

Fe²⁺/UV 催化臭氧降解腈纶废水影响因素

于忠臣¹, 王 松^{2,3}, 吕炳南⁴, 王秋艳⁵, 吴增炎⁶, 何建平⁷, 郭 英¹

(¹ 大庆石油学院土木建筑工程学院, 黑龙江 大庆 163318; ² 大庆石油学院地球科学学院, 黑龙江 大庆 163318; ³ 哈尔滨工业大学应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001; ⁴ 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; ⁵ 大庆油田有限责任公司第一采油厂, 黑龙江 大庆 163113; ⁶ 大庆石化公司水气厂, 黑龙江 大庆 163714; ⁷ 陕西华岭房地产有限公司, 陕西 西安 710065)

摘 要: 研究了不同催化臭氧体系 (O₃、UV/O₃ 和 Fe²⁺/UV/O₃) 对腈纶废水的降解特性, Fe²⁺/UV 催化臭氧表现出极强的 COD 降解性能。详细分析了 pH 值、Fe²⁺ 浓度、气相臭氧浓度和光强各因素对 Fe²⁺/UV 催化臭氧降解性能的影响规律。结果表明, 溶液初始 pH 值对其降解性能无影响, 而 Fe²⁺ 浓度、气相臭氧浓度和光强影响较大。当 Fe²⁺ 的优化浓度为 70~80 mg/L, 气相臭氧浓度为 20~30 mg/L 和光子流密度为 8.62×10⁻¹² Einstein 时, 催化效果最强, COD 去除率最高 (72%~78%)。经红外光谱测试分析, 废水中有机物基团经 Fe²⁺/UV 催化臭氧降解后减弱或消失, 其生物降解性得到改善。

关键词: 臭氧; 腈纶废水; 催化; Fe²⁺/UV

中图分类号: X 172

文献标识码: A

文章编号: 1000-6613(2008)12-1972-05

Study on influence factors of acrylic fiber wastewater degradation by Fe²⁺/UV catalysis ozonation system

YU Zhongchen¹, WANG Song^{2,3}, LÜ Bingnan⁴, WANG Qiuyan⁵, WU Zengyan⁶, HE Jianping⁷, GUO Ying¹

(¹ School of Civil & Architecture Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, Heilongjiang, China;

² School of Earth Sciences, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, Heilongjiang, China; ³ Dept. of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China; ⁴ School of Municipal and Environment Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, Heilongjiang, China; ⁵ Oil Production Plant No.1, Daqing Oilfield Co., Ltd., Daqing 163113, Heilongjiang, China; ⁶ Water & Gas Plant, Daqing PetroChemical Company, Daqing 163714, Heilongjiang, China; ⁷ Shaanxi Hualing Real Estate Co., Ltd., Xi'an 710065, Shaanxi, China)

Abstract: The oxidation degradation of acrylic fibers wastewater was studied with different catalysis ozonation systems (O₃, UV/O₃ and Fe²⁺/UV/O₃). The Fe²⁺/UV catalysis ozonation system showed strong oxidation capacity. The influence on oxidation capacity was discussed, such as pH, Fe²⁺ concentration, gas phase ozone concentration and light intensity. The result showed that the initial solution pH had no effect on oxidation capacity, but other factors had significant effect. With optimal Fe²⁺ concentration 70~80 mg/L, gas phase ozone concentration 20~30 mg/L, photon flux density 8.62×10⁻¹² Einstein, catalysis performance was the best, and COD removal rate was the highest (70%~80% COD removal). According to infrared spectrometry analysis, organic components became weak or disappeared by the Fe²⁺/UV catalysis ozonation system, and biological degradability of acrylic fiber wastewater was improved greatly.

Key words: ozonation; acrylic fibers wastewater; catalysis; Fe²⁺/UV

两步湿法腈纶生产工艺排放污水有机物含量高, 且含有 SCN⁻、CN⁻、丙烯腈低聚物和丙烯腈单体等有毒物质, 导致污水可生化性差。某石化公司腈纶废水经过“厌氧水解+纯氧曝气+生物接触氧

收稿日期: 2008-05-30; 修改稿日期: 2008-06-22。

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司科技风险创新基金 (0706D01040405) 及大庆高新区创新基金研发资助项目。

第一作者简介: 于忠臣 (1975—), 男, 讲师, 硕士, 主要从事废水高级氧化机理和工艺研究。E-mail yuzi7777@163.com。

化”生物工艺处理后,污水排放严重超标,对受纳水体产生严重污染。因而,有效解决腈纶废水超标排放问题是本文研究的关键。

臭氧作为一种强氧化剂能够实现一些有机物的氧化降解,但对腈纶废水中有机污染物却难于氧化而限制其应用。催化臭氧法使臭氧通过链式反应产生氧化性更强的羟基自由基($\text{OH}\cdot$)^[1],使难以用臭氧单独氧化或降解的有机物得到氧化或降解,明显提高废水的处理效果。许多学者采用 O_3/UV ^[2]、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ^[3]、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ^[4]和 $\text{O}_3/\text{固体催化剂}(\text{TiO}_2、\text{MnO}_2 \text{ 等})$ ^[5-6]高级氧化技术降解 TBA 和 PAH 等有机污染物取得较好效果。但以上研究仅是针对一种特定污染物进行研究,而腈纶废水属于多污染成分的混合有机污水,有机物种类有 20 种之多^[7],通过试验发现单独臭氧氧化 COD 降解率很低, O_3/UV 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 在有效时间内也不能实现 COD 大规模降解,本研究受 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 工艺和 Fenton 原理^[8-9]启发,利用价格低廉的 Fe^{2+} 代替 H_2O_2 形成 $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{O}_3$ 工艺降解腈纶污水,力争开发出一种新型高效高级氧化技术。

通过 $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{O}_3$ 工艺对腈纶废水降解特性的研究,探讨了 pH 值、 Fe^{2+} 浓度、气相臭氧浓度和光强各因素对 Fe^{2+}/UV 催化臭氧降解性能的影响规律,为该工艺在水处理领域的应用提供可靠的理论基础和技术支持。

1 实 验

1.1 实验装置

实验工艺流程如图 1 所示,实验装置由有机玻璃制成,紫外光主波长为 254 nm,紫外灯功率为 10 W,催化臭氧反应器为内外嵌套式结构,布气系统为反应器底部砂芯,结构尺寸为 $\phi 150 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$,其有效容积 8.4 L。臭氧发生器臭氧产量 5 g/h,气源采用氧气钢瓶,剩余臭氧通过 KI 溶液吸收。

实验采用分批操作,每次取 6 L 的腈纶废水水样与一定浓度 Fe^{2+} 放入溶液箱内,通过蠕动泵一并送入反应器内,每隔 20 min 取样测试 COD。

1.2 分析方法

气相臭氧浓度采用碘量法测定,液相臭氧浓度通过靛蓝盐法测定^[10],COD 测定采用酸性重铬酸钾法,pH 值采用 HANNA 便携式 pH/ORP 测量仪测定,废水中有机物官能团的变化采用傅里叶变换红外光谱仪分析。

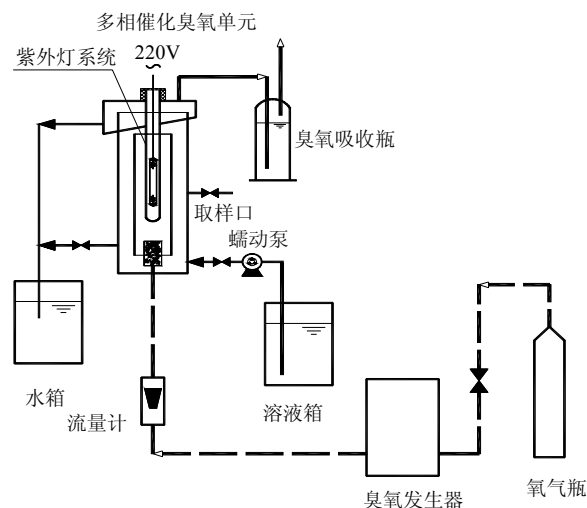


图 1 实验装置布置图

1.3 实验水样及药品

实验水样取自现有腈纶污水处理系统总排放口,水质情况见表 1,其中 NaOH 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯试剂, HCl 为试剂级。利用蒸馏水配制 1 mol/L 相应酸、碱和 Fe^{2+} 储备液。

表 1 腈纶污水水质表

分 析 项 目	数值分布范围
$\text{COD}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	290~350
$\text{CN}^- \text{ 浓度}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.35~0.65
$\text{SS}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	40~75
$\text{SCN}^- \text{ 浓度}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.8~1.2
$\text{NH}_4^+ \text{ -N 浓度}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	40~58
石油类/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3.0~6.4
pH 值	7.0~8.2

2 结果与讨论

2.1 不同催化臭氧系统降解腈纶废水特性

在臭氧流量 200 L/h, Fe^{2+} 浓度 70 mg/L, 最初溶液 pH 值 6~8 条件下,通过 O_3 、 UV/O_3 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{O}_3$ 工艺对腈纶废水降解过程进行对比分析,实验结果如图 2。从图 2 中可以看出,单独臭氧对腈纶废水降解速率很低,在 120 min 内 COD 去除率仅有 15%,而经过 UV/O_3 工艺处理腈纶废水,在 120 min 内 COD 去除率达 51%,仍不能实现达标排放。然而在 UV/O_3 中加入过渡金属 Fe^{2+} 后,形成 $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{O}_3$ 工艺,COD 去除率明显提高,在 120 min 内 COD 去除率达到 77%,完全可以实现达标排放。

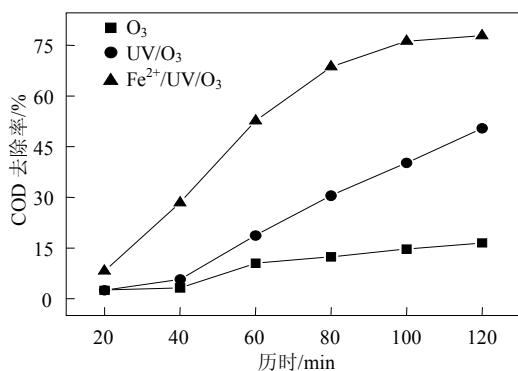
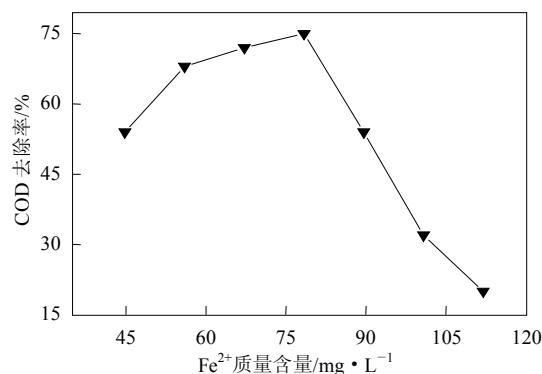


图2 不同催化臭氧体系 COD 去除率比较

图4 Fe²⁺质量浓度对 COD 去除率影响

这主要由于臭氧氧化的选择性和 Fe²⁺/UV/O₃ 工艺比 UV/O₃ 工艺产生数量更多、速度更快高氧化性羟基自由基 (OH·) 所致。这 3 种体系产生羟基自由基 (OH·) 的能力，即氧化能力顺序为 O₃ << UV/O₃ < Fe²⁺/UV/O₃。

2.2 Fe²⁺/UV 催化臭氧降解腈纶废水影响因素

2.2.1 溶液初始 pH 值作用

pH 值不仅影响液相中臭氧稳定性，而且也关系着运行操作的繁杂程度和处理成本，考察 pH 值对反应的影响具有十分重要的作用。图 3 是不同 pH 值条件下，Fe²⁺/UV 催化臭氧体系在反应时间 120 min 内的 COD 去除率变化图，如图 3。

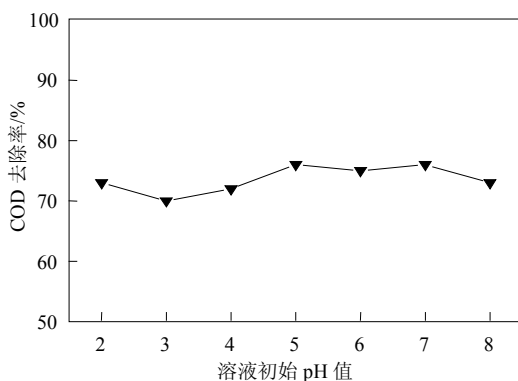


图3 水样初始 pH 值对 COD 去除率影响

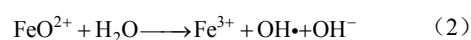
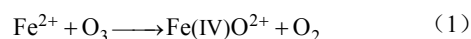
从图中可以看出 Fe²⁺/UV 催化臭氧体系中溶液初始 pH 值在 2~8，COD 去除率为 72%~77%，可见系统氧化能力基本不受 pH 值影响。这是因为催化臭氧系统反应过程中有机物被氧化成有机酸，导致系统 pH 值不断下降，从而改变反应液的 pH 值并使最终溶液 pH 值达到 3.0~3.5。

2.2.2 Fe²⁺浓度作用

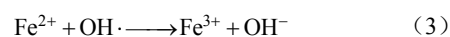
Fe²⁺在 Fe²⁺/UV 催化臭氧体系中是一种重要中间体，适宜的 Fe²⁺浓度是引发系统形成高氧化性

必要条件，过高的 Fe²⁺浓度可以导致完全失去系统催化能力。图 4 显示的是 Fe²⁺浓度对体系腈纶废水 COD 去除率的影响规律。

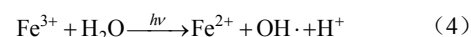
从图 4 可以看出，Fe²⁺浓度存在最优值，为 70~80 mg/L，说明适量浓度 Fe²⁺会提高 COD 的去除率。然而当 Fe²⁺质量浓度达到 112 mg/L 时，系统 COD 降解速率极大降低。这主要是因为酸性介质条件下，Fe²⁺直接与臭氧反应产生 Fe(IV)O²⁺中间体，进而产生羟基自由基 (OH·)，如反应式 (1) 和反应式 (2) 所示：



当 Fe²⁺浓度过量时，过量 Fe²⁺成为羟基自由基 (OH·) 的杀灭剂^[11]，Fe²⁺会与 OH·反应而使催化体系的氧化能力降低，如反应式 (3)，进而使 COD 去除率减少。



特别是，在 UV 光作用下，Fe³⁺和 Fe²⁺构成循环^[12]，如反应式 (4)，更强化了反应 (3) 反应。



这也从理论上印证了 Fe²⁺加入后，形成 Fe²⁺/UV/O₃ 工艺高效 COD 降解性以及初期 COD 降解率高的原因。

2.2.3 O₃ 浓度影响

臭氧催化反应实质上是通过气液界面的液相反应，液相臭氧浓度在一定范围内与气相臭氧浓度相关。实验结果（见图 5）显示，对于 Fe²⁺/UV 催化臭氧系统，气相臭氧质量浓度由 8 mg/L 增加到 14 mg/L 时，液相臭氧质量浓度仅提高 0.3 mg/L，COD 去除率提高 8%，而气相臭氧质量浓度由 14 mg/L 增加到 22 mg/L 时，液相臭氧质量浓度提高 1.9 mg/L，COD 去除率提高 18%。

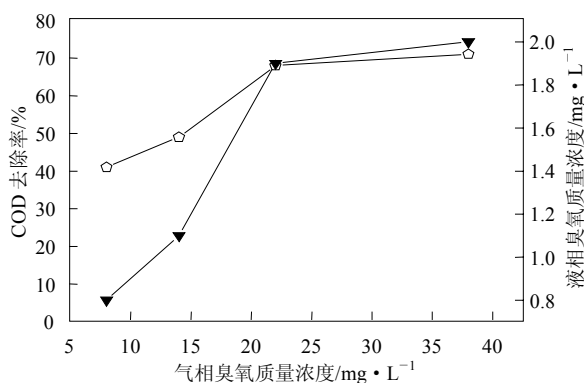


图 5 气相臭氧质量浓度对 COD 去除率影响

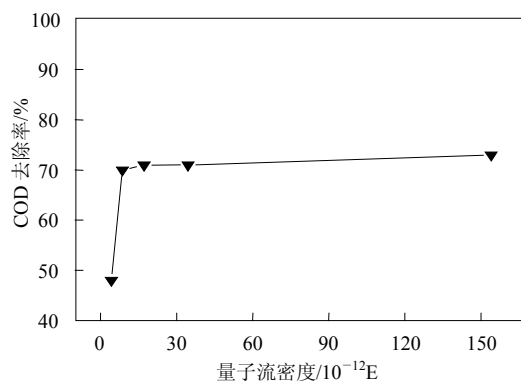


图 6 不同光强对 COD 去除率影响

这主要是当气相臭氧浓度较低时, UV 强化气相和液相臭氧分解具有比较优势, 导致增大气相臭氧浓度使液相臭氧浓度增加不明显, COD 去除率提高不大。当气相臭氧浓度较高时, 一定入射光强的 UV 只能产生一定数量光子, UV 强化气相和液相臭氧分解不具优势, 增大气相臭氧浓度使液相臭氧浓度明显增加, 参与液相反应的臭氧增加, COD 去除率大幅提高。然而继续增加气相臭氧浓度, 液相臭氧浓度和 COD 去除率提高不大, 这主要是受曝气系统臭氧转移效率限制所引起的。

2.2.4 紫外光强度影响

爱因斯坦量子学说把光辐射描述为不连续的细小粒子流, 每一个粒子称作光子。单位时间到达或通过单位面积的摩尔光子数, 称量子流密度, 单位为爱因斯坦 (E) 或微爱因斯坦 (μE)。

$1\text{E}=10^6\mu\text{E}=1\text{mol 光子}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}=6.022\times 10^{23}\text{光子}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, 一个光子所具有的能量 q_λ 为

$$q_\lambda = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

式中, h 为普朗克常数, $h=6.625\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$; C 为光速, $C=2.998\times 10^8\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; λ 为波长, nm。

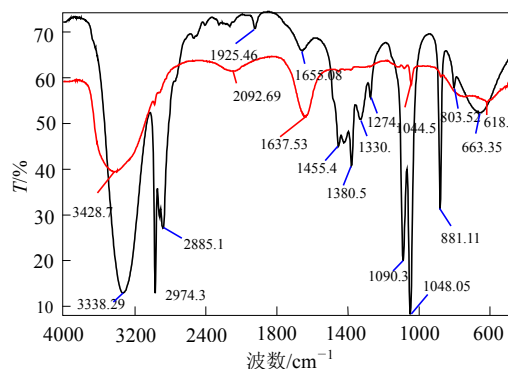
因此 1 W 紫外光单位时间所能够产生 1.28×10^{11} 个光子, 通过实验发现紫外光穿透能力对于腈纶废水系统较弱, 最大有效半径为 250 mm, 实验通过 8 W、15 W、30 W、40 W 和 125 W 紫外灯实现不同光强照射, 来考察紫外光强对催化体系的 COD 去除能力的影响, 结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 当量子密度由 $4.3\times 10^{-12}\text{E}$ 增加到 $8.62\times 10^{-12}\text{E}$ 时 COD 去除率由 48% 增加到 70%, 继续增加量子密度 COD 去除率增加不大。这主要是由于当量子撞击到物质时, 量子的能量可转移到被撞击的物质电子上, 于是物质分子或原子被激活, 从而引起光化学反应。光化学定律指出,

吸收一个量子, 只能激活一个分子或原子, 在实验体系中液相臭氧浓度是一定的, 过量的量子受液相臭氧分子限制, 并不能有效产生光化学反应, 导致光强大于 $8.62\times 10^{-12}\text{E}$ 时 COD 去除率基本不变, 与文献报道基本一致^[13]。同时当量子密度小于 $17.2\times 10^{-12}\text{E}$ 时溶液温升小于 1°C , 而量子密度达 $154\times 10^{-12}\text{E}$ 时溶液温升达 24°C , 但 COD 去除率却没有因温度增加而提高。

3 腈纶污水有机成分变化

腈纶污水中有机成分变化是腈纶污水获得降解的唯一原因, 腈纶废水呈土黄色, 通过 $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{O}_3$ 体系处理后溶液显浅黄色甚至无色。图 7 为处理前后腈纶废水的红外谱图。

图 7 腈纶废水经 $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{O}_3$ 处理前后红外谱图对比

腈纶污水中主要含有丙烯腈、腈类、胺类和醇类等物质^[7]。从图 7 可以看出, 经过 $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{O}_3$ 体系处理后的腈纶废水红外谱图发生较大变化, 一些吸收峰开始变弱或者消失。含腈废水的 $\text{pH}=7\sim 8$, 红外谱图中的 3338.29cm^{-1} 吸收峰主要是胺中 $\nu_{\text{N-H}}$ 或水的 $\nu_{\text{O-H}}$ 吸收峰, 经臭氧催化后水体的 pH 值降到 3 左右, 说明部分物质被氧化成了有机酸, 因而

处理后废水的红外谱图中的 3428.75 cm^{-1} 吸收峰可解释为羧酸中的 $\nu_{\text{O-H}}$ 吸收峰, 并且有机酸与铁离子生成有机酸铁^[14], 使溶液颜色显浅黄色或无色; 同时, 2974 cm^{-1} 和 2885.1 cm^{-1} 处饱和烷烃的 C—H 吸收峰、 1925.46 cm^{-1} 处的 $\text{N}_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 吸收峰、 1655.08 cm^{-1} 处共轭烯烃的 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 吸收峰, $1100\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 处一级醇和二级醇的吸收峰, 881.11 cm^{-1} 和 803.52 cm^{-1} α,α -二取代烯烃和 663.35 cm^{-1} 为顺式二取代烯烃或苯环的 C—H 吸收峰都变弱或者消失。说明 $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{O}_3$ 催化体系可有效降解含腈废水中的腈类、醇类等对生物体有毒害作用的有机物质。通过测定腈纶污水处理前后 BOD/COD 值 (从 0.03 提高到了 0.21), 也进一步印证了上述结论。

4 结 论

通过 Fe^{2+}/UV 催化臭氧体系降解腈纶废水影响因素分析, 得到以下结论: ① Fe^{2+}/UV 催化臭氧体系氧化能力最强, COD 去除率为 72%~78%; ② 获得了 Fe^{2+}/UV 催化臭氧体系优化的 pH 值、 Fe^{2+} 浓度、气相臭氧浓度和光强工艺参数; ③ Fe^{2+}/UV 催化臭氧体系能够消除腈纶废水的生物毒性, 提高腈纶废水的可生物降解性。

参 考 文 献

- [1] Hoigne J, Bader H. Ozonation of water: Role of hydroxyl radicals as oxidizing intermediates [J]. *Science*, 1975, 190(21): 782-783.

- [2] Temesgen G, Mirat D G. Degradation of Tert-Butyl alcohol in dilute aqueous solution by an O_3/UV process [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 5246-5252.
- [3] Youn-Joo An, Elizabeth R C. PAH degradation by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ in perfluorinated surfactant solutions [J]. *Wat. Res.*, 2002, 36: 309-314.
- [4] Zhou H, Smith D W. Advanced technologies in water and wastewater treatment [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 1: 247-264.
- [5] Legube B, Karpel N, Leitner V. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. *Catalysis Today*, 1999, 53: 61-72.
- [6] Peyton G R, Christan R F, Canto K P. Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies[M]. Lewis Pu. 1990: 313-326.
- [7] 张亚雷, 赵建夫, 顾国维. 二步法腈纶废水有机污染物生物降解性实验研究[J]. 同济大学学报, 2001, 29(7): 832-837.
- [8] 包木太, 王娜, 陈庆国, 等. Fenton 法的氧化机理及在废水处理中的应用进展[J]. 化工进展, 2008, 27(5): 660-665.
- [9] 张荣明, 姜丽君, 秦博. Fenton 氧化与 SBMBR 组合工艺处理腈纶废水[J]. 化工进展, 2008, 27(5): 786-790.
- [10] Logager T, Holcman J, Sehested K, et al. Oxidation of ferrous ions by ozone in acidic solution [J]. *Inorg. Chem.*, 1992, 31: 3523-3529.
- [11] Bader H, Hoigne J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. *Water Res.*, 1981, 15: 449-456.
- [12] Chen R, Pignatello J J. Role of quinine intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidation of aromatic compounds [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31(8): 2399-2406.
- [13] Garoma T, Gurol M D. Degradation of Tert-Butyl Alcohol (TBA) in dilute aqueous solution by O_3/UV process [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(19): 5246-5252.
- [14] Safarzadeh A A, Bolton J R, Stephen R C. Ferrioxalate mediated photodegradation of organic pollutants contamination water [J]. *Water Research*, 1997, 31(4): 787-798.



· 征订启事 ·

《石油化工》(月刊) 征订启事

国内刊号: CN 11-2361/TQ 国际刊号: ISSN 1000-8144

国内邮发代号 2-401 定价 15 元/册 全年 180 元

《石油化工》为技术性期刊, 由中国石化集团资产经营管理有限公司北京化工研究院和中国化工学会石油化工专业委员会联合主办, 公开发刊, 月刊, 每月 15 日出版。报道我国石油化工领域的科技成果, 介绍石油化工的新技术、新进展及科技、生产动态, 并承办国内外广告业务。本刊由北京报刊发行局发行, 可在当地邮局订阅。

本刊主要栏目包括: 特约述评、研究与开发、精细化工、工业技术、环境与化工、石油化工新材料、分析测试、进展与述评、技术动态和最新专利文摘等。

《石油化工》是中文核心期刊, 是美国工程索引 (EI)、

美国化学文摘 (CA)、中国期刊网、万方数字化期刊群等数据库的来源期刊, 曾荣获“第二届国家期刊奖提名奖”和“中国石化集团公司科技期评比一等奖”。欢迎大专院校的师生、企事业单位的科研与工程技术人员投稿、订阅。

欢迎订阅! 欢迎投稿! 欢迎刊登广告!

《石油化工》编辑部地址: 北京市北三环东路 14 号北京化工研究院内

通讯地址: 北京 1442 信箱《石油化工》编辑部

邮政编码: 100013

电话: 010-64295032

传真: 010-64295032

电邮: syhg@brici.ac.cn