

臭氧/紫外协同作用处理腈纶废水

安 鹏,徐晓晨,杨凤林,张捍民,王明明

(大连理工大学 环境与生命学院, 辽宁 大连 116023)

摘 要:论文采用臭氧/紫外(O_3 /UV)高级氧化技术对难生化降解且微生物毒性大的腈纶聚合工艺废水进行处理,考察了反应时间、pH、污染物浓度等对处理效果的影响。结果表明, O_3 /UV协同处理腈纶废水的效果优于臭氧和紫外单独作用效果的叠加,有明显的协同促进作用。处理后废水的B/C由原来的0.08提高到0.3以上,可有效提高腈纶废水的可生化性,为后续的生物处理创造良好的条件。在反应时间为30 min、pH为6的条件下, O_3 /UV协同作用对腈纶废水的处理效果最佳,COD可由1 120 mg/L降解到850 mg/L,去除率达25%,B/C可提高到0.34。降低废水中初始污染物浓度,COD的去除率显著升高,但B/C提高不明显。

关键词:臭氧/紫外;腈纶废水;协同作用;B/C;废水处理

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2011)01-0135-05

Treatment of Acrylic Fiber Wastewater by Synergistic Effect of O_3 /UV

AN Peng, XU Xiao-chen, YANG Feng-lin, ZHANG Han-min, WANG Ming-ming

(School of Environmental & Biological, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning, P. R. China)

Abstract: Advanced oxidation processes with O_3 /UV are applied to treat the acrylic fiber wastewater which is biorefractory and has high microbial toxicity. Effects of reacting time, pH value and feed concentration of contamination on the treatment efficiency are systematically investigated. The results show that, with remarkable synergistic effect, the treatment of acrylic fiber wastewater with combination of O_3 /UV is more efficient than the simple fold of ozone and UV treatment. The B/C of the wastewater increased from 0.08 to 0.3 after treatment, which improved the biodegradability of fiber wastewater and benefits the followed-up biotreatment. The optimum treatment efficiency was achieved after 30 minutes when pH reaches 6. The COD value decreased from 1 120 mg/L to 850 mg/L, with the removal rate of 25%, and the B/C ratio of wastewater is increased to 0.34.

Key words: O_3 /UV; acrylic fiber wastewater; synergistic effect; B/C ratio; wastewater treatment

腈纶生产过程中产生的废水水质复杂,尽管外观无色透明,但低聚物含量高,含有有毒物质,其 BOD_5 /COD值在0.01~0.2之间,属于难生物降解废水,对环境危害较为严重^[1-2]。由于腈纶废水中的有毒物质对生物的毒害作用,现有的大部分生化工艺处理效果都不理想,所以在进入生物处理前的预处理作用越来越被人们所关注^[3]。按照处理方式的

不同,目前的研究主要可以分为物理化学处理和生物处理2大类^[1,4]。物理化学法包括:混凝、内电解、气浮、臭氧氧化、超滤、微滤和吸附预处理等;生物法包括:SBR工艺、生物接触氧化法、生物滤塔等。

高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes, AOPs)是一大类反应过程的总称,包括高温高压下的超临界水氧化,也包括常温常压下由光、声、催化

收稿日期:2010-05-25

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07208-003-01)

作者简介:安鹏(1982-),男,博士生,主要从事水污染控制研究,(E-mail)polan05771@hotmail.com。

杨凤林(通讯作者),男,教授,博士生导师,(E-mail)yangfl@dlut.edu.cn。

剂等所诱导的过程^[5]。中国学者主要从光催化氧化和内电解等方面研究了高级氧化技术对腈纶废水的处理效果^[6-8],而且只是针对 COD 的去除率或腈纶废水中的某一种污染物的处理效果进行研究,没有考虑实际应用的可行性和后续处理的实用性,普遍存在催化剂回收难、运行费用高和工业化难等缺点。因此,开发高效实用的高级氧化技术作为预处理技术,提高废水的可生化性能,仍将是今后一段时间的研究热点。

O₃/UV 法始于 20 世纪 70 年代,因其反应条件温和(常温常压)、氧化能力强而发展迅速^[9-10]。实验通过研究 O₃/UV 高级氧化技术处理腈纶废水的协同作用,探讨反应时间、pH 和污染物浓度等条件参数对处理效果的影响,提高腈纶废水的可生化性,为后续的生物处理创造良好的条件。同时,通过确定最佳运行条件,为中试和工程实践提供理论依据。

1 实验材料和方法

1.1 实验装置

实验所采用的装置如图 1 所示。主体反应器选用抗老化的 U-PVC 管制成,采用圆柱形设计。反应器高 1 000 mm,直径 250 mm,有效容积 40 L。实验用臭氧由臭氧发生器制备,并由反应器底部通入,臭氧发生量为 5 g/h。紫外灯置于反应器的中心,于反应器顶部的接口处密闭。利用内循环泵充分混合反应器中的液体,反应器上部的臭氧排出口用于收集处理实验过程中溢出的臭氧。

1.2 实验用水

实验用水取自中国某大型干法腈纶生产厂的腈纶聚合工艺废水。腈纶聚合废水水量仅占该厂总水量的 1/3,但绝大部分难降解和有毒有害物质主要来自聚合工段,废水的 B/C 在 0.05~0.12 之间,远低于该厂总污水的 B/C(0.3~0.4)。因为聚合反应中生成不同分子量的聚丙烯腈并且投加二甲基甲酰胺(DMF)、丙烯腈(AN)、EDTA、壬基酚聚氧乙烯醚等原料,因此废水中污染物主要有硫酸盐、DMF、EDTA、丙腈磺酸钠、有机胺、油剂和聚丙烯腈低聚物等,其主要的污染物指标如表 1 所示。

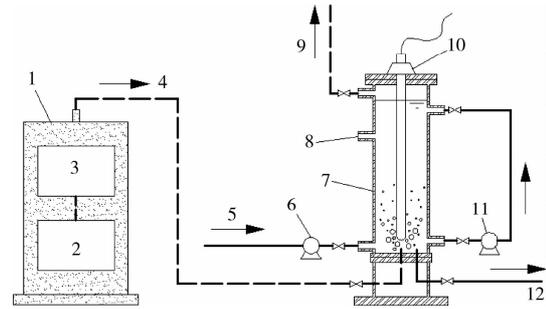
表 1 腈纶废水主要污染物指标

COD/ (mg·L ⁻¹)	BOD/ (mg·L ⁻¹)	TN/ (mg·L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ / (mg·L ⁻¹)	pH
1 100~1 300	60~100	250~320	40~50	5~6

1.3 实验方法

实验采用批式实验的方式,在每次实验开始前,

将待处理废水注入反应器,并依据所需条件进行实验。实验过程连续运行,定时在取样口进行取样。臭氧发生器由纯氧制备机和臭氧制备机 2 部分组成,首先由制纯氧机将空气制备成纯氧,将其通入制臭氧机从而产生臭氧,之后由管道加压射流器将制备的臭氧加压溶入水中。紫外灯波长为 254 nm,功率 30 W,外部有石英玻璃套管,实验时将其直接置于水中。



1. 臭氧发生器 2. 制纯氧机 3. 制臭氧机 4. 臭氧输送管 5. 进水口
6. 进水泵 7. O₃/UV 反应器 8. 采样口 9. 臭氧溢出吸出口
10. 紫外灯 11. 液体循环泵 12. 出水口

图 1 O₃/UV 实验装置示意图

1.4 分析方法

实验主要检测指标有: COD、BOD₅、NH₄⁺、TN 以及 pH 值、臭氧等,分析方法均采用国家标准方法。其中,pH 值用便携式 pH 测量仪测定,TN 使用岛津 TOC-VCPH/TN 分析仪测定,其它参数的测定方法均按国家标准方法执行^[11]。

2 实验结果与讨论

2.1 反应时间对处理效果的影响

废水不调节 pH 值,经过 O₃/UV 协同作用处理 3 h,测定 COD、BOD、NH₄⁺、TN 变化规律,考察反应时间对处理效果的影响,具体实验结果如图 2(a) 所示。在反应的前 30 min,COD 降解迅速,BOD 显著提高,并且在 30 min 时达到最大。随着反应时间的增长,BOD 呈下降趋势,而 COD 却不再继续降解。氨氮浓度变化很小,仅当反应进行到 2~3 h 时,其浓度由 44 mg/L 增加到 52 mg/L,同时在这一时期,COD 浓度也略有增加。分析其原因,在这一反应阶段,有某些难降解的有机氮类污染物被氧化分解所致。TN 在整个实验过程中基本没有变化,故没有在图中显示。综上,单纯的延长反应时间并不能提高 COD 的去除率和可生化性,相反,因为高级氧化技术对有机物降解的无选择性^[12],过长的反应时间还会继续降解系统中可生化降解的 BOD,反而使提高的 B/C 又有所降低。

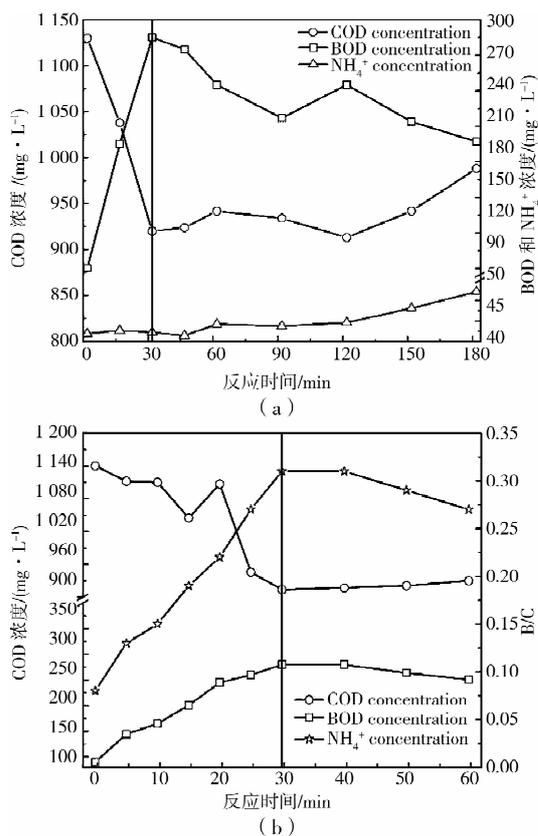


图 2 反应时间对处理效果的影响

2.2 臭氧/紫外协同作用分析

表 2 中显示的是在反应时间为 30 min 时, O₃、UV 单独作用和 O₃/UV 协同作用的对比实验数据。结果表明,单独的 UV 照射对废水的作用效果微弱, COD 去除很少, B/C 提高也不明显。单独的 O₃ 氧化处理效果虽然优于单独的 UV 照射,但处理后 B/C 也仅从 0.08 提高到 0.17, COD 的除去率也仅有 10%。而 O₃/UV 协同作用效果显著, COD 的除去率达到 25%, B/C 可以提高到 0.31。

表 2 O₃、UV 单独作用和 O₃/UV 协同作用的对比实验数据

	原水水质	UV	O ₃	UV+O ₃	O ₃ +H ₂ O ₂
COD/(mg·L ⁻¹)	1 200	1 140	1 070	930	1 052
BOD/(mg·L ⁻¹)	95	140	210	291	205
B/C	0.08	0.12	0.20	0.31	0.19
B/C 提高值		0.04	0.12	0.23	0.11

采用相同的实验条件,使 O₃/UV 协同作用 1 h,增加取样频率,确定最佳反应时间,图 2(b)可以清晰地反映出 COD 及 B/C 比随时间的变化。COD 的去除率、B/C 的提高均是在 30 min 时达到最高,并在随后的时间里基本维持稳定。40 min 时 BOD 的增加值略高于 30 min,但对 B/C 贡献并不显著, COD 去除没有提高,结合处理成本等经济性原因考

虑,确定最佳反应时间为 30 min。从图中还可以看出, BOD 的增加和 COD 的去除具有明显的线性关系,基本符合一级反应动力学,这与前人研究的紫外光解多氯联苯的动力学模型和 O₃/UV 工艺降解微囊藻毒素的动力学特性结果相一致^[13-14]。

定义 O₃/UV 协同效率 η 为:

$$\eta = \frac{R_{O_3+UV} - (R_{O_3} + R_{UV})}{R_{O_3} + R_{UV}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, R_{O_3} 、 R_{UV} 分别为 B/C 在 O₃ 和 UV 单独作用下提高的数值; R_{O_3+UV} 为 B/C 在 O₃ 和 UV 协同作用下提高的数值。

通过式 (1) 计算,得出 O₃/UV 协同效率 η 为 64%,即 O₃/UV 协同作用对腈纶废水 B/C 的提高,远高于两者简单的叠加,由此证明, O₃ 和 UV 2 种高级氧化技术具有良好的协同促进作用。

从单因素作用结果分析, O₃ 氧化对提供强氧化基团起主要作用,而 UV 照射的直接氧化作用并不明显。紫外光的照射使溶液内 $\cdot OH$ 等浓度上升,可使单位时间内与污染物分子反应的 $\cdot OH$ 总量增加;另一方面,这些强氧化基团的引发是链式反应,初始引发基团越多,被引发的强氧化基团越多^[15]。为了进一步分析 UV 照射的作用,实验通过向 O₃ 体系中投加 H₂O₂ 来增加 $\cdot OH$ 数量进行对比试验,结果如表 2 最后一列所示, COD 的降解和 BOD 的提高并不明显。由此说明,紫外光照射的作用不仅是在体系中起到激发和促进 O₃ 反应过程中羟基自由基等强氧化基团的形成,更主要的是在紫外光的照射下,有机物分子被紫外辐射激活,使反应的活化能降低,从而在一系列自由基 $\cdot OH$ 、 $\cdot O$ 或普通 O₃ 与激发态 O₂ 的作用下被分解,这可能是 O₃/UV 协同效应的主要原因。

2.3 pH 值对处理效果的影响

调节废水 pH 值分别为 5~9,控制反应时间为 30 min,考察了不同 pH 值对处理效果的影响。从图 3 中看出,在 pH 值为 7 时效果最好, pH 值向酸性和碱性变化,都会影响 COD 的去除效果, pH 为 9 时效果最差。从 COD 在前 30 min 内降解的曲线分析,在不同 pH 值条件下, COD 的去除与时间均有较好的线性关系,符合一级反应动力学,而直线的斜率反映降解速率。

图 4 表示的为不同 pH 值条件下, B/C 比的变化情况。可以看出, pH 值在 6~7 时, B/C 最好,可以达到 0.34。碱性条件对 B/C 比的影响较大,在 pH 值为 9 时, B/C 降低至 0.16。综上结论认为,在 pH 值为 7 左右时,处理效果最好,而碱性条件对处

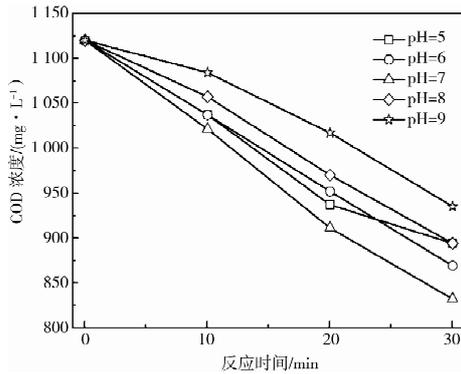


图 3 pH 值对 COD 去除的影响

理效果影响较大。这与 Nadezhdin^[16] 认可的在碱性介质中臭氧产生自由基的速度更快, $\cdot\text{OH}$ 的存在可有效促进臭氧分解生成自由基的结论不太相同。这是因为 pH 对有机物的存在形态有相当大的影响, 且对有机物与臭氧的反应途径也存在一定的影响。腈纶废水中的聚合物在反应过程中, 在酸性条件下首先被分解为聚丙烯酸等物质, 在碱性条件下是丙烯酸盐和丙烯酰胺的共聚物^[17], 而聚丙烯酸等相对更容易被进一步降解。正常情况下, 在酸性环境中 ($\text{pH}<4$) 臭氧的直接反应占主导; 在碱性环境中 ($\text{pH}>10$) 臭氧的间接反应占主导; 而在接近中性的条件下这 2 种途径都很重要^[18]。对于腈纶废水, 臭氧反应是反应的直接引发剂, 而紫外光照射后产生的大量自由基又维持反应继续进行, 所以这 2 种途径都很重要, 综上, 实验在 pH 值为 6 的偏酸性条件下处理效果较好。

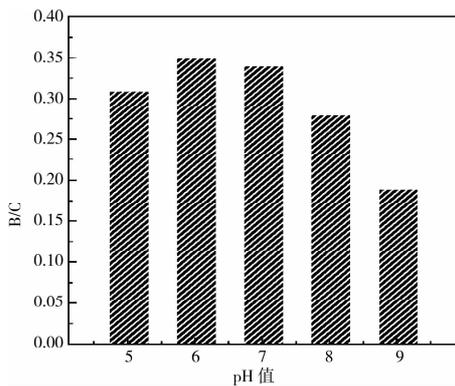


图 4 pH 值对 B/C 比的影响

实验同时发现, 废水经过处理后, pH 值会显著降低, pH 值由 5.0、6.1、7.0、8.0、9.1 分别降至 4.2、4.8、5.4、7.1 和 8.3。其中, pH 值为 7 时降低幅度最大。分析认为, 这主要是 O_3/UV 协同作用将复杂的、有毒的大分子有机物发生断链、开环等反应, 生成简单的、无毒或低毒的小分子化合物, 而这类小分子物质以小分子有机酸为主, 所以随着反应的进行, pH 值会逐渐降低, B/C 比提高越多, pH 值降低幅度越大。

2.4 污染物浓度对处理效果的影响

为考察污水中不同污染物浓度时, O_3/UV 协同作用下处理效果的差异, 将腈纶合成废水分别稀释 2 倍和 4 倍以及不稀释条件进行了对比实验。稀释用水为纯净水, 稀释后 pH 值调节为 7, 反应时间为 30 min。具体实验数据如表 3 所示。

表 3 不同初始污染物浓度下 O_3/UV 协同作用下处理效果

原水 COD 浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	反应后 COD 浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD 去除率/%	原水中 B/C	反应后 B/C
1 120	825	25	0.08	0.34
505	342	32	0.08	0.36
275	165	40	0.08	0.27

从表中数据可以看出, 当进水 COD 浓度从 1 120 mg/L 减小到 275 mg/L , COD 去除率可以由 25% 提高到 40%。可见, 在初始污染物浓度降低时, COD 去除率随之升高。而由于初始废水中污染物浓度低, 会使部分 BOD 也被快速降解, 所以当进水中 COD 浓度为 275 mg/L 时, 处理后 B/C 下降到 0.27。这是因为, 在一定浓度的臭氧发生量和一定功率的紫外光辐照下, 单位时间和体积内, 废水中的污染物吸收的光子数量和与之反应的自由基数量是一定的。如果污染物起始浓度降低, 而单位时间内降解的污染物绝对数量变化很小, 所以可以显著提高 COD 的降解率。但由于高级氧化技术没有选择性, 在提高 COD 去除率的同时, 也会把新产生的 BOD 氧化分解, 所以 B/C 比没有显著提高, 而且在初始浓度较低时, B/C 反而会降低。综合考虑经济和去除率 2 方面因素, 污染物浓度在 500 mg/L 左右时处理效果较好。

3 结论

通过对 O_3/UV 协同作用降解腈纶废水影响因素分析, 得到以下结论:

1) 单纯的延长反应时间并不能提高 COD 的去除率和可生化性, O_3/UV 处理腈纶废水的最佳反应时间为 30 min, COD 去除率和 B/C 比提高最高。

2) O_3/UV 协同作用效果显著, COD 的除去率达到 25%, B/C 可以提高到 0.31, 协同效率 η 可达到 64%。 O_3 氧化起主要提供强氧化基团的作用, 而 UV 照射体系中主要起到激发和促进 O_3 反应的作用。

3) 在不同 pH 值条件下, COD 的去除与时间均有较好的线性关系, 符合一级反应动力学。在 pH 值为 6 左右时, 处理效果最好, B/C 可达到 0.34, 而碱性条件对处理效果影响较大。COD 去除率随初始污染物浓度降低而升高, B/C 比没有显著提高, 而且在初始浓度较低时, B/C 反而会降低。

4) O_3 /UV 工艺可以有效的提高腈纶废水的可生化性,B/C 比可以提高到 0.3 以上,可以为后续生化处理创造良好条件。

参考文献:

- [1] 耿春香,张秀霞,赵朝成,等.一种新型光催化剂用于降解腈纶废水研究[J].环境工程学报,2009,3(10):1821-1824.
GENG CHUN-XIANG, ZHANG XIU-XIA, ZHAO CHAO-CHENG, et al. Research of a new-type photocatalyst application in degradation of acrylic fiber wastewater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(10):1821-1824.
- [2] 徐志兵,孔学军,汪传刚.腈纶废水处理方法的研究[J].安庆师范学院学报:自然科学版,2006,5(1):89-91.
XU ZHI-BING, KONG XUE-JUN, WANG CHUAN-GANG. The study on the treatment of acrylic fiber wastewater[J]. Journal of Anqing Teachers College: Natural Science Edition, 2006, 5(1): 89-91.
- [3] 李锋,柳艳修,宋华,等. Fenton 试剂预处理丙烯腈废水的研究[J].工业安全与环保,2007,33(01):21-23.
LI FENG, LIU YAN-XIU, SONG HUA, et al. Research on the pretreatment for an wastewater by fenton reagent[J]. Industrial Safety and Dust Control, 2007, 33(1): 21-23.
- [4] 刘发强,王鹏,赵瑛,等.采用臭氧/活性炭催化氧化法净化含腈废水[J].石化技术与应用,2005,23(6):474-477.
LIU FA-QIANG, WANG PENG, ZHAO YING, et al. Purification of nitrile containing waste water by ozone/activated carbon catalytic oxidation[J]. Petrochemical Technology & Application, 2005, 23(6): 474-477.
- [5] 孙剑峰,王智化,刘建忠,等.臭氧/紫外联合降解甲醛的试验研究[J].环境工程学报,2009,3(3):506-510.
SUN JIAN-FENG, WANG ZHI-HUA, LIU JIAN-ZHONG, et al. Study on degradation of formaldehyde by UV/ O_3 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(3): 506-510.
- [6] 于忠臣,王松,吕炳南,等. Fe^{2+} /UV 催化臭氧法降解腈纶废水[J].石油学报,2009,25(6):896-903.
YU ZHONG-CHEN, WANG SONG, LU BING-NAN, et al. Acrylic fiber wastewater degradation by Fe^{2+} /UV catalysis ozonation process [J]. Acta Petrolei Sinica, 2009, 25(6): 896-903.
- [7] 李艳华,杨凤林,张捍民,等.内电解-Fenton 氧化-膜生物反应器处理腈纶废水[J].中国环境科学,2008,28(3):220-224.
LI YAN-HUA, YANG FENG-LIN, ZHANG HAN-MIN, et al. Acrylic fiber wastewater treatment by complex process made up of internal electrolysis, Fenton oxidization and SBMBR [J]. China Environmental Science, 2008, 28(3): 220-224.
- [8] 孟志国,王金生,杨谊,等.内电解-Fenton 试剂处理腈纶废水[J].化学工程师,2009,16(2):46-50.
MENG ZHI-GUO, WANG JIN-SHENG, YANG YI, et al. Treatment of acrylic fiber wastewater by complex process made up of internal electrolysis and Fenton oxidization[J]. Chemical Engineer, 2009, 16(2): 46-50.
- [9] 王欣泽,王宝贞,王琳.臭氧-紫外光深度氧化去除水中有机污染物的研究[J].哈尔滨建筑大学学报,2001(4):70-73.
WANG XIN-ZE, WANG BAO-ZHEN, WANG LIN. Removal of organic matter by O_3 -UV oxidation[J]. Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture, 2001(4):70-73.
- [10] TEMESGEN G, MIRAT D G. Degradation of Tert-Butyl alcohol in dilute aqueous solution by an O_3 /UV process[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 5246-5252.
- [11] 国家环境保护局.水和废水监测分析方法[M].3版.北京:中国环境科学出版社,1989.
- [12] TEZEANLO-GUYER G, INCE N H. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation; a case study with textile dyes [J]. Ultrasonics, 2004, 42(9):603-609.
- [13] MIAO X S, CHU S G, XU X B. Degradation pathways of PCBs upon UV irradiation in hexane [J]. Chemosphere, 1999, 39(10): 1639-1650.
- [14] 朱光灿,吕锡武.紫外微臭氧工艺降解微囊藻毒素的动力学特性[J].东南大学学报:自然科学版,2005,35(3):438-441.
ZHU GUANG-CHAN, LU XI-WU. Degradation dynamics of microcystins by UV-micro O_3 reactor[J]. Journal of Southeast University, 2005, 35(3): 438-441.
- [15] CHIN A, BERUBE P R. Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process[J]. Water Res. 2005, 39: 2135-2144.
- [16] NADEZHDIRIN A D. Mechanism of ozone decomposition in water: the role of termination [J]. Ind Eng Chem Res, 1988, 27(4): 548-555.
- [17] KRENTSEI L B, KUDRYAVTSEV Y V, REBROW A I, et al. Acidic hydrolysis of polyacrylonitrile; effect of neighboring groups [J]. Macromolecules, 2001, 34(16): 5607-5610.
- [18] ERIK J ROSENFELDT, KARL G LINDEN, SILVIO CANONICA, et al. Comparison of the efficiency of $\cdot OH$ radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O_3/H_2O_2 and UV/ H_2O_2 [J]. Water Res., 2006, 40: 3695-3704.