

O₃/UV 工艺处理罗丹明 B 染料废水的研究

张 秀^{1,2}, 赵泽盟³, 邵 磊^{1,2*}

(1. 北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029;

2. 北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029;

3. 中煤能源研究院有限责任公司, 陕西 西安 710054)

摘要:以超重力旋转填充床(RPB)为反应装置,研究了O₃/UV工艺处理罗丹明B染料废水的效果。考察了旋转填充床转速、液体流量、催化剂P25质量浓度、臭氧质量浓度等因素对脱色率和COD去除率的影响。结果表明,随着旋转填充床转速、液体循环量、催化剂P25质量浓度以及臭氧质量浓度的增加,罗丹明B废水的处理效果增加;当温度为25℃、液体体积为2L、RPB转速为1000 r/min、废水pH为4、气体体积流量为150 L/h、液体循环量为30 L/h、臭氧质量浓度为35 mg/L、催化剂P25质量浓度为400 mg/L时,罗丹明B废水经处理20 min后脱色率和COD去除率分别可达100%和40%。

关键词:旋转填充床;罗丹明B;O₃/UV;化学需氧量

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)01-0180-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.01.038

Treatment of Rhodamine B wastewater by O₃/UV process in a RPB

ZHANG Xiu^{1,2}, ZHAO Ze-meng³, SHAO Lei^{1,2*}

(1.State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology,

Beijing 100029, China; 2.Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and

Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

3.Clean Utilization Research Institute, China Coal Energy Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China)

Abstract: The treatment effect of Rhodamine B dye wastewater by the O₃/UV process is studied in a rotating packed bed (RPB). Influences of RPB rotating speed, liquid circulating flow rate, dosage of P25 catalyst, ozone (O₃) concentration on the decolorization and COD removal efficiency are investigated. Study results show that the treatment effect of Rhodamine B wastewater increases with the increase of RPB rotating speed, liquid circulating flow rate, catalyst P25 dosage and ozone concentration. The decolorization and COD removal efficiency reach 100% and 40%, respectively after the wastewater has been treated for 20 minutes at 25℃, a RPB rotating speed of 1,000 rpm, a liquid flow rate of 30 L·h⁻¹, a pH of 4, a gas flow rate of 150 L·h⁻¹, an O₃ concentration of 35 mg·L⁻¹ and a catalyst P25 dosage of 400 mg·L⁻¹.

Key words: rotating packed bed; Rhodamine B; O₃/UV; chemical oxygen demand

染料作为一种重要的化工原料,广泛地应用于食品、纺织和造纸等领域。在染料生产及使用过程中会产生大量的废水^[1],其具有组成成分复杂、含多种重金属离子、化学需氧量高、色度高、可生化性低等特点^[2]。传统生化处理法很难对其进行有效地降解,且反应时间较长、运行成本较高,有些还会对环境造成二次污染^[3]。近年来,各种新型处理工艺不断涌现,其中臭氧高级氧化工艺受到了广泛的关注^[4]。目前常见的臭氧高级氧化工艺主要包括O₃法、O₃/UV法、O₃/Fenton法、O₃/H₂O₂法等^[5]。在反应过程中,臭氧通过链式反应生成氧化性极强的羟基自由基(·OH),然后与污染物进行反应,将污染物降解为小分子物质^[6]。其中,臭氧气体的传

质效率是整个降解过程的关键。

旋转填充床(RPB)是一种典型的过程强化设备,其通过旋转填料所产生离心力模拟超重力环境^[7]。在超重力环境中,液体被切割为很小的液滴和液膜,使传质面积大大增加,从而使微观混合和传质过程得到极大强化^[8-9]。因此,超重力技术与臭氧高级氧化工艺相结合,可以有效促进臭氧的吸收并提高印染废水的处理效果。

笔者以罗丹明B染料为目标污染物,采用超重力技术强化O₃/UV高级氧化工艺降解罗丹明B染料废水,考察各操作条件对染料废水的脱色率和COD去除率的影响,为染料废水的处理提供一种新的工艺。

收稿日期:2018-05-07;修回日期:2018-11-10

作者简介:张秀(1993-),女,硕士生,研究方向为利用高级氧化工艺处理废水,2015200090@mail.buct.edu.cn;邵磊(1968-),男,博士,教授,研究方向为超重力法制备纳米材料和纳米药物、矿物材料的加工及其在环保领域的应用、废水处理及其资源化利用等,通讯联系人,shaol@mail.buct.edu.cn。

1 实验部分

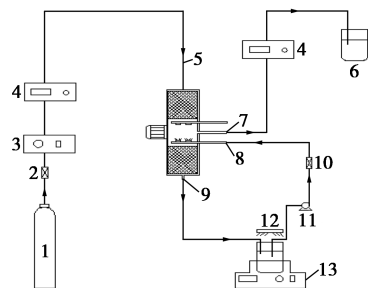
1.1 实验材料与仪器

模拟染料废水为罗丹明 B 废水,废水初始质量浓度为 200 mg/L, COD 值为 270 mg/L, 实验中采用二氧化钛 P25 作非均相催化剂罗丹明 B, 分子式 C₂₈H₃₁N₂O₃Cl, 阿拉丁公司生产; 二氧化钛 P25, 分析纯, 德国德固赛公司生产; 硫酸, 质量分数为 98%, 北京化工厂生产; 氢氧化钠, 分析纯, 北京化工厂生产; 模拟废水的 pH 采用 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液和 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液调节。

旋转填充床 (RPB), 自制, 填料为不锈钢金属网, 转子内径为 40 mm, 外径为 120 mm, 填料层轴向厚度为 15 mm^[10]; GGY250Z 型紫外灯, 无锡长亚照明电器有限公司生产; 3S-A10 型臭氧发生器: 北京同林科技有限公司生产^[11]; 3S-J5000 型台式气相臭氧浓度分析仪: 北京同林科技有限公司生产; 5B-3(A) 型 COD 快速分析仪: 北京连华科技发展有限公司生产; DR6000 型水质分析仪: 美国哈希公司生产; BT600-2J 型蠕动泵: 保定兰格恒流泵有限公司生产。

1.2 实验流程

实验流程如图 1 所示。在烧杯中加入一定体积的罗丹明 B 模拟废水, 并添加定量的 P25 催化剂, 开启恒温磁力搅拌, 使 P25 与废水混合均匀, 在烧杯上方 15 cm 处放置 1 台紫外灯, 以产生 UV 光源。氧气钢瓶中的气体以一定的体积流量进入臭氧发生器, 产生实验所需的臭氧, 并进入 RPB 的气体进口。待气相臭氧浓度检测仪的示数稳定时, 开启 RPB 和紫外灯。利用蠕动泵将罗丹明 B 溶液送入 RPB, 使之与臭氧气体进行逆流接触反应, 然后从 RPB 液体



1—氧气钢瓶; 2—气体流量计; 3—臭氧发生器;
4—气相臭氧浓度检测仪; 5—RPB 气体进口; 6—KI 溶液;
7—RPB 气体出口; 8—RPB 液体进口; 9—RPB 液体出口;
10—液体流量计; 11—蠕动泵; 12—紫外灯; 13—磁力搅拌器

图 1 实验反应装置及流程

出口回到烧杯, 并在 RPB 和烧杯之间保持循环。经过一定的时间后, 对反应后的液体进行取样、离心处理, 以分离催化剂 P25, 并测定其处理效果。RPB 气体出口处的臭氧气体用一定浓度的 KI 溶液吸收。

1.3 分析方法

气相臭氧浓度由台式气相臭氧浓度检测仪测定, 罗丹明 B 染料废水的处理效果主要由脱色率和 COD 去除率来表示。

罗丹明 B 的质量浓度采用水质分析仪测量, 即在其最大吸收波长 553 nm 处测定吸光度, 并通过标准曲线法将吸光度转化为质量浓度。脱色率的计算式为:

$$\eta_c(\%) = [(C_{\text{Rhb},0} - C_{\text{Rhb},1}) / C_{\text{Rhb},0}] \times 100\% \quad (1)$$

其中: $C_{\text{Rhb},0}$ 为处理前废水中罗丹明 B 的质量浓度, mg/L; $C_{\text{Rhb},1}$ 为处理后废水中罗丹明 B 的质量浓度, mg/L。

COD 采用国标 HJ/T 399—2007 法并利用 COD 快速分析仪进行测定。COD 的去除率计算式为:

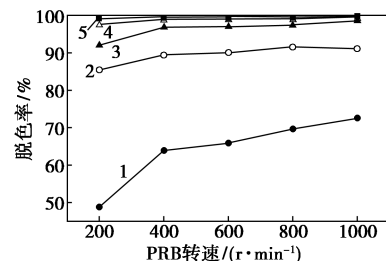
$$\eta_{\text{cod}}(\%) = [(COD_0 - COD_1) / COD_0] \times 100\% \quad (2)$$

其中: COD_0 为处理前废水中 COD 质量浓度, mg/L; COD_1 为处理后废水中 COD 质量浓度, mg/L。

2 实验结果与讨论

2.1 RPB 转速对处理效果的影响

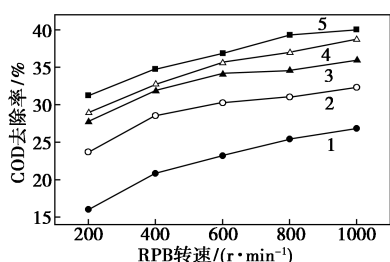
在罗丹明 B 质量浓度为 200 mg/L、液体体积为 2 L、溶液 pH 为 4、液体循环量为 30 L/h、气体体积流量为 150 L/h、温度为 25℃、臭氧质量浓度为 35 mg/L、P25 质量浓度为 400 mg/L 的条件下, 考察旋转填充床转速对罗丹明 B 废水处理效果的影响, 结果如图 2、图 3 所示。



1—4 min; 2—8 min; 3—12 min; 4—16 min; 5—20 min

图 2 RPB 转速对罗丹明 B 染料废水脱色率的影响

从图 2、图 3 中可以看出, 随着 RPB 转速从 200 r/min 增加到 1 000 r/min, 罗丹明 B 废水的脱色率和 COD 去除率逐渐增加。当转速为 1 000 r/min 时, 罗丹明 B 废水 20 min 后脱色率可达到 100%,



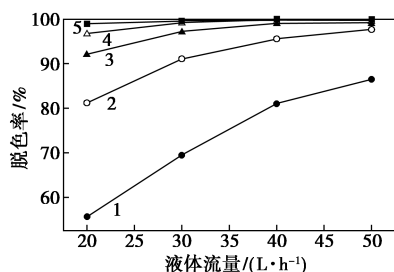
1—4 min; 2—8 min; 3—12 min; 4—16 min; 5—20 min

图 3 RPB 转速对罗丹明 B 染料废水 COD 去除率的影响

COD 去除率可达 40%。增加转速,液体在 RPB 中的湍动程度增加,液体可以分散成更小的液滴、液膜,气液接触面积大大增加,可以提高臭氧的吸收效率,从而促进废水中污染物的降解。但当 RPB 转速过高时,废水处理效果没有明显提升,且耗能较大。故在选择 RPB 转速时,不宜过高。

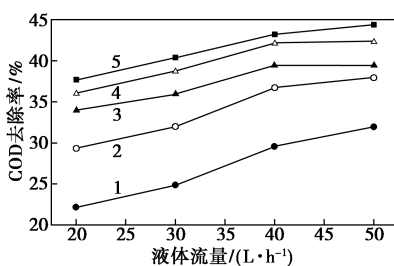
2.2 液体循环量对处理效果的影响

在罗丹明 B 质量浓度为 200 mg/L、液体体积为 2 L、溶液 pH 为 4、液体循环量为 30 L/h、气体体积流量为 150 L/h、温度为 25℃、臭氧质量浓度为 35 mg/L、P25 质量浓度为 400 mg/L、RPB 转速为 1 000 r/min 的实验条件下,考察液体流量对罗丹明 B 废水处理效果的影响,结果如图 4、图 5 所示。



1—4 min; 2—8 min; 3—12 min; 4—16 min; 5—20 min

图 4 液体流量对罗丹明 B 染料废水脱色率的影响



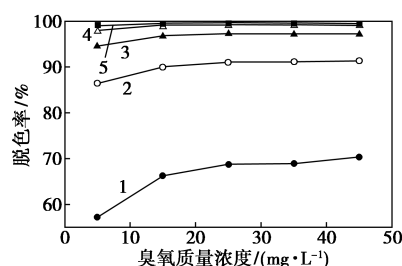
1—4 min; 2—8 min; 3—12 min; 4—16 min; 5—20 min

图 5 液体流量对罗丹明 B 染料废水 COD 去除率的影响

由图 4、图 5 可以看出,随着罗丹明 B 废水流量的增加,罗丹明 B 废水的脱色率和 COD 去除率均呈增加趋势。当液体流量为 50 L/h 时,罗丹明 B 废水处理 20 min 后 COD 去除率可以达到 44%。这是因为当处理的废水量一定时,提高液体的流量,可以增加液体通过 RPB 反应器的次数,相当于提高了废水和臭氧气体的液气比,臭氧气体的吸收量随之增加,使废水的处理效率提高。废水中的罗丹明 B 分子的显色基团被破坏,逐步降解为小分子有机物或二氧化碳等无机物。所以,随着液体流量的增加,罗丹明 B 废水的处理效果变好。

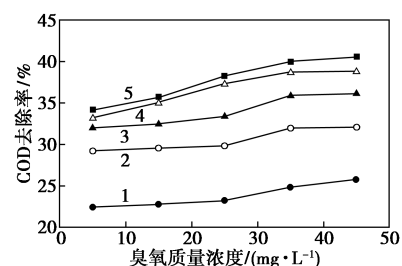
2.3 臭氧质量浓度对处理效果的影响

在罗丹明 B 质量浓度为 200 mg/L、液体体积为 2 L、溶液 pH 为 4、液体流量为 30 L/h、气体体积流量为 150 L/h、温度为 25℃、RPB 转速为 1 000 r/min、P25 质量浓度为 400 mg/L 的实验条件下,臭氧质量浓度对罗丹明 B 废水处理效果的影响如图 6、图 7 所示。



1—4 min; 2—8 min; 3—12 min; 4—16 min; 5—20 min

图 6 臭氧质量浓度对罗丹明 B 染料废水脱色率的影响



1—4 min; 2—8 min; 3—12 min; 4—16 min; 5—20 min

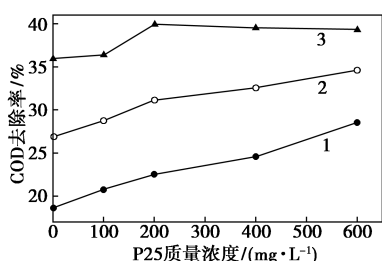
图 7 臭氧质量浓度对罗丹明 B 染料废水 COD 去除率的影响

由图 6、图 7 可以看出,当臭氧质量浓度 < 15 mg/L 时,罗丹明 B 染料废水的脱色率增长较快;臭氧质量浓度 > 15 mg/L 时,随着臭氧质量浓度的增加,脱色率的增加趋势趋于平缓。随着臭氧质量浓度的增加,COD 的去除率也随之增加,当臭氧质量浓度超过 35 mg/L 时,COD 的去除率趋于稳定。臭氧质量

浓度较低时,增加臭氧质量浓度,更多的臭氧可以溶解在液体中,处理效果变好。随着臭氧质量浓度的继续增加,溶液中的臭氧趋于饱和,脱色率和 COD 去除率趋于平缓。综合考虑处理效果和臭氧利用率,臭氧的投加量不宜过低或过高。

2.4 P25 质量浓度对处理效果的影响

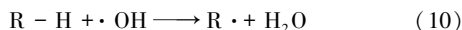
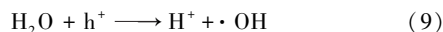
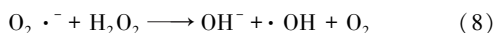
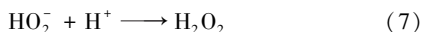
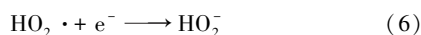
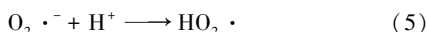
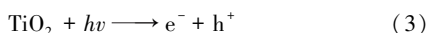
在罗丹明 B 质量浓度为 200 mg/L、液体体积为 2 L、溶液 pH 为 4、液体流量为 30 L/h、气体体积流量为 150 L/h、温度为 25℃、臭氧质量浓度为 35 mg/L、RPB 转速为 1 000 r/min 的实验条件下,P25 质量浓度对罗丹明 B 废水处理效果的影响如图 8 所示。



1—4 min; 2—8 min; 3—20 min

图 8 P25 质量浓度对罗丹明 B 染料废水 COD 去除率的影响

由图 8 可以看出,随着 P25 质量浓度的增加,罗丹明 B 废水的 COD 去除率均呈增加趋势。在紫外灯照射情况下,增加催化剂 P25 的质量浓度,可以提高半导体 TiO₂ 中的光致电子 e⁻ 和空穴 h⁺ 的分离效率,生成的 e⁻ 和 h⁺ 可以进一步生成羟基自由基 ·OH,促进链式反应的进行,有机物被不断降解,具体反应机理如下^[12]:



此外,由于催化剂 P25 具有巨大的比表面积,回流到 RPB 的 P25 可以促进臭氧与有机物发生反应,使有机物得到有效降解。故 COD 去除率随着催化剂 P25 的质量浓度的增加而提高。

2.5 几种工艺处理效果的比较

由于 UV 工艺反应时间较长(120 min),在最佳操作条件下所达到的脱色率和 COD 去除率较差,仅为 44% 和 17%。因此,比较了 O₃ 工艺和 O₃/UV 耦

合工艺对罗丹明 B 印染废水的处理效果。

在罗丹明 B 质量浓度为 200 mg/L、液体体积为 2 L、溶液 pH 为 4、液体流量为 30 L/h、气体体积流量为 150 L/h、温度为 25℃、RPB 转速为 1 000 r/min、臭氧质量浓度为 35 mg/L、催化剂 P25 质量浓度为 400 mg/L、反应时间为 20 min 的实验条件下,O₃ 工艺与 O₃/UV 工艺对罗丹明 B 废水的脱色率均接近 100%,但 O₃/UV 工艺的 COD 去除率为 40%,单独 O₃ 工艺的 COD 去除率仅为 27%。O₃/UV 处理工艺中,催化剂 P25 可以促进光催化反应的进行,加快废水中有机物的降解。O₃ 和 UV 的耦合强化作用更有利于羟基自由基的产生,故 COD 去除率大大提高。

3 结论

(1) 罗丹明 B 废水的处理效果随着 RPB 转速、臭氧质量浓度、液体流量以及催化剂 P25 质量浓度的增加而增加,且旋转填充床可以强化臭氧气体与罗丹明 B 废水之间的传质,有效提高废水的处理效果;

(2) 当温度为 25℃、液体体积为 2 L、RPB 转速为 1 000 r/min、溶液 pH 为 4、气体体积流量为 150 L/h、液体流量为 30 L/h、臭氧质量浓度为 35 mg/L、催化剂 P25 质量浓度为 400 mg/L 时,罗丹明 B 废水经处理 20 min 后脱色率可达 100%,COD 去除率可达 40%;

(3) O₃/UV 工艺的 COD 去除率可达 40%,而单独 O₃ 工艺仅为 27%,表明 O₃ 和 UV 的耦合作用更有利于羟基自由基的产生,从而提高 COD 的去除率。

参考文献

- [1] He Y, Gao J F, Feng F Q, *et al.* The comparative study on the rapid decolorization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes by zero-valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 179(4): 8-18.
- [2] Feng J. Research progress of dealing dye wastewater with activated carbon adsorption[J]. *Times Agricultural Machinery*, 2016, 43(4): 68-69.
- [3] Bai C, Xiong X, Gong W, *et al.* Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process. *Desalination* [J]. *Desalination*, 2011, 278(1): 84-90.
- [4] Asghar A, Abdul A A R, Mohd A W D W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 87(2): 826-838.

(下转第 185 页)

1 实验材料与方法

1.1 微生物燃料电池的构建

本实验中采用传统的 H 型双室 MFC 反应器,如图 1 所示。

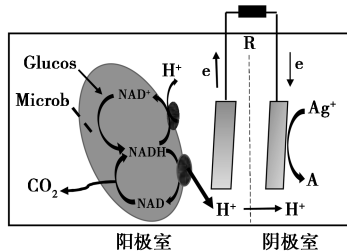


图 1 微生物燃料电池及工作原理

该反应器由 2 个圆柱形有机玻璃组成,反应器的有效体积为 900 mL,采用质子交换膜(内径为 8 cm)作为阴阳两室的分隔材料,分别采用碳纸(尺寸为 70 mm×70 mm,质量为 0.73 g)和碳布(尺寸为 70 mm×70 mm,质量为 0.82 g)进行研究。阳极和阴极用铜质电线固定并导出,电极和电线连接处用环氧树脂密封。阳极室采用密闭结构,为反应室中的微生物提供厌氧环境^[10]。

1.2 材料的预处理

质子交换膜(PEM)和碳布均需要浸泡在 1 mol/L 左右的 HCl 溶液中,PEM 浸泡 24 h 后,用去离子水清洗 2 h,碳布浸泡 1 h 后,用去离子水清洗干净后放入烘箱烘干。碳纸则在 45℃ 高温下灼烧 30 min。

1.3 污泥的接种和电极液

MFC 阳极室污泥取自杭州下沙七格污水处理厂二沉池,经过 24 h 的多次反复清洗沉淀后,弃除上清液取浓缩污泥。取沉降后的污泥 300 mL 加入到阳极室,阳极液为葡萄糖溶液。此外,为了加强产电微生物的生长富集效果,添加营养液(每升去离

子水)包括 3.13 g/L NaHCO₃、0.13 g/L KCl、6.338 g/L NaH₂PO₄、6.855 6 g/L Na₂PO₄、0.2 g/L MgSO₄·7H₂O、0.015 g/L CaCl₂、0.02 g/L MnSO₄·7H₂O、0.31 g/L NH₄Cl。pH 为 6.42^[11]。以葡萄糖为基质,在启动阶段的不同时间段分别抽取反应器中阳极溶液进行检测,根据电压和葡萄糖浓度变化情况添加基质,观察电压变化情况。

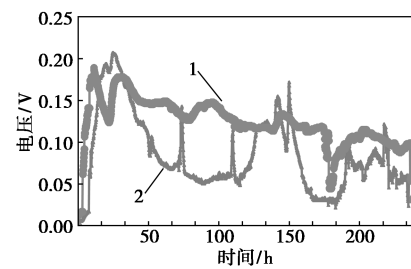
1.4 分析检测方法

MFC 内阻及最大输出功率密度的测定:功率密度曲线和极化曲线待电路开路 12 h 后,用可变电阻箱从大到小依次改变外电阻测得。根据欧姆定律绘制极化曲线,拟合曲线的斜率和常数分别为 MFC 的内阻 R_{in} 和电动势 ε ;最大输出功率密度 $P_{max} = \varepsilon^2 / (R_{in} \times A)$,式中 A 为阳极面积。电流密度为单位电极面积上的电流(mA/m²)。功率密度为单位电极面积上的功率(mW/m²)。葡萄糖浓度用 3,5-二硝基水杨酸比色法测定。电池电压通过数字万用表(UT61B 型,上海优利德电子有限公司生产)进行记录,记录时间间隔为 10 min。

2 结果与分析

2.1 2 种微生物燃料电池启动阶段的电压情况

不同电极材料(碳纸和碳布)微生物燃料电池启动阶段输出电压的变化情况如图 2 所示。



1—碳纸;2—碳布

图 2 碳纸和碳布电池启动阶段电压情况比较

(上接第 183 页)

- [5] 邢天辰,田力剑,崔伟松,等.旋转填充床中 O₃/Fenton 工艺处理酸性黄 23 印染废水的研究[J].北京化工大学学报:自然科学版,2016,43(3):14-19.
- [6] Bai X X, Yang Q, Ding J, et al. Research progress of catalytic ozonation process to treat refractory petrochemical wastewater [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(1): 263-268.
- [7] Zeng Z Q, Zou H K, Li X, et al. Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 229(229): 404-411.
- [8] Liang G, Jiao W, Liu Y, et al. Treatment of simulated wastewater

containing nitrobenzene by RPB-O₃/H₂O₂ technology [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(12): 5099-5104.

- [9] Jiao W Z, Qin Y J, Luo S, et al. Simultaneous formation of nanoscale zero-valent iron and degradation of nitrobenzene in wastewater in an impinging stream-rotating packed bed reactor [J]. Chem Eng J, 2017, 321(1): 564-571.
- [10] 李墨. RPB 中 O₃/Fenton 氧化法处理阿莫西林废水的研究[D].北京:北京化工大学,2013.
- [11] 王丹,单明军,王伟,等.超重力-O₃-Fenton 氧化法深度处理彩涂废水[J].化工环保,2016,36(5): 527-531.
- [12] 黄兵华,张晓飞,宋磊,等. TiO₂ 光催化水处理技术综述[J].水处理技术,2014,40(3): 11-17. ■