

ClO₂/UV 氧化法降解苯酚的研究

曹福¹, 朱莉^{1,2}

(1. 江苏科技大学生物与环境工程学院, 江苏镇江 212003; 2. 江苏南通虹波机械有限公司, 江苏南通 226371)

摘要 [目的]研究 UV 光催化联合 ClO₂ 降解水溶液中苯酚的方法。[方法]以模拟苯酚废水为处理对象, ClO₂ 为氧化剂, UV 作为辅助手段, 考察 ClO₂/UV 氧化处理苯酚废水工艺中 ClO₂ 投加量、UV 辐照时间、废水 pH 等因素对苯酚处理效果的影响。[结果]处理质量浓度为 100 mg/L 的苯酚废水, pH 在 8 左右, ClO₂ 投加量为 140 mg/L, UV 辐照时间为 30 min 的条件下, 处理效果最好, 苯酚去除率高达 99.6%。并且在相同的处理条件下, ClO₂/UV 氧化苯酚的效率明显高于单一 ClO₂ 或 UV 法, 同时大大缩短了反应时间。[结论] ClO₂/UV 氧化法是一种行之有效的含酚废水的处理方法。

关键词 ClO₂; UV; 苯酚; 氧化

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2011)12-07432-03

Study on the Decomposition of Phenol with the Method of ClO₂/UV Oxidization

CAO Fu et al (School of Biology and Environment Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, Jiangsu 212003)

Abstract [Objective] The method of the phenol in wastewater was decomposed with the UV photocatalytic method combined with chlorine dioxide (ClO₂) treatment was studied. [Method] The effect of the adding amount of ClO₂ as oxidant, the irradiation time of UV as assistance, the pH of the wastewater and other factors on the decomposition of phenol was experimented. [Result] The degradation rate of phenol in wastewater could reach up to 99.5% while the pH was 8, the adding amount of ClO₂ was 140 mg/L and the irradiation time of UV was 30 minutes. Under the same condition, the combination of ClO₂ and UV was much better and faster than that of single use of ClO₂ or UV. [Conclusion] The method of ClO₂/UV oxidation in treatment of the wastewater containing phenol was effective.

Key words Chlorine dioxide; UV; Phenol; Oxidation

苯酚是造纸、炼焦、炼油、塑料、农药、医药合成等行业生产的原料和中间体。含酚废水可对人类健康和水生态系统造成严重损害, 美国环境保护署《清洁水法》及我国优先控制污染物中均包括苯酚, 因此, 研究水中苯酚的去除非常必要。由于高浓度酚类物质对微生物有毒害作用, 即使对具有酚类降解能力的微生物也可产生抑制作用, 因此传统活性污泥法等技术的应用受到限制, 而化学和物理方法则有较好表现^[1-3]。

二氧化氯 (ClO₂) 具有很强的氧化性和反应活性, 不仅能有效地去除废水中有机物和部分无机物等多种有害物质, 而且起到杀菌消毒的作用, 并能脱色及消除废水中的恶臭。自从 1944 年美国人首次将 ClO₂ 用于控制 Niagara 河的酚臭问题以来, 一些学者陆续进行了 ClO₂ 对酚类的降解研究^[4-6]。

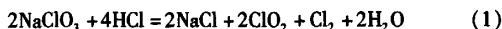
虽然有关苯酚 ClO₂ 氧化降解研究较多, 但关于其与 UV 光催化联合降解的报道较少。笔者研究 UV 光催化联合 ClO₂ 降解水溶液中苯酚, 并考察影响苯酚去除的几种因素, 以期对含酚废水处理领域的进一步研究和市场应用提供理论基础和科学依据。

1 材料与方

1.1 仪器及试剂 氯酸钠 (AR, 天津博迪化工), 氯化钠 (AR, 天津北方天医), 铁氰化钾 (AR, 上海予腾生物科技), 4-氨基安替比林 (AR, 浙江海森药业); 电子天平 (FA2004, 上海恒平), 紫外分光光度计 (751GD, 上海精科), 数字 pH 计 (pH-2F, 上海雷磁)。

1.2 ClO₂ 的制取 将一定量的 NaClO₃ 加热溶解在 160 ml 的蒸馏水中 (A 液), 将 NaCl 加热溶解在 240 ml 的蒸馏水中 (B 液), 冷却至室温后两液混合 (AB 液)。在 2 L 四口玻璃烧瓶中加入 1 000 ml 10% 的 HCl 溶液, 通入 N₂, 使液体中的

气泡保持均匀分布。滴加 AB 液, 注意控制滴加速度。烧瓶出来的 ClO₂ 气体通入一个盛有 5 L 蒸馏水的吸收器中, 外用冰水冷却。5 h 后取吸收液检验, ClO₂ 浓度的测定采用连续碘量法。反应方程式为:



在反应过程中会生成一部分的 Cl₂, 因此在用蒸馏水收集 ClO₂ 之前采用饱和 NaClO₃ 溶液对 Cl₂ 进行吸收, 以对 ClO₂ 储备液进行纯化, 保证试验用 ClO₂ 的纯度。

1.3 模拟苯酚废水的配制 取 1.0 g 苯酚, 溶于蒸馏水, 稀释至 1 000 ml 备用, 使用时稀释至 100 mg/L。

1.4 苯酚的检测 采用 4-氨基安替比林直接光度法测定苯酚浓度。用移液管分别取 0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70 ml 100 mg/L 苯酚标准溶液于比色管中, 加水稀释至 50 ml 标线。在每支比色管中加入 0.5 ml NH₄Cl-NH₃·H₂O 缓冲溶液, 混匀; 再加 1.0 ml 4-氨基安替比林溶液, 混匀; 随后加 1.5 ml 铁氰化钾溶液, 充分混匀后放置 10 min。以蒸馏水为参比, 用紫外可见分光光度计在波长 510 nm 处测定其吸光度。以吸光度值为纵坐标, 苯酚浓度为横坐标绘图, 拟合后标准曲线见图 1。

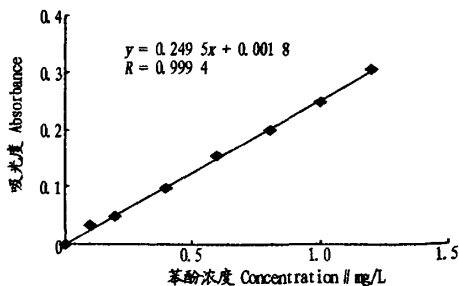


图 1 标准曲线

Fig. 1 Standard curves

1.5 苯酚降解试验 将一定量的苯酚溶液加入放置在恒温

作者简介 曹福 (1972-), 男, 河北唐山人, 讲师, 在读博士, 从事污水处理及回用研究, E-mail: huanjing2001@163.com.

收稿日期 2011-01-20

水浴槽内的 200 ml 烧杯中,调节废水 pH,加入一定量 ClO₂,以一定速度搅拌,每隔一定时间取样进行分析。考虑氧化剂带入的体积,苯酚去除率计算方法如下:

$$\text{苯酚去除率} = \frac{C_{\text{进水}} \times V_{\text{水样}} - C_{\text{出水}} \times (V_{\text{水样}} + V_{\text{ClO}_2})}{C_{\text{进水}} \times V_{\text{水样}}}$$

2 结果与分析

2.1 ClO₂ 投加量对苯酚去除率的影响 调节溶液 pH 为 6.5,改变 ClO₂ 的投加量,反应 10 min 后取样分析。由图 2 可知,当 ClO₂ 投加量小于 140 mg/L 时,苯酚去除率随投加量增加而迅速增高;当反应体系中 ClO₂ 投入量为 140 mg/L 时,苯酚的去除率高达 92.3%,降解了大部分的苯酚废水,为其进一步的处理提供了良好的基础;ClO₂ 投入量大于 140 mg/L 时,苯酚的去除率基本趋于稳定。在 ClO₂ 最佳投加量 140 mg/L 时,计算可得苯酚与 ClO₂ 的物质的量比为 1.0:1.4。

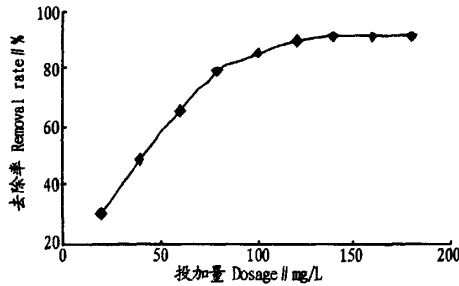
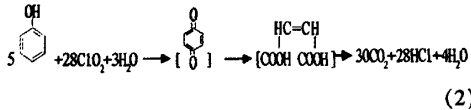


图 2 ClO₂ 投加量对苯酚去除率的影响

Fig.2 Effect of ClO₂ dosage on the removal rate of phenol



从化学式(2)可以发现^[7],氧化 1.0 mol 苯酚需要 5.6 mol ClO₂,与该试验结果出入较大。这主要是因为采用 ClO₂ 氧化酚类化合物,先生成苯醌,虽然 ClO₂ 也会与苯酚被氧化后的中间产物进一步反应,但 ClO₂ 氧化降解的主要有机物仍是苯醌,特别是在反应的初始阶段^[4]。

2.2 反应时间对苯酚去除率的影响 调节溶液 pH 为 6.5, ClO₂ 的投加量为 140 mg/L,反应一段时间后,取样分析,考察反应时间对苯酚去除率的影响。由图 3 可知,反应时间在 10 min 内,苯酚的去除率随时间增加急剧升高。当反应时间

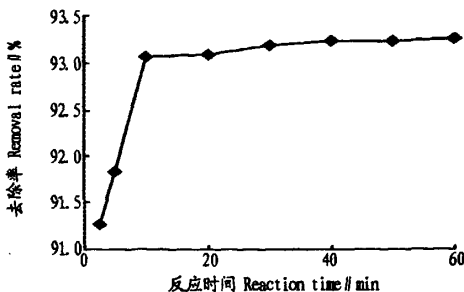


图 3 反应时间对苯酚去除率的影响

Fig.3 Effect of reaction time on the removal rate of phenol

为 10 min 时,苯酚的去除率高达 93.1%,这也说明大部分苯酚可直接被 ClO₂ 氧化降解。反应时间为 10~60 min 时,苯酚的去除率增加缓慢趋于平稳。这是因为 ClO₂ 与有机物的反应大多是从单电子转移开始的,ClO₂ 还原产物 ClO₂⁻ 在水处理条件下一般是稳定的,随 ClO₂ 不断消耗,体系中 ClO₂ 浓度降低,ClO₂⁻ 在水溶液中升高,氧化能力下降^[8]。同时,由于 ClO₂ 水解产生羟基自由基(·OH)随反应时间增加而迅速减少,两者共同作用使反应不能彻底进行,此时可再采用 ClO₂ 与其他方法联合处理或采用其他方法处理。因此,选择反应时间为 10 min 为宜。

2.3 pH 对苯酚去除率的影响 固定 ClO₂ 的投加量为 140 mg/L,反应时间为 10 min 条件下,调整 pH,考察 pH 对苯酚去除率的影响。由图 4 可知,利用 ClO₂ 处理含酚废水时,在 pH 为 4~10 时苯酚去除率均维持在较高的水平。在 pH 为 8 时苯酚去除率最高,pH 过低或过高都不利于反应的进行。当 pH 为 1 的强酸性条件下,苯酚去除率较低,随着 pH 的增高,苯酚去除率逐渐增加;溶液呈中性时,苯酚去除率与 pH 为 8 时持平;当 pH 大于 8 时,随着 pH 的增高,苯酚去除率逐渐降低,当 pH 大于 12 时,苯酚去除率略有增加。

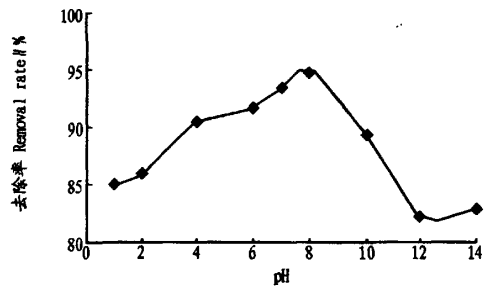
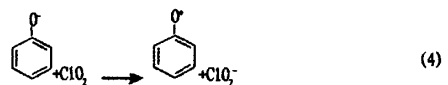
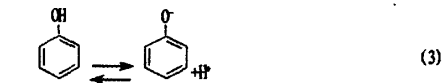


图 4 pH 对苯酚去除率的影响

Fig.4 Effect of pH on the removal rate of phenol

ClO₂ 对苯酚降解主要经历以下过程^[4]:



ClO₂ 与苯酚的反应机理主要分 2 步:苯酚转化成酚盐负离子,该过程受 pH 的影响,而速率控制步骤是酚盐负离子转化成酚氧自由基。在酸性条件下,苯酚以分子形式存在,随着溶液初始 pH 的提高,溶液中 OH⁻ 增多,当溶液初始 pH 大于苯酚的 pKa 值之后(苯酚的 pKa 值为 6.73),弱酸性的苯酚将与 OH⁻ 反应,以离子态的形式存在于溶液中,而 ClO₂ 与离子态苯酚的反应比与分子态苯酚的反应快得多,因此,苯酚的去除率也随初始 pH 增加而提高。

其次,在试验过程中发现,随着反应的进行,溶液的 pH 会下降,这表明反应产生了某些酸性中间产物(如羧酸)。由于此酸性物质的生成使 pH 降低,抑制了这些酸性物质的再生成,从而抑制了反应的正向进行;而在碱性条件下,酸性中间产物与碱发生中和反应,促进了反应的正向进行,加快了

反应速率,从而有利于苯酚的去除。

第三,一般认为 ClO_2 氧化机理有 2 种,即直接反应和间接反应。间接反应主要是认为 ClO_2 在水中分解产生活泼的 $\cdot\text{OH}$,再由 $\cdot\text{OH}$ 与其他物质反应。

ClO_2 分解速度与溶液 pH 关系较大。当 pH 小于 8 时,溶液 pH 升高, ClO_2 分解速率加快,导致 ClO_2 分解形成 $\cdot\text{OH}$ 的速度加快。生成的 $\cdot\text{OH}$ 很活泼,氧化能力强,能与废水中大多数有机物产生快速反应,从而去除苯酚或其中间产物的效率提高。当 pH 大于 8 时, ClO_2 发生歧化反应: $2\text{ClO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$, ClO_2 被稳定后抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生,大大抑制了 ClO_2 的氧化能力。根据试验结果将 pH 控制在 8 左右为宜。

2.4 UV 照射对苯酚去除率的影响 保持 UV 照射强度不变,改变照射时间,研究苯酚的去除率与照射时间的关系。由图 5 可知,在反应开始阶段,苯酚的去除率是随着时间的延长而增大的。但当照射 90 min 后,随着照射时间的延长苯酚去除率维持在 30% 左右。整体而言,苯酚的去除率较低。

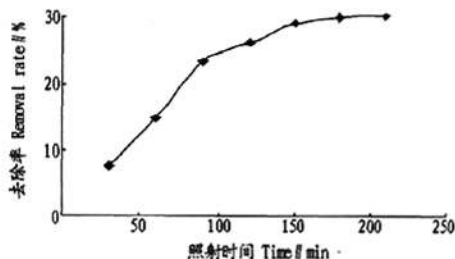


图 5 UV 对苯酚去除率的影响

Fig. 5 Effect of UV on the removal rate of phenol

2.5 UV/ ClO_2 联合对苯酚去除率的影响 在 UV 照射下,在 pH 为 8 条件下,固定 ClO_2 的投加量为 140 mg/L,研究 UV/ ClO_2 系统下反应时间对苯酚去除率的影响。对比图 3、5 和 6 可知,UV/ ClO_2 系统在整个时间范围对苯酚的去除率均好于单独的 ClO_2 系统,但曲线拐点时间延长到 30 min;联合系统远远好于 UV 单独处理,且处理时间缩短。在反应时间小于 30 min 时,随着反应时间的增长,苯酚去除率逐渐增加;在反应时间 30 min 后,苯酚去除率略有增长并趋于稳定。当反应时间为 30 min 时,苯酚的去除率高达 99.2%,出水中苯酚浓度达到污水综合排放的 3 级标准;当反应时间为 60 min 时,苯酚的去除率高达 99.5%,出水中苯酚浓度达到污水综合排放的 2 级标准。

2.6 苯酚废水初始浓度对苯酚去除率的影响 分别配制初始浓度为 50、100、200 mg/L 苯酚溶液,调节溶液 pH 为 8,在 UV 照射下,改变 ClO_2 的投加量,研究初始浓度对苯酚去除率的影响。由图 7 可知,UV/ ClO_2 联合系统处理各种浓度的苯酚废水,随 ClO_2 投加量的加大苯酚去除率逐渐增加,3 条曲线形式基本一致。随着苯酚废水初始浓度的增加,苯酚去除率降低,但在 ClO_2 高投加量时,苯酚去除率变化不大。如在原最佳投加量 140 mg/L 时,当初始浓度为 50 mg/L,苯酚

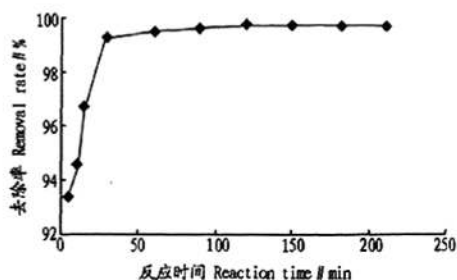


图 6 UV/ ClO_2 对苯酚去除率的影响

Fig. 6 Effect of UV/ ClO_2 on the removal rate of phenol

去除率为 99.8%;初始浓度为 100 mg/L,苯酚去除率为 99.6%;初始浓度为 200 mg/L,苯酚去除率为 94.8%。

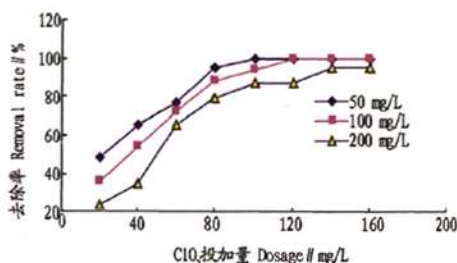


图 7 苯酚废水初始浓度对苯酚去除率的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration on the removal rate of phenol

3 结论

(1) UV/ ClO_2 系统联合处理苯酚废水的最佳工艺条件是:pH 在 8 左右, ClO_2 投加量为 140 mg/L,UV 照射时间为 30 min。

(2) UV/ ClO_2 系统联合处理苯酚废水有一定的抗冲击能力,处理低浓度进水时出水浓度能达到国家排放标准。

(3) UV/ ClO_2 系统联合处理苯酚废水效果好于单一处理方法,且更节省时间。

参考文献

- [1] BUSCA G, BERARDINELLI S, RESINI C, et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 160: 265-288.
- [2] PARDEEP K, HOSSEIN N, MEHDI N. Oxidation of phenol in a bioremediation medium using chlorine dioxide [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2010, 85: 720-725.
- [3] 苏翰,王清萍,金晓英,等. 纳米有机膨润土对苯酚的吸附性能研究[J]. *环境污染与防治*, 2010, 32(3): 39-42.
- [4] CUI C W, HUANG J L. An ab initio study on single electron transfer between ClO_2 and phenol [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology (New Series)*, 2004, 11(1): 43-45.
- [5] BI X Y, WANG P, JIANG H. Treatment of phenol wastewater by microwave-induced ClO_2 -CuOx/ Al_2O_3 catalytic oxidation process [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(12): 1510-1515.
- [6] 毕晓伊,王鹏,姜虹,等. 微波诱导二氧化氯氧化处理水中苯酚[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2006, 26(4): 44-46.
- [7] 彭清静. 二氧化氯的制备及其在废水处理中的应用研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2002.
- [8] HUANG J L, WANG L, REN N Q. Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water [J]. *Water Research*, 1997, 31(3): 607-613.

C102/UV氧化法降解苯酚的研究

作者: 曹福, 朱莉
作者单位: 曹福(江苏科技大学生物与环境工程学院, 江苏镇江, 212003), 朱莉(江苏科技大学生物与环境工程学院, 江苏镇江, 212003; 江苏南通虹波机械有限公司, 江苏南通, 226371)
刊名: 安徽农业科学 ISTIC PKU
英文刊名: JOURNAL OF ANHUI AGRICULTURAL SCIENCES
年, 卷(期): 2011, 39(12)

参考文献(8条)

1. HUANG J L;WANG L;REN N Q Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water 1997(03)
2. 毕晓伊;王鹏;姜虹 微波诱导二氧化氯氧化处理水中苯酚 2006(04)
3. BI X Y;WANG P;JIANG H Treatment of phenol wastewater by microwave-induced ClO₂-CuO_x/Al₂O₃ catalytic oxidation process[外文期刊] 2007(12)
4. CUI C W;HUANG J L An ab initio study on single electron transfer between ClO₂ and phenol 2004(01)
5. 苏锦;王清萍;金晓英 纳米有机膨润土对苯酚的吸附性能研究 2010(03)
6. PARDEEP K;HOSSEIN N;MEHDI N Oxidation of phenol in a biommediation medianl using chlorine dioxide 2010
7. BUSCA C;BERABDINELLI S;RESINI C Technologies for the removal of phenol from fluid streams:a short review of reeerR developments 2008
8. 彭清静 二氧化氯的制备及其在废水处理中的应用研究 2002

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_ahnykx201112185.aspx