文章编号:1671-2021(2009)02-0320-05

臭氧高级氧化技术处理酸性红B染料废水

胡俊生[1],任雪冬[2],马广韬[3],郝苓汀[1],孙剑平[1]

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168; 2. 辽宁省分析科学研究院,辽宁 沈阳 110015; 3. 沈阳建筑大学理学院,辽宁 沈阳 110168)

摘 要:目的 研究臭氧氧化技术处理酸性红B染料废水的效果,并探讨O_3投加量、废水的初始pH值、H_2O_2和O_3物质的量比对臭氧氧化处理酸性红B染料废水效果的影响. **方法** 依据臭氧高级氧化的机理,在实验室反应器中通过实验考察在臭氧氧化处理酸性红B染料废水过程中,控制不同的O_3投加量、废水的初始pH值、H_2O_2和O_3物质的量比对酸性红B染料废水的色度和COD去除率的影响. **结果** 在pH=7的条件下,单一臭氧氧化30 min时,废水的色度和COD去除率分别为99.5%和37.9%;而废水的初始pH值控制在11左右时,COD去除率有较大提高. O_3/H_2O_2氧化工艺,适宜的H_2O_2和O_3物质的量比为0.6,氧化处理30 min废水的COD去除率可达53.5%. **结论** O_3高级氧化能够有效降解酸性红B染料废水,在臭氧反应体系中投加H_2O_2可以明显提高降解速率,缩短处理时间,降低O_3耗量.

关键词:臭氧氧化;高级氧化技术;酸性红B;降解

中图分类号:X703 **文献标志码:**A

0 引 言

染料废水具有有机物含量高、色度深,成分复杂,毒性大,可生化性差等特点. 一直是国内外废水处理的难点之一,加之由于染料生产品种多,并朝着抗光解、抗生物氧化方向发展,从而使其处理难度加大. 依靠常规物理法、化学法和生物法处理工艺很难达到理想效果[1]. 探讨和寻求新的染料废水的高效处理方法,对防止染料废水的环境污染意义重大[2-5].

高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes, AOPs)是一种新的能有效处理难降解有机废水的化学氧化技术,由于其所特有的、优良的氧化性能,越来越引起广泛的重视[6-9]. 它是利用复合氧化剂或光照射等催化途径产生氧化能力极强的·OH自由基,·OH氧化电位为2.80 V,有较高的氧化活性,且具有较高的电负性和电子亲和能(569.3 kJ/mol),容易进攻有机分子的高电子云密度点,是目前已知在水处理中应用的最强的氧化剂[13],而且它可以诱发后面的链反应. ·OH与水中绝大多数有机物的反应速率常数均在10^8~10^{10}(mol/L)$^{-1}$·s^{-1}数量级范围,对有机物的降解无选择性[10],可直接与有机物之间加成、取代、电子转移或断键等使水体中的绝大多数有机污染物降解为低毒或无毒的小分子物质,乃至直接降解为CO_2、H_2O等,不会产生二次污染[11-13].

偶氮染料是商业产品中最重要的染料系列,占工业应用染料的50%以上. 酸性红B(Acid Red B)是其中具有代表性的一种,从结构式来看,酸性红B分子中含有一个偶氮键和两个萘环,是一种萘系磺化偶氮染料,其性质十分稳定,难于生物降解. 笔者对酸性红B染料废水进行了O_3和O_3/H_2O_2方法处理的实验研究,分析了相关因素对染料废水处理效果的影响,为臭氧化技术处理染料废水的工业实施与控制提供理论研究基础.

收稿日期:2008-08-20
基金项目:建设部科技攻关项目(2008-K7-25)
作者简介:胡俊生(1968—),男,副教授,主要从事环境污染控制理论与技术和节能技术研究.

1 实 验

1.1 实验装置

实验装置如图1所示.

1. 柱状反应器 2. 恒温储液槽 3. 臭氧发生器 4. H_2O_2储槽 5. 循环泵 6. 磁力搅拌器 7. 蠕动定量泵 8. 2% KI溶液池 9. 布气板 10. 流量计

图1 实验装置示意图

1.2 分析方法

气相中的O_3浓度用碘量法测定,液相中的O_3质量浓度用靛蓝盐法测定[14],H_2O_2质量浓度的测定采用草酸钛钾法测定[15]. 废水的pH值用pH计(pHS-3C,上海雷磁仪表厂)测定,COD_{Cr}用重铬酸钾法测定,色度采用最大吸收波长514 nm处的吸光度值表示.

H_2O_2和O_3物质的量比:$n(H_2O_2)/n(O_3)=\frac{\text{液相中的}H_2O_2\text{浓度}}{\text{液相中的}O_3\text{浓度}}$

去除率η表示为$\eta=\left(1-\frac{c}{c_0}\right)\times100\%$,式中:$c_0$为初始$COD_{Cr}$质量浓度(或色度),$c$为处理后质量浓度(或色度).

1.3 实验过程

(1)配制模拟染料废水

酸性红B又名酸性紫红、酸性红4B等,分子式$C_{23}H_{21}N_2O_7S_2Na_2$,分子量为547. 暗红色粉末,易溶于水,微溶于丙酮. 酸性红B溶液在514 nm处有最大的特征吸收峰,514 nm处吸光度(A),与质量浓度成线性关系,符合朗伯-比耳定律.

以商品染料酸性红B作为实验样品,用去离子水配成质量浓度为200 mg·L^{-1}溶液,其起始COD_{Cr}质量浓度为196.4 mg·L^{-1},色度(A_{514}/倍)为7.23.

(2)实验过程

在反应器(Φ0.1 m,高1.8 m)内加入酸性红B染料废水水样,水柱高1 m;通过臭氧发生器(XFZ-5型,清华大学制造)制备臭氧通过反应器底部的布气装置进入反应器,反应器中的臭氧尾气经2% KI溶液吸收净化后排出. 实验废水以2.0 L·min^{-1}的流量经循环泵在反应器中循环流动,O_3采用连续投加方式,投加量控制为60 mg·min^{-1},H_2O_2经蠕动计量泵(东北电力学院制造)按照一定的H_2O_2和O_3物质的量比连续加入,控制酸性红B染料废水的温度为30 ℃,实验中每5 min取样分析一次.

2 结果分析

2.1 O_3投加量的影响

随着处理时间的增加,液相中O_3加入量的增大,在酸性红B染料废水的pH值为7的条件下,实验进行30 min,O_3氧化实验结果如图2和图3所示.

图2 O_3投加量对色度去除率的影响

图3 O_3投加量对COD去除率的影响

由图2可以看出,使用O_3氧化处理酸性红B染料废水有较好的效果. 对色度的去除非常快,O_3投加量为30 mg·L^{-1}时,色度去除率为

74.4%,投加120 mg·L^{-1}时已基本脱色,色度去除率为98.6%,之后随O_3投加量增加色度去除率的变化不大,投加180 mg·L^{-1}时色度去除率为99.5%. 由图3可以看出,随着O_3投加量的增加,COD的去除率增大,COD去除率在开始时随着O_3投加量增加较快,但之后曲线趋于平缓,O_3投加量为180 mg·L^{-1}时,COD的去除率达37.9%.

O_3与废水中有机物的反应有两种途径:一是O_3直接与有机物分子发生氧化反应;二是O_3分解产生·OH与有机物分子发生间接反应[16]. 直接反应速度较缓慢,有选择性,而间接反应基本没有选择性,反应迅速,去除有机物能力强. 色度和COD去除率的变化说明:酸性红B分子可以被O_3直接氧化降解,致使废水迅速脱色;对降解中间产物,O_3直接氧化的降解效率不高,其主要通过·OH氧化而进一步去除. 开始时溶液中的OH^-离子催化O_3分解产生较大量的低选择性、强氧化性的·OH,迅速氧化降解水中的各种有机物,因而COD去除率升高较快;随着氧化反应的进行,OH^-离子不断消耗,中间产物——小分子有机酸浓度升高,使溶液pH值降低,·OH产量减少,O_3利用率降低,COD去除率上升趋于平缓. 由于随着氧化程度的深化,产生了CO_3^{2-}和HCO_3^-,对·OH具有"掩蔽"作用,也降低了氧化效率.

2.2 pH值的影响

在酸性红B染料废水中取不同的初始pH值,实验进行20 min条件下,总O_3投加量为120 mg·L^{-1},实验结果如图4和图5所示.

图4 pH值对色度去除率的影响

由图4中可以看出,酸性红B染料废水在不同的初始pH值条件下,O_3氧化对色度的去除率均在92%以上,最高达98.6%. 图5说明COD去除率受初始pH值的影响较大,pH=3时,COD去除率为26%,pH值为3~11时,随着初始pH值的

图5 pH值对COD去除率的影响

升高,COD去除率增大,pH=11左右时,COD去除率达到37.5%;但初始pH值继续升高,COD去除率反而下降. 初始pH值较低时,抑制了·OH的产生,O_3分子直接氧化反应占优势,可以氧化酸性红B分子,使之降解,故有较高的色度去除率;但反应产生的有机酸类降解产物较难被O_3分子直接氧化反应继续氧化,COD去除率不高. 初始pH值较高时,水中的OH^-浓度较高,催化O_3分子分解产生大量·OH,能有效氧化降解有机酸类中间产物,表现为较高的色度和COD去除率. 初始pH值过高(pH>13),OH^-和氧化产物SO_4^{2-}和HCO_3^-等捕获·OH,终止自由基链反应,使色度和COD去除率下降. 所以,从处理效果看,单一臭氧氧化酸性红B染料废水的初始pH值应取11左右.

2.3 H_2O_2和O_3物质的量比的影响

O_3和H_2O_2均具有较强的氧化性,能去除一定的有机物,而二者的联合使用还可以快速产生大量·OH,产生协同氧化降解作用,大大提高降解效率. 根据臭氧的分解机理,pH值对链反应有着重要的作用,Glaze等[10]的研究表明,增加溶液的pH值或向其中添加H_2O_2能极大地提高·OH的产生量和速率,并能将水溶液中的·OH浓度稳定地维持在较高的水平. 但过高浓度的OH^-可以对·OH起捕获作用. 研究表明,在中性条件下O_3/H_2O_2氧化降解反应的速率最高,有机物的去除效果好. 所以实验在pH=7条件下进行.

在O_3/H_2O_2体系中,H_2O_2也是·OH的一种捕获剂,所以液相中H_2O_2加入量有一个最佳值,理论上H_2O_2/O_3的最佳物质的量比应为0.5,但实际废水处理的最优H_2O_2和O_3物质的量比往往与理论值不同. 实验考察了不同H_2O_2和O_3物

质的量比时酸性红B染料废水的处理效果,结果如图6所示.

图6 不同H_2O_2和O_3物质的量比对COD去除率影响

由图6可以看出,酸性红B染料废水的色度和COD去除率随着O_3和H_2O_2用量的增加而增大,而且相对于单一臭氧氧化,随着液相中H_2O_2加入量的增大,废水的COD去除率均明显提高. 单独加入O_3,处理时间为30 min时(O_3投加量为180 mg·L^{-1})废水的COD去除率为37.9%. 当H_2O_2和O_3物质的量比分别为0.4、0.6、0.8时,处理30 min,废水的COD去除率分别为50.4%、53.5%和54.0%,比不投加H_2O_2时分别提高了12.5、15.6和16.1个百分点. 可见,加入H_2O_2使O_3可明显提高染料废水的处理效果,随着H_2O_2和O_3物质的量比增加,废水的COD去除率有一定的提高. 当H_2O_2和O_3物质的量比超过0.6时,随着H_2O_2和O_3物质的量比提高,废水的COD去除率的提高已不明显,甚至会反而下降. 所以实验条件下,H_2O_2和O_3物质的量比应为0.6.

O_3/H_2O_2系统的氧化能力与·OH的量有关,由于H_2O_2的引入加快了O_3分解生成·OH的速率,使混合体系中的·OH产生量和速率有了很大提高,水溶液中的·OH浓度维持在较高的水平,进一步促进氧化反应的进行. ·OH和有机物反应的产物很容易为溶液中的其他氧化剂(如H_2O_2、O_3及其分解产物O_2)氧化,从而使COD的去除率随之增加. 但当H_2O_2的量超过一定范围后,将使废水的pH值显著降低,造成O_3分解速度降低,加之H_2O_2也可捕获·OH,使COD的去除率随之降低.

3 结 论

(1)采用臭氧高级氧化技术处理酸性红B染料废水可以取得较好的效果,色度去除很快,COD也可在较短时间内有明显去除. 处理30 min时,色度去除率达99.5%,COD的去除率达37.9%.

(2)采用O_3/H_2O_2高级氧化工艺可显著地提高水中难降解有机污染物的氧化速度和降解效率;与单独O_3氧化相比,达到相同的处理效果,虽然增加了H_2O_2用量,但可以大幅度减少O_3的投加量,缩短处理时间. 而且H_2O_2相对廉价易得,其分解产物为H_2O和O_2,对环境影响很小.

(3)处理不同的废水的最佳条件可能不同. 对于酸性红B染料废水单独臭氧氧化工艺的废水pH值取11左右时降解效果最好,而在中性条件下O_3/H_2O_2工艺的氧化反应的速率最高.

参考文献:

[1] 肖瑞德,阮复昌. 印染废水的混凝脱色实验研究[J]. 化学反应工程与工艺,2002,18(3):254-259.
[2] 李家珍. 染料、染色工业废水[M]. 北京:化学工业出版社,1997.
[3] 朱虹,孙杰,李建超. 印染废水处理技术[M]. 北京:中国纺织出版社,2004.
[4] Yousuf A M, Robert S, Jose R, et al. Electro coagulation(EC)-science and applications[J]. Journal of Haz-ardous Materials B, 2001(84):29-41.
[5] Chen Guoha. Electrochemical technologies in wastewater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2004(38):11-41.
[6] 胡俊生,李春荣,徐志荣,等. UV/H_2O_2法降解水中阴离子表面活性剂[J]. 沈阳建筑大学学报:自然科学版,2007,23(4):639-642.
[7] 胡俊生,徐志荣,李春荣,等. 水体中对氯苯酚的电化学降解研究[J]. 沈阳建筑大学学报:自然科学版,2007,23(5):822-825.
[8] Plant L, Jeff M. Hydrogen peroxide: a potent force to destroy organic in wastewater[J]. Chem. Eng., 1994(101):16-20.
[9] Sundstrom D W, Weir B A, Barber T A, et al. Destruction of pollutants and microorganisms in water by UV light and hydrogen peroxide[J]. Wat. Pollut. Res. J. Canada, 1992(27):57-68.
[10] Glaze W H, Kang J W. Advanced oxidation processes description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semi-batch reactor[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1989, 28(8):1573-1580.
[11] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical processes for treatment[J]. Chem. Rev., 1993(93):671.

[12] Oliveros E, Legrini O, Hohl M. Industrial waste water treatment large scale development of a light enhanced Fenton reaction[J]. Chem. Eng. Proc., 1997(3):397.
[13] Zepp R G. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions(pH3-8) of Iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction[J]. Environ. Sci. Technol, 1992, 26(3):313.
[14] Bader H, Hoigen J. Determination of ozone in water by the indigo method[J]. Water Res., 1981, 15(4):449-456.
[15] Sellers R M. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium(IV)Oxalate[J]. The Analyst, 1980(150):950-954.
[16] 陈英,李艳莉,钟理. 苯酚液相臭氧氧化和复合氧化反应动力学[J]. 上海环境科学,2002,21(1):5-7.

Experimental Study on Degrading Acid Red B in Advanced Oxidation Technology of Ozonization

HU Junsheng[1], *REN Xuedong*[2], *MA Guangtao*[3], *HAO Lingting*[1], *SUN Jianping*[1]

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang China, 110168; 2. Liaoning Province Academy of Analytic Science, Shenyang China, 110015; 3. College of Science, Shenyang Jianzhu University, Shenyang China, 110168)

Abstract: The Advanced Oxidation Processes of ozonization technique was used in treatment of the acid red B dye wastewater. Operation parameters such as the dosage of O_3, the initial pH of the wastewater and the molar ratio of H_2O_2 to O_3 were optimized based on the decolorization efficiency of acid red B in dye wastewater. Results showed that advanced oxidation technique of ozonization has a good effect on removal of acid red B. After 30 min reaction with pH=7, up to 99.5% of color decay was obtained and chemical oxygen demand(COD) was 37.9%. If initial pH of the wastewater was increased to 11, the removal rate of COD was optimum. With combination of H_2O_2, the molar ratio of H_2O_2 to O_3 was adjusted to 0.6 and 53.5% removal rate can be achieved after 30 min treatment.

Key words: ozonization oxidation; advanced oxidation technology; acid red B; degradation