

光助芬顿法降解印制电路板脱膜废液*

郭新超¹, 金奇庭¹, 王艳芳¹, 孙长顺¹, 薛峰²

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 总后勤部建筑工程研究所, 西安 710032)

摘要:研究表明,采用UV/Fenton均相光催化氧化体系降解印制电路板脱膜废液效果好。在H₂O₂用量为1倍理论药量,Fe²⁺:H₂O₂(摩尔比)=1:20,光照时间为80 min,脱膜废液COD去除率可达80%。光助芬顿体系降解脱膜废液的诸多影响因素中,重要性次序依次为H₂O₂投药比>FeSO₄/H₂O₂的比值>光照时间。

关键词:UV/Fenton; 均相光催化; 脱膜废液

中图分类号:X703.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-7329(2005)05-0091-05

Degradation of PCB Waste Stripping Liquid Using UV/Fenton

GUO Xin - chao¹, JIN Qi - ting¹, WANG Yan - fang¹, SUN Chang - shun¹, XUE feng²

(1. School of Environ. & Munic. Eng., Xi'an Univ. of Architec. & Techn., Xi'an 710055, P. R. China; 2. Architectural Engineering Research Institute, GLD of PLA, Xi'an 710032, P. R. China)

Abstract: The study shows that there will be a good effect to degrade printed circuit board (PCB) waste stripping liquid using UV/Fenton homogeneous photochemical catalysis system. The removal rate of COD could reach 80% at the conditions with double dose of H₂O₂, 1:20 mol ratio of Fe²⁺:H₂O₂ and 80min hydraulic retention time (HRT). In all influential factors the H₂O₂ dosing ratio is the most important by order, then follows the ratio of FeSO₄/H₂O₂, and at last the illumination time.

Keywords: UV/Fenton; homogeneous photochemical catalysis; PCB waste stripping liquid

印制电路板(printed circuit board,简称PCB)生产废水中有机污染物的主要来源是脱膜、显影等废液,通常COD浓度高达20 000 mg/L以上,成份以合成高分子为主,可生化性很差,用生化法难以处理^[1]。本试验采用光助芬顿均相光催化氧化体系(UV/Fenton),研究脱膜废液经酸析气浮+过滤后出水的均相光催化降解规律,为PCB脱膜废液的有效治理探索新方法。

1 试验材料及分析方法

1.1 试验用水水质

试验用脱膜废液取自西安某仪器厂的电路板生产车间,废液的COD值为22 000 mg/L,经酸析气浮+过滤预处理后,出水作为光催化氧化反应器的进水,其水质见表1。

表1 试验用水水质特点

	COD/mg · L ⁻¹	pH值
预处理后脱膜废液	2 917	2~3

1.2 试验装置

试验装置见图1。该UV/Fenton反应器为管式反应器,采用不锈钢材料制成,外设保温层,不锈钢管内有石英玻璃管,石英玻璃管外径为32 mm,在石英玻璃管内放置功率30 W,主波长254 nm的低压

* 收稿日期:2005-04-15

作者简介:郭新超(1970-),男,江苏连水人,讲师,博士生,主要从事水污染控制研究。

紫外灯管,光催化反应器有效容积为 1.4 L。

1.3 试验步骤与分析方法

由化学计量关系可知,完全反应条件下, H_2O_2 理论投加量为拟处理废水 COD 值的 2.125 倍,由进水 COD 浓度即可推算出所需 H_2O_2 的投量,进而由芬顿试剂中 $Fe^{2+}: H_2O_2$ 的摩尔比,求得所需 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的量。

将一定量废水、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 H_2O_2 在贮水箱中混合均匀,启动试验系统,使废水在反应器中循环流动,定时取样分析 COD 值变化。

在试验过程中 H_2O_2 采取分批加入的方式,在光照进行到半程之前分三次加完,三次的加入比例为 5: 3: 2。

COD 分析方法采用 5B-1 型 COD 快速测定仪(兰州炼化环保仪器研究所研制)测定,pH 值采用 pHS-3C 酸度计(上海电光仪器厂)测定。

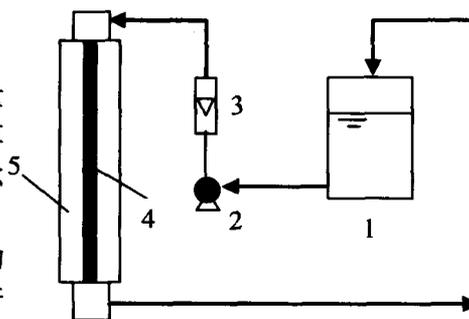


图1 试验装置图

1. 贮水箱;2. 水泵;3. 流量计;4. 紫外灯;5. UV/Fenton 反应器;6. 排气

2 试验结果及分析

2.1 反应主要影响因素的正交分析

影响光助芬顿反应体系的主要因素有:有机物浓度、过氧化氢投药比、芬顿试剂中亚铁离子与过氧化氢的组成比例、pH 值、光源、光照时间等因素。

由于试验所用脱膜废液先经酸析气浮、过滤后再进入光源主波长为 254 nm 的光助芬顿系统,COD 浓度稳定,同时酸析气浮出水 pH 值约在 2~3 之间,恰处于羟基自由基·OH 生成的适宜 pH 值范围内(2~5),不再专门调节。因此本试验影响光助芬顿法降解脱膜废液的主要因素有三个,分别是 H_2O_2 投药比、芬顿试剂组成以及光照时间(HRT)。

为确定这三个因素对反应过程的影响程度,设计了 3 因素 2 水平的正交试验,试验安排见表 2。

表2 正交试验因素和水平

	H_2O_2 /COD (质量比)	$FeSO_4/H_2O_2$ (摩尔比)	HRT/ min
水平 1	1	1: 30	60
水平 2	2	1: 15	120

以 COD 去除率为考核指标,对正交试验的结果进行了分析,结果见表 3。

表3 正交试验结果

试验号与极差	H_2O_2 投药比(质量比)	$FeSO_4/H_2O_2$ (摩尔比)	HRT/min	COD 去除率/%
1	2: 1	1: 30	120	64.6
2	1: 1	1: 30	60	38.4
3	2: 1	1: 15	60	64.0
4	1: 1	1: 15	120	35.3
K_1	128.6	103.0	102.4	—
K_2	73.7	99.3	99.9	—
K_1'	64.3	51.5	51.2	—
K_2'	36.9	49.7	49.9	—
R	27.4	1.8	1.3	—

从表 3 结果分析可知,三因素中影响 COD 去除率的重要性顺序为:

H_2O_2 投药比 > $FeSO_4/H_2O_2$ 的比值 > 光照时间。

在给定条件下,效果最优的工艺条件组合为 2 倍 H_2O_2 投药量、 $FeSO_4/H_2O_2$ 组成为 1: 30,光照时间 120 min。

2.2 H_2O_2 投药量的影响

在固定 Fe^{2+} 用量满足 $FeSO_4/H_2O_2 = 1: 30$ (摩尔比)及光照时间 120 min 的条件下,考察不同 H_2O_2 投药比对 COD 去除率的影响。 H_2O_2 投药比分别取 0.25 Qth(理论药量)、0.5 Qth、0.75 Qth、1 Qth、1.25 Qth、1.5 Qth、1.75 Qth 及 2.0 Qth,结果见图 2。

由图2可知,随 H_2O_2 用量的增大,COD去除率先增大后减小。 H_2O_2 用量为0.25~1.5 Qth时COD去除率递增,从30.9%递增到80.2%,增幅依次为13.9%、13.2%、10.5%、7.8%和3.9%,增加的幅度先大后小; H_2O_2 用量为1.5~2 Qth时COD去除率递减,从80.2%递减到64.6%,减幅为-0.6%和-15%,减小的幅度先小后大。这说明,脱膜废液中的COD构成可初步分为两部分,一部分为试验条件下可以被UV/Fenton体系有效氧化去除的组分,约占80%;而另一部分为试验条件下UV/Fenton体系难以氧化去除的组分,约占20%。80%容易氧化去除的组分被去除后(投药比在1.5 Qth时),超出1.5倍计量关系的 H_2O_2 除了自身分解的以外,与脱膜废液中残留的20%组分共同构成出水COD值,表现为去除率随投药比增加而减小。因此 H_2O_2 投药比不应超过1.5Qth。

2.3 芬顿试剂组成对降解的影响

为了确定芬顿试剂组成 Fe^{2+}/H_2O_2 的最佳比值,固定 H_2O_2 投药比为1 Qth、反应时间2 h,改变 Fe^{2+}/H_2O_2 摩尔比进行试验,结果见图3。

由图3可知,未投加亚铁离子时,单纯投加 H_2O_2 时COD去除率为32%。在投加亚铁离子的诸多点中,当 Fe^{2+}/H_2O_2 摩尔比在1:200~1:20之间变化时,相对应的去除率变化小,最大差值为2.3%,去除率平均值为80.2%。当 Fe^{2+}/H_2O_2 摩尔比在1:20~1:5之间变化时,去除率逐渐减小,从78.9%降低到65.1%,减幅为13.8%。说明催化剂 Fe^{2+} 的存在有助于脱膜废液中污染物的降解,但催化剂 Fe^{2+} 的量又不宜过多,否则COD去除率反而会下降。本研究认为,光助芬顿处理脱膜废液时 Fe^{2+}/H_2O_2 摩尔比不应超过1:20。张乃东等人在研究UV/Fenton降解苯酚过程中也观察到类似的现象^[3]。因为 Fe^{2+} 作为 $\cdot OH$ 捕捉剂,浓度过高会使 $\cdot OH$ 的表观生成率降低,进而影响污染物去除率。

2.4 光照对降解的影响

光助芬顿体系中光照对污染物降解的影响涉及两类问题。其一为光照时间长短的影响,其二为不同主波长光源的影响。

试验通过考察不同光照时间下出水COD值变化情况,研究了光照时间影响脱膜废液降解的规律。取 H_2O_2 投药比为1 Qth,投加的芬顿试剂 Fe^{2+}/H_2O_2 摩尔比为1:120、1:60和1:20,安排三组试验,每组取样点依次在光照时间40 min、60 min、80 min、100 min和120 min处,试验结果见图4。

图4表明,试验条件下,不同组成的芬顿试剂,在光助体系中最终均可达到80%的COD去除率,但不同组成光助体系所需要的时间不同。 Fe^{2+}/H_2O_2 摩尔比1:20所需时间最短,60 min处出水COD已经基本稳定,80 min~120 min时段基本不变。 Fe^{2+}/H_2O_2 摩尔比为1:60和1:120的两条曲线非常相近,光照40 min后第一次取样分析的COD值都略高于进水COD值,这是由于反应初期投加的 H_2O_2 有相当一部分没有来得及完全反应或分解,所测水样中COD包括没反应的 H_2O_2 贡献的COD,从而造成出水水样COD浓度偏高,之后出水COD迅速降低,并且1:60曲线的下降速度略快于1:120的曲线,在反应100 min后,三条曲线几乎完全重合。试验结果说明,在1 Qth H_2O_2 投药比条件下,适当增大亚铁离子

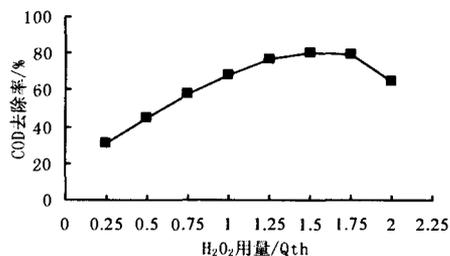


图2 H_2O_2 用量与COD去除率的关系

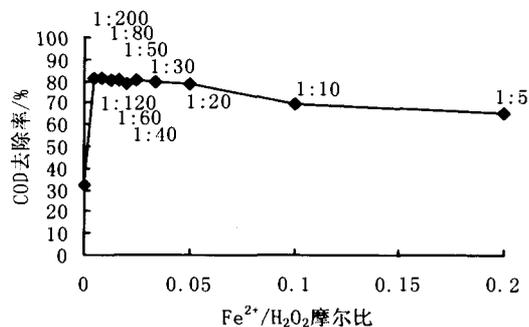


图3 芬顿试剂组成对COD去除率的影响

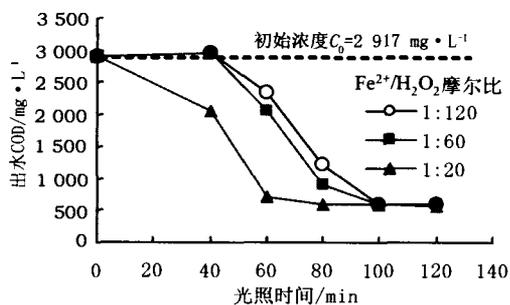


图4 不同芬顿试剂组成下光照时间的影响

浓度可以加快污染物降解速率,同时保持较高的 COD 去除率。而由前面图 3 可以看出,若亚铁离子的浓度过高将导致 COD 去除率缓慢降低,并且从后处理除铁的角度出发也不宜使亚铁离子的浓度过高。因此确定反应优选条件是 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 1: 20,且光照时间 80 min。

光助芬顿体系中与光照有关的另一个问题是光源的影响。选用主波长为 254 nm 的 30 W 低压汞灯和主波长为 185 nm 的 40 W 低压汞灯作为对比光源,固定 H_2O_2 用量为 1 倍理论药量, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1: 20$, H_2O_2 分批投加,取样时间为光照进行的第 50 min、60 min、70 min 和 80 min。考察不同主波长光源对脱膜废液的处理效果。结果如图 5 所示。

图 5 表明,其他条件相同时,254 nm 主波长紫外灯的 COD 去除率稳定后为 80%,略高于 185 nm 主波长紫外灯的 COD 去除效率 77%。由于低压汞灯的发光光谱绝大部分分布在主波长处,分布在其他波长处(从紫外区到可见光区)的光量很少,说明 UV/Fenton 反应体系在降解脱膜废液过程中,对 254 nm 主波长的紫外光的吸收利用略优于 185 nm 主波长的紫外光,尽管 185 nm 波长的紫外光拥有相对更高的能量。

2.5 pH 值的影响

固定 H_2O_2 用量为 1 倍理论药量, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1: 20$,用 H_2SO_4 、 NaOH 调节 pH 值,光照反应 80 min,考察 COD 去除率的变化,试验结果见图 6。

由图 6 可以看出,pH 值在 2.5 ~ 3.5 范围内,COD 去除率达到最高,平均为 79.6%,超出此 pH 范围其去除率明显下降。这是因为,在 $\text{pH} < 2.5$ 时,或 $\text{pH} > 3.5$ 时,都会使试验体系羟基自由基生成速率减慢,影响 COD 的去除效果;另外试验中发现 $\text{pH} > 3.5$ 时脱膜废液中有不溶性膜状物析出,水变浑浊,影响对紫外光的吸收,从而也导致 COD 去除率降低。因此维持较高 COD 去除率的 pH 值应控制在 2.5 ~ 3.5 的范围内。

2.6 不同催化氧化体系的对比试验

本研究采用 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{UV}/\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2$ 及 $\text{UV}/\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ 等四种催化氧化体系进行了降解脱膜废液的对比试验。考核指标为出水 COD 随反应时间的变化。

试验中固定 H_2O_2 用量为 1 倍理论药量, Fe^{2+} (或 Fe^{3+})/ $\text{H}_2\text{O}_2 = 1: 20$ (摩尔比), H_2O_2 分批投加,在反应 50 min、60 min、70 min 和 80 min 处取样分析。结果如图 7 所示。

图 7 表明,亚铁离子所形成的 UV/Fenton 体系对脱膜废液的降解效率明显高于其他三种体系。光助芬顿体系 ($\text{UV}/\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$) 在反应进行到 60 min 时已经趋于稳定,去除率达到 73%,而光助类芬顿体系 ($\text{UV}/\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2$) 60 min 去除率只有 25%。 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系和芬顿体系 ($\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$) 60 min 出水 COD 均高于进水 COD 值,说明试验条件下这两种氧化体系反应速度缓慢,残留 H_2O_2 的贡献使出水 COD 值偏高。反应进行到 80 min 时, $\text{UV}/\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系出水为 586 mg/L,去除率稳定在 80%, $\text{UV}/\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 及 $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系 COD 去除率分别为 58%、20% 和 9%,对应的出水 COD 值分别为 1 218 mg/L、2 318 mg/L 和 2 632 mg/L,并且有随反应时间继续下降的趋势,说明这三种催化氧化体系在试验条件下反应速率较慢,到达平衡需要更长的反应时间。

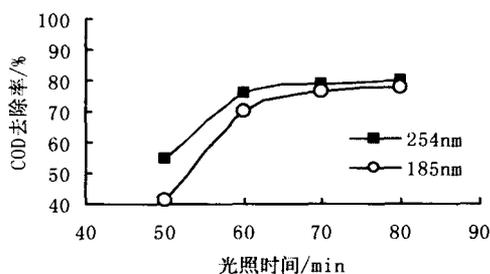


图 5 不同紫外光源对 COD 去除率的影响

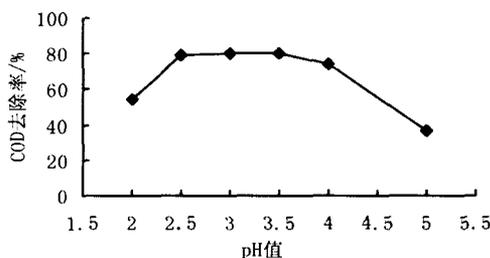


图 6 进水 pH 值对 COD 去除率的影响

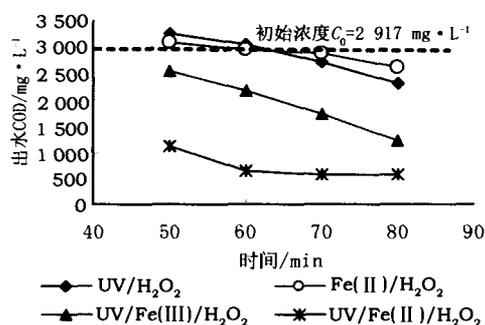


图 7 不同催化氧化体系的处理效果

雷乐成等人在研究均相 Fenton 氧化降解苯酚废水的规律时发现,光助芬顿及光助类芬顿体系 H_2O_2 的消耗明显存在着一个协同效应^[4],这种协同作用的存在,使得这两种体系降解脱膜废液时也具有较高的降解效率。

Bossmann 的理论认为, $\text{Fe}(\text{III})$ 会在 H_2O_2 的作用下先转变为 $\text{Fe}(\text{II})$,然后才会与 H_2O_2 反应产生高活性的 $\text{Fe}(\text{IV})$,光助芬顿体系中尽管 H_2O_2 本身光解可产生羟基自由基,但并不是唯一途径,通过高价态铁配合物降解是另一个重要反应途径^[5]。脱膜废液降解过程中 $\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系较 $\text{UV}/\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系效率低的原因是 $\text{Fe}(\text{III})$ 需要先转变为 $\text{Fe}(\text{II})$,然后才能与 H_2O_2 继续反应产生高活性的氧化中间产物 $\text{Fe}(\text{IV})$,之后才能实现对污染物的降解。

3 结论

采用光助芬顿氧化体系降解印制电路板脱膜废液,在 H_2O_2 为 1 倍理论药量, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (摩尔比) = 1: 20,光照时间为 80 min 条件下,脱膜废液 COD 去除率可达 80%。光助芬顿法可以作为难降解脱膜废液的有效处理手段。对于反应的影响因素,有如下结论:

1) 维持较高 COD 去除率的 pH 值应控制在 2.5 ~ 3.5 的范围内。此时影响 COD 去除率主要因素的重要性顺序为: H_2O_2 投药比 > $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 的比值 > 光照时间。

2) 为获得较高的 COD 去除率和较快的反应速率, H_2O_2 对 COD 的投药比不应超过 1.5Qth,芬顿试剂组成 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比不应超过 1: 20。

3) 主波长 254 nm 紫外灯的降解效果略优于主波长 185 nm 的紫外灯。

4) $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{UV}/\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2$ 及 $\text{UV}/\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ 等四种催化氧化体系降解印制电路板脱膜废液时, $\text{UV}/\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解效率最高, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解效率最差。

参考文献:

- [1] 于春泽. PCB 废水(液)处理技术装备现状与展望[J]. 印制电路信息,2001,10:39-43.
- [2] 雷乐成. 水处理高级氧化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [3] 张乃东. 强化 UV/Fenton 法降解水中苯酚的研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2002,3(2):20-22.
- [4] 雷乐成,何锋. 均相 Fenton 氧化降解苯酚废水的反应机理探讨[J]. 化工学报,2003,54(11):1592-1597.
- [5] Bossmann S H, Oliveros E, et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions[J]. The Journal of physical chemistry, 1998, 102(28):5542-5550.