

试验研究 ·

光化学氧化法对阴离子表面活性剂降解的初步研究

姜少红, 杨 勇, 季 民

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 本试验采用 UV/H₂O₂ 光氧化法处理含有较高浓度阴离子表面活性剂 (LAS) 的模拟废水, 研究了 H₂O₂ 投加量、pH 值、光照时间、紫外灯光强对 LAS 降解率的影响。

关键词: 阴离子表面活性剂 (LAS); UV/H₂O₂; 废水处理

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1001-3644(2006)01-0011-03

Preliminary Study on the Degradation of Anionic Surfactants (LAS) in Wastewater by UV/H₂O₂ Oxidation

JIANG Shao-hong, YANG Yong, JI Min

(School of Environmental Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The simulated wastewater with high concentration of LAS was treated by UV/H₂O₂ oxidation. Factors affecting removal efficiency, such as the amounts of H₂O₂, pH value, the intensity of UV light, were studied and discussed.

Keywords: LAS; UV/H₂O₂; wastewater treatment

1 引言

油气井采出废水中, 通常含有高浓度的表面活性剂 (LAS), 对于这种废水国内外尚无成熟的处理工艺。诸铮等以向含 LAS 的废水中鼓入 O₃, 同时加入 H₂O₂ 和辅助紫外光源照射的方法取得了较好的处理效果^[1]。本文采用 H₂O₂ 和辅助紫外光源照射的方法处理含有高浓度 LAS 的模拟废水, 研究了 H₂O₂ 投加量、pH 值、光照时间、紫外灯光强等反应条件对 LAS 光催化降解效率的影响。

2 实验部份

2.1 试验装置

试验装置示意图如图 1 所示:

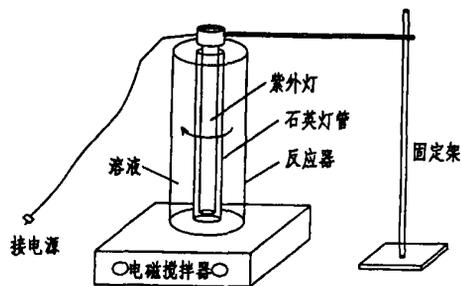


图 1 试验装置示意图

装有紫外灯的石英套管通过固定架竖直放入圆形玻璃反应器中央, 紫外灯外径 2cm, 长 15cm, 功率 11W。石英套管内径为 6cm。反应器高 15cm, 内径为 8cm, 有效容积为 500ml。反应器底部放置搅拌磁子, 整个光反应器置于磁力搅拌器之上。玻璃反应器外壁罩一层铝箔纸, 既可防止其它光线的进入, 又可以提高紫外光的利用率。

2.2 试验方法

模拟水样采用化学纯的十二烷基苯磺酸钠 (LAS) 配制, 其浓度为 600mg/L。

LAS 的测定采用亚甲蓝分光光度法 (与 GB7494-87 等效)^[2], COD 的测定采用重铬酸钾法^[3]。光强的测定采用草酸铁钾化学露光计法^[4]。

试验采用间歇反应的方式。将 500ml 水样置于反应器中, 用稀硫酸或氢氧化钠溶液调节模拟水样的初始 pH 值。投加一定量浓度为 30% 的 H₂O₂ 溶液, 开启搅拌器和 UV 光源, 开始计时, 在适当时间间隔内取样进行分析。待反应结束后, 静置一段时间, 取上清液测定水样的 LAS。

3 结果与讨论

3.1 H₂O₂ 投加量的影响

H₂O₂ 在 UV 的辐射作用下产生具有强氧化性的羟基自由基, 有利于提高有机物的氧化降解效果。当模拟废水 LAS 浓度为 600mg/L, 相应的 COD 浓度为 200mg/L, 控制初始 pH = 6.5, 反应时间为 30min, 紫

收稿日期: 2005-04-06

作者简介: 姜少红(1980-), 女, 山东烟台人, 天津大学环境科学与工程学院环境工程专业 2003 级在读硕士研究生, 研究方向为水和废水处理。

外灯功率为 11W，相应光强为 $0.7512\text{mw}/\text{cm}^2$ ，试验测得 LAS 和 COD 的去除率随 H_2O_2 投加量的变化见图 2。

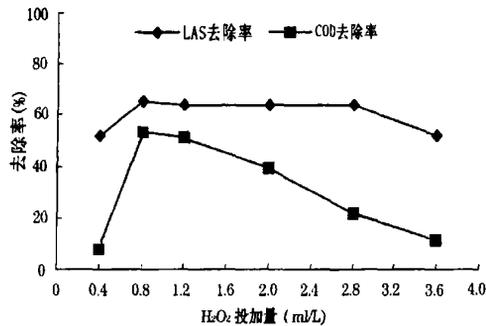


图 2 H_2O_2 投加量对 LAS、COD 去除率的影响

从图 2 可以看出，在紫外光作用下，随着 H_2O_2 浓度的增加，LAS 和 COD 的去除率有先增大后减小的趋势。当 H_2O_2 投加量增加到 $0.8\text{ml}/\text{L}$ 时，LAS 去除率和 COD 去除率为最大，分别为 65.30% 和 53.20%。此后，继续加大 H_2O_2 投加量，废水的处理效果并没有得以提高，反而出现了不同程度的下降。

当 H_2O_2 浓度较低，有机物浓度较高时， H_2O_2 投加量的增加有利于产生更多的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ，它们受副反应的干扰较小，有较多的机会和有机物反应，因而废水的处理效果随投加量的增加而明显提高。但当 H_2O_2 浓度过高时，溶液中发生了以下反应：



溶液中过量的 H_2O_2 与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成过氧化羟基自由基 $\text{HO}_2 \cdot$ ，而过氧化羟基自由基的氧化性能较 $\cdot\text{OH}$ 弱，并且生成的 $\text{H}_2\text{O} \cdot$ 可以继续与 $\cdot\text{OH}$ 反应，这不仅消耗了 $\cdot\text{OH}$ ，降低了羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 攻击有机物分子的可能性，而且还使 H_2O_2 无效分解，最终导致 LAS 去除率和 COD 去除率的降低^[5]。同时，由于过氧化羟基自由基 $\text{HO}_2 \cdot$ 较弱的氧化性，仅将 LAS 部分氧化为其它中间产物，导致 COD 的去除效率较 LAS 明显降低。

因此，在处理 LAS 废水的过程中，应控制适当的 H_2O_2 投加量， H_2O_2 投加量过低或过高都将影响其氧化降解能力。本试验确定 H_2O_2 最佳投加量为 $0.8\text{ml}/\text{L}$ 。

3.2 pH 值的影响

影响氧化降解效果的因素较多，其中水样的 pH 值非常重要。在模拟废水 LAS 浓度为 $600\text{mg}/\text{L}$ ，相应的 COD 浓度为 $200\text{mg}/\text{L}$ ， H_2O_2 投加量为 $0.8\text{ml}/\text{L}$ ，在反应时间为 30min，紫外灯功率 11W，相应光强为 $0.7512\text{mw}/\text{cm}^2$ 的条件下，得出 pH 值与 LAS 和 COD 去

除率的关系如图 3 所示。

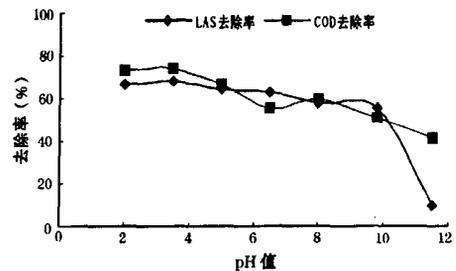


图 3 pH 值对 LAS、COD 去除率的影响

从图 3 可以看出，当反应体系 pH 值较小时，LAS、COD 的去除效果较好。当 pH 值为 3.5 时，LAS 的去除率和 COD 的去除率为最大，分别为 68.2% 和 74.4%。随 pH 值的升高，降解效率呈缓慢下降的趋势，pH 值达到 10 时，去除率急剧下降。

分析原因主要有：(1) 当溶液中 H^+ 浓度过高时，由反应 $\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 可知，过量的 H^+ 起到了捕捉 $\cdot\text{OH}$ 的作用，造成处理效果下降^[6]。(2) 在碱性条件下， H_2O_2 的分解速度远比酸性条件下快，其分解反应为： $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ，这是一无效分解反应；同时 LAS 降解产生的 CO_2 在溶液中转化为 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- ，二者反应速率常数 ($k_1 = 3.9 \times 10^8 \text{ (L/mol}\cdot\text{s)}$ ， $k_2 = 8.5 \times 10^6 \text{ (L/mol}\cdot\text{s)}$) 很大，对 $\cdot\text{OH}$ 起着清除作用，因此降低了对有机物的氧化分解能力^[7]。

3.3 反应时间的影响

增加光照时间，理论上可以增加激发态分子的数目，并增加 $\cdot\text{OH}$ 的生成数量，从而提高光化学反应产物产率。控制试验条件为：模拟废水的 LAS 浓度为 $600\text{mg}/\text{L}$ ，相应的 COD 浓度为 $200\text{mg}/\text{L}$ ； H_2O_2 投加量为 $0.8\text{ml}/\text{L}$ ；废水 $\text{pH} = 3.5$ ；紫外灯功率 11W，相应光强为 $0.7512\text{mw}/\text{cm}^2$ ，得到 LAS 和 COD 去除率与反应时间的关系如图 4。

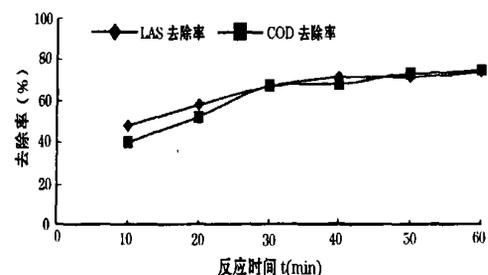


图 4 反应时间对 LAS、COD 去除率的影响

由图 4 可以看出，随着反应时间的增加，水中 LAS 和 COD 降解率逐渐加大，反应 10min 后，LAS 去

除率为 47.6%，反应 30min，LAS 去除率为 67.2%。当时间继续延长，去除率增加不显著。当反应 1h 后，LAS 去除率为 74% 以上。试验确定适当的反应时间为 30min。

在 LAS 降解过程中，LAS 和 COD 降解率的变化趋势较为一致，这说明在整个反应中羟基自由基对磺酸基的氧化、苯环的开环和有机物的矿化（化学需氧量的变化）的作用是较为一致的。

3.4 UV 光强的影响

紫外光照射功率的增加能增强 H_2O_2 的氧化性能。本试验采用功率分别为 11W（一根灯管），22W（两根灯管），33W（三根灯管），相应光强分别为 $0.7512 \text{ (mw/cm}^2\text{)}$ 、 $1.77 \text{ (mw/cm}^2\text{)}$ 、 $2.56 \text{ (mw/cm}^2\text{)}$ 的紫外灯，来考察不同光强下 LAS 和 COD 的去除率。控制试验条件为：模拟废水的 LAS 浓度为 600 mg/L ，相应的 COD 浓度为 200 mg/L ； H_2O_2 投加量为 0.8 ml/L ；废水 $\text{pH}=3.5$ ，光强对 LAS 去除率的影响见图 5，对 COD 去除率的影响见图 6。

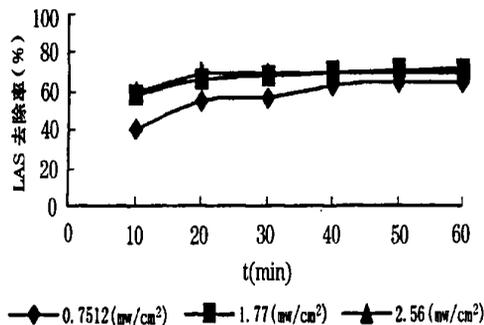


图 5 光照强度对 LAS 去除率的影响

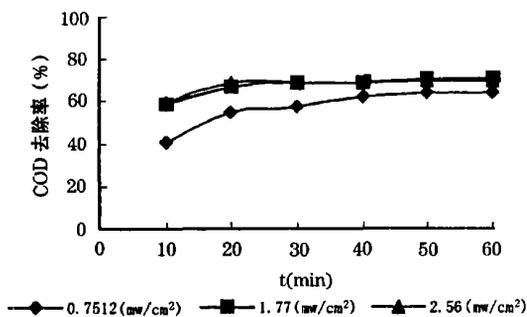


图 6 光照强度对 COD 去除率的影响

光强与光催化降解速率的关系比较复杂。由图 5 可以看出：当紫外灯光强由 0.7512 mw/cm^2 提高到 1.77 mw/cm^2 时，LAS 的去除率平均增加了 12.3%；但当光强由 1.77 mw/cm^2 增加到 2.56 mw/cm^2 时，去除率

变化较小，仅增加了 2.4%。从图 6 可以看出，增加紫外灯光强对 COD 降解的影响与对 LAS 影响情况较为相近，但其变化幅度相对于 LAS 去除率的变化要大。

由此可知，在体系中紫外灯光强的增加有助于 LAS、COD 氧化降解，加快反应速度，从而提高 LAS 和 COD 的去除率。但超过一定值后，光强的增加对 LAS 的降解影响较小。分析认为，当光照强度大到某一程度时，其量子效率较差，另外，产生的 $\cdot\text{OH}$ 会自发反应生成 H_2O_2 ，而 H_2O_2 氧化有机物的速率比自由基要慢很多，因而光降解效率下降。可见光照强度过大并不一定有效。从这里可以看出，对于某一特定污染物光氧化降解，提高光照强度不一定是最有效的办法。

4 结 论

4.1 采用 UV/ H_2O_2 法处理含有较高浓度 LAS 的模拟废水存在一个 H_2O_2 最佳投加量，本试验条件下， H_2O_2 最佳投加量为 0.8 ml/L ，过多投加 H_2O_2 会对 LAS 的降解有不利影响。

4.2 LAS 和 COD 的去除率随 pH 的增高而下降。当 $\text{pH} < 3.5$ 时，LAS 降解效果最好，当 $\text{pH} > 10$ 后，LAS 的降解率会出现急剧下降的趋势。

4.3 随着反应时间的增加，水中 LAS 和 COD 降解率逐渐增加，在 30min 的反应时间内，基本可达稳定状态。

4.4 提高紫外灯光强，有利于提高 LAS 的降解效率，但当光强达到一定值后，光强增加对 LAS 降解率便不存在明显影响。

4.5 由试验数据可知，COD 去除率与 LAS 去除率存在较好的正相关性，这表明光催化氧化可将 LAS 降解为无机物。

参考文献：

- [1] 诸 铮,张光吉,王 坚. 紫外光解氧化去除水样中阴离子表面活性剂[J]. 山西煤炭管理干部学院学报,2003,30(2):92-95.
- [2] 国家环保局主编. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1997.432-439.
- [3] 国家环保局主编. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1997.354-356.
- [4] 顾 平,颜育平. 紫外线光源的光强测定方法[J]. 中国给水排水,1993,9(4):39-42.
- [5] 朱静平,谢 嘉. 水中 LAS 的光催化氧化处理研究[J]. 四川环境,2001,20(3):28-29.
- [6] 岳林海,樊邦棠,等. 半导体复合体系对表面活性剂及印染废水的光催化降解研究[J]. 环境污染与防治,1994,16(2):21-26.
- [7] 张蔚文,张 灼. 降解直链烷基苯磺酸钠(LAS)菌株的筛选及其降解治理的研究[J]. 环境科学与技术,1991,54(3):2-6.