第7卷第4期 环 境 化 学 Vol.7, No.4
1988年8月 ENVIRONMENTAL CHEMISTRY August 1988

两种常用阳离子染料 O_3氧化特性的研究

刘三学 郑自保 杨景亮
（河北化工学院环境工程系）

摘 要

本文研究了两种常用阳离子染料—半菁类的阳离子桃红FG和二氮半菁类的阳离子艳蓝RL在水溶液和染色废水中的O_3氧化特性。实验结果表明：脱色率可达99%以上；就脱色而言，在水溶液中的臭氧氧化指数分别为2.67和2.85。其废水的COD_{Cr}去除率与废水水质有关，COD_{Cr}去除率范围为15～40%。

印染废水处理是当今世界环境保护方面的一大难题，特别是阳离子印染废水的处理尤为困难。阳离子染料是在聚丙烯腈纤维工业化生产后诞生的，主要用于腈纶、改性涤纶、改性锦纶纤维及其织物的着色。合成纤维工业的发展，此种染料的用量随之增加。

阳离子染料是一种色泽十分浓艳的水溶性染料。染色过程通常在弱酸性浴中进行，同时使用醋酸、醋酸钠、表面活性剂等助剂。因此，排出的废水不但色度高而且pH值偏低并产生有机污染。我们通过监测调查了两个针织厂的染浴废水，他们常年使用的染料为阳离子桃红FG和阳离子艳蓝RL，废水中的染料浓度（以〔dye〕表示）范围为50—240mg/l，色度（稀释倍数）高达2000—5000倍，pH=2—4，COD_{Cr}范围为500—900mg/l。

对于印染废水的处理，目前国内外大多采用生化法。但因阳离子染料可生化性能很低，且在广泛的pH范围内水溶性很高。理论和实践都证明，传统的生化法脱色效果差。Matsui等指出，在水溶性染料废水的脱色处理中，已发现臭氧处理最有效[1]。但是，目前缺乏染料与O_3反应方面的资料。

本工作在国产阳离子染料中，选择了最常用的阳离子桃红FG和阳离子艳蓝RL两种染料，探索其在水溶液和废水中的O_3氧化特性。

实验用Sy-78型单管臭氧发生器，电压为15,000V，空气流量90L/h，产生的〔O_3〕=10mg/l。臭氧化空气经多孔扩散板投配于柱式反应器中。O_3浓度用碘量法测定；COD_{Cr}值采用标准重铬酸钾法；染料浓度用3cm光程的分光光度法测定；pH值采用pHS-73A型酸度计测定。

实验结果与讨论

染料水溶液的O_3氧化

1．染料自身的COD_{Cr}值

染色废水的COD_{Cr}值由染料自身和其它助剂产生．两种阳离子染料在水溶液中的COD_{Cr}值与其浓度间的关系绘于图1．两直线①和②分别表示桃红 FG 和艳蓝 RL 的COD_{Cr}值与其浓度的关系．图1表明：半菁类的阳离子桃红FG自身的COD_{Cr}值(mg/l)在数值上等于其自身浓度，而二氮半菁类的艳蓝RL的COD_{Cr}值在数值上等于其自身浓度的1/2．

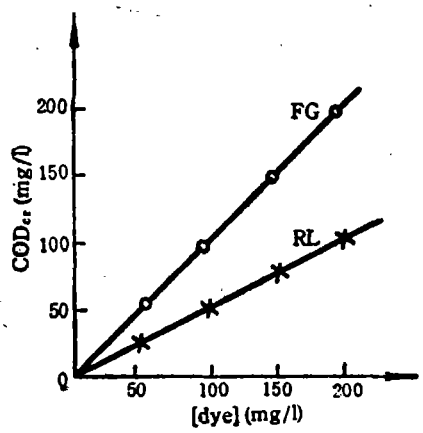

图1　染料自身的COD_{Cr}值

Fig.1　COD_{Cr} value of dyes

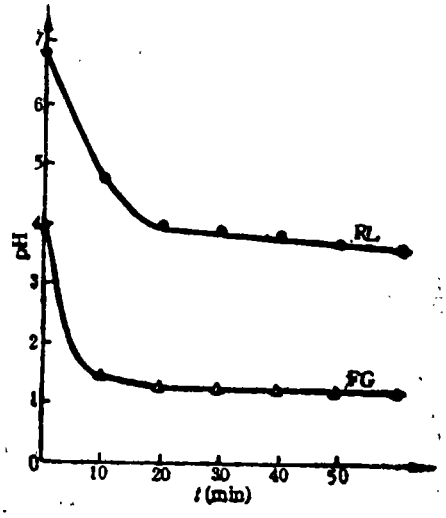

图2　pH值与氧化时间的关系

Fig.2　Relationship between pH and ozonization time

2．染料在水溶液中的O_3氧化特性

分别配制两种染料的水溶液，不加其它任何助剂，每次取2.5L进行O_3氧化，结果绘于图2、图3和图4．

由图2可知，两种染料O_3氧化过程中，其水溶液的 pH 值逐渐降低，表明染料氧化之后，均有有机酸产生．图3表明，染料易于O_3氧化脱色，在本实验的条件下，通臭氧氧化空气10min 脱色率均在99%以上，而染料自身的COD_{Cr}值仅降低了50%左右．说明O_3氧化不能使染料完全无机化．图4示出了染料氧化过程中COD_{Cr}的变化趋势．

3．尾气中O_3的穿透曲线

图5示出了尾气中 O_3 的浓度随通气量的变化曲线，即O_3的穿透曲线．

设进气中O_3的浓度为C_0 = 10mg/l，通气t min时尾气中O_3的浓度为C_t mg/l，则 t min内的O_3耗量$Q' = \int_0^{V_t}(C_0 - C_t)dV$，可通过图解积分法求得，结果列于表1．

表1表明，在本实验的条件下，通O_3氧化空气10min 时，O_3 利用率为100%，而此时的脱色率达到了99%以上．依此计算，就脱色而言，阳离子桃红 FG 和艳蓝 RL的臭氧化指数分别为 2.67kgdye/kgO_3和2.85kgdye/kgO_3，染料完全脱色之后，尾气中 O_3开始泄漏，为充分利用 O_3，应

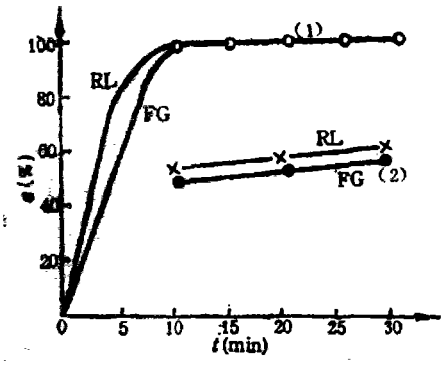

图3 ①脱色率与氧化时间的关系
②COD_{Cr}去除率与氧化时间的关系

Fig3. ①Relationship between decolorizing efficiency and ozonization time
②Relationship between COD_{Cr} removal and ozonization time

加高反应柱或采用反应柱串联工艺.

染色废水的O_3氧化结果

染色废水中，不仅含有残留的染料，而且含有各种助剂，如醋酸、GM酸、表面活性剂等，因此，COD_{Cr}值较高. 每次取2.5L废水，采用上述方式进行O_3氧化，结果列于表2.

由表2看出，由于废水中含有各种助剂，助剂本身与O_3反应，与纯染料水溶液相比，氧化脱色所需时间延长了，阳离子桃红FG废水尤为显著. COD_{Cr}去除率与废水的水质有关，去除率范围为15—40%.

初步结论

1. O_3氧化对阳离子染料染色废水的脱色处理有效. 在本实验的条件下，氧化20min，脱色率可达99%以上.

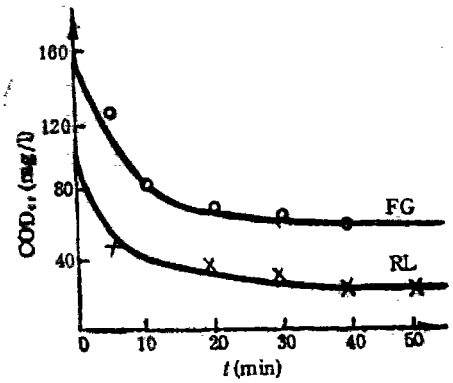

图4 COD_{Cr}与氧化时间的关系

Fig.4 Relationship between COD_{Cr} value and ozonization time

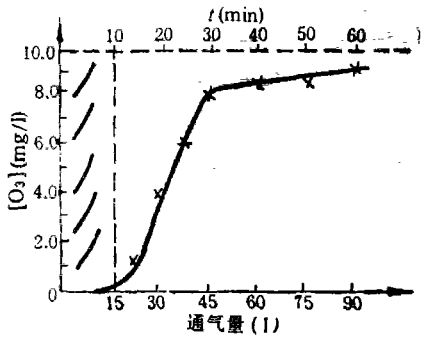

图5 尾气中O_3的穿透曲线

Fig.5 Breakthrough curve of ozone

表1 O_3投量与耗量的关系

Table 1 Relationship between amounts of O_3 added and O_3 reacted

通气时间t min	5	10	15	20	25	30	35	40	45	60
通气量$V_t=1.5t$ (L)	7.5	15	22.5	30	37.5	45	52.5	60	67.5	90
O_3投加量$Q=10V_t$ (mg)	75	150	225	300	375	450	525	600	675	900
O_3耗量 $Q'=\int_0^{V_t}(C_0-C_e)dV$ (mg)	75	150	222	282	320	343	357	369	381	407
O_3利用率 $=(Q'/Q)\times100\%$	100	100	98.7	94	85.3	76.2	68	61.5	56.4	45.2

2. 就脱色而言，在纯染料的水溶液中，阳离子桃红FG和阳离子艳蓝RL的臭氧氧化指数分别为2.67和2.85，平均值为2.76. 即1kgO_3可以使2.76kg的染料脱色. 染色废

表2　阳离子染料染色废水O_3氧化结果

Table 2 The results of the ozonized wastewater containing cation dyes

染料名称	原水水质		氧化 10min				氧化 20min			
	(dye) (mg/l)	COD_{Cr} (mg/l)	(dye) (mg/l)	脱色率 (%)	COD_{Cr} (mg/l)	COD_{Cr} 去除率 (%)	(dye) (mg/l)	脱色率 (%)	COD_{Cr} (mg/l)	COD_{Cr} 去除率 (%)
阳离子桃红FG	154	580	60	61	490	15.5	0.10	99.9	410	25.9
	200	681	48	76	540	20.7	0.10	99.9	450	33.9
	240	858	45.6	81	651	24.1	0.10	99.9	605	29.5
阳离子艳蓝RL	54	694	0.40	99.3	589	15.5	0.10	99.8	570	17.9
	62.8	750	0.44	99.3	640	14.7	0.10	99.8	619	17.5
	388	485	6.98	98.2	292	39.8	0.10	99.9	280	42.2

水的臭氧氧化指数与水质有关。

3。臭氧氧化脱色，工艺简单，效果好，不增加新的污染物，且能提高水中的溶解氧。

4。染色废水中的助剂如醋酸等产生较高的COD_{Cr}值，而又极难氧化，因此COD_{Cr}去除率不高，要提高COD_{Cr}去除率，需与其它处理方法相结合。

参 考 文 献

〔1〕Matsui M等，1986。水溶性染料与臭氧的反应，国外纺织技术，4:42—44
〔2〕宋光溥等，1986。活性染料染色废水脱色的研究，环境化学，5（4）:26—29
〔3〕福奇曼E G等主编，朱庆爽等译，1983。臭氧消毒，中国建筑工业出版社
〔4〕Faust S D et al.，1983。Chemistry of Water Treatment。P667—672
〔5〕刘正超等，1984，染料应用手册，（第四分册）纺织工业出版社。

1987年7月15日收到

THE OZONIZATION CHARACTERISTICS FOR TWO CATEGORIES OF CATION DYES

Liu Sanxue　Zheng Zibao　Yang Jingliang
(Department of Environmental Engineering, Hebei Chemical Engineering Institute)

ABSTRACT

This paper studies the ozonization characteristics of two categories of cation dyes—the cation peach-colour FG and the cation beauty-blue RL.Experimental results show that the decolorizing efficiency for the wastewater containing these dyes reached 99%.In the aqueous solutions,the ozonization indexes for decolouring are 2.67 and 2.85 respectively.The COD_{Cr} removal was found to be related with the quality of wastewater,and the removal rate ranged from 15—40%.