

UV/ H₂ O₂ 光化学氧化降解对氯苯酚废水的反应动力学

陈琳, 杜瑛珣, 雷乐成 (浙江大学环境工程研究所, 杭州 310027, Email: lclei@mail.hz.zj.cn)

摘要: 研究了 UV/ H₂ O₂ 体系降解对氯苯酚废水的过程及动力学。结果表明, 反应降解速率与双氧水加入量、污染物初始浓度及载气种类有关。在双氧水理论投加量一半的情况下, 通入氧气或空气, 总酚的降解率可达到 96 %, COD_{Cr} 去除率接近 50 %。反应体系加入载气, 显著影响污染物的去除率。在本实验中, 总酚降解为拟一级反应。

关键词: UV/ H₂ O₂; 对氯苯酚; 高级氧化; 动力学

中图分类号: X783 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)05-04-0106

Kinetics of p-Chlorophenol Wastewater Treatment by UV/ H₂ O₂ Oxidation

Chen Lin, Du Yingxun, Lei Lecheng (Institute of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310027, China Email: lclei@mail.hz.zj.cn)

Abstract: The photodegradation of p-chlorophenol in a hydrogen peroxide-aided photolysis process was investigated. The reaction was influenced by the original concentration of p-chlorophenol and H₂ O₂ addition and carrier gas. With the aid of dioxygen, the removal of phenol and COD_{Cr} were reached about 96 % and 50 % respectively if the original concentration of H₂ O₂ added was only half of stoichiometric calculation. A pseudo-first order kinetic model was adopted to represent the reaction.

Keywords: UV/ H₂ O₂; p-chlorophenol; advanced oxidation; kinetics

随着精细化工工业的迅猛发展, 一些高浓度难降解有毒有害有机废水的处理一直是困扰着环保科技工作者的难题^[1]。光化学氧化是高级氧化技术的重要组成部分, 主要包括 UV/ H₂ O₂ 系统、UV/ O₃ 系统和 UV/ Fenton 系统。相对于生物氧化来说, 光化学氧化具有高效、反应迅速、降解彻底的优势, 但较高的处理成本限制了其在工业上的广泛应用。氯酚类有机物因其结构稳定, 难以生物降解, 采用传统的生化或化学氧化法难以奏效。本文拟用 UV/ H₂ O₂ 系统处理含对氯苯酚的废水, 考察在投入少量 H₂ O₂ 的情况下, 各操作因素对污染物降解效率的影响及动力学。在较低的处理成本条件下, 以提高 UV/ H₂ O₂ 体系处理难生化废水的处理效率。

1 实验原料与方法

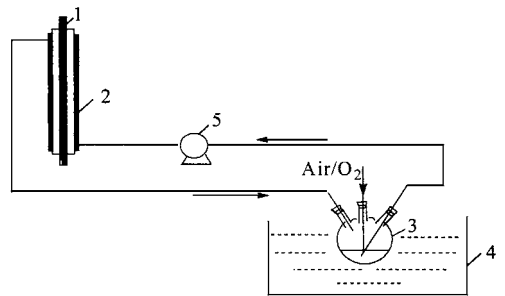
1.1 实验原料

对氯苯酚、过氧化氢, 均系分析纯。

1.2 实验装置及流程

本实验的装置和流程如图 1 所示。其中灯

源为 300 W 高压汞灯 (Philips)。



1. 高压汞灯 2. 光化学反应器 3. 中间反应器

4. 恒温水槽 5. 恒流泵

图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Experimental apparatus

图 1 中光反应器为高 200 mm, 外径 50 mm, 内径 40 mm 的环形装置, 用石英玻璃制成。将 1 L 配制一定浓度的对氯苯酚模拟废水倒入三口烧瓶中, 通入载气, 加入设定的 H₂ O₂ 量。打开

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20176053)

作者简介: 陈琳 (1979 ~), 女, 硕士, 主要从事水处理高级氧化技术研究。

收稿日期: 2002-09-23; 修订日期: 2003-01-16

恒流泵,流速 5 L/h,废水经反应器流入三口烧瓶时,打开汞灯电源,并以此作为反应的开始时间.在一定的时间间隔内进行取样,分析.

实验基准条件:对氯苯酚浓度为 125 mg/L;加入的双氧水为理论量(将污染物彻底矿化所需的 H_2O_2 量)的 1/2,在本实验中,初始对氯苯酚废水的 COD_{Cr} 约为 200 mg/L,理论上彻底氧化所需的双氧水量为 400 mg/L,即每升废水投放 1.2 mL 双氧水(浓度 30%).初始 pH 值为 6.5,温度为室温(20℃);反应时间为 60 min;载气为空气.在此基准条件下,考察各参数变化对

处理效果的影响,确定最佳反应条件.

1.3 分析方法

总酚测定采用 4-氨基安替比林分光光度法^[2], H_2O_2 浓度分析采用草酸钛钾法^[3],废水中的 COD_{Cr} 用快速法测定. pH 采用 pH S-25 型 pH 计(上海雷磁)测定.

2 实验结果与讨论

2.1 不同体系的降解效果

考察直接光照(UV/ N_2),单独曝气(air),双氧水加曝气(H_2O_2 /air)以及 UV/ H_2O_2 /air 各系统对总酚及 COD_{Cr} 的降解效果,结果如图 2.

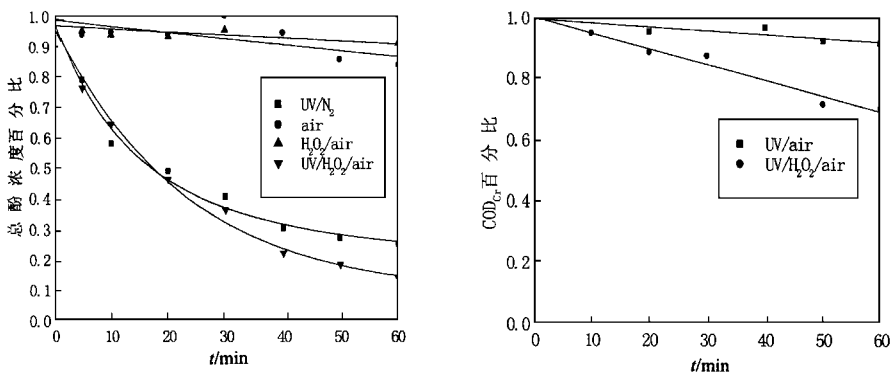


图 2 不同体系对总酚及 COD_{Cr} 的降解效果

Fig. 2 Comparison of removal efficiency of phenol and COD_{Cr} in different systems

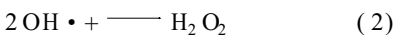
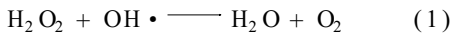
从图 2 可看出,单独曝气对总酚的降解基本没有效果,总酚浓度略有下降可能是由于曝气过程中对氯苯酚的挥发所致. H_2O_2 /air 体系效果也很差,说明在没有紫外光的作用下, H_2O_2 自身很难使总酚降解.从图 2 可以看到,单独 UV 照射对总酚的降解效果比较好,但对 COD_{Cr} 的降解效果不明显,说明在单独光照条件下,对氯苯酚吸收紫外光使键断裂,但只能使对氯苯酚的浓度降低,而不能将污染物完全矿化.而 UV/ H_2O_2 /air 体系的 COD_{Cr} 降解率明显提高,这是由于 H_2O_2 在紫外光作用下产生了氧化能力强的自由基·OH,将污染物部分矿化.

2.2 H_2O_2 投加量的影响

考察不同 H_2O_2 投加量对总酚降解和 COD_{Cr} 去除的影响(如图 3).实验除 H_2O_2 投加量改变外,其余条件均在基准条件下进行.

从图 3 中可以看到,随着 H_2O_2 投加量的增

大,总酚及 COD_{Cr} 降解率也随之提高.但是,由式(1)、(2)、(3)可见,若 H_2O_2 浓度过高时,过量的 H_2O_2 会消耗 $\text{OH}\cdot$ ^[5,6].此外,溶液中过量的 H_2O_2 也会与 $\text{OH}\cdot$ 反应生成过氧化羟基自由基($\text{HO}_2\cdot$),而 $\text{HO}_2\cdot$ 的氧化性能相对于 $\text{OH}\cdot$ 较弱^[7].因此过高的 H_2O_2 加入量并未使污染物去除率成线性增加.



对于 COD_{Cr} 的降解,0.5 Q_{th} 双氧水投加量,60 min 时总酚降解率达到 90% 以上,而 COD_{Cr} 去除只能达到 25%.这说明虽然酚类已经开环,但大部分的开环物质并没有被完全矿化.

2.3 对氯苯酚初始浓度的影响

废水中对氯苯酚的初始浓度大小对总酚降解效率的影响如图 4 所示.实验条件除对氯苯

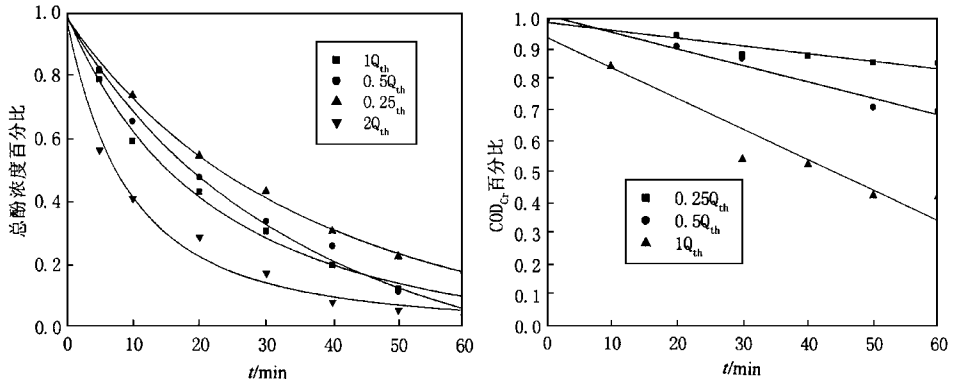


图 3 H_2O_2 投加量对总酚及 COD_{Cr} 降解率的影响

Fig. 3 Effect of initial concentration of H_2O_2 added on the residual phenol and COD_{Cr}

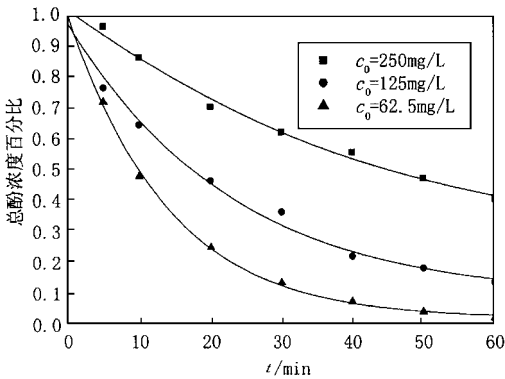


图 4 对氯苯酚初始浓度对总酚降解率的影响

Fig. 4 Effect of initial p-chlorophenol concentration on the residual phenol

酚的初始浓度不同外,其他条件均为基准条件.

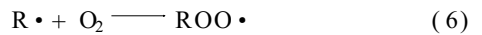
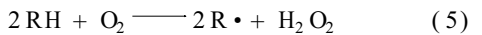
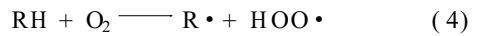
从图 4 可知,随着初始浓度的增加,总酚的降解率减少.当 $c_0 = 62.5 \text{ mg/L}$,经过 60 min 的反应,降解率达到 95 %; $c_0 = 125 \text{ mg/L}$,降解率为 85 %; $c_0 = 250 \text{ mg/L}$,对氯苯酚降解率只达到 60 %.但是,随着初始浓度的增加,绝对的降解量和降解速率却在增加,特别是反应的后期,这是由于初始浓度愈大,反应推动力愈大.

2.4 载气的影响

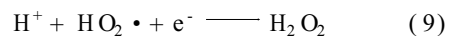
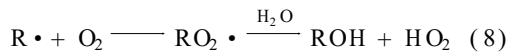
实验中分别采用氮气,空气和氧气作为载气,结果如图 5 所示.用 N_2 作为载气时,反应开始前预先通 N_2 10 min.其余操作均在基准条件下进行.从图 5 可以看出,氧气作为载气,总酚的降解效果最好,降解率可达到 96 %, COD_{Cr} 去除率可接近 50 %.空气次之,氮气的效果最差,

总酚降解率不到 80 %, COD_{Cr} 去除只能达到 20 % 左右.当体系通入氧气,氧化效率显著提高,这说明氧气在反应过程中参与了氧化反应.氧气在反应中所起的作用有以下 2 种:

(1) 氧气与中间产物($\text{OH}\cdot$ 攻击后产生的)作用,如下式所示^[1].



(2) 氧气与中间有机自由基产生 H_2O_2 ^[7], 加快了对氯苯酚废水的矿化速率和矿化量.



由此可见,当反应体系中通入氧气,适当减少 H_2O_2 的投加量可提高利用率,避免产生 $\text{HO}_2\cdot$ 等氧化性较弱的自由基,并能利用氧气提高反应效率,使氧化效率提高,降低反应成本.

2.5 反应速率方程

将各体系的 $\ln(1 - y)$ (y 为总酚的转化率) 对时间 t 作图,如图 6 所示.

从图 6 看出,各体系的 $\ln(1 - y)$ 对时间作图得到直线,可见,单独光照,单独曝气, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{air}$ 及 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{air}$ 中总酚的降解为拟一级反应. $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{air}$ 总酚降解速率常数 $k_4 = 0.03269$.而 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{air}$ 的 $k_2 = 0.00223$, UV/N_2 的 $k_3 = 0.02238$. $k_4 > k_2 + k_3 = 0.02461$.由此

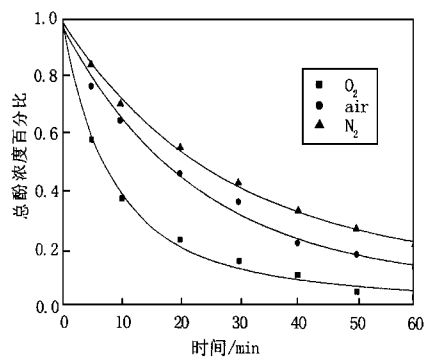


图 5 载气对总酚及 COD_{Cr}降解率的影响

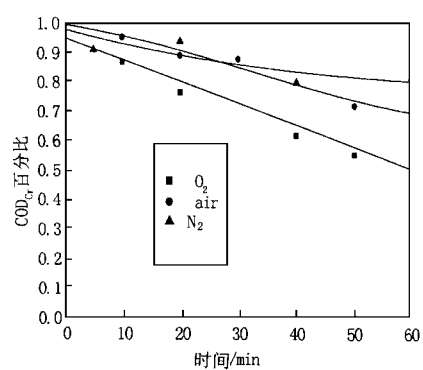


Fig. 5 Effect of carrier gas on the residual of phenol and COD_{Cr}

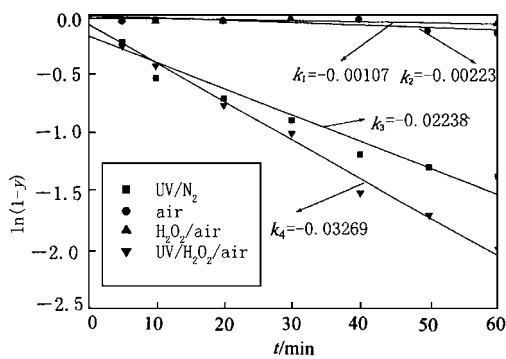


图 6 各不同体系的速率常数

Fig. 6 Rate constants of different systems

可以看出光解和 H₂O₂ 之间的协同作用。

对于总酚降解来说,反应的主要影响因素为污染物初始浓度及 H₂O₂ 浓度,假设速率方程为 $r = k c_{\text{酚}}^0 c_{\text{H}_2\text{O}_2}^\beta$,其他因素(如 pH、温度、载气)的影响和 k 有关。

由于初始加入的对氯苯酚的浓度相同,且对氯苯酚的量相对于 H₂O₂ 来说是过量的或者是足量的,并且其它条件均相同,所以 $k c_{\text{酚}}^0$ 可当作常数,用 K 表示, $r = K c_{\text{H}_2\text{O}_2}^\beta$,两边分别取对数,得到 $\ln r = \ln K + \beta \ln([H_2O_2])$,将表 1 中速率常数的自然对数对 H₂O₂ 浓度的自然对数作图,其直线的斜率 0.26817 为 H₂O₂ 水的分级数,即 β 为 0.26817。因此,由总酚降解为一级反应,可以得出反应式对氯苯酚的分级数为 $1 - 0.26817 = 0.73183$ 。

所以,总酚降解的速率方程为:

$$r = k c_{\text{酚}}^{0.73183} c_{\text{H}_2\text{O}_2}^{0.26817} \tag{10}$$

表 1 不同 H₂O₂ 投加量的反应速率常数(基准条件)

Table 1 The rate constants of systems with different initial concentration of H₂O₂ added(under standard conditions)

H ₂ O ₂ 投加量	1 Q _{th}	0.5 Q _{th}	0.25 Q _{th}
k/ min ⁻¹	- 0.0381	- 0.03367	- 0.02831

3 结论

UV/ H₂O₂ 体系降解对氯苯酚废水效果优于单纯光照及单独 H₂O₂ 反应条件.反应降解速率主要与 H₂O₂ 加入量、污染物初始浓度及载气种类有关.在 H₂O₂ 投加量较少的情况下(0.5 Q_{th}),通入氧气或空气,可提高反应的降解效率,降低反应成本,总酚的降解率可达到 96 %,COD_{Cr}去除率接近 50 %。研究表明,总酚降解为拟一级反应,速率方程为 $r = k c_{\text{酚}}^{0.73183} c_{\text{H}_2\text{O}_2}^{0.26817}$ 。

参考文献:

1 雷乐成,汪大翠.水处理高级氧化技术.北京:化学工业出版社,2001.237 ~ 239 .

2 鲁光四,周怀东,李宜庭.水质分析方法.北京:学术书刊出版社,1989.210 ~ 218 .

3 Sellers R M. Spectrophotometric Determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) Oxalate. The Analyst,1980 ,150 : 950 ~ 954 .

4 郁志勇,王文华,彭安.紫外光作用下氯酚的矿化程度比较.环境化学,1998 ,17(5) :490 ~ 492 .

5 Orlando M Alfano, Rodolfo J Brandi, Alberto E Cassano. Degradation kinetics of 2,4- D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. Chemical Engineering Journal, 2001 ,82 :209 ~ 218 .

6 Mariana Neamtu, Ilie Siminiceanu, Antonius Kettrup. Kinetics of nitromusk compounds degradation in water by ultra-violet radiation and hydrogaen peroxide. Chemosphere ,2000 , (40) :1407 ~ 1410 .

7 Montserrat Perez , Francesc torrades . Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo Fenton conditions. Applied Catalysis B: Environmental , 2002 , 36 : 63 ~ 74 .