

# $O_3/UV$ 预处理磺酰脲类除草剂生产废水的研究

王盼绿 孙德智\*

(北京林业大学环境科学与工程学院污染水体源控与生态修复工程研究中心, 北京 100083)

**摘要** 采用  $O_3/UV$  工艺预处理磺酰脲类除草剂生产废水, 考察了初始 pH 值、臭氧投量、叔丁醇投加等因素对废水处理效果的影响, 并初步探讨了该工艺处理废水的反应机理。实验结果表明, 在废水初始 pH 为 13.59 和臭氧投量为 65.08 mg/min 的条件下, 预处理 80 min 后废水 COD 去除率达 63.47%,  $BOD_5/COD$  由 0.03 提高至 0.56,  $EC_{50}$  从 11% 提高至 55%。随着叔丁醇浓度的增加, 废水 COD 去除率明显降低, 证明该反应体系有  $\cdot OH$  存在; 体系中加入  $MnO_2$  后废水 COD 去除率下降了 16%, 氧化效率明显下降, 证明该反应体系内中间产物  $H_2O_2$  在  $O_3/UV$  降解有机废水过程中起到了重要的作用。

**关键词** 磺酰脲类除草剂生产废水  $O_3/UV$  工艺 可生化性 毒性

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)12-2673-04

## Study on sulfonylurea herbicide wastewater pretreatment using $O_3/UV$ process

Wang Panlü Sun Dezhi

(Research Center for Source Control & Eco-Remediation of Water Pollution, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

**Abstract** The oxidation of sulfonylurea herbicide wastewater by means of  $O_3/UV$  was studied. The influence of different experimental parameters including pH, dosage of ozone and tert-butanol was observed and the mechanism of  $O_3/UV$  was discussed. The optimum conditions were found to be as follows: pH 13.59, used ozone dosage 65.08 mg/min and contact time 80 min. Under these optimum conditions, a COD reduction of 63.47% could be reached and an increase of  $EC_{50}$ , as a measure of acute toxicity, from 11% (untreated wastewater) to 55% was observed while biodegradability of wastewater, measured as  $BOD_5/COD$ , increased from 0.03 (untreated wastewater) to nearly 0.56. The removal efficiency of COD decreased rapidly with the increase of the concentration of tert-butanol, which demonstrated the existence of  $\cdot OH$  in  $O_3/UV$  system. The addition of  $MnO_2$  led to 16% reduction of COD, which proved that the presence of  $H_2O_2$  played an important role in the wastewater treatment.

**Key words** sulfonylurea herbicide wastewater;  $O_3/UV$  process; biodegradability; toxicity

磺酰脲类除草剂是 20 世纪 70 年代中期发展起来的一类高效、低毒的除草剂, 因其用量少、选择性强、对人畜无毒, 现已广泛应用于农作物的田间除草。磺酰脲分子结构主要由芳基、脲桥和杂环 3 部分组成, 其合成主要包括芳基磺酰胺和氨基杂环的制备, 然后通过羰基连接成桥<sup>[1,2]</sup>, 因此, 磺酰脲类除草剂生产废水中的有机物大多是带有甲基、亚甲基、甲氧基、吡啶基、异氰基等取代基的芳香族和含氮杂环化合物。此类废水成分复杂、有机物浓度高、含盐量高、pH 高、可生化性差, 对微生物具有强烈的毒性, 因此, 无法采用生化法直接处理而必须通过物化法进行预处理来提高废水的可生化性, 并降低其生物毒性, 然后再利用生物法处理成本低的优点进一步处理。本文利用  $O_3/UV$  联合技术具有较强氧化能力的特点, 将其作为磺酰脲类除草剂生产废水生物处理的前处理, 研究废水的可生化性 ( $BOD_5/$

COD) 和急性毒性 ( $EC_{50}$ ) 的变化规律, 并初步探讨  $O_3/UV$  工艺处理废水的反应机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验用水取自安徽某农药厂生产磺酰脲类除草剂的工艺废水, 废水的水质如下: COD 为 21 000 mg/L、 $BOD_5$  为 600 mg/L、 $BOD_5/COD$  约为 0.03、TOC 为 9825 mg/L、pH 为 13.59、 $EC_{50}$  为 11%。

### 1.2 实验装置

实验所用装置如图 1 所示。

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07316003)

收稿日期: 2010-10-28; 修订日期: 2010-12-24

作者简介: 王盼绿(1987~), 女, 硕士研究生, 主要从事废水污染治理研究工作。E-mail: wangpanlv12@sina.com

\* 通讯联系人, E-mail: sundezi@bjfu.edu.cn

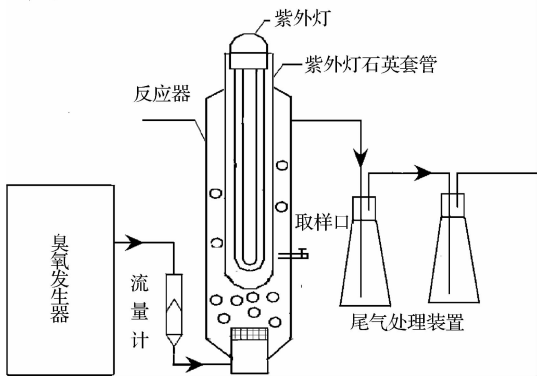


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

反应器内径 80 mm、高 500 mm,带有石英套管的 25 W 低压汞灯(波长为 254 nm)固定在反应器的中央。实验中每次处理水样的体积为 100 mL,原水一次性输入到反应器中。臭氧化空气(3S-A5 型臭氧发生器,北京同仁高科科技有限责任公司)经钛板分散成细密的气泡进入废水,反应后的尾气从反应器的上部尾气出口排出,并用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液(加入少量 KI 作指示剂)吸收。反应期间每隔一定时间取样分析。

1.3 分析方法

气相臭氧浓度采用碘量法进行测定;pH 值采用 Thermo 型 pH 计测定;COD 采用 CTL-12 型 COD 快速测定仪(河北承德汇通化工装备有限公司)测定;BOD<sub>5</sub> 采用 5 日培养法(Oxi TopBOD 测定仪,德国 WTW 公司)测定;可生化性采用 BOD<sub>5</sub>/COD 进行表征;急性毒性采用发光细菌法(DXY-3 型生物毒性测定仪,中国科学院南京土壤所)测定,用 EC<sub>50</sub> 表征。

2 结果与分析

2.1 废水初始 pH 对 COD 去除效果的影响

废水在不同的初始 pH 情况下,其 COD 去除效果如图 2 所示。

由图 2 可知,在初始 pH 值不同的条件下只要接触时间足够,处理效果变化不明显。该结果可做如下解释:单独臭氧氧化在强碱性条件下(pH > 10),OH<sup>-</sup>的存在有效促进了臭氧分解生成自由基的反应,此时臭氧的间接反应占主导,有利于有机物的臭氧化降解;而较低 pH 下水中较难生成·OH,有机物的氧化降解以臭氧的直接氧化为主,反应的选择性强、反应速率小,宏观上表现为反应速率较慢、处理效果较差<sup>[3]</sup>。然而外加紫外光照加速了羟基自由基的形成,从而使得在酸性环境中自由基反应也变得很重要<sup>[4]</sup>;此外,有机物本身的酸碱解离

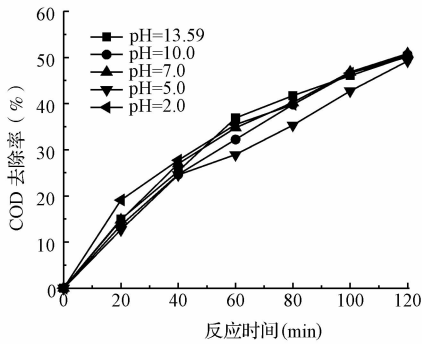


图 2 废水初始 pH 对 COD 去除效果的影响

Fig. 2 Effect of initial pH on COD removal efficiencies

常数使水中 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;且随着氧化过程的进行,有机碳不断矿化为无机碳,在酸性溶液中,这些无机碳以  $\text{CO}_2$  的形式逸出;而在碱性溶液中则以  $\text{CO}_3^{2-}$  或  $\text{HCO}_3^-$  离子的形式继续存在于溶液中。这两种离子都是很强的·OH 清除剂<sup>[5]</sup>,它们的存在必然降低了 COD 的去除速率。

2.2 臭氧投量对废水 COD 去除效果的影响

在废水的初始 pH = 13.59 条件下,臭氧投量对废水 COD 去除的影响见图 3。

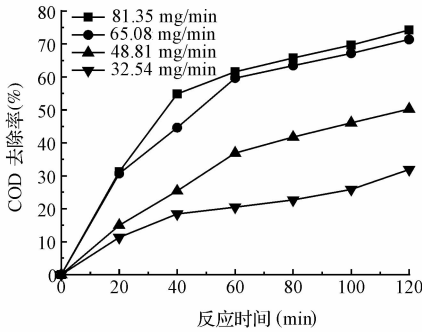


图 3 臭氧投量对 COD 去除效果的影响

Fig. 3 Effect of ozone dosage on COD removal efficiencies

由图 3 可知,废水 COD 去除率随臭氧投量的增加而增大,当臭氧投量为 48.81 mg/min 时,对 COD 的最高去除率为 50.3%;当臭氧投量增加到 65.08 mg/min 时,COD 去除率为 71.41%,处理效果明显提高;但当臭氧投量进一步提高至 81.35 mg/min 时,COD 去除率仅为 74.25%,处理效果没有显著提升。因此,最佳臭氧投量确定为 65.08 mg/min。

2.3 叔丁醇对废水 COD 去除效果的影响

体系中加入叔丁醇后对废水 COD 去除效果的影响见图 4。

由图 4 可以看到,体系中加入 5 mg/L 的叔丁醇可使废水 COD 的去除率由不加叔丁醇的 71.41%

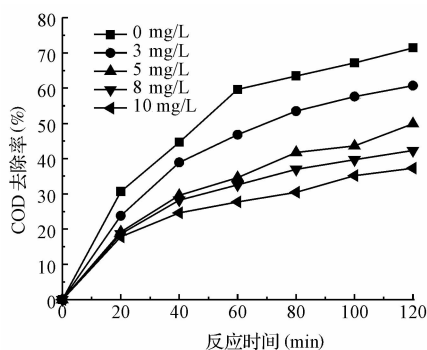
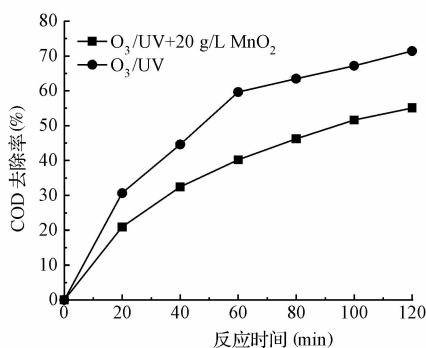


图 4 叔丁醇浓度对 COD 去除效果的影响

Fig. 4 Effect of tert-butanol on COD removal efficiencies

图 5  $MnO_2$  对 COD 去除效果的影响Fig. 5 Effect of  $MnO_2$  on COD removal efficiencies

降低到 49.89%，添加 8 mg/L 和 10 mg/L 时 COD 的去除率分别降至 42.31% 和 37.26%，说明叔丁醇的加入对  $O_3/UV$  工艺的氧化有强烈的抑制作用。叔丁醇的结构中与羟基相连的碳原子上没有氢原子，所以叔丁醇既不易被氧化也不能脱氢，相当稳定。叔丁醇与臭氧反应的速率常数非常小，仅  $0.03 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ，但其对  $\cdot OH$  有强烈的捕捉作用，它与  $\cdot OH$  的反应速率常数为  $5 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$  [6,7]。

据文献报道 [8,9]，叔丁醇在高级氧化反应过程中，作为  $\cdot OH$  抑制剂优先与  $\cdot OH$  发生反应，生成了具有高度选择性和惰性的中间产物，从而终止了自由基链反应，阻碍了  $\cdot OH$  与有机物的进一步反应，导致有机物去除率大幅度降低，本实验结果与文献一致。因此可以判定， $O_3/UV$  体系中羟基自由基参与了反应。

#### 2.4 $MnO_2$ 对废水 COD 去除效果的影响

研究认为， $O_3/UV$  体系中包含着如下 3 种可能引发生成羟基自由基的反应 [10-12]：水中溶解的臭氧紫外光解产生羟基自由基、过氧化氢紫外光解产生羟基自由基以及臭氧-过氧化氢反应产生羟基自由基。最近的研究表明 [4]，单纯紫外辐射导致水中臭氧分解产生羟基自由基的效率极低，主要为在  $O_3/UV$  体系中产生的中间产物  $H_2O_2$  参与反应形成了  $H_2O_2/UV$  和  $O_3/H_2O_2$  这 2 种高级氧化体系，可提高羟基自由基的产率，表明  $H_2O_2$  在该体系降解有机物过程中起到了重要的作用，体系的氧化效率与其产生的中间产物  $H_2O_2$  含量有很好的相关性。

为了证实上述结论，本文通过向  $O_3/UV$  体系中加入  $MnO_2$  来研究对体系降解 COD 效率的影响，因为  $MnO_2$  具有很强的分解  $H_2O_2$  能力，可使水中  $H_2O_2$  浓度大大降低。如果该条件下 COD 的去除率明显减低，说明中间产物  $H_2O_2$  对  $O_3/UV$  体系降解效率的提高具有重要的作用。 $MnO_2$  对废水 COD 去除效果的影响如图 5 所示。

由图 5 可以看出，体系中加入  $MnO_2$  明显降低

了 COD 的去除率，在相同条件下处理 120 min， $O_3/UV$  和  $O_3/UV + MnO_2$  对 COD 的去除率分别为 71.41% 和 55.11%。实验结果证实  $H_2O_2$  在  $O_3/UV$  降解有机物过程中起到了重要的作用。

#### 2.5 废水可生化性的变化规律

图 6 表示了  $O_3/UV$  工艺处理磺酰脲类除草剂生产废水后  $BOD_5/COD$  的变化规律。

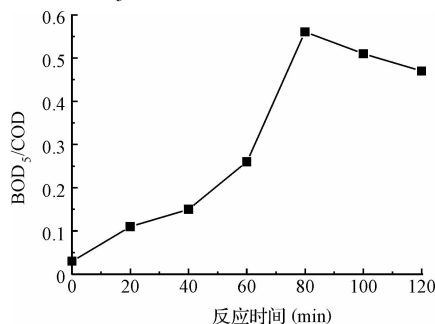


图 6 废水可生化性随反应时间的变化

Fig. 6 Variation of the biodegradability of wastewater with time

由图 6 可以看出，随着反应的进行，废水可生化性先升后降，处理 80 min 后  $BOD_5/COD$  由 0.03 升至 0.56，达到最大值，之后继续投加臭氧， $BOD_5/COD$  开始下降。研究表明 [13]，废水可生化性的提高主要是因为有机物结构被破坏，大、中分子转化为了中、小分子，部分难降解有机物被氧化为易生物降解的小分子有机物，而不是完全矿化成  $CO_2$ ；较低的臭氧投量使得难被氧化的有机物降解的不充分，过高的臭氧投量则将有机物完全矿化，因此，臭氧投量存在一个最佳值。由实验可知， $O_3/UV$  工艺可以大幅度地提高废水的可生化性，将其作为生物处理的预处理，将有助于提高后续生化工段的处理效率。

#### 2.6 废水急性毒性的变化规律

$O_3/UV$  工艺处理磺酰脲类除草剂生产废水急性毒性的变化规律如图 7 所示。

由图 7 可知， $O_3/UV$  工艺能有效降低废水的急

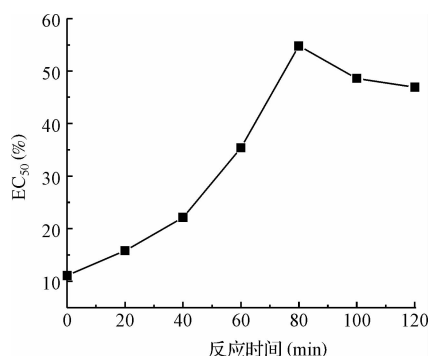


图7 废水急性毒性随反应时间的变化

Fig. 7 Variation of acute toxicity of wastewater with time

性毒性,反应 80 min 后废水的  $EC_{50}$  由 11% 升高至 55%。经 GC/MS 分析可知原水中有有机物主要包括 1-异氰基-萘,2,2-二甲基[6-(1,1-二甲基乙基)]-4-甲基-苯酚等芳香族化合物和吡啶、嘧啶、嘧啶胺、均三嗪等含氮杂环化合物。这些复杂的、有毒的大分子有机物经  $O_3$ /UV 氧化处理后未被完全降解为  $H_2O$ ,  $CO_2$  和无机盐而是发生了断链、开环等反应,生成了简单的小分子化合物,且苯环上如羟基等被氧化去除。据文献报道取代氮类杂环化合物与其衍生物的毒性与其分子体积密切相关,减小其分子体积可降低毒性<sup>[14]</sup>,苯环上的羟基的存在会增强与生物体内受体碱性基团的结合能力,羟基的去除导致活性和毒性的降低<sup>[15]</sup>。当反应时间继续延长,废水的毒性有上升的趋势,这可能是因为随着氧化反应的进一步进行,毒性小的中间产物被继续氧化,生成了毒性大的产物,导致  $EC_{50}$  的降低。

### 3 结 论

(1)  $O_3$ /UV 工艺能有效处理磺酰脲类除草剂生产废水,在废水初始 pH 为 13.59、臭氧投量为 65.08 mg/min 的条件下,预处理 80 min 后废水 COD 去除率达 63.47%,  $BOD_5$ /COD 由 0.03 提高至 0.56,  $EC_{50}$  从 11% 提高至 55%。

(2) 随着叔丁醇浓度的增加,废水 COD 去除率明显降低,证明该反应体系有  $\cdot OH$  存在。

(3)  $O_3$ /UV 体系中加入  $MnO_2$  后其氧化效率明显下降,证明该反应体系内中间产物  $H_2O_2$  在降解有机物过程中起到了重要的作用。

### 参 考 文 献

[1] 邓金保. 磺酰脲类除草剂综述. 世界农药, 2003, 25(3): 24-29, 32  
[2] 罗伟, 沈健英. 磺酰脲类除草剂的研究进展. 世界农药, 2008, 30(S1): 16-21  
Luo Wei, Shen Jianying. Research progress of sulfonylurea her-

bicides. World Pesticides, 2008, 30(S1): 16-21 (in Chinese)  
[3] Staehelin J., Hoigne J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. Environment Science & Technology, 1985, 19(12): 1206-1213  
[4] 童少平, 褚有群, 马淳安, 等.  $O_3$ /UV 降解水中的乙酸和硝基苯. 中国环境科学, 2005, 25(30): 366-369  
Tong Shaoping, Zhu Youqun, Ma Chunan, et al. The degradation of acetic acid and nitrobenzene in water by  $O_3$ /UV. China Environmental Science, 2005, 25(30): 366-369 (in Chinese)  
[5] Fernando J. Beltran. 水和废水的臭氧反应动力学. 北京: 中国建筑工业出版社, 2007  
[6] Edzwald J. K. Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulants. Water Science & Technology, 1993, 16(5): 21-35  
[7] American Water Work Association Research Foundation and Compagnie Generale Des Eaux. Ozone in Water Treatment Application and Engineering. Michigan USA: Lewis Publishers, 1996  
[8] Ma J., Graham N. J. D. Degradation of atrazine by manganese-catalyzed ozonation: Influence of radical scavengers. Water Research, 2000, 34(15): 3822-3828  
[9] 孙志忠, 赵雷, 马军. 改性蜂窝陶瓷催化臭氧氧化降解水中微量的硝基苯. 环境科学, 2005, 26(6): 84-88  
Sun Zhizhong, Zhao Lei, Ma Jun. Degradation of nitrobenzene in aqueous solution by modified ceramic honeycomb-catalyzed ozonation. Environmental Science, 2005, 26(6): 84-88 (in Chinese)  
[10] Guittonneau S., De L. J., Duguet J. P. Oxidation of parachloronitrobenzene in dilute aqueous solution by  $O_3$  + UV and  $H_2O_2$  + UV: A comparative study. Ozone Science & Engineering, 1990, 12(1): 73-94  
[11] Gurol M. D., Vatistas R. Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone-UV radiation: A comparative study. Water Research, 1987, 21(8): 895-900  
[12] Huang C. P., Deng C. D., Tang H. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous wastewater treatment. Water Management, 1993, 13(5): 351-377  
[13] Beltran F. J., Garcia-Araya J. F., Alvarez P. M. Wine distillery wastewater degradation. 1. Oxidative treatment using ozone and its effect on the wastewater biodegradability. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(9): 3911-3918  
[14] 陈景文, 廖宜勇, 赵元慧, 等. 取代氮杂环类化合物对大型蚤的定量结构-活性关系研究. 农药, 1996, 35(5): 21-24  
Chen Jingwen, Liao Yiyong, Zhao Yuanhui, et al. Quantitative structure-activity relationships studies of heterocyclic nitrogen compounds. Pesticides, 1996, 35(5): 21-24 (in Chinese)  
[15] 郑微云, 翁恩琪. 环境毒理学概论. 厦门: 厦门大学出版社, 1993