes; methyl orange; sulfate radical

随着工业的飞速发展, 纺织行业需求快速增加, 大量的水被消耗, 据统计, 仅 1 kg 纺织品的生产需要

[基金项目] 河南省高等学校重点科研项目(21A610012), 河南省高校省级大学生创新创业训练计划项目(S202010465024)

使用约 200 L 水^[1], 因而排放的废水越来越多。根据 2015 年环境统计年报中工业行业废水排放情况^[2], 纺织废水排放量位居 41 个工业行业中第三, 仅次于化学原料和化学制品制造业、造纸和纸制品业, 年排放量为 18.4 亿 t, 占重点行业废水排放总量的 10.1%。纺织业废水具有水量大、有机物浓度高、可生化性差等特点, 而且成分复杂, 含有大量的染料、印染助剂、无机盐、浆料、纤维杂质等^[3], 其中染料尤其是偶氮染料用量多、难降解, 在环境中具有持久性, 若不经处理直接排放, 将会严重影响周围水体、土壤的环境安全, 危害人类健康^[4]。因此, 在废水排放前, 高效去除废水中染料污染物至关重要, 成为国内外研究的热点。传统的染料废水处理方法如: 膜过滤、混凝/絮凝法、微生物或酶法、吸附法等, 在应用中存在吸附、膜过滤方法仅凭分离难以对染料进行有效去除, 生物过程通常需要足够的曝气、搅拌设备, 投资成本高、预处理周期长等限制^[5-6]。

近年来, 高级氧化过程 (Advanced oxidation processes, AOPs) 因其在水和废水处理领域具有降解效率高、通用性好、环境友好等优点而受到广泛关注^[7-8], AOPs 主要通过反应体系原位产生硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、羟基自由基 ($\text{HO}\cdot$) 等高活性氧化物种对有机污染物进行氧化去除, 其中基于过硫酸盐的 AOPs 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 相比于传统 AOPs 产生的 $\text{HO}\cdot$, 优势在于: (1) $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 半衰期更长, 延长与污染物的作用时间; (2) 可以在较宽的酸碱度范围存在; (3) 与 H_2O_2 相比, 过硫酸盐作为固体氧化剂, 具有稳定性好, 方便运输、储存和使用等优势; (4) $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有较强的氧化能力, 氧化还原电位为 2.6 V, 与 $\text{HO}\cdot$ 接近^[9]。但是过硫酸盐在室温和没有活化剂的条件下, 氧化反应通常很缓慢, 当通过加热、超声、光照、过渡金属、生物炭等方式活化时, 过硫酸盐的 O—O 键断裂产生活性氧化物种 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[10-12]。其中紫外光活化过硫酸盐能够在温和条件下通过简单操作实现高效的有机污染物降解, 已应用到酸性红 37、罗丹明 B、亚甲基蓝、酸性蓝 129 等染料污染物的去除^[13-19]。然而研究多集中在罗丹明 B、亚甲基蓝等染料及过硫酸盐的活化方式, 而纺织印染废水成分复杂, 环境因素如无机阴离子、印染助剂等对染料去除效果影响的研究较少。

本研究以偶氮染料甲基橙为目标污染物, 研究甲基橙在紫外光活化过硫酸盐体系的去除过程, 探究甲基橙初始浓度、过硫酸盐 (Persulfate, PS) 用量对脱色效

果的影响, 同时考察纺织印染废水中无机阴离子 (HCO_3^- 、 Cl^-)、印染助剂 [柠檬酸钠、十二烷基苯磺酸钠 (Sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS)] 等环境因素对染料去除效果的影响, 利用自由基猝灭实验对反应的主要自由基种类进行探讨。研究有助于理解 UV/PS 体系下甲基橙染料的反应过程, 为 AOPs 应用于实际纺织印染废水的处理提供理论基础和技术支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 甲基橙、甲醇、乙醇、叔丁醇、 NaHCO_3 、 NaCl 、柠檬酸钠均购于天津科密欧化学试剂有限公司, 过硫酸钾购于国药集团化学试剂有限公司, SDBS 购于天津百伦斯生物技术有限公司。实验所用化学试剂均为分析纯, 实验用水为电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水。

仪器: FA2004 型电子天平, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司; UV1901 型紫外可见分光光度计, 上海棱光技术有限公司; ZQ-GHX-IV 型光化学反应仪, 上海争巧科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

紫外光活化过硫酸钾氧化去除甲基橙实验在光化学反应仪中进行, 采用 8 套磁力搅拌装置, 搭配 8 套 100 mL 容量的石英反应管, 汞灯灯源放置在反应仪的中心, 使每个反应管光照均匀。将初始浓度为 $40 \mu\text{mol/L}$ 甲基橙模拟染料废水转移到反应管中, 加入一定量的过硫酸钾储备液, 磁力搅拌使溶液充分混合均匀。开启汞灯辐照并记录反应时间, 在不同的反应时间用移液器移取反应溶液, 加入到添加甲醇猝灭剂的取样管中, 避免样品储存期间缓慢形成自由基的影响。采用紫外可见分光光度计对反应前后溶液中甲基橙的浓度进行分析。基于控制变量法, 考察甲基橙初始浓度 ($10\sim 100 \mu\text{mol/L}$)、过硫酸钾投加量 ($40\sim 800 \mu\text{mol/L}$) 以及 HCO_3^- 、 Cl^- 、柠檬酸钠、十二烷基苯磺酸钠等水体环境因子 (浓度分别为 $0.05\sim 5.0 \text{ mmol/L}$) 对甲基橙去除效果的影响。

1.3 甲基橙分析方法

利用 UV1901 型紫外可见分光光度计, 以超纯水作为参比对照, 对 $40 \mu\text{mol/L}$ 甲基橙溶液在 $400\sim 800 \text{ nm}$ 波长范围内进行全波长扫描, 确定最大吸收波长为 465 nm 。在 465 nm 处分别测定浓度范围为 $1\sim 120 \mu\text{mol/L}$ 甲基橙标准溶液的吸光度, 根据浓度与吸光度的标准曲线方程 ($y=0.0118x+0.0338$, 线性

相关系数 $R^2=0.999$),外标法定量反应前后样品溶液中甲基橙的浓度。

2 结果与讨论

2.1 甲基橙初始浓度的影响

为探究紫外光活化过硫酸盐对甲基橙的去除效果,分别考察了单独过硫酸钾 PS 氧化($C_{M0}:C_{KPS}=1:5$)、单独汞灯辐照条件下甲基橙的去除趋势,结果见图 1。

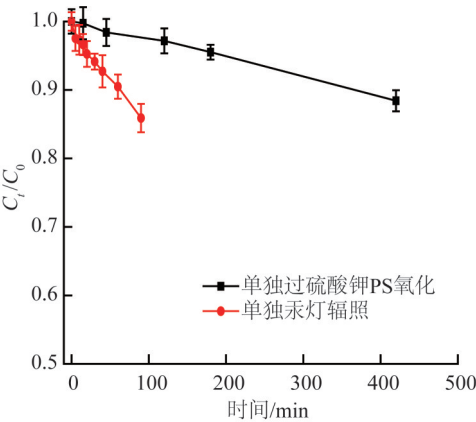


图 1 不同反应条件下甲基橙的去除趋势
Fig. 1 Removal trend of methyl orange under different reaction conditions

由图 1 可知,单独 PS 氧化条件下,当自然光照时间为 180 min 时,甲基橙浓度变化(残余比例 C_t/C_0)仅降低了 4.5%,持续光照 420 min,浓度降低 11.6%,表明自然光条件下 PS 比较稳定,自身氧化能力有限,需要外界条件活化。单独汞灯辐照时,甲基橙在紫外光下发生缓慢降解,光照 90 min 时甲基橙去除率为 14.1%。将反应过程中甲基橙浓度随时间的变化趋势利用准一级反应动力学模型进行拟合,模型方程见式(1)。

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -kt \tag{1}$$

表 1 不同甲基橙初始浓度的反应动力学参数

Table 1 Kinetic parameters under different initial concentrations of methyl orange								
甲基橙浓度/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	10	20	30	40	50	60	80	100
k/min^{-1}	0.271 0	0.152 0	0.073 6	0.056 3	0.042 9	0.028 1	0.018 2	0.011 8
半衰期/min	2.6	4.6	9.4	12.3	16.2	24.7	38.1	58.7
R^2	0.970	0.991	0.993	0.982	0.987	0.981	0.964	0.965

由表 1 可知,实验过程均符合准一级反应动力学, $R^2\geq 0.964$ 。甲基橙反应速率从 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 0.271 min^{-1} 降低到 100 $\mu\text{mol/L}$ 的 0.011 8 min^{-1} ,相应的半衰期则从

式中: C_t 、 C_0 ——分别代表反应时间为 t 时甲基橙的残余浓度和初始反应浓度, $\mu\text{mol/L}$;

t ——反应时间,min;

k ——准一级反应动力学速率常数, min^{-1} 。

利用准一级动力学方程模型描述反应过程,发现单独 PS 氧化、单独汞灯辐照条件下甲基橙的反应过程均符合准一级反应动力学,且线性拟合相关系数 $R^2\geq 0.984$ 。单独 PS 氧化时, k 为 0.000 290 min^{-1} ;单独汞灯辐照,不加 PS 时,紫外光光照甲基橙反应 k 为 0.001 56 min^{-1} ;结果表明单独 PS 氧化和单独汞灯对甲基橙的去除作用有限。

过硫酸钾投加量 200 $\mu\text{mol/L}$,不同甲基橙初始浓度条件下,UV/PS 体系反应过程甲基橙残余比例 C_t/C_0 的变化趋势见图 2。

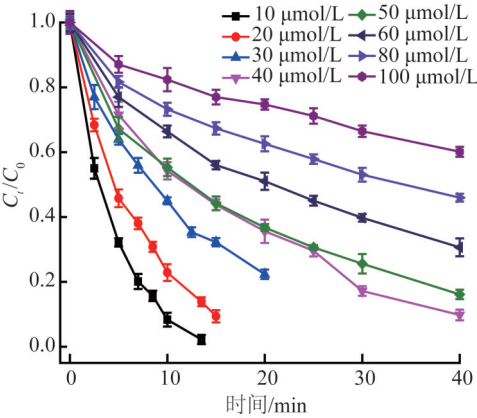
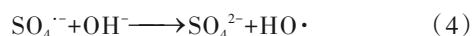
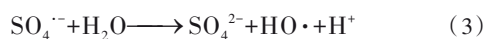
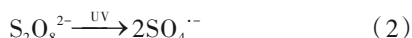


图 2 甲基橙初始浓度对去除效果的影响
Fig. 2 Effect of initial concentration of methyl orange on its removal performance

由图 2 可知,根据甲基橙残余比例 C_t/C_0 趋势变化可知,随着甲基橙初始浓度从 10 $\mu\text{mol/L}$ 增大到 100 $\mu\text{mol/L}$,反应速度越来越慢。利用准一级动力学方程(式 1)描述不同甲基橙初始浓度的反应过程,所得的动力学参数见表 1。

2.6 min 增大到 58.7 min,反应过程受到显著抑制。染料污染物在 UV/PS 体系下的降解主要通过两种途径^[9]: (1)吸收紫外光能量直接破坏染料分子的化学键,根据

单独汞灯辐照实验结果,甲基橙的直接光解并不显著;(2)紫外光辐照活化PS产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在溶液中通过一系列链式反应生成 $\text{HO}\cdot$ 〔20〕,见式(2)~(4), $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}\cdot$ 等活性氧化物种破坏染料污染物分子的化学键,降解染料生成小分子,这是甲基橙去除的主要途径。当过硫酸钾投加量一定的情况下,在紫外光作用下,体系中产生的活性氧化物种是一定的,随着甲基橙初始浓度增加,溶液的透光率降低,反应所消耗的活性物种随之增加,因此速率越来越慢。此外以甲基橙初始浓度为 $40\text{ }\mu\text{mol/L}$ 为例,利用去除一个数量级(即90%)污染物消耗的能量 EE/O (electric energy per order)进行能耗评价〔21〕,经计算UV/PS技术的能耗包括紫外灯能量和过硫酸钾消耗,约为 $63.85\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$,低于文献〔22〕报道的光-Fenton工艺($100\sim 167\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$)、UV/ H_2O_2 ($76.4\sim 85.7\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$)和UV/ O_3 ($85\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$),体现了UV/PS体系去除甲基橙的优势和应用潜力。



2.2 过硫酸钾投加量对甲基橙去除的影响

不同过硫酸钾投加量对UV/PS体系去除甲基橙效果的影响见图3。

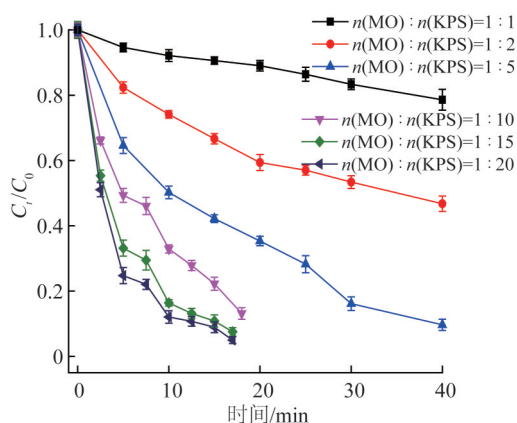


图3 PS投加量对甲基橙去除的影响

Fig. 3 Effect of PS dosage on the removal of methyl orange

由图3可知,随着PS投加量的增加, $n(\text{甲基橙}):n(\text{PS})$ 从1:1变化到1:20,反应速度越来越快。利用准一级动力学方程(式1)描述不同PS投加量下甲基橙的反应过程,所得动力学参数见表2。

由表2可知,反应过程均符合准一级动力学, $R^2 \geq 0.947$ 。甲基橙浓度一定时,PS投加量与反应速率呈现

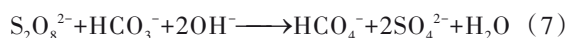
表2 不同PS投加量的反应动力学参数

过硫酸钾浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	40	80	200	400	600	800
k/min^{-1}	0.005 6	0.018 2	0.055 6	0.102 0	0.143 0	0.159 0
半衰期/min	124.4	38.1	12.5	6.8	4.8	4.4
R^2	0.980	0.949	0.976	0.975	0.972	0.947

正相关关系,反应速率从过硫酸钾投加量 $40\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的 0.005 min^{-1} 逐渐增加到 $800\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的 0.159 min^{-1} ,相应的半衰期则从 124.4 min 降低到仅为 4.4 min 。而且与不投加过硫酸钾的空白对照实验结果(图1)相比,投加过硫酸钾能显著提高甲基橙的去除效果。当紫外光光照强度一定时,随着PS浓度增加,紫外光活化PS产生更多的活性氧化物种,而且PS与受光激发的甲基橙碰撞增多,有利于甲基橙中光生电子向PS传递,从而提高反应体系中活性氧化物种的数量,甲基橙去除速率加快。

2.3 无机阴离子对甲基橙去除的影响

无机阴离子如 HCO_3^- 、 Cl^- 普遍存在于水中,可与高级氧化过程产生的活性氧化物种反应,影响活性物种的产生及染料降解转化效能。其中 HCO_3^- 作为清除剂,可与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}\cdot$ 发生反应,形成相应的二次自由基,见式(5)~(6); HCO_3^- 还能与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反应形成过碳酸根离子和 SO_4^{2-} 〔式(7)〕,因此 HCO_3^- 的存在会影响氧化剂过硫酸盐的稳定性。



为探究 HCO_3^- 对UV/PS去除甲基橙的影响,开展了不同 HCO_3^- 浓度的实验,实验条件为 $40\text{ }\mu\text{mol/L}$ 甲基橙、 $200\text{ }\mu\text{mol/L}$ 过硫酸钾,甲基橙残余比例 C_t/C_0 随时间的变化趋势见图4。

由图4可知, HCO_3^- 浓度的变化对甲基橙在UV/PS体系的去除效果具有影响。利用式(1)拟合得到的动力学数据见表3。

由表3可知,反应过程均符合准一级动力学方程, $R^2 \geq 0.972$ 。当 HCO_3^- 浓度从 0 mmol/L 增加到 0.5 mmol/L 时, k 从 0.055 min^{-1} 降低到 0.044 min^{-1} ,相应的半衰期则从 12.4 min 增加到 15.7 min ;当 HCO_3^- 浓度继续增加到 5 mmol/L 时,反应速率反而呈现逐渐增加趋势,达到 0.059 min^{-1} ,略高于不加 HCO_3^- 的 0.055 min^{-1} 。 HCO_3^- 倾向于与紫外光活化PS产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}\cdot$ 反应,消耗自由基,使得甲基橙去除

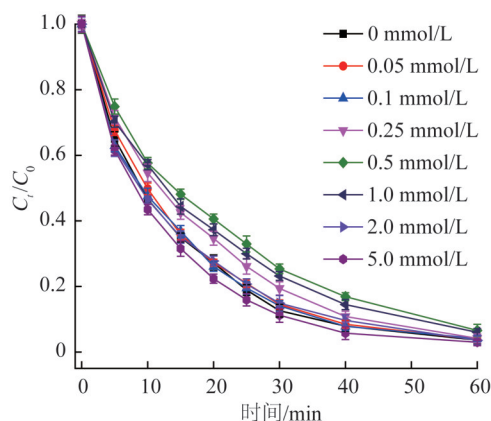
图4 HCO_3^- 浓度对甲基橙去除的影响

Fig. 4 Effect of bicarbonate concentration on the removal of methyl orange

表3 HCO_3^- 对UV/PS体系去除甲基橙动力学的影响Table 3 Effect of HCO_3^- on the kinetic parameters of methyl orange by UV/PS process

HCO_3^- 浓度/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	0.05	0.1	0.25
R^2	0.981	0.987	0.976	0.998
k/min^{-1}	0.055 9	0.054 9	0.053 7	0.052 8
HCO_3^- 浓度/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.5	1.0	2.0	5.0
R^2	0.997	0.997	0.992	0.972
k/min^{-1}	0.044 1	0.045 9	0.054 1	0.059 6

速率降低;同时由于紫外光条件下可以激活 HCO_3^- ,因此 HCO_3^- 的存在可能导致碳酸氢根自由基的形成;而且 HCO_3^- 的加入,可以改变反应溶液的酸碱度,使溶液pH升高,促进 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}^{\cdot}$ 的转化, HCO_3^- 还能直接与过硫酸盐反应生成过碳酸盐,通过单电子氧化有机污染物^[23],这可能是 HCO_3^- 浓度进一步增加时,甲基橙去除速率轻微增加的原因。因此,在过硫酸盐高级氧化工艺中应考虑实际印染废水中 HCO_3^- 对氧化剂稳定性、染料去除效能的影响。

Cl^- 作为水体中常见的无机阴离子,探究 Cl^- 对UV/PS体系氧化去除甲基橙效能的影响很有必要。考察了不同 Cl^- 浓度对甲基橙去除的影响,反应条件为 $40 \mu\text{mol/L}$ 甲基橙、 $200 \mu\text{mol/L}$ 过硫酸钾,不同 Cl^- 浓度下甲基橙残余比例 C/C_0 的变化趋势见图5,拟合的动力学参数见表4。

由图5、表4可知,低 Cl^- 浓度(0.05 mmol/L)对甲基橙的去除起到轻微促进作用, k 从 $0.054 0 \text{ min}^{-1}$ 升高到 $0.058 6 \text{ min}^{-1}$,继续增加 Cl^- 浓度,反应过程受到抑制,速率越来越低, 1 mmol/L Cl^- 时速率为 0.0417 min^{-1} ,而当 Cl^- 浓度进一步增大到 5 mmol/L 时,反应速率降低

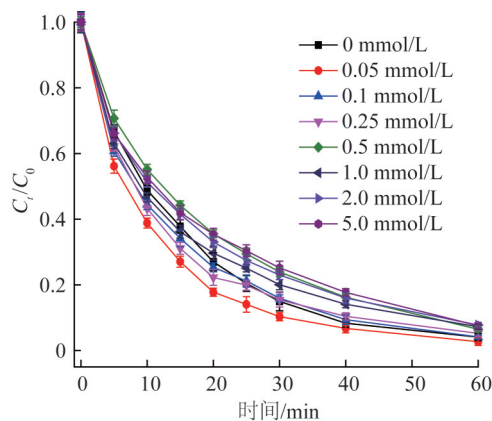
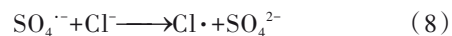
图5 Cl^- 浓度对甲基橙去除的影响

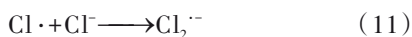
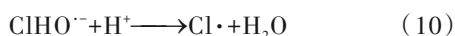
Fig. 5 Effect of chloridion concentration on the removal of methyl orange

表4 Cl^- 对UV/PS体系去除甲基橙动力学的影响Table 4 Effect of Cl^- on the kinetic parameters of methyl orange by UV/PS process

Cl^- 浓度/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	0.05	0.1	0.25
k/min^{-1}	0.054 0	0.058 6	0.051 5	0.047 6
半衰期/min	12.8	11.8	13.5	14.6
R^2	0.984	0.967	0.984	0.955
Cl^- 浓度/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.5	1.0	2.0	5.0
k/min^{-1}	0.044 0	0.041 7	0.040 8	0.040 4
半衰期/min	15.8	16.6	17.0	17.2
R^2	0.995	0.968	0.982	0.987

幅度很小,抑制作用变得不明显。紫外光作为AOPs体系常用的均相活化方法,通过能量输入有效活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}^{\cdot}$, Cl^- 的存在不影响能量输入,因此 Cl^- 对紫外光的催化活性没有影响^[24],但 Cl^- 会影响反应过程自由基的产生。UV/PS体系去除甲基橙过程中, Cl^- 的影响呈现双重作用:低浓度 Cl^- 对甲基橙去除有轻微促进作用,高浓度抑制去除,可能原因是低浓度下 Cl^- 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}^{\cdot}$ 反应生成氯自由基 $\text{Cl}^{\cdot}$,见式(8)~(10),作为AOPs体系的衍生活性物质之一, $\text{Cl}^{\cdot}$ 具有更高的选择性,因此观察到轻微促进现象;而当 Cl^- 浓度增加时, $\text{Cl}^{\cdot}$ 会与 Cl^- 发生反应,见式(11),生成低活性的 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$,降低反应过程的去除速率。此外,水体中存在 Cl^- 时, Cl^- 浓度的增加可能会导致反应过程出现氯化中间产物,由于氯化中间产物的潜在风险,因此AOPs实际应用修复纺织印染废水时,应密切关注水体中氯离子的影响。





2.4 印染助剂对甲基橙去除的影响

在纺织印染废水中,除染料污染物外,印染助剂螯合剂(如柠檬酸钠)、表面活性剂(如十二烷基苯磺酸钠 SDBS)等的存在同样不容忽视,对甲基橙去除效能的影响值得探究。研究考察了不同柠檬酸钠、SDBS 浓度下,UV/PS 体系氧化甲基橙的反应过程,反应条件为 $40 \mu\text{mol/L}$ 甲基橙、 $200 \mu\text{mol/L}$ 过硫酸钾,反应趋势见图 6,拟合的动力学参数见表 5。

柠檬酸钠的存在会影响甲基橙去除速率,当柠檬酸钠浓度从 0 mmol/L 增加到 5.0 mmol/L 时, k 从 0.0546 min^{-1} 降低到 0.0230 min^{-1} ,相应的半衰期则从 12.7 min 增加到 30.1 min 。随着柠檬酸钠浓度的增加,对甲基橙去除效果的抑制程度越高,这可能与

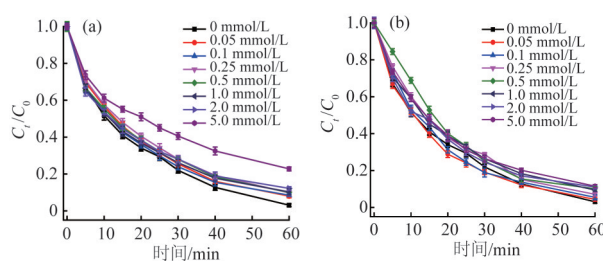


图6 柠檬酸钠(a)、十二烷基苯磺酸钠(b)浓度对甲基橙去除的影响

Fig. 6 Effect of sodium citrate (a) and sodium dodecyl benzene sulfonate (b) concentration on the removal of methyl orange

柠檬酸钠作为一种缓冲试剂,可将反应溶液 pH 稳定在一个范围有关。未添加柠檬酸钠时,过硫酸钾的活化分解作为一个释放 H^+ 的过程,通过检测反应过程的 pH 变化发现,溶液的 pH 降低,而当添加 5.0 mmol/L 柠檬酸钠时,由于缓冲作用,反应过程 pH 变化并不显著,从而干扰了活性氧化物种的产生路径,导致去除速率的降低。

表5 印染助剂对 UV/PS 体系去除甲基橙动力学的影响

Table 5 Effect of dyeing auxiliaries on the kinetic parameters of methyl orange by UV/PS process

柠檬酸钠浓度/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	0.05	0.1	0.25	0.5	1.0	2.0	5.0
k/min^{-1}	0.054 6	0.041 2	0.040 0	0.037 4	0.036 7	0.036 4	0.033 5	0.023 0
半衰期/min	12.7	16.8	17.3	18.5	18.9	19.0	20.7	30.1
R^2	0.983	0.993	0.983	0.992	0.984	0.976	0.965	0.959
SDBS 浓度/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	0.05	0.1	0.25	0.5	1.0	2.0	5.0
k/min^{-1}	0.054 6	0.050 5	0.047 8	0.043 8	0.040 9	0.038 3	0.036 4	0.035 5
半衰期/min	12.7	13.7	14.5	15.8	16.9	18.1	19.0	19.5
R^2	0.983	0.994	0.990	0.994	0.974	0.990	0.964	0.976

十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为常用的阴离子表面活性剂,在纺织印染领域作为棉织物精炼剂、退浆助剂、染色匀染剂使用,在印染废水中会产生大量泡沫,阻碍气体溶解、水体与空气中氧气的交换,降低溶解氧含量,影响水体的自然净化和人工净化。由图 6、表 5 可知,SDBS 的存在同样会影响甲基橙去除速率,当 SDBS 浓度从 0 mmol/L 增加到 5.0 mmol/L 时, k 从 0.0546 min^{-1} 降低到 0.0355 min^{-1} ,反应速率与 SDBS 浓度呈负相关,SDBS 浓度越高,对甲基橙去除的抑制程度越高,这可能跟 UV/PS 体系下 SDBS 与甲基橙的竞争作用有关。紫外光辐照过硫酸钾活化产生的活性氧化物种如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}^{\cdot}$,不仅可以去除甲基橙,还会促进 SDBS 的去除,因此 SDBS 的存在会消耗 UV/PS 体系产生的自由基,降低用于氧化甲

基橙的自由基含量,从而降低甲基橙去除速率,导致甲基橙去除速率随着 SDBS 浓度的增加而逐渐降低。此外,与环境因子柠檬酸钠对 UV/PS 体系去除甲基橙的影响相比,同样浓度的 SDBS 抑制程度较浅,例如 5.0 mmol/L 柠檬酸钠时甲基橙的去除相比于未添加条件,反应速率 k 减少 57.9% ,而 5.0 mmol/L SDBS 条件下 k 减少 35.0% ,推测可能与柠檬酸钠、SDBS 的影响方式不同有关。

2.5 UV/PS 体系自由基猝灭实验

为探究 UV/PS 体系去除甲基橙过程起主导作用的活性氧化物种种类,研究向反应体系中投加一定量的自由基猝灭剂乙醇、叔丁醇(0 、 1.0 、 2.0 、 5.0 、 10.0 mmol/L),考察不同浓度对甲基橙去除的影响,结果见图 7。

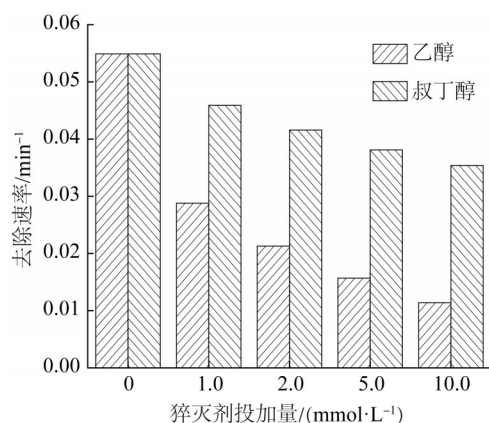


图7 猝灭剂投加量对甲基橙去除速率的影响

Fig. 7 Effect of scavenger concentration on the removal rate of methyl orange

由图7可知,加入1.0 mmol/L乙醇后, k 从0.0549 min⁻¹显著降低到0.0288 min⁻¹,随着乙醇浓度增加到10.0 mmol/L时, k 降低到0.0114 min⁻¹,甲基橙的去除在很大程度上受到抑制。当加入叔丁醇浓度从1.0 mmol/L增加到10.0 mmol/L时, k 从0.0459 min⁻¹下降到0.0354 min⁻¹,叔丁醇的抑制效果低于乙醇。乙醇、叔丁醇作为自由基反应常用的猝灭剂,研究表明基于猝灭剂与自由基之间的反应速率差异,可用于评估自由基的存在可能^[25]。乙醇与HO·、SO₄⁻反应的二级速率常数分别为(1.2~2.8)×10⁹ L/(mol·s)、(1.6~7.7)×10⁷ L/(mol·s),均具有较高的反应活性,认为乙醇可同时猝灭HO·和SO₄⁻;而叔丁醇与HO·、SO₄⁻反应的二级速率常数分别为(3.8~7.6)×10⁸ L/(mol·s)和(4.0~9.1)×10⁵ L/(mol·s),认为叔丁醇是非常有效的HO·猝灭剂^[26]。比较UV/PS体系加入相同量的乙醇和叔丁醇,乙醇对甲基橙去除速率的抑制效果更显著,表明紫外光活化过硫酸钾时,SO₄⁻、HO·自由基是主要的活性氧化物种,共同对甲基橙的去除起作用;加入乙醇和叔丁醇的抑制作用差异可归因于SO₄⁻的相对贡献。基于添加10.0 mmol/L乙醇、叔丁醇猝灭实验的反应速率,初步估算^[27]SO₄⁻、HO·对甲基橙去除的贡献比例分别为43.7%、35.5%。

3 结论

(1)相比单独UV、单独PS,UV/PS体系能显著去除甲基橙,甲基橙初始浓度为40 μmol/L、PS投加量200 μmol/L时,甲基橙反应速率常数达到0.0563 min⁻¹;甲基橙去除效果随着初始浓度的增加或者PS浓度的降低呈现减小的趋势。

(2)无机阴离子HCO₃⁻、Cl⁻对甲基橙去除的影响趋势不同,随着HCO₃⁻浓度升高,甲基橙反应速率呈现先降低后增加的趋势,而低浓度Cl⁻有利于甲基橙去除,高浓度抑制去除效果。

(3)甲基橙去除效果随着螯合剂柠檬酸钠、表面活性剂SDBS的浓度升高而降低,柠檬酸钠的缓冲作用干扰活性氧化物种的产生路径,SDBS与甲基橙存在竞争作用。

(4)通过自由基猝灭实验可知UV/PS体系去除甲基橙过程中,SO₄⁻、HO·是对染料去除起重要作用的活性氧化物种。

参考文献

- [1] 王纯,王文龙,刘鑫,等.印染废水处理过程中有机污染物及急性毒性变化规律研究[J].环境科学学报,2019,39(10):3434-3441.
WANG Chun, WANG Wenlong, LIU Xin, et al. Study on the removal of organic pollutants and acute toxicity variation in the process of dyeing wastewater treatment[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(10): 3434-3441.
- [2] 中华人民共和国生态环境部. 2015年环境统计年报[R]. 2017.
Ministry of ecology and environment of the People's Republic of China. The 2015 annual statistic report on environment[R]. 2017.
- [3] YASEEN D A, SCHOLZ M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: A critical review[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2019, 16(2): 1193-1226.
- [4] GIANNAKIS S, LIN K Y A, GHANBARI F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs)[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 127083.
- [5] HOLKAR C R, JADHAV A J, PINJARI D V, et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 182: 351-366.
- [6] ZHANG Guoyang, ZHANG Shujuan. Quantitative structure-activity relationship in the photodegradation of azo dyes[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 90: 41-50.
- [7] MA Dengsheng, YI Huan, LAI Cui, et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment[J]. Chemosphere, 2021, 275: 130104.
- [8] 张海兵,周亚松,郭绍辉,等.高级氧化技术处理苯胺废水应用进展[J].工业水处理,2021,41(6):167-172.
ZHANG Haibing, ZHOU Yasong, GUO Shaohui, et al. Advances of advanced oxidation process to treat aniline wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(6): 167-172.
- [9] YANG Qi, MA Yinghao, CHEN Fei, et al. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for

- refractory organic pollutants removal in water[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378: 122149.
- [10] 王丽娟, 王莹, 李晓宁, 等. 石墨相氮化碳活化过二硫酸盐降解亚甲基蓝的研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(3): 75-79.
WANG Lijuan, WANG Ying, LI Xiaoning, et al. Graphitic carbon nitride($g-C_3N_4$) activated perdisulfate(PDS) for the degradation of methylene blue(MB)[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(3): 75-79.
- [11] 陈卫刚, 武海霞, 樊佳炜. 活性炭非均相活化不同过硫酸盐降解偶氮染料酸性橙 II [J]. 环境工程, 2020, 38(8): 113-118.
CHEN Weigang, WU Haixia, FAN Jiawei. Activated carbon heterogeneous activation of different persulfates to degradation azo dye acid orange II [J]. Environmental Engineering, 2020, 38(8): 113-118.
- [12] 米记茹, 田立平, 刘丽丽, 等. 过硫酸盐活化方法的研究进展[J]. 工业水处理, 2020, 40(7): 12-17.
MI Jiru, TIAN Liping, LIU Lili, et al. Research progress on persulfate activation method[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(7): 12-17.
- [13] 胡倩, 阳海, 陶文杰, 等. 酸性红 37 在 $UV/K_2S_2O_8$ 体系中的降解动力学和转化机制[J]. 环境化学, 2019, 38(12): 2869-2878.
HU Qian, YANG Hai, TAO Wenjie, et al. Degradation kinetic and transformation mechanism of acid red 37 in $UV/K_2S_2O_8$ system[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(12): 2869-2878.
- [14] DING Xinxin, GUTIERREZ L, CROUE J P, et al. Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye in UV/H_2O_2 and $UV/persulfate$ systems: Kinetics, mechanisms, and comparison [J]. Chemosphere, 2020, 253: 126655.
- [15] RUSEVOVA CRINCOLI K, HULING S G. Contrasting hydrogen peroxide- and persulfate-driven oxidation systems: Impact of radical scavenging on treatment efficiency and cost[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 126404.
- [16] WEN Dong, LI Wentao, LV Jinrong, et al. Methylene blue degradation by the VUV/ $UV/persulfate$ process: Effect of pH on the roles of photolysis and oxidation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 391: 121855.
- [17] KRAWCZYK K, WACŁAWIEK S, KUDLEK E, et al. UV-catalyzed persulfate oxidation of an anthraquinone based dye[J]. Catalysts, 2020, 10(4): 456.
- [18] 赵娟娟, 丘烨铃, 胡赞, 等. 改性活性炭催化过硫酸盐处理甲基橙废水[J]. 工业水处理, 2022, 42(1): 115-120.
ZHAO Juanjuan, QIU Yeling, HU Yun, et al. Treatment methyl orange with persulfate activated by modified activated carbon[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(1): 115-120.
- [19] PAŹDZIOR K, BILIŃSKA L, LEDAKOWICZ S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 376: 120597.
- [20] YANG Jingling, ZHU Mingshan, DIONYSIOU D D. What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment? [J]. Water Research, 2021, 189: 116627.
- [21] YAO Hong, SUN Peizhe, MINAKATA D, et al. Kinetics and modeling of degradation of ionophore antibiotics by UV and UV/H_2O_2 [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(9): 4581-4589.
- [22] PAŹDZIOR K, BILIŃSKA L, LEDAKOWICZ S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 376: 120597.
- [23] WANG Jianlong, WANG Shizong. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126158.
- [24] WANG Jianlong, WANG Shizong. Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128392.
- [25] 陈莉荣, 王瀛洲, 成路皎, 等. UV/PS 工艺降解废水中喹啉的实验研究[J]. 应用化工, 2020, 49(6): 1452-1456.
CHEN Lirong, WANG Yingzhou, CHENG Lujiao, et al. Experimental study on degradation of quinoline in wastewater by UV/PS process [J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(6): 1452-1456.
- [26] 白孟琦, 李敏睿, 丁欣欣, 等. 不同猝灭剂对 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 高级氧化体系的猝灭效果[J]. 工业水处理, 2021, 41(8): 75-80.
BAI Mengqi, LI Minrui, DING Xinxin, et al. Quenching effect of different quenchers on $SO_4^{\cdot-}$ and $\cdot OH$ based advanced oxidation processes [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(8): 75-80.
- [27] YUAN Songhu, LIAO Peng, ALSHAWABKEH A N. Electrolytic manipulation of persulfate reactivity by iron electrodes for trichloroethylene degradation in groundwater [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(1): 656-663.

[作者简介] 张丹(1990—), 博士, 讲师, 电话: 13838271002, E-mail: danzhang@zut.edu.cn.

[收稿日期] 2022-03-19(修改稿)