

用紫外光和双氧水降低工业废水色度的研究

闻瑞梅¹, 邓守权², 葛伟伟²

(1. 同济大学电子信息工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘 要: 本文研究 185nmUV 加 H₂O₂ 去除工业废水中的色度. 实验结果表明: 185nmUV 能使水发生均裂反应, 产生 ·OH、·H 和 e_{aq}⁻(水合电子) 等活性中间体, 对废水的色度有一定的去除作用; 对 185nmUV 加 H₂O₂ 对废水的色度有很好的去除效果, 而且 H₂O₂ 在紫外线的作用下也可以生成 ·OH, 与单独使用 185nmUV 相比, 降解速率可以提高 10~20 倍. 因此脱色效果好, 脱色速度快, 适合多种色料, 处理后结果色度均能达到国家一级以上的排放标准. 本文研究的 185nmUV + H₂O₂ 方法, 工艺简单、操作方便、脱色快捷效果好, 可广泛应用于各种场合的各种色度的脱除.

关键词: 185nmUV; H₂O₂; 废水色度

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2005) 08-1353-03

Study on the Removal of Chroma of Industrial Wastewater with the Method of Oxidation by UV Rays and H₂O₂

WEN Rui-mei¹, DENG Shou-quan², GE Wei-wei²

(1. School of Electronics and Information Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The removal of chroma of Industrial wastewater is investigated with method of combination of 185nmUV rays and H₂O₂. The following results are obtained: The chroma of Industrial wastewater can be removed by lots of intermediates produced by water molecules dissociation under the irradiation of 185nm UV rays, such as ·OH, ·H and e_{aq}⁻ (hydrated electrons). If a little amount of H₂O₂ is added, the removal rate of chroma of industrial wastewater can be 10~20 times higher than that only using UV rays because H₂O₂ can also be decomposed to ·OH under irradiation of UV rays. The effluent can be discharged meeting the requirements of GB4287-92. So this method has many advantages of high efficiency, fastness, simpleness, easy operation and universal use to many kinds of industrial wastewaters.

Key words: 185nmUV; H₂O₂; wastewater chroma

1 引言

工业废水排放量大, 排出废水约占用水量 70 - 90%. 在废水中由于含有大量的有色的有机物, 因此有些废水色度高. 色度又是公众容易产生意见的感官指标之一, 而且去除较难. 目前, 降低废水色度主要采用如下 5 大类方法:

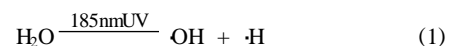
(1) 活性炭吸附, 这种方法工艺比较简单, 但活性炭需要高温再生, 造成能耗、成本高; 设备、占地面积大. 活性炭的频繁反洗, 带来了操作不便、耗费大量的水、而且排放废液易造成二次污染的弊病^[1]; (2) 用混凝法处理应用广泛, 但存在如下缺点: 设备占地面积大, 需耗费大量混凝剂, 混凝沉降后产生的污泥会造成二次污染^[2]; (3) 用臭氧法, 效果较好, 但因为还需配有制氧设备, 造成处理费用高, 耗电也大. 另外, 现场制备臭氧造成处理废水色度的运行费用高; (4) 用双氧水

(H₂O₂) 理, 效果比较差, 即使将 H₂O₂ 浓度提高到 0.1mol/L, 经 2 小时后, 色度降低仍很有限; (5) 用传统的水处理方法: 例如氧化塘法、塔式生物滤池和接触氧化法等降低废水色度时, 脱色效果一般都不理想^[3].

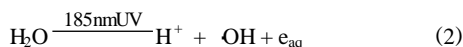
因此, 本论文研究一种工艺简单、操作方便、脱色快捷、效果好, 可广泛应用于各种场合的各种色度脱除的方法. 如降低印染废水色度, 效果特别好.

2 方法原理

185nm 紫外线是一种波长较短、能量较高的紫外线, 其能量相当于 6.7eV^[4], 而一般用于水中的 254nm 紫外, 其能量相当于 4.88eV. 185nm 紫外光直接作用于水, 引起水的均裂反应:^[5-8]



收稿日期: 2004-09-13; 修回日期: 2005-02-25

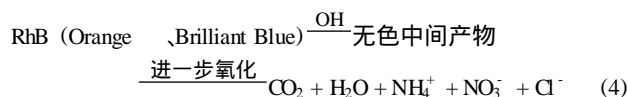


反应(1)的产率为 0.33,反应(2)的产率为 0.05^[9,10],因而在 185nm 紫外线照射水时,在 185nm 紫外线所能照射的范围内可以产生高浓度的活性中间体 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 和 e_{aq} (水合电子),而且 H_2O_2 在紫外线的作用下也可以生成 $\cdot\text{OH}$:



这些活性中间体再与有机物的发色基团发生亲电或亲核反应,引起有机物的降解,从而使废水色度降低。

用 185nmUV 加 H_2O_2 降低废水的色度,适用多种颜色的废水。现以罗丹明 B (RhB, 红色)、Orange (橙色)、Brilliant Blue (蓝色) 为例,其降解脱色过程如下:



由于上述反应,使本方法降低废水色度效果好,原始色度为 1400 左右的废水,处理 10 分钟后,出水的色度达到国家一级排放标准,中华人民共和国国家标准 - 纺织染整工业水污染物排放标准 (GB4287-92)。

3 实验

3.1 实验装置和去色度工艺流程

操作过程见图 1 所示,首先在室温条件下,将废水和双氧水加入进水储槽,双氧水的加入量控制在 0.001mol/L ~ 0.1mol/L。然后按流量计上的显示流量为 0.14L ~ 0.70L/min,泵入装有市售的 185nmUV 灯(强度: 1.04×10^{-5} Einstein/s, 电压 220V, 电流 0.42A) 的反应器中。接着将经过 185nmUV 和 H_2O_2 反应后的废水泵入储存槽中,并按 60 ~ 120L/h 的循环流量,分别循环处理 5、10、20、50、120 分钟后,再由出水水槽取样,测色度和 pH 值,结果经本工艺处理的废水,能在 10 分钟就达到国家一级排放标准,1 小时后如同空白水一样的效果。

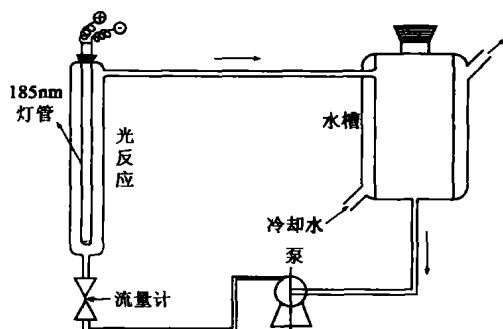


图 1 185nmUV+ H_2O_2 降低色度工艺流程示意图

3.2 色度的测试方法

将澄清后的废水用水稀释不同的倍数,分别置于液面高度一致的 50 毫升比色管中,比色管底部衬一白色瓷板。分析者对着液面,由上至下观察废水颜色的深浅,并与液面高度相同的水做比较。将废水样稀释至刚好看不见颜色时为止,记下此时的稀释倍数,即为色度。

3.3 废水排放标准

废水的色度(稀释倍数):一级标准:50;二级标准:100。(中华人民共和国国家标准 - 纺织染整工业水污染物排放标准 GB4287-92)

4 结果与讨论

4.1 对比试验

一种是在废水中只加 H_2O_2 ,未使用 185nmUV 灯照射;一种是在废水中未加 H_2O_2 ,即废水中 H_2O_2 浓度为 0,只通过 185nmUV 灯处理;另一种是将含 0.001mol/L H_2O_2 的废水,又通过 185nmUV 灯处理。采用上述不同工艺条件处理废水的效果对比见表 1 和图 2。

表 1 不同工艺处理废水的效果对比

	原始色度	5min 色度	10min 色度	20min 色度	50min 色度	120min 色度
H_2O_2 (0.001mol/L)	1380	1380	1380	1380	1370	1370
H_2O_2 (0.1mol/L)	1380	1380	1375	1370	1360	1150
185nmUV	1380	706	372	110	< 10	< 10
185nmUV + H_2O_2 (0.001mol/L)	1380	230	40	5	同空白水	同空白水

由表 1 和图 2 说明,单独用 0.001mol/L 双氧水处理工业废水的色度,处理 2 小时其色度不变。增加双氧水浓度 100 倍,2 小时后其色度仍无明显变化。单独用 185nmUV 降低印染废水色度,效果尚佳,但仍须半小时才能达到国家一级排放标准。用 185nmUV 加

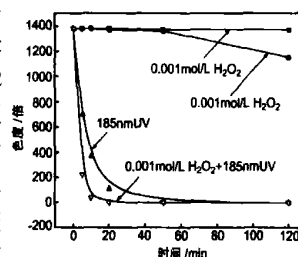


图 2 H_2O_2 、185nmUV 和 185nmUV + H_2O_2 降低色度效果对比

低浓度(0.001mol/L)的 H_2O_2 ,仅处理 10 分钟就可以完全达标 (<50)。总之本方法在 185nmUV 降低废水的色度同时,仅加入较低浓度的 H_2O_2 (0.001mol/L),则可以提高降解色度的速率 10 ~ 20 倍,从而达到快速、经济、降低废水色度的目的。

从图 2 可以看出,单一 H_2O_2 对废水色度的降低效果不明显,色度随 H_2O_2 加入的时间基本保持不变,因此可以认为其反应速率常数为 0。而 185nmUV 和 185nmUV + H_2O_2 对废水色度的降低呈比较好的一级或准一级动力学趋势,用 $\ln(\text{色度} / \text{色度}_0) = -kt$ (k 为反应速率常数, t 为时间) 进行线性方程拟合,可以得出 $k_{185\text{nmUV}} = 0.11831 \text{min}^{-1}$; $k_{185\text{nmUV} + \text{H}_2\text{O}_2} = 0.43796 \text{min}^{-1}$ 。因而加入低浓度的 H_2O_2 (0.001mol/L) 就具有

一定的增效效果,其增效系数 $f = \frac{k_{185\text{nmUV} + \text{H}_2\text{O}_2}}{k_{185\text{nmUV}} + k_{\text{H}_2\text{O}_2}} = \frac{0.43796}{0.11831 + 0} = 3.7$ 。

4.2 不同 H_2O_2 浓度对降解效果的影响

为了讨论不同 H_2O_2 浓度对 185nmUV + H_2O_2 降低废水色度的影响,实验中取 H_2O_2 浓度范围为 0.0005mol/L ~ 0.1mol/L,并用一级或准一级动力学方程进行线性拟合,结果如图 3 所示。

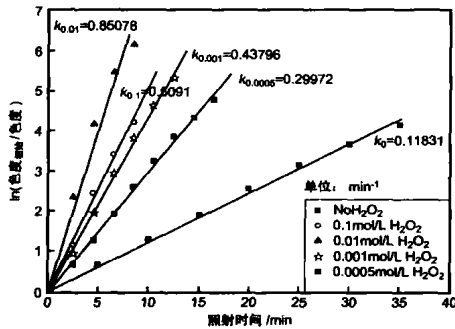


图 3 不同 H_2O_2 浓度对降低印染废水色度的影响

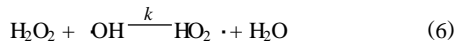
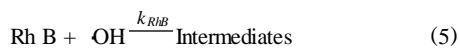
从图 3 中可以看出 185nmUV 加不同 H_2O_2 浓度对去除废水色度的效果,从反应速率常数来看,加入不同浓度的 H_2O_2 ,对去除废水色度的效果,比用单一的 185nmUV 要好,而且 H_2O_2 浓度的增加,对去除废水色度的反应速率常数也增加,达到一个最佳值后又降低。用 H_2O_2 浓度与废水色度降低的反应速率常数的关系作表,可得表 2。

表 2 用 H_2O_2 浓度与废水色度降低的反应速率常数及增效系数的关系

H_2O_2 浓度 (mol/L)	反应速率常数 (min^{-1})	增效系数 f
0.0000	0.11831	1.00
0.0005	0.29972	2.53
0.0010	0.43796	3.70
0.0100	0.85078	7.19
0.1000	0.50910	4.30

由图 3 和表 2 可以得出, H_2O_2 浓度为 0.01mol/L 时,废水色度降低的反应速率常数值最大 $k = 0.85078\text{min}^{-1}$,增效系数 $f = 7.19$;用 0.01mol/L H_2O_2 和 185nmUV,可以达到最佳的去除废水色度效果。

由式(3)可知, H_2O_2 浓度增加,水中 $\cdot\text{OH}$ 的含量也会随之增加,所以废水色度降低的反应速率常数 k 也跟随增高;但 H_2O_2 又是 $\cdot\text{OH}$ 的毁灭剂, H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 发生化学反应,以减少 $\cdot\text{OH}$ 含量,它们之间存在一个竞争平衡,如式(5)、(6)所示:



式(6)中形成的超氧自由基 ($\text{HO}_2 \cdot$) 的氧化活性远低于 $\text{OH}^{[11]}$,因而 H_2O_2 浓度增大到一定程度后, H_2O_2 反而会抑制废水色度降低的反应速率常数 k 。

5 结论

(1) 由于 185nm 紫外光直接作用于水,可引起水的均裂反应,在 185nm 紫外线所能照射的范围内可以产生高浓度的活性中间体 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 和 e_{aq} (水合电子),特别是 $\cdot\text{OH}$,能将废水中的有机物氧化,以降低废水的色度,效果尚佳;(2) 用 185nmUV 加 H_2O_2 来处理废水色度, H_2O_2 在紫外线的作用下也可以生成 $\cdot\text{OH}$,可以增加去除废水色度的效果;与单独使用 185nmUV 相比,降解速率一般可以提高 10~20 倍。因此脱色效果好,脱色速度快,适合多种染料;(3) H_2O_2 的加入,会对去除

废水色度有一定的增效效果;当加入 H_2O_2 的浓度为 0.01mol/L 时,其增效系数可以达到 7.19;(4) H_2O_2 的加入存在一个最佳的浓度, H_2O_2 浓度增加,水中 $\cdot\text{OH}$ 含量也会随之增加,但 H_2O_2 又是 $\cdot\text{OH}$ 的毁灭剂, H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 发生化学反应,以减少 $\cdot\text{OH}$ 含量,它们之间存在竞争平衡。实验中得出最佳的 H_2O_2 浓度为 0.01mol/L。

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 CODCr[J].河北建筑科技学院学报,2003,20(2):17-19.
- [2] 李凤亭,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] 闻瑞梅,梁骏吾.降低超大规模集成电路用高纯水中总有机碳的能量传递光化学模型[J].电子学报,2003,31(11):1601-1604.
Wen Rui-mei, Liang Jun-wu. An energy transfer photochemical model for the abatement of total organic carbon in high purity water used in ULSI fabrication[J]. Acta Electronica Sinica, 2003, 31(11): 1601-1604.
- [5] 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: 559-56.
- [6] G Heit, A Neuner, P Y Saugy, A M Braun. Vacuum-UV (172nm) actinometry: the quantum yield of the photolysis of water[J]. Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102: 5551-5561.
- [7] G Heit. Entwicklung und Anwendung neuer Verfahren zur photochemischen Prozessanalyse, Universtat Karlsruhe (TH) [D]. Germany, 1997.
- [8] G Heit, A M Braun. VUV-photolysis of aqueous system: spatial differentiation between volumes of primary and secondary reactions[J]. Water Science and Technology, 1997, 35(4): 25-30.
- [9] J Barrett, A Mansell. Ultra violet absorption spectra of the molecules H_2O , HDO and D_2O [J]. Nature, 1960, 187: 138-139.
- [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] Jorge L Lopez, Fernando S Garcia, Esther Olveros, Andre M Braun et al. Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 137: 177-184.

作者简介:

闻瑞梅 女,1933 年生于湖北,现为同济大学电子信息学院教授、博士生导师,长期从事高纯水新技术及痕量分析检测、废水废气处理及表征技术的研究,先后获国家级、省部级各种科技奖 14 次,专利 21 项,发表论文 130 余篇。

邓守权 男,1974 年生于湖北,现为同济大学博士生,主要从事高纯水新技术、水处理及表征技术的研究,发表论文 15 篇。