

高压电晕与臭氧联用降解对硝基苯酚

潘理黎¹, 严国奇¹, 郑飞燕¹, 梁国伟², 浮建军¹

(1. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032; 2. 中国计量学院, 杭州 310018)

摘要: 利用臭氧的强氧化性和电晕的高能量降解有毒有害大分子为较低毒性的小分子, 以提高可生化性。在 pH 8 ~ 9 的条件下, 高压电晕与臭氧联用处理对硝基苯酚模拟废水 30 min, 对硝基苯酚的降解率为 96.8%, TOC 的降解率为 38.6%。设计了先电晕后臭氧、先臭氧后电晕分别处理和电晕与臭氧联用处理 3 种实验方案, 结果表明: 电晕与臭氧联用处理效率要高于分别处理效率, 电晕与臭氧联用具有协同作用; 对降解含苯环的大分子效率高, 对降解直链分子的效率相对较低。

关键词: 高压电晕; 臭氧; 协同效应; 对硝基苯酚

中图分类号: X783 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)06-0115-04

Degradation of *p* nitrophenol by High Voltage Pulsed Discharge and Ozone Processes

PAN Li-li¹, YAN Guo-qi¹, ZHENG Fei-yan¹, LIANG Guo-wei², FU Jian-jun¹

(1. Zhejiang University of Technology, College of Biology and Environment Engineering, Hangzhou 310032, China; 2. China Institute of Metrology, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The vigorous oxidation by ozone and the high energy by pulsed discharge are utilized to degrade the big hazardous molecules. And these big hazardous molecules become small and less hazardous by this process in order to improve the biodegradability. When pH value is 8 ~ 9, the concentration of *p* nitrophenol solution can be degraded by 96.8% and the degradation efficiency of TOC is 38.6% by ozone and pulsed discharge treatment for 30 mins. The comparison results show that the combination treatment efficiency is higher than the separate, so the combination of ozone and pulsed discharge has high synergism. It is approved that the phenyl degradation efficiency is high and the degradation efficiency of linear molecules is relative low.

Key words: high voltage pulsed discharge; ozone; synergism; *p* nitrophenol

化工、制药企业排放的废水一般都含高浓度有毒有害物质, B/C 比低, 可生化性差, 微生物不易生长, 传统生化法难以达标处理^[1]。这类企业的废水由于不能达标排放或事故排放, 给当地环境造成了严重影响, 因此迫切需要寻求一种不依赖于生化法的废水处理新技术^[2,3]。用高压电晕与臭氧处理有机废水, 尤其是作为高浓度有机废水的前处理, 具有独特的作用。臭氧具有强氧化性, 可以氧化大多数有机大分子变为小分子; 高压电晕可产生紫外光、低温等离子体、高能电子和 H₂O₂ 等强氧化剂^[4,5], 无选择性地作用于被处理废水, 可快速、高效降解有机污染物。国内外对电晕和臭氧单独处理废水的技术已经有了较多的研究, 但对电晕和臭氧联用的技术还很少有报道。本文设计了高压电晕与臭氧既可单独使用又可联用处理的实验装置, 以对硝基苯酚为实验对象, 探索高压脉冲电晕和臭氧氧化的作用、效果和机理。

1 实验部分

1.1 实验装置

反应器是一个内径为 70 mm, 外径为 80 mm, 高为 80 cm 的圆柱形玻璃管。管底部放置放电电极, 正极是 1 mm 直径的钨丝, 负极是 30 mm 直径的圆形不锈钢板, 电极与高压脉冲电源相连。氧气通过臭氧发生器转化为臭氧, 经缓冲器、文丘里增溶器进入反应器底部, 与污水中的有机物质进行反应。水泵可以使废水进行内部循环处理, 也可以流通式处理。装置如图 1 所示。

实验所用的电源是中国计量学院设计的高压脉冲电源, 其工作电压为 220 V, 输出电压为 30 kV, 功率为 500 W, 脉冲频率在 0 ~ 100 Hz 范围可调。钨丝放电电极与不锈钢阴极之间的距离可调节。在本实验中, 电源的频率为 80 Hz, 极间距离为 25 mm。

臭氧发生器为爱康 CHYF-3A 型臭氧发生器, 氧气流量为 80 L/h 时, 臭氧产生量为 3 g/h。

1.2 分析方法与仪器

对硝基苯酚的浓度由日本岛津公司 UV-2201

收稿日期: 2004-11-02; 修订日期: 2004-12-28

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(202080)

作者简介: 潘理黎(1958~), 男, 教授, 研究方向为环境科学与工程。

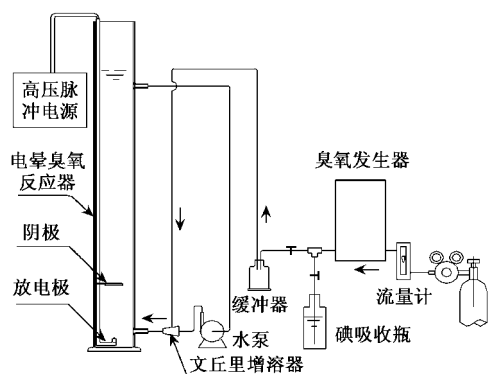


图 1 电晕与臭氧联用处理装置

Fig.1 The experiment device of high voltage pulsed discharge and ozone processes

型紫外/可见分光光度计测定。对硝基苯酚溶液在 400.1 nm 处有最大吸收峰。以浓度为纵坐标,吸光度为横坐标,绘制出标准曲线,其关系式为: $c = 7.158 A - 0.024$ 。

TOC 由日本岛津公司 TOC-V_{CPH} 型 TOC 分析仪测定。

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

高压电晕与臭氧联用处理 100 mg/L 对硝基苯酚 1.8 L 的模拟废水,处理 10 min 后对硝基苯酚的浓度去除率和 TOC 去除率的结果见图 2。

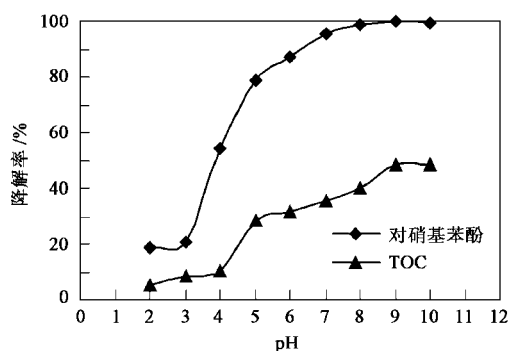


图 2 不同 pH 条件下对硝基苯酚和 TOC 去除率比较

Fig.2 Comparison of removal efficiency of *p*-nitrophenol and TOC at different initial pH levels

溶液 pH 从 4~5 开始,降解效率大幅提高,pH 从 9 开始,降解效率开始下降。最适宜的 pH 范围是 8~9。

2.2 降解时间与效率

处理时间为 10 min 时,对硝基苯酚分子已降解

完全,但 TOC 只降解了 45.6%。处理时间为 20 min 时,TOC 的降解率达到了 97.43%。由此可见,只要达到一定的处理时间,高压电晕与臭氧联用技术可完全降解对硝基苯酚为 CO_2 和 H_2O ,如图 3 所示。

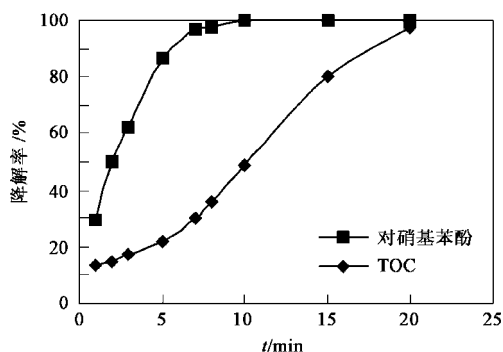


图 3 对硝基苯酚和 TOC 随时间的降解效率比较

Fig.3 Comparison of degradation efficiency of *p*-nitrophenol and TOC during treatment process

2.3 不同初始浓度对降解效率的影响

对硝基苯酚的浓度越大,相对降解速度降低,需要的时间加长,但 30 min 后都能完全降解。对硝基苯酚模拟废水的量都为 1.8 L,结果如图 4 所示。

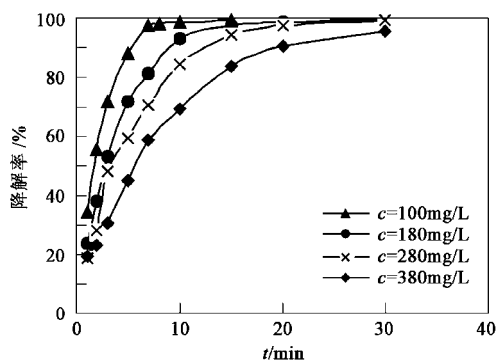


图 4 不同初始浓度的对硝基苯酚降解率和时间关系

Fig.4 Correlation between *p*-nitrophenol degradation efficiency and time at different initial concentrations

2.4 电晕与臭氧的协同效应

为了考察高压电晕与臭氧单独处理与联用处理对硝基苯酚的效率及相互关系,采取了以下 3 种实验方式:先电晕单独处理 10 min 后再臭氧单独处理 10 min;先臭氧单独处理 10 min 后再电晕单独处理 10 min;臭氧与电晕联用处理 10 min。溶液 pH 值分别为 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 对硝基苯酚的浓度为 100 mg/L,处理的量为 1.8 L。

测定处理后的对硝基苯酚的去除率和 TOC 的去除率,结果见图 5 和图 6.

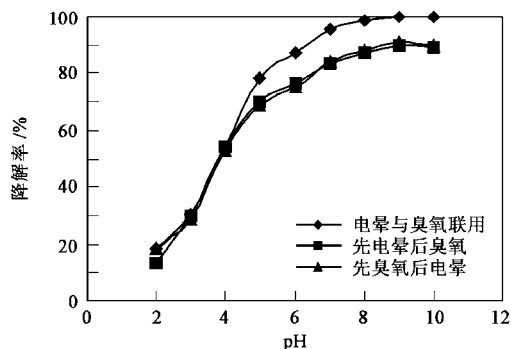


图 5 3 种方法对对硝基苯酚的降解效率比较

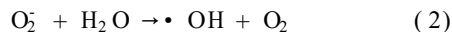
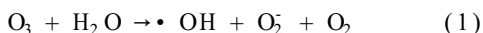
Fig. 5 Comparison of degradation efficiency of *p*-nitrophenol by three processes

从图 5 可知,在 pH 值较低条件下,3 种方法对对硝基苯酚的去除率都不高,且 3 种方法的去除效率差别不大.当 pH5 开始,3 种方法的去除效率都明显上升,随着 pH 值的增大,3 种方法的去除效率继续增加,电晕与臭氧联用的去除效率明显高于它们单独处理时的效率.在 pH8~9 的条件下,降解效率分别达到了 90% 和 99% 以上.pH9 开始,降解效率开始下降.从以上现象可以看出,先电晕后臭氧与先臭氧后电晕的处理方法其降解效率没有显著差别,而电晕与臭氧联用的降解效率明显好于单独处理,由此可见,高压电晕与臭氧联用降解有机物时存在协同效应,协同效应对处理效率的贡献值约为 10%.

如图 6 所示,TOC 的降解效率曲线可以得到以上相同的结论,只是 TOC 的降解效率明显低于对硝基苯酚的降解效率,原因是在 10 min 的处理时间里,对硝基苯酚几乎可以降解完全,但不能把中间产物完全降解为 CO_2 和 H_2O .

2.5 协同效应的机理探讨

臭氧溶于水后成为溶臭氧,它的氧化能力很强^[6].溶臭氧与污染物反应的途径一般有 3 个方面,一是臭氧通过亲核或亲电作用直接参加反应;二是溶臭氧分解过程中产生性能更活泼的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 和活性氧 O_2^- 与污染物的反应;三是 O_3 最终会分解为 O_2 ,在水中增加了溶解氧^[7].一般认为,臭氧与有机物的反应有一定的选择性^[8],而 $\cdot\text{OH}$ 与有机物的反应被认为是广谱性的, $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力比臭氧更强.



研究表明电晕放电过程中有 H_2O_2 生成^[9],因此臭氧与 H_2O_2 的偶联反应会产生更多的 $\cdot\text{OH}$,因此对有机物的降解更有利.

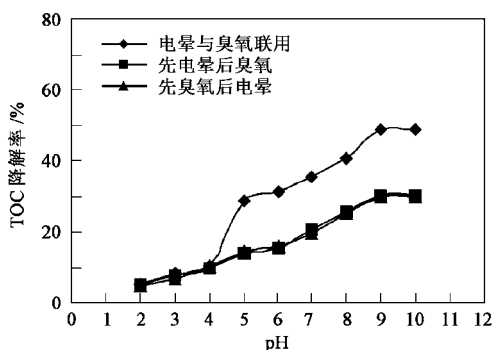
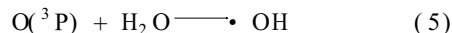
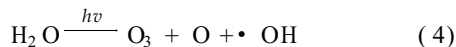


图 6 3 种方法对 TOC 降解效率的比较

Fig. 6 Comparison of degradation efficiency of TOC by three processes

电晕放电产生的紫外光及高温主要发生在电极之间的等离子通道里,水分解产生原子氧和臭氧,再与水分子反应生成羟基自由基^[10]:



$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 反应体系的标准电极电位 $E^0 = 2.80 \text{ V}$,羟基自由基与水中有机物反应的速率常数为 $10^6 \sim 10^{10} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ^[11].

臭氧与电晕联用可以相互促进,产生更多的羟基自由基,提高氧化剂对有机污染物的降解能力.但是这一体系中的氧化剂与有机污染物的反应十分复杂,更深层次的反应机理还有待于进一步研究.

3 结论

(1) 电晕与臭氧联用处理对硝基苯酚的降解效率比单独使用电晕或单独使用臭氧时明显提高,降解效率约提高 10%;TOC 的降解效率约提高 20%.研究表明电晕与臭氧联用降解对硝基苯酚时存在协同效应.

(2) 协同效应对直链小分子有机物的降解速度相对较慢,而对含芳香环的有机大分子降解效率高,速度快.这对破坏有毒有害大分子,降低毒性,提高可生化性具有重要意义.

(3) 电晕与臭氧联用的方法作为化工、制药废水

的前处理,或车间高浓度有机废水的分质处理具有应用前景.

参考文献:

- [1] 楼茂兴,王方园. 制药综合废水的处理[J]. 工业用水与废水, 2003, **34**(5): 39 ~ 41 .
- [2] Parag R G, Aniruddha B P. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions[J]. Advances in Environmental Research, 2004, **8**: 501 ~ 551 .
- [3] Schrank S G, Jose H J, *et al.* Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions[J]. Chemosphere, 2004, **56**: 411 ~ 423 .
- [4] Friedrich J, Unger W, Lippitz A, Wigant L, Wittrich H. Corona. Spark and combined UV and ozone modification of polymer films WeBP23[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, **98**: 879 ~ 885 .
- [5] Sun B, Sato M, *et al.* Non-uniform pulse discharge-induced radical production in distilled water [J]. Journal of Electrostatics, 1998, **43**: 115 ~ 126 .
- [6] 施银桃, 厦东升, 等. 臭氧氧化处理染料废水研究[J]. 化工环保, 2004, **24**: 20 ~ 22 .
- [7] Benitez F J, Acero J L, *et al.* Purification of cork processing wastewaters by ozone, by activated sludge, and by their two sequential applications[J]. Water Res., 2003, **37**: 4081 ~ 4090 .
- [8] Gunten U V. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. Water Research, 2003, **37**: 1443 ~ 1467 .
- [9] Suarasan I, Ghizdavu L, Ghizdavu I, Budu S, Bascalescu L. Experimental characterization of multi-point corona discharge devices for direct ozonation of liquids [J]. Journal of Electrostatics, 2002, **54**: 207 ~ 214 .
- [10] 吴彦, 等. 利用高压脉冲放电处理废水的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, **3**(3): 51 ~ 55 .
- [11] Amiri A S. O_3/H_2O_2 treatment of Methyl-tert-butyl ether (MTBE) in contaminated waters[J]. Water Res., 2001, **35**: 3706 ~ 3714 .