文章编号: 1001-8719(2009)06089608

Fe²⁺ / UV 催化臭氧法降解腈纶废水

于忠臣¹,王 松²,吕炳南³,吴增炎⁴,刘小建⁴

(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 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 4. 大庆石化公司水气, 黑龙江 大庆 163714)

摘要:研究了 Fe^{2+}/UV 催化臭氧对腈纶废水的降解特性,分析了 Fe^{2+} 与 O_3 的质量浓度比([Fe^{2+}]/[O_3])、气相 臭氧质量浓度和紫外光强对 Fe^{2+}/UV 催化臭氧降解腈纶废水效果的影响,讨论了 Fe^{2+}/UV 催化臭氧工艺中光催 化反应动力学特征,并利用红外光谱表征了降解后腈纶废水中有机物基团的变化。结果表明,当[Fe^{2+}]/[O_3]为 $3.2 \sim 3.8$ 、气相臭氧质量浓度为 20~ 30 mg/L 和光量子流密度为 8.62×10^{-12} Einstein 时,腈纶废水降解效果较好。 Fe^{2+}/UV 催化臭氧工艺降解腈纶废水的反应符合类一级动力学反应,腈纶废水初始 COD 值在 320~400 mg/L 范 围内时,一级反应速率常数在 0.01518~ 0.01762 min⁻¹范围。温度对 Fe^{2+}/UV 催化臭氧降解腈纶废水反应的影响 具有双重性,温度在 25~ 30℃范围时,降解反应最快。经 Fe^{2+}/UV 催化臭氧处理后,腈纶废水中有机基团被有效 降解。

关 键 词: 臭氧; 腈纶废水; Fe²⁺/UV; 反应速率; 动力学 中图分类号: X172 文献标识码: A

ACRYLIC FIBER WASTEWATER DEGRADATION BY Fe²⁺ / UV CATALYSIS OZONATION PROCESS

YU Zhong-chen¹, WANG Song², LÜ Bing-nan³, WU Zeng-yan⁴, LIU Xiao-jian⁴

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

2. School of Earth Sciences, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China; 3. School of Municipal and Environment Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 4. Water Gas Plant, Daqing Petro-Chemical Company, Daqing 163714, China)

Abstract: The oxidation degradation of acrylic fibers wastewater was studied by Fe^{2+}/UV catalysis ozonation process. The influencing factors to the oxidation capacity of process were discussed in detail, such as the mass concentration ratio of Fe^{2+} to $O_3([Fe^{2+}]/[O_3])$, gas phase ozone mass concentration and UV light intensity. Photo-catalysis kinetic characteristic of this process was analyzed, and evolution of organic functional groups in acrylic fibers wastewater after treatment was characterized according to infrared spectrometry analysis. The results showed that when $[Fe^{2+}]/[O_3]$ was in the range of 3. 2– 3. 8, gas phase ozone concentration degradation of acrylic fibers wastewater could reach the best one. The reaction of oxidation degradation in Fe^{2+}/UV catalysis ozonation process proceeded in accordance with a pseudo first-order kinetics, and the first-order rate constant was in the range of 0. 01518– 0. 01762 min⁻¹, while the initial COD of acrylic fibers wastewater was in the range of 320– 400 mg/L. Temperature had two-side influence to the reaction rate in Fe^{2+}/UV catalysis ozonation process. The reaction rate reached its maximum value

收稿日期: 2008 05-29

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项目(0706D01040405)和大庆高新区创新基金研发项目(DQGX08YF016)资助

as temperature in the range of 25- 30 °C. Organic compounds in acrylic fibers wastewater could be effectively degraded by Fe^{2+}/UV catalysis ozonation process.

Key words: ozonation; acrylic fibers wastewater; Fe²⁺ /UV; reaction rate; kinetic

湿法腈纶生产工艺排放的废水中含有 SCN⁻、 CN⁻、丙烯腈低聚物和丙烯腈单体等物质,可生化 性差。某石化公司的腈纶废水经生物工艺处理后, 废水排放仍然严重超标,有效解决腈纶废水超标排 放是需研究的关键问题。

臭氧因难于氧化腈纶废水有机物而限制了其应 用。催化臭氧化法是使臭氧通过链式反应产生羟基 自由基(OH•)^[1],使腈纶废水中难以用臭氧单独 氧化的有机物得到降解,可明显提高废水的处理效 果。许多学者采用 O₃/UV^[2]、H₂O₂/UV^[3]、O₃/ H₂O₂/UV^[4] 和 O₃/固体催化剂(TiO₂、MnO₂ 等)^[5-6]等高级氧化技术降解 TBA 和 PAH 等有机 污染物, 取得了较好的效果, 但以上研究均是针对 一种特定污染物。腈纶废水属于多污染成分的混合 有机废水. 有机物种类达 20 种之多^[7]。通过试验发 现,采用单独臭氧氧化时,COD 降解率很低; O_3/UV 和 H_2O_2/UV 在有效时间内也不能实现 COD 大规模降解。 笔者受 O₃/H₂O₂/UV 工艺和 Fenton 原理 启发、利用 价 格低 廉的 Fe²⁺ 代 替 H_2O_2 ,开发了 Fe²⁺ / UV 催化臭氧降解腈纶废水工 艺(以下简称为 $Fe^{2+}/UV/O_3$ 工艺), 探讨了光强、 Fe²⁺ 与 O₃ 的质量浓度比([Fe²⁺]/[O₃])和气相臭氧 质量浓度对催化臭氧降解性能的影响规律、并分析 了 $Fe^{2+}/UV/O_3$ 工艺的降解动力学、为其在水处理 领域的应用提供可靠的理论基础和技术支持。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置由光催化反应器、紫外灯、氧气钢瓶、 臭氧发生器、流量计和蠕动泵等组成,如图 1 所示。 紫外灯主波长为 254 nm,功率为 10 W;催化臭氧 反应器为内外嵌套式结构,由有机玻璃制成;布气 系统为反应器底部砂芯,尺寸为 150 mm × 500 mm, 有效容积 8400 mL;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。试 验采用分批操作,实验温度由温控仪控制。每次取 8400 mL 腈纶废水水样与一定浓度的 Fe²⁺ 放入溶液 箱内,通过蠕动泵一并送入反应器内,在紫外光和



flowchart of Fe²⁺ / UV/ O₃ process

1-Oxygen tank; 2-Ozone generator; 3-Flow meter; 4-Solution tank; 5-Peristaltic pump; 6-Sample connection;

7-Ozone absorber; 8-Ultraviolet lamp;

9-Temperature controller; 10-Heater; 11-Water tank.

臭氧作用下发生降解反应, 每隔 20 min 取样测定其 COD 值。

1.2 分析方法

采用碘量法测定气相臭氧质量浓度,采用靛蓝 盐法测定液相臭氧质量浓度^[8],采用酸性重铬酸钾 法测定废水的 COD 值,采用 HANNA 便携式 pH/ ORP 测量仪测定 pH 值,采用傅里叶变换红外光谱 仪分析废水中有机物官能团的变化。

1.3 实验水样及试剂

实验水样取自腈纶废水处理系统总排放口,水 质情况如表1所示。NaOH、FeSO4・7H2O 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 Fe²⁺ 储备液。

表 1 用于 Fe^{2+} / UV/O₃ 工艺的 腈纶废水的水质

Table 1 Water quality of acrylic fibers wastewater

for Fe²⁺ / UV/O₃ process

11	Main organic pollutant concentration/(mg·L ⁻¹)					
рп	COD	CN-	\mathbf{SS}	SC N-	NH‡-N	Oil
7.0-8.2	290- 350	0.35-0.65	40- 75	0.8-1.2	40- 58	3.0-6.4

2 结果与讨论

2.1 Fe²⁺ / UV/O^a 工艺的影响因素

2.1.1 腈纶废水样初始 pH 值(pH₀)的影响 pH 值反映腈纶废水样的酸碱性, 腈纶废水样 非中性初始 pH 值(pH₀)势必会增加 Fe²⁺/UV/O₃ 工艺运行成本。采用 Fe²⁺/UV/O₃ 工艺对不同 pH₀ 的腈纶废水处理 120 min 后, 其 COD 去除率(r) 列 于表 2。r 定义为去除的 COD 与初始 COD(COD₀)

的比值,r= (CODo- COD)/CODo。

表 2 不同 pH₀ 腈纶废水样经 Fe²⁺ / UV/O₃ 工艺处理后 其 COD 去除率(r)

Table 2 The COD removal rate(r) of a crylic fibers was tewater with different pH₀ treated by Fe²⁺ / UV/O₃ process

	1 .	Ð	- 1	
pH_{0}	r/ %	pH ₀	r / %	
2.0	73.2	7.0	76. 1	
3.0	70. 1	8.0	73.2	
4.0	72.4	9.0	70.8	
5.0	76.5	10.0	75.4	
6.0	75.3			

从表 2 可以看出,当腈纶废水样的 pH₀ 在 2~ 10 范围时,COD 去除率能达到 70.1%~76.5%, 可见 Fe²⁺ /UV/O₃ 工艺的氧化能力基本不受 pH₀ 的影响。这是因为在该工艺反应过程中有机物被氧 化成有机酸,使水样 pH 值下降并稳定在 3.0~3.5 之间的缘故。

2.1.2 紫外光强度的影响

量子学说把光辐射描述为不连续的光量子流(单 位时间到达或通过单位面积的摩尔量子数,称量子 流密度),单位为爱因斯坦(Einstein)。

1 Einstein= 1 mol 量子/(s・m²) = 6.022×10²³ 量子/(s・m²)

1 个量子所具有的能量 $q \lambda = h \cdot \frac{c}{\lambda}$, 其中, h 为普 朗克常数, $h = 6.625 \times 10^{-34}$ J·s; c 为光速, $c = 2.998 \times 10^8$ m/s; λ 为波长, nm。

1 W 紫外光在单位时间内能够产生 1. 28 × 10¹¹ 个光量子。实验发现,对于腈纶废水系统,紫外光 穿透能力较弱,最大有效半径为 250 mm。采用 8、 15、30、40 和 125 W 紫外灯,以实现不同的光量子 流密度,即不同的光强(*I*)照射,考察紫外光强对



图 2 不同紫外光强(*I*)对 Fe²⁺ /UV/O₃ 工艺的腈纶废水 COD 去除率(*r*)影响

Fig. 2 The effect of photon flux density(I) on the COD removal rate (r) of acrylic fibers wastewater treated by Fe²⁺ / UV/ O₃ process

 Fe^{2+} /UV/O₃ 工艺降解能力的影响,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出, COD 去除率 r 随量子流密度 的增加而增加。当量子流密度由4.3×10⁻¹² Einstein 增加到 8.62×10⁻¹² Einstein 时, r 由 48% 增加到 70%; 继续增加量子流密度, r 并没有明显增加。 这是由于当量子撞击到物质时,量子的能量转移到 被撞击的物质电子上,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1 个量 子,只能激活1 个分子或原子。在实验工艺中,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,因而继续增加 量子流密度不会有效增大 COD 的去除率,这与 Garoma 等^[9]的结论基本一致。

2.1.3 气相臭氧质量浓度([O₃]g)的影响

根据亨利定律, 臭氧催化反应是通过气液界面 传质过程的液相反应, 液相臭氧质量浓度在一定范 围内与气相臭氧质量浓度相关。表 3 列出了 Fe^{2+} / UV/O₃ 工艺采用不同气相臭氧质量浓度[O₃]_g 时腈 纶废水的 COD 去除率。如表 3 所示, 当[O₃]_g 时 8.1 mg/L 增加到 14.2 mg/L 时, 液相臭氧质量浓 度[O₃]₁ 仅提高 0.3 mg/L, COD 去除率提高 8%, 而[O₃]_g 由 14.2 mg/L 增加到 22.3 mg/L 时, [O₃]₁ 提高 1.9 mg/L, COD 去除率提高 18%, 当[O₃]_g 由 22.3 mg/L 增大至 38.1 mg/L, [O₃]₁ 和 COD 去 除率变化不大, 因此当[Fe^{2+}] = 70 mg/L 时, 优化 的[O₃]_g 为 20~ 25 mg/L。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 3	Fe ²⁺ / UV/O ₃ 工艺采用不同气相臭氧质量浓度([O ₃] _g)
	时腈纶废水的 COD 去除率

Table 3 The COD removal rate(r) of acrylic fibers wastewater treated by Fe²⁺ /UV/O₃ process with different [O₃]_g

$[O_3]_g / (mg \cdot L^{-1})$	$[O_3]_1/(mg \cdot L^{-1})$	r / %
8.1	0.8	41.4
14. 2	1.1	49.7
22.3	1.9	68.2
38.1	2.0	71.3

 $[O_3]_1$ —The mass concentration of liquid phase O_3

研究表明, 当[O₃]。较低时, UV 强化气相和 液相臭氧的分解具有比较优势, 导致增大[O₃]。而 [O₃]¹ 增加不明显, COD 去除率提高不大。当 [O₃]。较高时, 一定入射光强的 UV 只能产生一定 数量光量子, UV 强化气相和液相臭氧的分解不具 优势, 增大[O₃]。使[O₃]¹ 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 [O₃]⁸, [O₃]¹ 和 COD 去除率提高不大, 这主要受 曝气系统臭氧转移效率限制所引起的。

2.1.4 Fe²⁺ 与 O₃ 质量浓度比([Fe²⁺]/[O₃])的影 响

 Fe^{2+} 是形成高强氧化工艺的引发剂,紫外光强 度在很大范围内对 O₃ 的氧化性影响不大,影响其 氧化能力有效发挥关键在于[Fe^{2+}]/[O₃]。在[O₃]_g 为 22 mg/L、反应时间 120 min 条件下,考察了 Fe^{2+} /UV/O₃工艺中[Fe^{2+}]/[O₃]对 COD 去除率的 影响,如表 4 所示。

表 4 Fe²⁺ /UV/O₃ 工艺的[Fe²⁺]/[O₃]对腈纶废水 COD 去除率(r)的影响

Table 4 The effect of $[Fe^{2+}]/[O_3]$ in $Fe^{2+}/UV/O_3$ process on the COD removal rate(r) of acrylic fibers wastewater

	. ,	
$[Fe^{2+}]/[O_3]$	r/ %	$[Fe^{2+}]/(mg \cdot L^{-1})$
2.03	54.1	44. 8
2. 55	68.2	56.0
3.05	72.4	67.2
3. 50	75.3	78.4
4.07	54.8	89.6
4.58	32.6	100. 8
5.09	20.9	112.0

从表 4 可以看出, [Fe²⁺]/[O₃] 对 Fe²⁺ / UV/O₃ 工艺的腈纶废水 COD 去除率的影响具有双重性, 即具有拐点。当[Fe²⁺]/[O₃]由2:03 提高到 3:50, COD 去除率提高 21.2%; 而[Fe²⁺]/[O₃] 由 3.50 提高到 5.09, COD 去 除 率 降 低 54.4%, 导 致 Fe²⁺/UV/O₃工艺高氧化降解性完全丧失。因此优 化的[Fe²⁺]/[O₃]为 3.2~ 3.8, [Fe²⁺]为 70~ 80 mg/L。

在酸性介质条件下, Fe^{2+} 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·), 如式(1)、(2)所示。当[Fe²⁺]过量时, 过量的 Fe^{2+} 成为OH·的杀灭剂^{10]}, 如式(3)所示, Fe^{2+} 会与 OH·反应而使催化体系的氧化能力降低, 使 COD 去除率降低。特别是, 在 UV 光作用下, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 构成循环^[11], 如反应式(4) 所示, 更强化了式 (3)的反应。

$$F e^{2t} + O_3 \longrightarrow Fe(IV) O^{2t} + O_2$$
(1)

$$\operatorname{Fe}(\operatorname{IV})\operatorname{O}^{2*} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \longrightarrow \operatorname{Fe}^{3*} + \operatorname{OH} \bullet + \operatorname{OH}^{-} (2)$$

$$\operatorname{Fe}^{2*} + \operatorname{OH}^{\bullet} \longrightarrow \operatorname{Fe}^{3*} + \operatorname{OH}^{-}$$
 (3)

$$\operatorname{Fe}^{3+} + \operatorname{H}_2 O \xrightarrow{h_V} \operatorname{Fe}^{2+} + O H \bullet + H^+$$
 (4)

这从理论上印证了 Fe²⁺ 加入后, 形成 Fe²⁺ / U V/O₃ 工艺高效的 COD 去除率以及初期 COD 去 除率高的原因。

2.2 Fe²⁺ / UV/ O³ 工艺的动力学分析 2.2.1 Fe²⁺ / UV/ O³ 工艺温度的确定

研究 温度对 $Fe^{2+}/UV/O_3$ 工艺的腈纶废水 COD 去除率的影响规律,目的是为获得优化的温度 控制参数,提高反应效率和减少操作时间。表 5 为 反应时间 120 min 时,温度对 $Fe^{2+}/UV/O_3$ 工艺 COD 去除率的影响。

表 5 温度对 Fe²⁺ /UV/O₃ 工艺 COD 去除率的影响 Table 5 The effect of temperature(*T*) in Fe²⁺ /UV/O₃ process on the COD removal rate(*r*) of acrylic fibers wastewater

<i>T</i> / ℃	r/ %	<i>T / °</i> C	r/ %
16	58.3	30	75.3
20	65.7	35	70.4
25	73.2	40	60.2

从表 5 可看出, 温度对 Fe²⁺/UV/O₃ 工艺 COD 去除率的影响具有双重性。温度低于 30℃时, 升高温度可以提高腈纶废水 COD 去除率, 最大可 以提高 20%。当温度高于 35℃时, 升高温度 COD 去除率反而降低, 温度升至 40℃时, COD 去除率 降至最低点。这一结果与阿仑尼乌斯所表述的温度 与反应速率的关系相矛盾。究其原因, 温度升高能 够增大分子间碰撞速率, 但温度从 30℃升高 40℃

时,臭氧液相溶解度降低 6.01 mg/L,臭氧半衰期
减少 30% 以上,说明温度升高使臭氧的稳定性降低
(如表6所示),导致实际参加反应的臭氧减少,造
成温度对 Fe ²⁺ /UV/O3 工艺 COD 去除率的影响存
在拐点。Fe²+ / U V / O₃ 工艺优化温度为 25~ 30℃。

表 6 不同温度下臭氧在水相的饱和质量浓度和 其半衰期 (pH= 7)^[12]

Table 6 Saturated mass concentration($[O_3]_s$) and half life

time($t_{1/2}$) of ozone in water (pH= 7) at

different temperature(T)

T / \degree C	$[0_3]_{S}/(mg \cdot L^{-1})$	$t_{1/2}/m$ in
15	16. 79	30
20	12.86	20
25	10. 58	15
30	8.13	12
35	4.62	8
40	2.12	-

 $[O_3]_g = 3\%$

2.2.2 Fe²⁺ / UV / O3 工艺的动力学模型

基于 O₃ 的高级氧化过程,有机物的降解作用 是 O₃ 单独氧化和羟基自由基(OH•)联合作用的结 果,如图 3 所示^[1]。O₃ 分子选择性与腈纶废水中的 有机物反应,在中性或酸性中依据 O₃ 浓度不同遵 循一级或二级反应^[13], Fe²⁺/UV/O₃ 体系中链式反 应产生的无选择性的 OH•与有机物反应遵循二级 反应^[14],但是生成 OH•的反应受多种因素影响, 过程极其复杂。Fe²⁺/UV/O₃ 工艺简化的 OH•生 成途径如图 4 所示,各途径的 OH•生成速率列于 表 7。由图 4 可以看出,OH•主要通过 H₂O₂途径 和 Fe(IV)O²⁺途径生成;由表 7 可以看出两条途径 的 OH•生成速率并不大。因此,Fe²⁺/UV/O₃ 体 系中 OH•生成反应速率成为其 COD 降解动力学 限制因素。



 $R \cdot - Free \ radical; \ M - Organic \ matter; \ S_i - Free \ radical \ scavenger; $M_{ox} - Oxidized \ organic \ matter; \ P - product$

图 4 Fe²⁺/UV/O₃ 体系羟基自由基(OH・)的生成模式 Fig. 4 Hydroxyl radical (OH・) generation model in Fe²⁺/UV/O₃ system

表 7 Fe²⁺ / UV/ O₃ 体系不同反应途径生成羟基 自由基(OH・)的反应速率常数

 Table 7
 Reaction rate constants(k) of hydroxyl

 radical (OH ·) generation through different reaction

 pathways in Fe²⁺ / UV/ O₃ system

Reaction pathway	k
$O_3 + H_2O \xrightarrow{h_Y} H_2O_2$	$k_0 = 2.98 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} ^{[15]}$
$H_2O_2 \xrightarrow{h_Y} OH \cdot$	$k_2 = 4.81 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ [15]}$
0 ₃ + H ₂ O ₂ →ОН•	$k_1 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/} (\text{L} \cdot \text{s})^{[16]}$
$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow OH \cdot$	$k_3 = 70 \text{ mol}/(L \cdot s)^{[17]}$
$O_3+ Fe^{2+} \longrightarrow Fe(IV) O^{2+}$	$k_4 = 8.2 \times 10^5 \text{ mol/} (\text{L} \cdot \text{s})^{[10]}$
$\operatorname{Fe}(\operatorname{IV})\operatorname{O}^{2+}+\operatorname{H}_2\operatorname{O}\longrightarrow\operatorname{OH}\boldsymbol{\cdot}$	$k_5 = 1.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

参照以上研究, 在[Fe²⁺]为70 mg/L、[O₃]_g为 22 mg/L、温度 25 ℃、臭氧流量 200 L/h、初始腈 纶废水 COD₀为 320 和 400 mg/L 条件下, 历时 120 min, 每间隔 20 min 测定腈纶废水的 COD 值。 腈纶废水的 COD 值随时间的变化如图 5 所示。



图 5 在 O₃ 和 Fe²⁺ / UV/O₃ 工艺中不同 COD₀ 腈纶废水的 COD 随降解时间的变化

Fig. 5 The COD of acrylic fibers wastewater with different COD_0 vs the degradation time in O_3 and

Fe²⁺ / UV/ O₃ processes

(1) O₃, COD₀= 320 mg/L;
 (2) Fe²⁺ / U V/O₃, COD₀= 400 mg/L;
 (3) Fe²⁺ / U V/O₃, COD₀= 320 mg/L

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

从图 5 可看出,在 Fe²⁺ /UV/O₃ 工艺中,不同 COD₀ 的腈纶废水均逐渐获得降解,其 COD 下降, 这是 O₃ 氧化和羟基自由基(OH•)氧化平行反应所 致,但 O₃ 单独氧化降解时,腈纶废水 COD 的下降 很少。采用前者催化氧化 60 min,腈纶废水 COD 去除率达到 50%;催化氧化 120 min, COD 去除率 达到 77%,显示出极强 COD 降解性能,一步即可 实现腈纶废水处理排放达标。采用 O₃ 单独氧化降 解 120 min 时,腈纶废水 COD 去除率仅有 15%。 由图 5 不同 COD₀ 腈纶废水的 Fe²⁺ /UV/O₃ 工艺的 降解规律,假定反应级数为 n,则有式(5)的表达 式。

$$- \frac{\mathrm{d(COD)}}{\mathrm{d}t} = k(\mathrm{COD})^{n}$$
 (5)

式(5)中, - d(COD)/dt为以 COD 表示的有机物降 解速率; k为综合反应速率常数; n为反应级数。

为获得反应级数 n, 对式(5)取自然对数,以 ln(-d(COD)/dt)对 ln(COD_{Average})作图(图6),曲 线斜率即为反应级数 n。从图6可以看出,对于 COD_{Average},速率常数在100 min 内近似为常数。





Fig. 6 Dual log correlation of degradation reaction rate and COD_{Average} of acrylic fibers wastewater in Fe²⁺ / UV/O₃ process Disperse dot; — Fit liner curve

从图 6 可看出, h(- d(COD)/dt) 与 h(COD_{Average}) 曲线经线性回归所得直线斜率为 0.99677, 其回归系 数为 99.58%,因此可以确认催化臭氧反应符合类 一级动力学反应,即 *n*= 1。

同理,为获得反应速率常数 k, 对式(5)积分, 有 ln((COD)o/(COD))= kt, 曲线斜率即为反应速 率常数 kg,在腈纶废水 CODo 值为 320 和400 mg/L 条件下,O₃ 和 Fe²⁺ / U V / O₃ 工艺反应速率常数求 解曲线如图 7 所示。



图 7 Fe²⁺ / UV/₃ 工艺的反应速率常数求解曲线 Fig. 7 solving curve of reaction rate constant for degradation of acrylic fibers wastewater in O₃ and Fe²⁺ / UV/O₃ processes (1) O₃, COD₀= 320 mg/L; (2) Fe²⁺ / UV/O₃, COD₀= 320 mg/L; (3) Fe²⁺ / UV/O₃, COD₀= 400 mg/L

从图 7 可以看出,在 100 min 时间内, $ln(COD_0/COD)$ 与时间 t 具有很好的线性关系,曲线斜率线性 回归系数大于 99.7%。O₃和 Fe²⁺/UV/O₃ 工艺的 一级速率常数如表 8 所示。Fe²⁺/UV/O₃ 对腈纶废 水的降解作用是 O₃氧化和 OH・氧化联合作用,其 简化动力学模式如图 8 所示。

表 8 O₃ 和 Fe²⁺ / UV/O₃ 工艺的一级降解反应速率常数

Table 8 First order rate constants for degradation

reaction in O₃ and Fe²⁺ / UV/O₃ processes

Deserves	$COD_0/$	11 1	Regression
Process	$(mg \cdot L^{-1})$	<i>ki</i> m1n ¹	$\operatorname{coefficient}/\%$
03	320	0. 00159	99.79
P 2+ (UN / O	320	0.01518	99.83
$Fe^{2T}/UV/O_3$	400	0.01762	99.86



图 8 Fe²⁺ / UV/O₃ 工艺降解反应的动力学模式图 Fig. 8 The kinetic model of degradation reaction in Fe²⁺ / UV/O₃ process

优化操作条件下, Fe²⁺ /UV/O₃ 体系中的 OH・ 全部与腈纶废水中的有机物反应, 其反应遵循二级 反应。根据图 8 相应的一级速率常数可表达为 ishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net 式(6)[18]。

902

 $k = k [O_3] + k^{T}k^{*} [OH \cdot] \approx k^{T}k^{*} [OH \cdot]$ (6) 式(6)中, k 为 Fe²⁺/UV/O₃ 工艺降解腈纶废水的 一级速率常数, min⁻¹; k^{*} 为 OH · 氧化有机物速率 常数, mol/(L·min); kT 为 OH · 综合生成速率常 数。

因此 F e²⁺ / U V / O₃ 工艺反应动力学方程可由 式(7)表示。

 $-\frac{\mathrm{d}(\mathrm{COD})}{\mathrm{d}t} = k(\mathrm{COD}) = (k_{\mathrm{T}}k^*[\mathrm{OH}\cdot])\mathrm{COD}$ (7)

从方程式(7)分析,且由图7和表9可知, Fe²⁺/UV/O₃工艺降解腈纶废水时,当腈纶废水的 COD₀在320~400 mg/L 范围内,所得一级反应速 率常数k在0.01518~0.01762 min⁻¹范围,这说明 在有效降解时间内 Fe²⁺/UV/O₃工艺具有稳定的羟 基自由基(OH·)。

2.3 Fe²⁺ / UV/ O₂ 工艺处理后腈纶废水有机成分的 变化

腈纶废水呈土黄色,通过 Fe²⁺ /UV/O₃ 工艺处 理后其显浅黄色甚至无色。图 9 为处理前后腈纶废 水的红外光谱图。



图 9 腈纶废水经 Fe²⁺ /UW O3 工艺处理前后的红外光谱图

Fig. 9 FF IR spectra of acrylic fibers wastewater before and after degradation by Fe²⁺ / UV/ O₃ process

 $(1) \ \ Before \ degradation; \ (2) \ \ After \ degradation$

腈纶废水中主要含有丙烯腈、腈类、胺类和醇 类等物质^[7]。从图 9 可以看出,经过 Fe²⁺ / UV / O₃ 工艺处理后的腈纶废水红外光 谱发生了较大变化, 一些吸收峰变弱或者消失。腈纶废水的 pH 值为7~ 于胺中 W_{-H} 或水的 V_{0-H} 。经臭氧催化降解后,水体 的 pH 值降到 3 左右,说明部分物质被氧化成了有 机酸,因而其 3428.75 cm⁻¹吸收峰可归属为羧酸中 的 V_{0-H} ,并且有机酸与铁离子生成有机酸铁^[19],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 振动吸收峰、 1925.46 cm⁻¹处的 C=N 振动吸收峰、1655.08 cm⁻¹ 处共轭烯烃的 C = C 振动吸收峰、1655.08 cm⁻¹ 处一级醇和二级醇的振动吸收峰、881.11 cm⁻¹和 803.52 cm⁻¹处 q, α二取代烯烃和 663.35 cm⁻¹处顺 式二取代烯烃或苯环的 C —H 振动吸收峰都变弱或 者消失。说明 Fe²⁺/UV/O₃ 工艺可有效降解腈纶废 水中的腈类、醇类等对生物体有毒害作用的有机 物质。

3 结 论

(1) 获得了 Fe²⁺/UV/O³ 工艺中优化的
 [Fe²⁺]/[O₃]浓度比、气相臭氧质量浓度和光强工
 艺参数。

(2) 温度对于 Fe²⁺ /UV/O₃ 工艺 COD 脱除率 的影响具有双重性。温度低于 30 ℃时,升高温度可 以提高 COD 脱除率;当温度高于 35 ℃时,升高温 度反而使 COD 脱除率降低。优化温度为 25~ 30 ℃。

(3) Fe²⁺/UV/O₃工艺降解腈纶废水符合类一级动力学反应, 腈纶废水初始 COD 值 320~
400 mg/L 范围内, 一级反应速率常数 k 在 0.01518~0.01762 min⁻¹范围。

(4) 腈纶废水中的有机物经 Fe²⁺ / UV / O₃ 工艺 处理后被有效降解。

参考文献

- 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 DG. Degradation of tert butyl alcohol in dilute aqueous solution by an O₃/UV process
 [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(8): 5246-5252.
- [3] YOUN-JOO An, ELIZABETH R C. PAH degradation by U V/ H_2O_2 in perfluorinated surfactant solutions[J]. Wat Res, 2002, 36(1): 309- 314.
- [4] ZHOU H, SMITH D W. Advanced technologies in water and wastewater treatment [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(1): 247-264.

8, 其红外光谱中的 3 338. 29 cm⁻¹吸收峰主要归属。[5] LEGUBE B, Karpel N, LEIT NER V. Catalytic Chip94-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. Catalysis Today, 1999, 53(2): 61-72.

- [6] PEYTON G R, CHRISTAN R F, CANTO K P. Significance and treatment of volatile orangnic compounds in water supplies [M]. US: Lewis publishers, 1990, 313-326.
- [7] 张亚雷,赵建夫,顾国维,二步法腈纶废水有机废染物 生物降解性实验研究[J]. 同济大学学报, 2001, 29(7): 832-837. (ZHANG Yarlei, ZHAO Jian fu, GU Guo wei. Practical biodegradability of the organic pollutants in acrylic fiber wastewater of two processes technology [J]. Journal of Tongji University, 2001, 29(7): 832-837.
- [8] BADER H, HOIGNE J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. Wat Res, 1981, 15(2): 449-456.
- [9] GAROMAT, GUROL M D. Degaradation of tert butyl alcohol (TBA) in dilute aqueous solution by O₃/UV process [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38 (19): 5246-5252.
- [10] LOGAGER T, HOLCMAN J, SEHESTED K, et al. Oxidation of ferrous ions by ozone in acidic solution[J]. Inorg Chem, 1992, 31(17): 3523-3529.
- [11] CHEN R, PIGNATELLO J J. Role of quinine intermediates as electron shuttles in Fenton and phtoassisted Fenton oxidation or aromatic compounds [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(8): 2399-2406.

- [12] Ozone Properties Properties of Ozone [EB/OL]. 2008 05. http://www.ozoneapplications.com/info/ozone _ properties.htm.
- [13] HOIGNE J, BADER H. Proceedings of the 9th International Conference of the International Association of Water Pollution Research[M]. Stockholm: Pergamon Press, 1978. 1012-1023.
- [14] HAAG W. YAO D. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with drinking water contaminants[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26(5): 1005-1013.
- [15] GRAEDEL T E, WESCHLER C J. Chemistry within aqueous atomspheric aerosols and raindrops [J]. Rev Geophysspace Phys, 1981, 19(4): 505-539.
- [16] GET OFF N, SCH WOERER F, MARKOVIC V M, et al. Pulse radiolysis of oxalic acid and oxalates[J]. J Phys Chem, 1971, 75(6): 749-755.
- [17] CHRISTENSEN H, SEHESTED K, LOGAGER T. The reaction of hydrogen peroxide with Fe(II) ions at elevated temperatures []. Radiat Phys Chem, 1993, 41 (3): 575-578.
- [18] GUDEDS A N. MADEIRA L U. BOAVENTURA R. et al. Fenton oxidation of corking wastewater overall kinetic analysis[J]. Wat Res, 2003, 37(12): 3061-3069.
- [19] SAFARZADEH A A, BOLT ON J R, STEPHEN R C. Ferrioxalate mediated photodegradation of organic pollutants contamination water[J]. Wat Res, 1997, 31 (4): 787 - 798.

作者简介:

于忠臣(1975-),男,讲师,硕士,从事废水高级氧化机理和工艺研究; Ŧ 松(1976-),女,博士,从事高级氧化技术及新型催化材料研究; 吕炳南(1940-),男,教授,从事新型生物反应器及难降解有机废水高级氧化技术研究。 903