

# 用两种不同的紫外光照射高纯水和 废水降低总有机碳的比较

闻瑞梅,葛伟伟,邓守权  
(同济大学电子信息学院,上海 200092)

**摘 要:** 本文研究了用 185nm UV 和 254nm UV 照射方法降低高纯水中的 TOC 和废水中五种有机物的 TOC,用 185nm UV 能有效地将高纯水中的 TOC 降低到 ( $< 0.3\mu\text{g/L}$ ),满足超大规模集成电路用水的需要.同时研究了用两种不同的紫外线 185nmUV 和 254nmUV,对比照射降低水中难生物降解的有毒、有害的五种有机污染物(二苯甲酮、孔雀石绿、对氯苯酚(4-CP)、对硝基苯酚(4-NP)和罗丹明 B(Rh B)的 TOC,结果表明 185nmUV,比 254nmUV,降低有机物的 TOC 好得多.有利于环境保护.

**关键词:** 185nmUV; 254nmUV; 总有机碳(TOC); 高纯水; 废水

**中图分类号:** TN304

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0372-2112 (2007) 05-0801-05

## A Comparison of Decrease of Total Organic Carbon(TOC) in Water by Using UV Light Irradiation with Two Kinds of Wavelengths

WEN Rui-mei, GE Wei-wei, DENG Shou-quan

(School of Electronics and Information Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The abatement of total organic carbon(TOC) in high purity water by using 185nmUV and 254nmUV irradiation was studied. By this photodegradation method, The TOC concentration in high purity water can be decreased to ( $< 0.3\mu\text{g/L}$ ) which meets the requirement for ULSI application. Besides, five kinds of waste water containing diphenyl ketone, malachite green, 4-chlorophenol(4-CP), 4-nitrophenol(4-NP), or Rhodamine B(Rh B), were treated by 185nmUV or 254nmUV irradiation. Experimental data showed that these toxic organic pollutants, which are difficult to degrade by 254nmUV irradiation are easily degradable by 185nmUV irradiation.

**Key words:** 185nmUV; 254nmUV; total organic carbon; high purity water; waste water

### 1 引言

高纯水中的 TOC 会给半导体、微电子等行业带来严重的危害,降解水中的有机物的方法通常有:活性炭吸附、电催化氧化、 $\text{TiO}_2$  等催化紫外光降解、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、氧化塘法、塔式生物滤池和接触氧化法等等<sup>[1~3]</sup>. 以上方法虽然有一定的降低水中 TOC 的效果,但是很难满足目前电子工业高纯水对 TOC 的要求( $< 2\mu\text{g/L}$ ),而其在高纯水制备工艺中,深度降低 TOC 的工艺一般都在高纯水制备工艺中的后处理阶段,在这个阶段都严禁外加催化剂、氧化剂等,因为催化剂、氧化剂对后处理工艺来说,是外加杂质,很难在后处理工艺中被除去.因此本文采用一种很强的紫外线 185nmUV,直接光降解高纯水中

的 TOC. 能有效地将高纯水中的 TOC 降低到很低水平( $< 0.3\mu\text{g/L}$ ),满足超大规模集成电路用水的需要.

同时用 185nmUV 对废水中难生物降解的有毒、有害的有机污染物(如二苯甲酮、孔雀石绿、对氯苯酚(4-CP)、对硝基苯酚(4-NP)和罗丹明 B(Rh B))的降解是一种新方法,有利于光强氧化技术的研究以及环境保护.

4-CP 和 4-NP 对水体和土壤可造成污染,特别是对软体动物、鱼和哺乳动物会造成严重危害;通过吸入、食入和经皮吸收等,对眼睛、粘膜、呼吸道及皮肤有强烈刺激作用;4-CP 对人体可能致癌,并具有腐蚀性. Rh B 是一种红色的染料,稳定性好,分子量较大,一般方法不易降解脱色.

二苯甲酮已经被广泛应用于农药、医药、染料、塑

料、涂料、日用化工、电子化学品等领域,主要被用作生产电子工业中的光刻胶以及做光引发剂、紫外线吸收剂和医药中间体.世界野生动物基金会(WWF)和日本国立环境研究所(NIES)公布的环境内分泌干扰物中都有二苯甲酮<sup>[4]</sup>.二苯甲酮能引起以野生动物为首的包括人类、家禽等各种生物的内分泌机能障碍.人类生殖系统功能下降以及动物雄性雌化也和二苯甲酮内分泌干扰物有关.

孔雀石绿具有高毒素、高残留和致癌、致畸、致突变等副作用.我国也于2002年5月将孔雀石绿列入《食品动物禁用的兽药及其化合物清单》中,禁止用于所有食品动物<sup>[5]</sup>.另外,孔雀石绿还是一种常用染料.这类废水往往含有多种有机染料及中间体,具有成分复杂、色度深、毒性强、难降解等特点,一直是工业废水处理的难点.但是对水中二苯甲酮和孔雀石绿污染的去除,却很少有人研究.

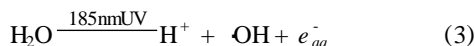
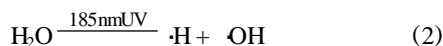
## 2 185nmUV降解水中 TOC 的原理

在超大规模集成电路用高纯水制备系统中,从反渗透进入185nmUV光反应器的高纯水中TOC浓度一般只有0.02~0.5mg/L,而污水中TOC浓度也在50mg/L左右或更高,而这些有机物的摩尔吸光系数一般都<200L/(mol·cm)<sup>[6]</sup>.

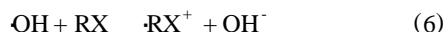
$$\frac{k_{\text{TOC}}^{185}}{k_{\text{H}_2\text{O}}^{185}} = \frac{\frac{185}{\text{TOC}} \times [\text{TOC}]}{\frac{185}{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{<8.3 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}}{1.8 \text{cm}^{-1}} \geq <4.6\%$$

(1)

根据上式计算可知,用185nmUV直接照射时,水中TOC与光子直接碰撞的几率很低,靠水中TOC杂质直接吸收185nmUV光子能量再分解并形成CO<sub>2</sub>逸出是很困难的,所以可以认为185nmUV降解水中TOC时185nmUV先与水作用.185nmUV是一种波长较短、能量较高的紫外线,其能量相当于6.7eV,而一般用于高纯水中的254nmUV,其能量相当于4.88eV.185nmUV直接作用于水,引起水的均裂反应<sup>[7,8]</sup>:



反应(2)的产率为0.33,反应(3)的产率为0.05<sup>[9,10]</sup>,因而185nmUV照射水时,在185nmUV所能照射的范围内可以产生高浓度的活性中间体·OH、·H和e<sub>aq</sub><sup>-</sup>(水合电子),这些活性中间体再与水中有机物发生亲电、亲核或电子转移反应<sup>[11,12]</sup>,最终将有机物降解、彻底矿化变成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O等无机物.并使其TOC浓度降低.



## 3 实验

### 3.1 185nmUV降解水中有机物实验装置示意图

185nmUV和254nmUV光反应器由不锈钢腔体(长:28.30cm;外径:6.37cm;内径:5.97cm;总体积:791ml)和185nmUV低压汞灯(长:26.00cm;直径:2.13cm)组成.185nmUV低压汞灯的额定电压为220V,额定电流为0.42A,185nmUV和254nmUV光反应器采用浸没环状式.

### 3.2 实验条件

反应溶液总体积=1.4L,温度=20℃,流量=70L/小时,溶液配制时均使用电阻率为18.2MΩ·cm的高纯水.在该实验装置上,185nmUV直接照射高纯水(电阻率为18.2MΩ·cm),研究H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度随185nmUV照射时间关系以及用185nmUV直接降解废水4-CP中的TOC研究.

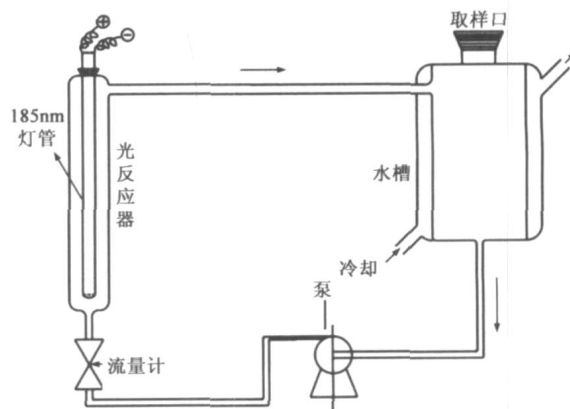


图1 185nmUV降解水中有机物工艺流程示意图

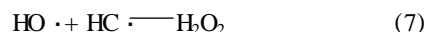
## 4 结果与讨论

### 4.1 185nmUV直接照射高纯水,研究H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度与185nmUV照射时间的关系

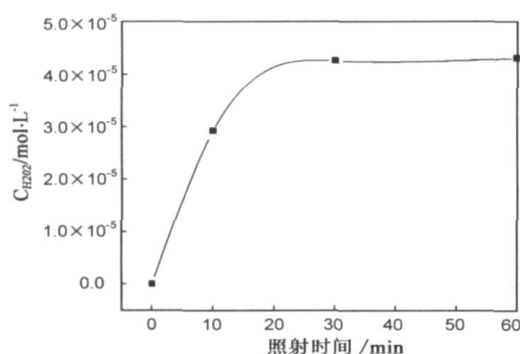
为了深入研究185nmUV降解水中TOC,将高纯水在紫外光反应器中照射,研究185nmUV光照水分子的情况.实验中,形成的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在酸性条件下,以MnSO<sub>4</sub>为催化剂,用KMnO<sub>4</sub>滴定,产生的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度随光照时间关系如图2:

本文研究了185nmUV降解水中有机物的机理,185nmUV降解高纯水,通过实验测出能形成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,证实了185nmUV照射水时,可以产生高浓度的活性中间体·OH.

185nm紫外线光照水产生的·OH可以发生下列反应:



双氧水经185nm紫外线光照射产生·OH

图 2  $H_2O_2$  浓度与 185nmUV 照射时间关系图

反应(4)和反应(5)在反应体系中可以达到稳定状态,从图2中可以看出 185nmUV 照射 25min,  $H_2O_2$  浓度可以达到  $4 \times 10^{-5} mol/L$ . 185nmUV 光照水分子能产生  $H_2O_2$ , 因此证实了 185nmUV 照射水时可以产生高浓度的活性中间体  $\cdot OH$ .  $\cdot OH$  又有很强的氧化能力(氧化电位为 2.80V), 能将很好地降解高纯水中有机物, 使水中 TOC 降低.

#### 4.2 185nmUV 降低高纯水中 TOC 浓度的研究, 出水中 TOC 浓度为在线测量

**4.2.1 用 185nmUV 或 185nmUV + 膜接触器技术降低 TOC 浓度** 185nmUV 能量为 17W, 水流量为  $0.2 m^3/小时$ , 设计时将 185nmUV 放置在双级反渗透及电脱盐器(EDI)后, 使 TOC 浓度由  $8.1 \sim 8.2 \mu g/L$  下降到  $0.7 \sim 0.8 \mu g/L$ , 如图3中实心框线. 由于 185nmUV 将有机物分解产生  $CO_2$ , 膜脱气可以除去可挥发的有机物及  $CO_2$ , 若在 185nmUV 灯接膜脱气装置, 可使水中 TOC 的浓度由  $0.7 \mu g/L$  再降至  $0.3 \mu g/L$  左右, 而且 TOC 浓度一直稳定在低水平, 见图3空心园线.

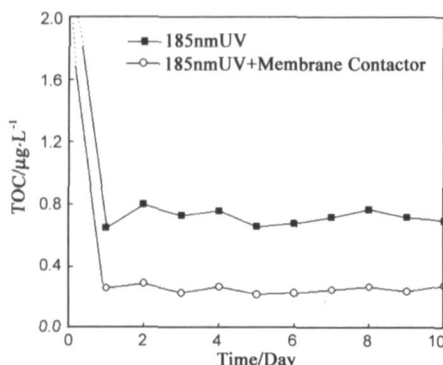


图 3 185nmUV 出水和 185nmUV+膜接触器出水 TOC 浓度

**4.2.2 若用一般高纯水制水工艺实验测出在同样原水情况下:**如双级 RO 出水 TOC 浓度  $20 \sim 30 \mu g/L$ 、双级 RO + EDI 出水 TOC 浓度为  $10 \mu g/L$  左右、双级 RO + EDI + 185nmUV 出水 TOC 浓度为  $0.5 \mu g/L$  左右、双级 RO + EDI + 185nmUV + 膜过滤出水 TOC 浓度为  $0.3 \mu g/L$ .

**4.2.3 若用 254nmUV 照射高纯水** 当双级 RO 出水

TOC 浓度  $20 \sim 30 \mu g/L$ , 用 254nmUV 照射其出水 TOC 浓度为  $5 \sim 10 \mu g/L$ .

以上明显看出, 用 185nmUV、降低高纯水中 TOC 浓度的效果很好, 满足超大规模集成电路用水的需要.

#### 4.3 185nmUV 降低废水 4-CP、4-NP 和 Rh B 溶液中 TOC 的研究

**4.3.1 185nmUV 降低废水 4-CP 溶液中 TOC 的研究** 在研究 185nmUV 降低水中 4-CP 的过程中,  $12.80 mg/L$  的溶液中 TOC 浓度进行研究, 其结果如图4所示:

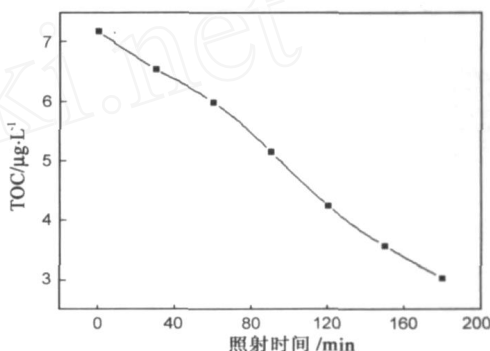


图 4 4-CP(12.80mg/L)溶液的 TOC 浓度随 185nmUV 照射时间变化图

由图4可知当废水为 4-CP 的初始浓度为  $12.80 mg/L$  时, 180 分钟降解时间内, TOC 浓度就由  $7.17 mg/L$  逐渐降低到  $3.03 mg/L$ , 降解率为 57.74%. 说明 185nmUV 对废水中的有机物有矿化的能力, 能直接将部分有机物降解成无机物, 如  $CO_2$ 、 $H_2O$  等等.

**4.3.2 185nmUV 降低水中 4-NP 溶液和 Rh B 溶液中 TOC 的研究** 185nmUV 降低  $14.00 mg/L$  4-NP 溶液的 TOC 浓度进行研究, 结果如图5所示:

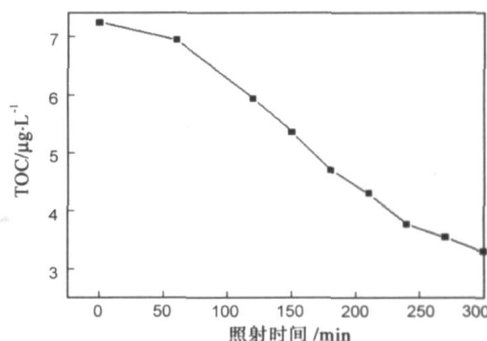


图 5 4-NP(14.00mg/L)溶液的 TOC 浓度随 185nmUV 照射时间变化图

由图5可知, 在 185nmUV 降解 4-NP 300 分钟内, TOC 浓度由  $7.25 mg/L$  降低到  $3.31 mg/L$ , 300 分钟内 185nmUV 对 4-NP 溶液的 TOC 降解率为 54.34%, 与 185nmUV 降解  $12.8 mg/L$  4-CP 溶液的 TOC 降解率相当.

185nmUV 降低  $7.00 mg/L$  Rh B 溶液的 TOC 浓度如图6所示:

由图6可知:在 0 ~ 40 分钟内, TOC 浓度基本保持不

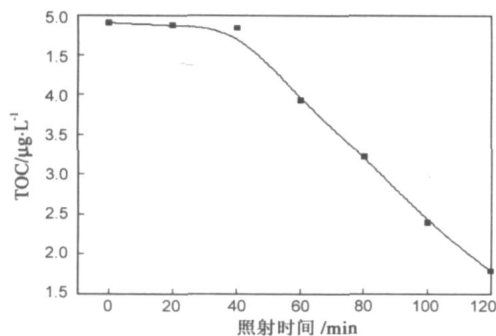


图6 Rh B(7.00mg/L)溶液的 TOC 浓度随 185nmUV 照射时间变化图

变,保持在 4.90mg/L 左右;在 40~120 分钟的降解时间内, TOC 浓度随降解时间呈线性下降,降解时间为 120 分钟时 TOC 浓度下降到 1.79mg/L, TOC 的降解率为 63.98%.

**4.3.3 用 254nmUV 照射 4-CP 和 RhB 40 分钟至 160 分钟后测 TOC** 由测试结果明显看出,由 254nmUV 照射 4-CP 和 RhB 40 分钟至此 60 分钟后,其降低 TOC 的浓度是没有太多效果的.

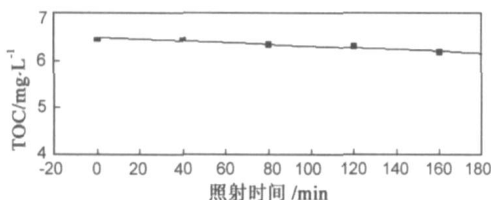


图7 用 254nmUV 照射 4-CP 40 分钟至 160 分钟 TOC

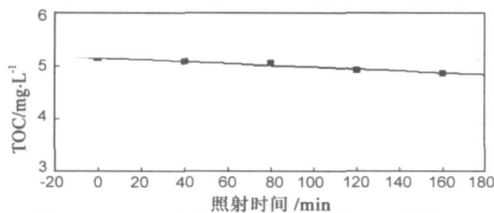


图8 用 254nmUV 照射 RhB 40 分钟至 160 分钟 TOC 浓度

#### 4.4 185nmUV 和 254nmUV 降解 10mg/L 的二苯甲酮和孔雀石绿过程中溶液 TOC 变化的对比

10mg/L 的二苯甲酮和孔雀石绿溶液分别在 185nmUV 和 254nmUV 照射下每隔一定时间取样分析,并且用  $TOC/TOC_0 \sim t$  作图得出图 9 和图 10:

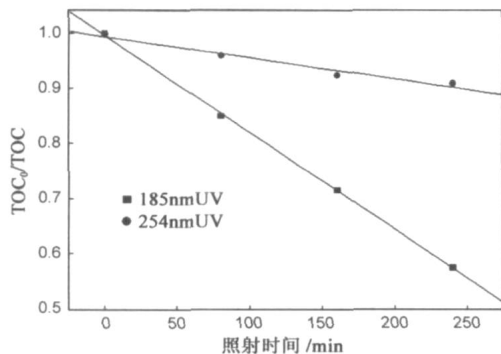


图9 185nmUV 和 254nmUV 照射 10mg/L 的二苯甲酮溶液的  $TOC/TOC_0 \sim t$  图

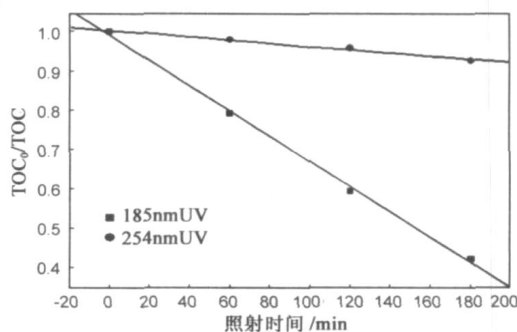


图10 185nmUV 和 254nmUV 照射 10mg/L 的孔雀石绿溶液的  $TOC/TOC_0 \sim t$  图

从图 9 和图 10 可以看出,185nmUV 对二苯甲酮和孔雀石绿溶液 TOC 的去除效果比 254nmUV 要好得多,240 分钟内,185nmUV 对二苯甲酮溶液 TOC 的去除率为 42.5%,而 254nmUV 只有 9%;180 分钟内,185nmUV 对孔雀石绿溶液 TOC 的去除率为 57.8%,而 254nmUV 只有 7.3%.

## 5 小结

(1) 通过 185nmUV 光照高纯水实验,并测出所形成  $H_2O_2$  的浓度,说明 185nmUV 降解高纯水中的 TOC 时,185nmUV 先与水作用,产生高浓度的活性中间体  $\cdot OH$ 、 $\cdot H$  和  $e_{aq}^-$  (水合电子),这些活性中间体再与有机物发生反应,引起有机物的降解,使 TOC 浓度降低.

(2) 将 185nmUV 应用到高纯水制备系统中的新工艺,能有效地将高纯水中的 TOC 浓度降低到很低水平,满足超大规模集成电路用水的需要.

(3) 185nmUV 对二苯甲酮和孔雀石绿溶液中的 TOC 有一定的降低作用.并且把 185nmUV 和 254nmUV 两种紫外灯降低二苯甲酮和孔雀石绿溶液的 TOC 效果作了对比,结果表明:185nmUV 对有机物的降低 TOC 效果比 254nmUV 要好得多.

(4) 185nmUV 对废水中有机物的 TOC 浓度有较好降低作用,实验结果表明 185nmUV 直接对水中 4-CP、4-NP 和 Rh B 的 TOC 降低都有很好的降低效果.并用 185nmUV 和 254nmUV 两种紫外灯对 4-CP 和 Rh B 降低 TOC 进行对比,实验表明 185nmUV 降低 TOC 效果更好.

(5) 185nmUV 降低有机物 TOC 较 254nmUV 效果好,是因为 185nmUV 是一种波长较短,能量较高的紫外线,其能量相当于 6.7eV,而 254nmUV 的能量相当于 4.88eV,因而与 254nmUV 相比,185nmUV 能更有效的破坏有机物,降低水中有机物的 TOC.水可以强烈吸收波长  $< 190nm$  的紫外光,因而一般认为是 185nm 紫外光先和水作用使水均裂产生的活性物质再与水中的有机物反应,产生的这些活性中间体中  $\cdot OH$  又是最主要的活性物质,其氧化能力仅次于氟.  $\cdot OH$  的氧化电位特别

高,氧化能力极强,能很容易地氧化各种有机物. 这种技术降解速率快,并且操作方便,设备简单,易于利用,是一种非常有前景的治理技术.

#### 参考文献:

- [1] 崔俊华,孟文芳,李福勤,王冬云. 再生废水 AC 去除印染废水中的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  [J]. 河北建筑科技技术学院学报, 2003, 20(2): 17 - 19.
- [2] 李风亭,陆雪非. 印染废水脱色方法 [J]. 水处理技术, 2003, 29(1): 12 - 14.
- [3] 郑广宏,乔俊莲,顾国维,徐飞,沈阳. 水解-接触氧化-气浮-生物碳工艺处理高浓度印染废水工程实例 [J]. 环境工程, 2003, 21(5): 21 - 23.
- [4] Keith L. H. Environmental endocrine disruptors: An overview of the analytical challenge [A]. Presented at the 13th Annual Symposium on Waste Testing & Quality Assurance [C]. Alexander, VA, 1997.
- [5] 中国质量报 [N]. 2005.
- [6] J L Weeks, G M A C Meaburn, S Gordon. Absorption coefficient of liquid water and aqueous solution in the far ultraviolet [J]. Radiation Research, 1963, 19: 559 - 567.
- [7] M C Gonzalez, A M Braun. Vacuum ultraviolet (VUV) photolysis of water [J]: mineralization of atrazine. Chemosphere, 1995, 28: 2121 - 2127.
- [8] Shinya Echigo, Harumi Yamada, Saburo Matsui, Shosuke Kawanishi, Kenichi Shishida. Comparing between  $\text{O}_3/\text{VUV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , VUV and  $\text{O}_3$  processes for the decomposition of organophosphoric acid triesters [J]. Water Science and Technology, 1996, 34: 81 - 88.
- [9] L Jakob, T M Hashem, S Buerki, N M Guindy, A M Braun. Vacuum ultraviolet (VUV) photolysis of water: oxidative degradation of 4-chlorophenol [J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 1993, 75: 97 - 103.
- [10] A H Richard, H J B Benon. Photochemical generation of superoxide radical in aqueous solutions [J]. Journal of the American Chemical Society, 1978, 100(18): 5796 - 5800.
- [11] O Legrini, E Oliveros, A M Braun. Photochemical processes for water treatment [J]. Chemical Reviews, 1993, 93: 671 - 698.
- [12] 雷乐成,汪大燧. 水处理高级氧化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

#### 作者简介:

闻瑞梅 女, 1933 年生, 现为同济大学电子信息学院教授、博士生导师, 四十年来一直在第一线长期从事水化学基础、水、气处理及表征技术以及环保治理及检测技术的研究. 先后获国家级、省部级各种科技奖 16 次, 专利 23 项, 发表论文 130 余篇.

E-mail: ruimeiwen@163.com; E-mail: wruimei@mail.tongji.edu.cn