



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202210079 中图分类号 X703 文献标识码 A

赵剑秋, 王铮, 杨世鹏, 等. UV/O₃/PS 耦合工艺在含酚废水处理中的应用[J]. 环境工程学报, 2023, 17(1): 71-81. [ZHAO Jianqiu, WANG Zheng, YANG Shipeng, et al. Application of UV/O₃/PS coupling process in the treatment of phenol wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(1): 71-81.]

UV/O₃/PS 耦合工艺在含酚废水处理中的应用

赵剑秋¹, 王铮¹, 杨世鹏², 常风民², 彭思伟³, 王凯军^{2,✉}

1. 西安科技大学地质与环境学院, 西安 710054; 2. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 3. 大唐环境产业集团股份有限公司, 北京 100097

摘 要 针对目前高级氧化技术处理含酚废水存在 O₃ 利用率低等缺点, 为提高反应体系强氧化性物质的含量, 强化水体中酚类物质的降解与矿化, 提出了 UV/O₃/PS 耦合体系; 在探究多种不同耦合体系的苯酚降解率和 TOC 去除率、反应影响因素和活性物质的基础上, 进一步发掘该体系降解含酚废水的潜力与优势。结果表明: UV/O₃/PS 体系在 15 min 内可将苯酚完全降解; 相较于单一的 UV/O₃ 法或 UV/PS 法, 水中酚类的矿化率分别提高了 47.36% 和 39.93%; 通过对多种影响因素进行分析, 确定了 UV/O₃/PS 体系中合适的 O₃ 与 PS 投加量, 并发现 UV/O₃/PS 体系对 pH 和 HCO₃⁻ 适应范围较广, 在难降解废水处理中具有广泛的应用价值; 通过 ESR 分析发现耦合体系在 UV 的催化下产生的 ·OH 和 ·SO₄⁻ 比单一体系更多, 具有促进作用。由此可知, UV/O₃/PS 耦合工艺能在较广的适应范围内较好的降解酚类物质。该研究结果可为 UV/O₃/PS 耦合工艺对含酚废水的降解提供理论参考。

关键词 UV/O₃/PS; 自由基; 含酚废水; 高级氧化; 协同效应

含酚废水主要来源于煤制气、制药和焦化过程, 是目前极具代表性的高毒性难降解废水^[1]。酚类物质是一种毒性很强的原型质毒物, 对大部分生物都有影响, 轻则腐蚀皮肤, 重则使中枢神经受到抑制甚至引发癌症^[2]。另外, 酚类物质产量较大, 据统计, 每年全球产生的酚类物质大约有 5×10⁴ t^[3]。鉴于其毒性大、产量大、分布广泛等特点, 酚类污染物不仅是我国环境优先控制污染物之一, 而且也是美国环保署列出的 65 种有毒污染物以及 129 种优先控制污染物之一^[4]。

目前, 含酚废水常见的处理方法主要有生化法和物化法, 物化法以 Fenton 法和 O₃ 催化氧化法等高级氧化技术为主。生物法碍于较高的毒性降解效率低, 制约了该方法在该类废水处理中的应用^[5]。近年来, 高级氧化技术因其高效、经济、无二次污染等特点备受研究者的青睐。刘金泉等^[6]发现多种 O₃ 耦合工艺降解有机物相较于单一 O₃ 均有更好的效果; 姚宏嘉等^[7]制备了生物炭负载 γ-MnO₂ 复合纳米材料来活化过一硫酸盐 (PMS) 降解对氯苯酚, 反应 40 min 后降解率可达 100%; 马海涛^[8]发现等离子体协同铁碳填料活化过硫酸盐 (PS) 对污水中苯酚去除率较高; 朱彤等^[9]发现 UV/O₃/TiO₂ 耦合体系可以解决 O₃ 利用率低的问题, 高效降解 2,4,6-三氯苯酚。然而, 高级氧化技术在应用过程中也存在一些问题, Fenton 反应过程产生大量铁泥, 造成后续处理负担大; 臭氧均相或非均相催化氧化技术臭氧利用率低是导致运行成本高的主要原因。因此, 针对难降解、高毒性

收稿日期: 2022-10-17; 录用日期: 2022-12-06

基金项目: 大唐环境产业集团股份有限公司催化臭氧氧化技术在难降解废水深度处理过程中的运用与装备研发 (P-TP-22-000000221)

第一作者: 赵剑秋 (1997—), 男, 硕士研究生, zjq1997h@qq.com; ✉通信作者: 王凯军 (1960—), 男, 博士, 研究员, wkj@tsinghua.edu.cn

有机物的去除,探索一种高效、清洁的水处理技术势在必行。

本研究选用苯酚作为目标污染物,利用UV催化 O_3 和PS对含酚废水进行处理。对UV/ O_3 、UV/PS、UV/ O_3 /PS等工艺对苯酚的去除效果与矿化率进行比较;并对pH、 O_3 投加量及PS投加量等影响因素进行研究;同时,对反应动力学、自由基产生规律进行分析,探索反应机理,为UV/ O_3 /PS耦合工艺对含酚废水的降解提供可靠的理论基础。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

1) 试剂。苯酚(C_6H_5O)、过硫酸钠($Na_2S_2O_8$)、氢氧化钠(NaOH)、铁氰化钾($K_3[Fe(CN)_6]$)、4-氨基安替比林($C_{11}H_{13}N_3O$)、碳酸氢钠($NaHCO_3$)、叔丁醇($C_4H_{10}O$)、氯化铵(NH_4Cl),均为分析纯;氨水($NH_3 \cdot H_2O$, 25%~28%);硫酸(H_2SO_4 , 98%);无水乙醇(C_2H_6O , 99.5%);不含酚的去离子水。

2) 仪器。臭氧发生器(ICT-10, 美国Mellifiq有限公司);臭氧浓度仪(IDEAL-2000, 北京海富达科技有限公司);氧气流量检测仪(D08-1F型, 北京七星华创电子股份有限公司);紫外分光光度计(DR6000, 美国哈希水质分析仪器有限公司),用于苯酚浓度的定量分析;蠕动泵(BT100-1L, 保定兰格恒流泵有限公司);紫外灯(NLC-050, 40 W, 工作波长253.7 nm, 福建新大陆环保科技有限公司);总有机碳分析仪(TOC-Lcph, 日本岛津有限公司),用于TOC的定量分析;pH计(S400-B, 上海梅特勒托利多科技有限公司),用于检测反应前后的pH值;ESR分析仪(JEOL FA-200, 日本电子有限公司)。

1.2 实验装置

实验装置如图1所示。反应器为立式圆柱体,外壳材质为不锈钢,内径5 cm,高为1.1 m,有效容积为1 L,反应器内嵌紫外灯,由石英玻璃管(直径为28 mm,高度为90 mm)作保护套管,反应器底部装有 O_3 布气器;设备配置 O_3 发生器,以纯氧为气源,氧气流量检测仪控制氧气流量,并利用 O_3 浓度测试仪实时监测反应器 O_3 浓度;反应后尾气进入 O_3 破坏装置净化后外排; $Na_2S_2O_8$ 在水样进入反应器前添加到水样中。

1.3 实验方法

1) 苯酚降解实验。配制一定浓度的苯酚模拟废水,将一定量的 $Na_2S_2O_8$ 提前加入水样中,用蠕动泵将水从反应器底部进水口抽入反应器中;待反应器充满后,打开氧气管道阀门,当氧气流量监控仪示数稳定后,通过操作面板上的按键控制 O_3 发生器与紫外灯的开启。通过调整 O_3 发生器的功率,观察 O_3 浓度检测仪的示数可以调整氧气被高压电场放电转化的效率,从而调整固定时间内 O_3 的总投加量^[10], O_3 总投加量为氧气流量监控仪、 O_3 浓度测试仪和反应时间的乘积。

2) 协同因子计算。UV/ O_3 /PS耦合工艺的协同效应可以用协同因子^[11]来表示,计算方法见式(1)~式(4)。协同因子大于1时,表示该反应体系具有良好的协同效应。

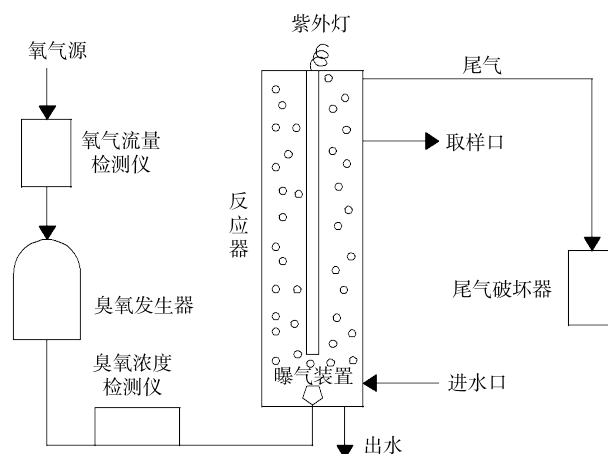


图1 实验装置图

Fig. 1 Experimental device diagram

$$f_1 = \frac{r(\text{UV/O}_3/\text{PS})}{r(\text{UV/O}_3) + r(\text{PS})} \times 100\% \quad (1)$$

$$f_2 = \frac{r(\text{UV/O}_3/\text{PS})}{r(\text{UV/PS}) + r(\text{O}_3)} \times 100\% \quad (2)$$

$$f_3 = \frac{r(\text{UV/O}_3/\text{PS})}{r(\text{O}_3/\text{PS}) + r(\text{UV})} \times 100\% \quad (3)$$

$$f_4 = \frac{r(\text{UV/O}_3/\text{PS})}{r(\text{UV}) + r(\text{O}_3) + r(\text{PS})} \times 100\% \quad (4)$$

式中: f_1 为 UV/O₃/PS 体系与 UV/O₃、PS 体系的协同因子; f_2 为 UV/O₃/PS 体系与 UV/PS、O₃ 体系的协同因子; f_3 为 UV/O₃/PS 体系与 O₃/PS、UV 体系的协同因子; f_4 为 UV/O₃/PS 体系与 UV、O₃、PS 体系的协同因子; $r(\text{UV/O}_3/\text{PS})$ 、 $r(\text{UV/O}_3)$ 、 $r(\text{UV/PS})$ 、 $r(\text{O}_3/\text{PS})$ 、 $r(\text{UV})$ 、 $r(\text{O}_3)$ 、 $r(\text{PS})$ 分别为 UV/O₃/PS、UV/O₃、UV/PS、UV、O₃、PS 反应体系中苯酚的去除率。

3) 反应动力学模型。为了进一步对 3 种降解效果明显的工艺进行比较, 对其降解过程进行了动力学拟合。苯酚与溶解 O₃ 和自由基的反应可视为二级平行反应, 因此, 动力学方程^[12] 见式 (5)。

$$\frac{-dC}{dt} = k_{O_3}C_{O_3}C + k_{ROS}C_{ROS}C \quad (5)$$

式中: C 为苯酚的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; k_{O_3} 和 k_{ROS} 为 O₃ 反应和自由基反应的反应速率; C_{O_3} 和 C_{ROS} 为水溶液中 O₃ 和自由基的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; t 为时间, min 。

式 (5) 变形后可得式 (6)。

$$\frac{-dC}{dt} = (k_{O_3}C_{O_3} + k_{ROS}C_{ROS})C = kC \quad (6)$$

式中: k 为反应动力学常数, min^{-1} ; $k = k_{O_3}C_{O_3} + k_{ROS}C_{ROS}$; 其他符号说明见式 (5)。

将式 (6) 进行积分, 可得式 (7)。

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (7)$$

式中: C 为任意时刻苯酚的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_0 为初始时刻苯酚质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; k 为拟一级反应动力学常数, min^{-1} ; t 为时间, min 。

1.4 分析方法

O₃ 质量浓度采用 O₃ 浓度仪检测; pH 值采用 pH 计测定; 总有机碳测定采用 TOC 分析仪; 苯酚质量浓度采用 HJ503-2009 的 4-氨基安替比林分光光度法^[13] 测定; 自由基采用电子自旋共振波谱仪 (ESR) 检测, 使用 5,5-二甲基-1-吡咯烷-*N*-氧化物 (DMPO) 对 UV/O₃/PS 反应体系中产生的自由基进行捕获, 检测 UV/O₃/PS 体系中产生的活性物质与 DMPO 形成的加合物, 中心磁场强度为 3.5×10^7 T、扫描宽度为 1×10^6 T、频率为 9.5 GHz、功率为 2.25 mW。

2 结果与讨论

2.1 不同工艺对苯酚的降解

不同工艺的降解效果对比见图 2。实验中配制 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚模拟废水, 原水 pH=6; Na₂S₂O₈ 投加量均为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; O₃ 质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、氧气流量为 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 据计算, O₃ 投加量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$; 原水 TOC 为 $18.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。图 2(a) 为不同工艺体系对苯酚的去除效果。可以看出 UV/O₃/PS 体系相比其他体系对苯酚的降解效果更好。单一的 O₃ 或单一的 PS 对苯酚的降解能力较弱。反应 3 min 时, UV/O₃/PS 体系对苯酚的去除率达 70.56%, UV/O₃ 与 UV/PS 体系对苯酚的去除率分别为 19.78% 和 41.85%。随着反应时间的延长, 各反应体系对苯酚的去除效率均有所提

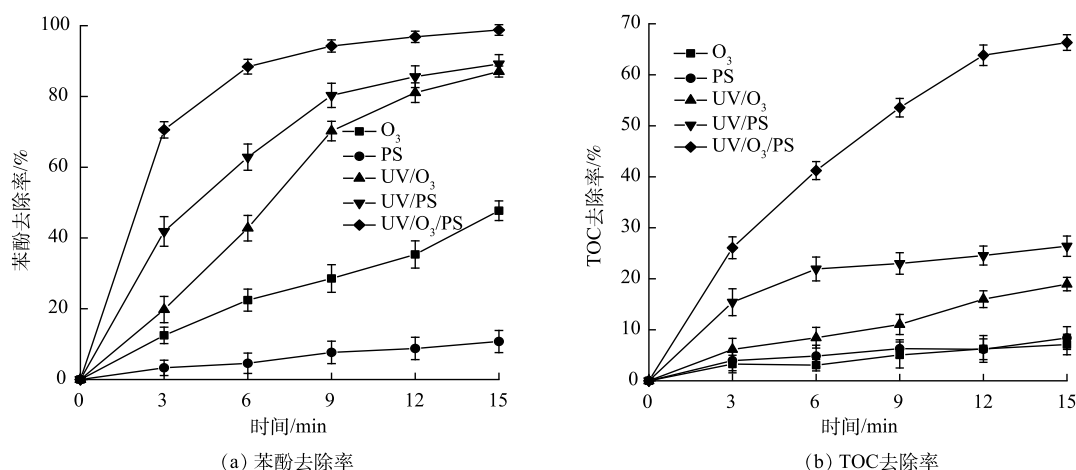


图2 不同工艺的苯酚降解及矿化效果对比

Fig. 2 Comparison of phenol degradation and mineralization effects of different processes

高。当反应达到 15 min 时, UV/ O_3 /PS 体系对苯酚的去除率已经达到 98.78%, 而 UV/ O_3 体系和 UV/PS 体系只达到 87.04% 和 89.19%。

图 2(b) 体现了反应过程中不同反应体系对苯酚的矿化效果。可以看出, 反应进行 15 min 后, UV/ O_3 /PS 体系对苯酚有很好的矿化作用, 矿化率可达 66.33%, 而 UV/ O_3 与 UV/PS 体系对苯酚的矿化率分别为 18.97% 和 26.4%。由以上结果可知, UV/ O_3 /PS 耦合工艺对苯酚降解和矿化作用均优于 UV/ O_3 和 UV/PS 体系, 特别是对苯酚的矿化作用优势尤为明显。原因可能是: O_3 是一种强氧化剂, 但其自身具有选择性, 单独使用降解效率不高。PS 与 O_3 类似, 氧化还原电位为 2.01 V, 常温下较为稳定, 通常反应速率较为有限^[14]; 相较于单一的 O_3 或 PS 体系, 在 UV 的催化下, O_3 会通过链式反应产生氧化还原电位较高 (1.8~2.7 V) 且不具有选择性的羟基自由基 ($\cdot OH$), 从而大幅提高降解能力。而 UV/ O_3 /PS 体系相比起 UV/ O_3 体系, PS 在受到 UV 催化后会产生 $\cdot OH$ 和硫酸根自由基 ($\cdot SO_4^-$), 其中, $\cdot SO_4^-$ 同样拥有高氧化还原电位 (2.5~3.1 V) 且不具备选择性, 并且 $\cdot SO_4^-$ 还拥有比 $\cdot OH$ 更长的半衰期及更广的 pH 适用范围^[15], 因此, 在 UV/ O_3 体系中引入 PS 对促进强氧化性物质产生有显著作用, 是 UV/ O_3 /PS 体系相较于其他体系具有更强的降解、矿化能力的主要原因。

2.2 反应动力学分析

反应动力学分析结果如图 3 所示。可以看出: UV/ O_3 、UV/PS、UV/ O_3 /PS 工艺对苯酚的降解均符合准一级反应动力学模型, 反应动力学方程如表 1 所示。UV/ O_3 /PS 工艺的反应速率常数为 $0.269\ 9\ min^{-1}$, 高于 UV/ O_3 工艺的 $0.143\ 1\ min^{-1}$ 和 UV/PS 工艺的 $0.146\ 8\ min^{-1}$, 说明 UV/ O_3 /PS 耦合工艺的反应速率更快, 对苯酚的降解更高效。同时, 经过计算可知: 反应 6 min 时, 协同因子 f_1 、 f_2 、 f_3 、 f_4 分别为 1.87、1.40、3.38 和 3.83; 反应 15 min 后, 协同因子 f_1 、 f_2 、 f_3 、 f_4 分别为 1.01、1.01、1.55 和 1.85。由此可见, UV/ O_3 /PS 工艺也具有良好的协同效应。

2.3 影响因素分析

1) O_3 投加量的影响。不同 O_3 投加量对苯酚降解的影响如图 4 所示, 反应条件除 O_3 投加量外与 2.1 节中的条件相同。可以看出, 随

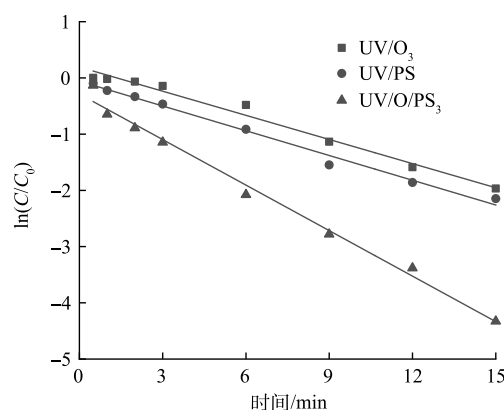


图3 准一级反应动力学拟合曲线

Fig. 3 Fitting curve of quasi first order reaction kinetics

表 1 不同工艺的准一级动力学参数
Table 1 Quasi first order kinetic parameters of different processes

工艺名称	速率常数 <i>k</i> / min ⁻¹	<i>R</i> ²	动力学方程
UV/O ₃ /PS	0.269 9	0.988 3	ln(<i>C</i> / <i>C</i> ₀)=−0.269 9 <i>t</i> −0.287 1
UV/O ₃	0.143 1	0.981 5	ln(<i>C</i> / <i>C</i> ₀)=−0.143 1 <i>t</i> +0.192 9
UV/PS	0.146 8	0.988 0	ln(<i>C</i> / <i>C</i> ₀)=−0.146 8 <i>t</i> −0.058 8

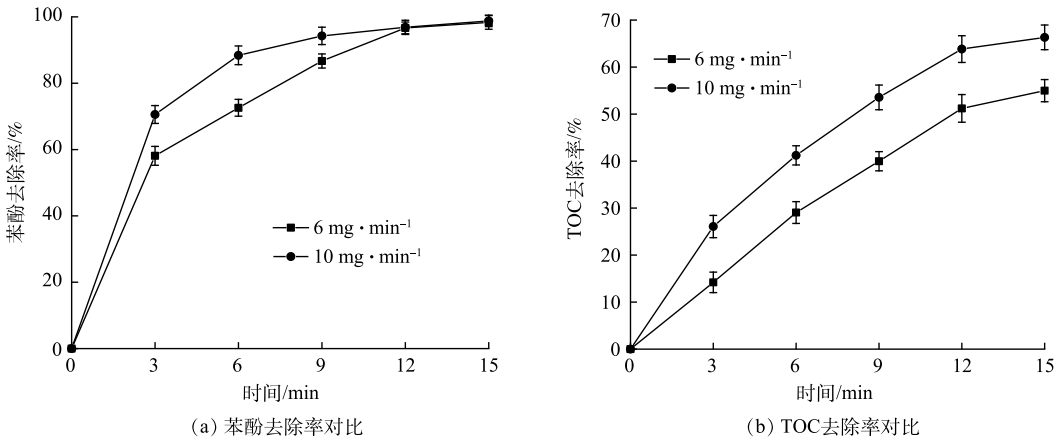
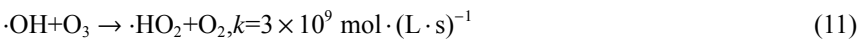
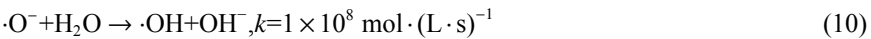
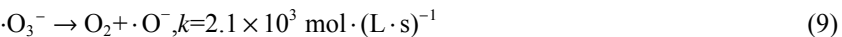


图 4 O₃投加量对苯酚降解的影响

Fig. 4 Effect of O₃ dosage on phenol degradation

着 O₃ 投加量的增加，苯酚的降解效率和矿化效率均有所提高，这可能是由于 O₃ 在水中受到 254 nm 紫外光激发会初步生成·OH 和·HO₂，·OH 会与水中的有机物反应进一步产生·O₂⁻；随后，·O₂⁻与 O₃ 会快速反应产生·O₃⁻，进一步形成大量·OH，反应式^[16-17]见式 (8)~式 (10)。当 O₃ 浓度降低时，·OH 的产量随之降低，进而导致降解效率降低。另外，也有研究^[18]表明，当水中 O₃ 投加量过高时，一些没有及时分解的 O₃ 同样会消耗·OH 干扰链式反应，反应式见式 (11)。因此，O₃ 的投加量需要控制在适当的范围内，过高或过低都会降低系统的矿化效率。



2) PS 投加量的影响。由图 5 可知，随着 PS 投加量的增加，UV/O₃/PS 体系对苯酚的降解效果也随之增强 (反应条件除 PS 投加量外同 2.1 节)。在反应时间为 3 min 时，投加 0.25 mmol·L⁻¹ PS 对苯酚的降解率为 29.59%，随着 PS 投加量的增加对苯酚的降解效率也随之增加，当投加量为 4 mmol·L⁻¹ 时达到 77.41%，矿化效率同样随着 PS 投加量的增加而提高。主要原因是：在其他影响因素不变的情况下，随着反应体系内 PS 浓度的增加，UV 催化后产生的·OH 和·SO₄⁻ 的浓度也随之增加，进而提高苯酚去除率。实验结果表明，在 PS 投加量为 1 mmol·L⁻¹，反应时间为 6 min 的情况下，苯酚的去除率已经达到 86.41%，与此同时投加 2 mmol·L⁻¹ 和 4 mmol·L⁻¹ 的体系中苯酚的去除率为 88.33% 和 89.41%。可以看出，尽管 PS 投加量和降解效率成正相关，但大量投加相比于适量投加提升率有限；有研究^[19]表明，PS 含量过多的污水排放到土壤中，受热可能将铵盐转化为硝基副产物造成污染。因此，在实际应用中应当适量投加 Na₂S₂O₈。

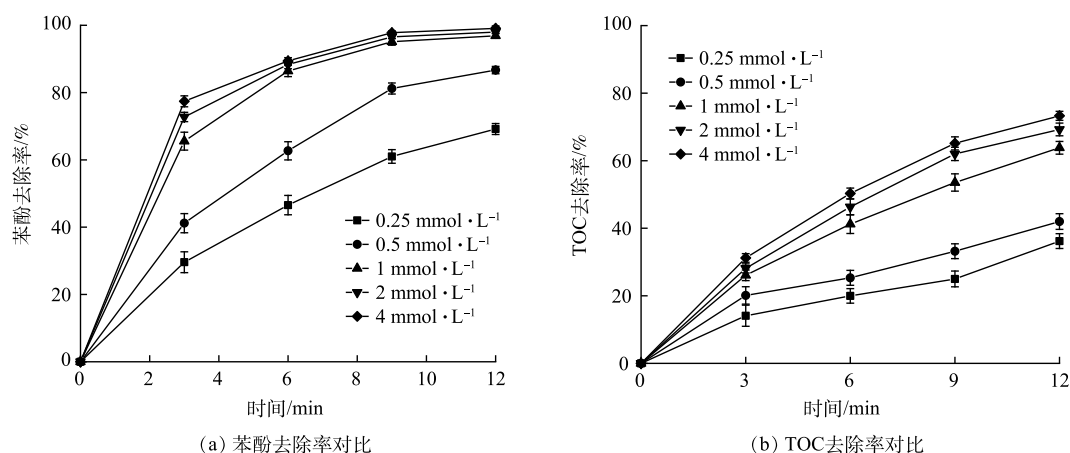


图5 PS投加量对苯酚降解与矿化的影响

Fig. 5 Effect of PS dosage on phenol degradation and mineralization

3) pH的影响。pH是影响高级氧化效果的重要因素之一。实验前测定配置苯酚质量浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时溶液的 pH 为 6.8, 其他反应条件同 2.1 节。反应前, 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 和 NaOH 溶液调节反应体系的 pH 至约 3、5、7、9、11, 考查偏酸、偏碱性条件下苯酚的降解效果和矿化效果。由图 6 可以看出, 随着 pH 逐渐升高, 苯酚的去除率呈先升高后降低的趋势, 当 pH 大于 9 时, 去除率降低, 但总体差距并不大, 说明 $\text{UV}/\text{O}_3/\text{PS}$ 体系对苯酚的降解矿化受 pH 的影响较小, 适用范围较广。其原因^[20]是: 首先, pH 越高, 不仅可以促进 O_3 链式反应中 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 还可以促进 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的产生, 因此碱性条件下苯酚的降解速率高于酸性环境; 其次, 当 pH 过高时, 反而会使链式反应向产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 的一边偏移, 产生 $\cdot\text{OH}$ 的量减少, 进而降低苯酚的去除率^[21], 因而使得 pH=11 的体系降解效率和矿化率低于 pH=9 的体系; 此外, 酸性条件下无法促进 $\cdot\text{OH}$ 的产生, $\cdot\text{SO}_4^-$ 也会与酸反应生成一些氧化能力一般的中间体, 反应式见式 (12)。因此, 理论上酸性条件下苯酚的降解效率低于中性与碱性条件。但另一方面, 通过酸活化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的不对称 —O—O— 键, 可以产生额外的 $\cdot\text{SO}_4^-$, 反应见式 (13)^[22], 且反应过程中 pH 并未有升高的情况, 故苯酚的降解与矿化相较于中性条件下并未有较大差距, 说明 $\text{UV}/\text{O}_3/\text{PS}$ 体系对酸碱度的适应范围较广。

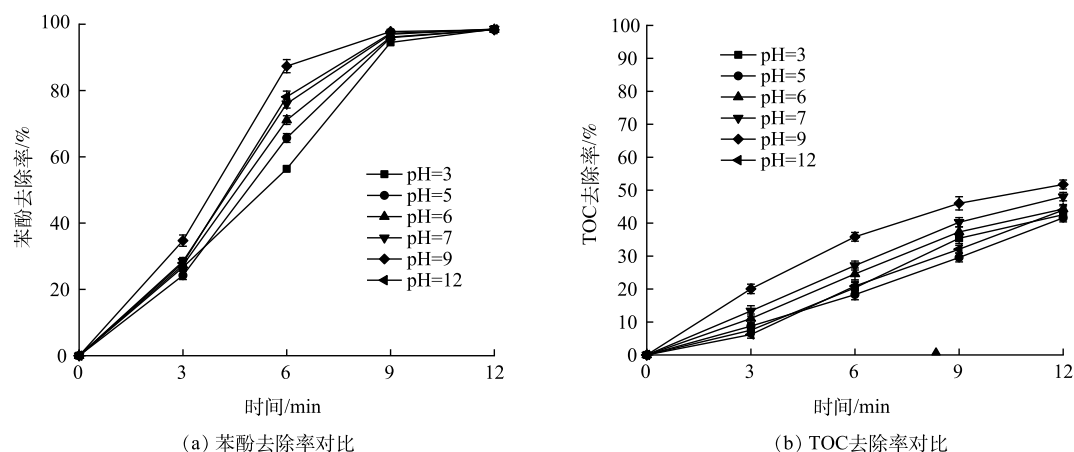
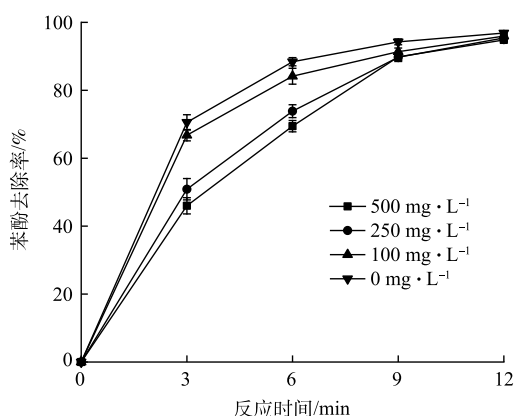
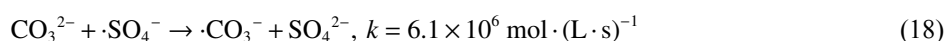
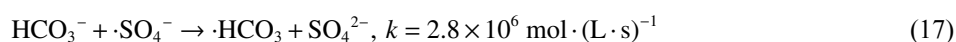
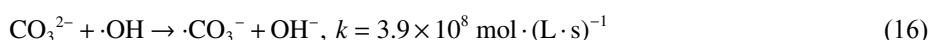
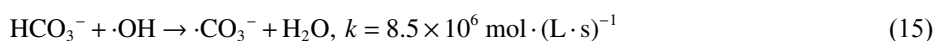
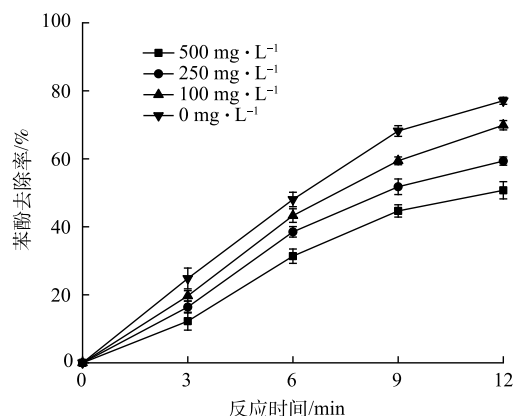
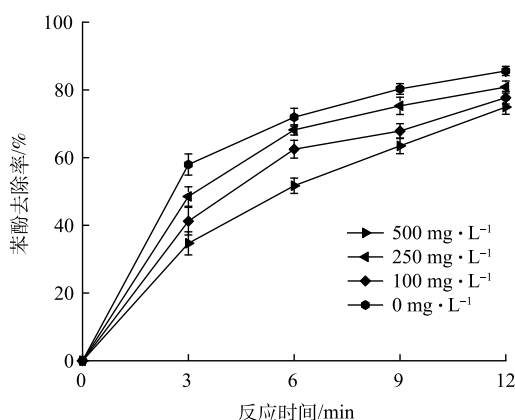
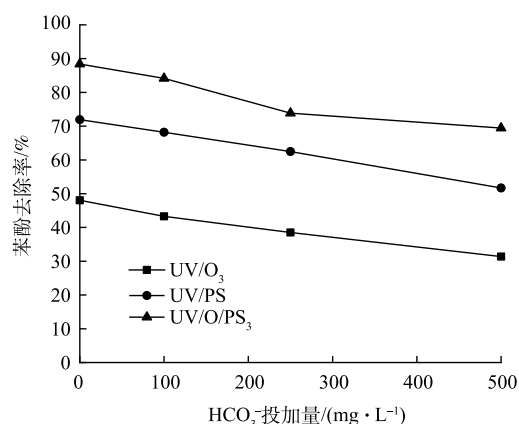


图6 pH对苯酚降解与矿化的影响

Fig. 6 Effect of pH on phenol degradation and mineralization

4) 碳酸氢根的影响。碳酸根和碳酸氢根是水体中最常见的自由基捕获剂, 有研究^[23]表明, 水体中的无机碳主要以 HCO_3^- 的形式存在, 质量浓度为 $50\sim 250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。 HCO_3^- 会与水中的 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 CO_2 和 H_2O , 使原本参与降解苯酚的 $\cdot\text{OH}$ 的量减少, 从而影响苯酚的降解。实验前, 用 NaHCO_3 配制含 HCO_3^- 质量浓度为 100 、 250 、 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟废水, 加入 UV/O_3 和 $\text{UV}/\text{O}_3/\text{PS}$ 2 种反应体系中, 考查 HCO_3^- 对苯酚降解的抑制作用, 比较 2 种反应体系对 HCO_3^- 干扰的适应能力 (其他反应条件与 2.1 节相同), 实验结果如图 7 所示。可以看出, 在未加入 HCO_3^- 时, 反应 3 min, 苯酚去除率达到了 70.56% , 而投加 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCO_3^- 后去除率只有 46.00% , 降低了 24.56% 。原因是: UV 催化 O_3 与 PS 产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4^-$ 被 HCO_3^- 及其水解产物抢先反应, 导致降解苯酚的自由基数量减少, 反应式^[24] 如式 (14)~式 (18) 所示。已有研究^[25] 表明, 苯酚与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数 k 约为 $2.63\times 10^6\text{ mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{s})^{-1}$, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数 k 分别为 $8.5\times 10^6\text{ mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $3.9\times 10^8\text{ mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{s})^{-1}$, 苯酚的降解易受到 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的干扰, 因而降解效果变差。

(a) HCO_3^- 对 $\text{UV}/\text{O}_3/\text{PS}$ 体系的影响(b) HCO_3^- 对 UV/O_3 体系的影响(c) HCO_3^- 对 UV/PS 体系的影响(d) 反应 6 min 时 HCO_3^- 对体系的影响对比图 7 HCO_3^- 对苯酚降解的影响Fig. 7 Effect of HCO_3^- on phenol degradation

而在UV/O₃体系中,反应3 min、投加500 mg·L⁻¹ HCO₃⁻时,由图7可以看出,UV/O₃体系中苯酚的降解率仅有12.26%,与未添加相比去除率降低了12.55%;当反应时间达到9 min时,苯酚的去除率相比起UV/O₃/PS体系仍较低;在UV/PS体系中,尽管降解效果同样受到了HCO₃⁻和CO₃²⁻的影响而降低,但在反应进行到12 min时,投加500 mg·L⁻¹ HCO₃⁻的去除率仅降低了10.66%。这是因为, HCO₃⁻及CO₃²⁻与·OH的反应速率相比·SO₄⁻较高, HCO₃⁻和CO₃²⁻与·SO₄⁻反应速率常数*k*分别为2.8×10⁶ mol·(L·s)⁻¹和6.1×10⁶ mol·(L·s)⁻¹,故对UV/O₃体系的影响也就越大^[24]。

2.4 活性物质的识别

强氧化性活性物质的产生量是影响反应体系降解有机物效率的关键因素,在本研究中,采用ESR对单一O₃、UV/O₃、UV/PS、UV/O₃/PS 4种体系分别进行自由基检测,结果如图8所示。可以看出,实验检测到1:2:2:1的四重峰和1:1:1的三重峰,这是典型的DMPO捕获·OH和·SO₄⁻的形成的DMPO··OH加合物和DMPO··SO₄⁻加合物特征峰。在单独O₃反应体系中未能检测出明显的DMPO··OH加合物和DMPO··SO₄⁻加合物特征峰,说明在该反应体系中, O₃直接氧化反应占主导地位;在UV/O₃、UV/PS和UV/O₃/PS体系中,检测到了明显的DMPO··OH加合物特征峰,说明在此3个反应体系中产生了具有强氧化性质的·OH,并且从图(8)中可以看出3个反应体系产生的·OH的量从大到小排序为UV/O₃/PS>UV/PS>UV/O₃。UV/PS体系中还检测到DMPO··SO₄⁻加合物特征峰,说明在UV的催化下, PS分解产生了·OH和·SO₄⁻,并且DMPO··OH加合物的特征峰强度略高于

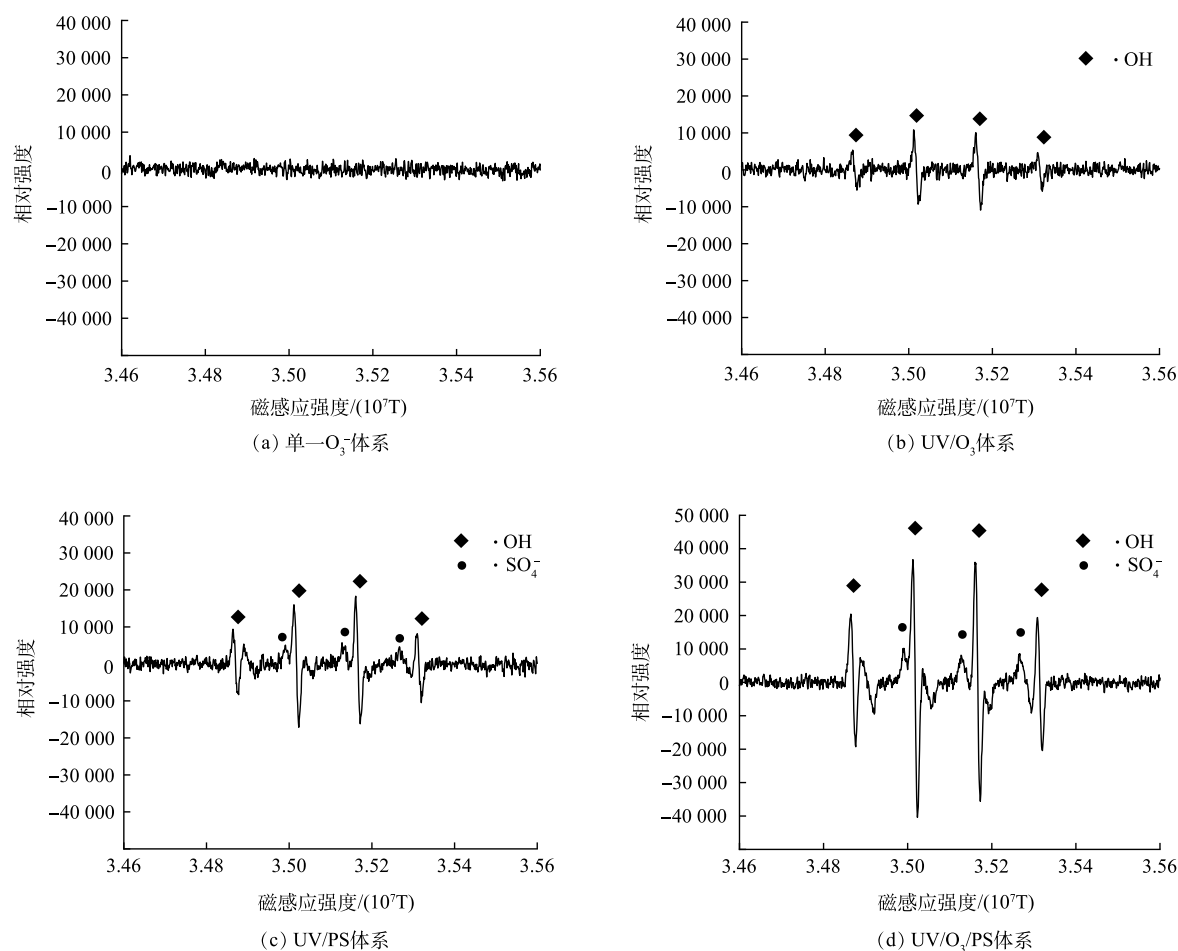


图8 ESR检测分散在水中样品的DMPO··OH和DMPO··SO₄⁻加合物

Fig. 8 ESR detection of DMPO··OH and DMPO··SO₄⁻ adducts dispersed in water samples

UV/O₃体系;在UV/O₃/PS体系中,同样同时检测到了DMPO-·OH加合物和DMPO-·SO₄⁻加合物特征峰,并且这2种特征峰强度均高于UV/O₃或UV/PS体系。这表明耦合体系对自由基的产生具有促进作用,强氧化性物质的产量增加,进而强化了对污染物的去除效果。

2.5 活性物质作用分析

采用淬灭实验来验证活性物质对降解有机物的作用。·OH和·SO₄⁻是UV/O₃/PS体系中的主要自由基,而叔丁醇(TBA)和乙醇(EtOH)是这2种自由基常见的淬灭剂,EtOH与·OH和·SO₄⁻的反应速率分别为 $0.8 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^9 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $0.9 \times 10^7 \sim 1.3 \times 10^7 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$,TBA与·OH和·SO₄⁻的反应速率分别为 $3.8 \times 10^8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $4.0 \times 10^5 \sim 9.1 \times 10^5 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$ [25-26],因此,EtOH可以与·OH和·SO₄⁻快速反应产生中间惰性物质,使自由基难以参与对苯酚的降解,而TBA则近似看作仅与·OH快速反应产生惰性物质。过量的淬灭剂可使·OH和·SO₄⁻完全淬灭,本实验将适量的EtOH与TBA添加到废水中,投加量均为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其他反应条件同2.1节,分别进行2次实验,实验结果如图9所示。可以看出,当废水中含有EtOH时,苯酚的降解率从不含自由基捕获剂的98.78%降到了50.48%,而当废水中含有TBA时,苯酚降解率降到了64.04%,略高于含有EtOH的体系。其原因是TBA淬灭了·OH的活性,但是·SO₄⁻仍具有较强的氧化性,对苯酚的降解作用依然存在。

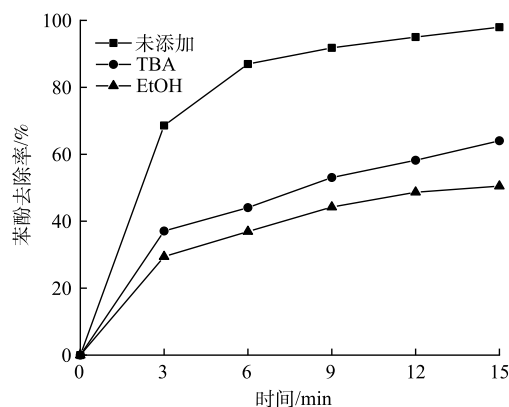


图9 自由基淬灭剂对苯酚降解的影响对比

Fig. 9 Comparison of effects of free radical quenchers on phenol degradation

3 结论

1) 由实验结果对比可知:单一的O₃或PS对苯酚的降解效果不佳,UV/O₃、UV/PS、UV/O₃/PS工艺对苯酚均有降解效果,而UV/O₃/PS对苯酚的降解速率和矿化率则明显优于其他工艺;并且从反应动力学和协同因子上来看,UV/O₃/PS体系也拥有最高的反应速率常数和最好的协同效果。

2) UV/O₃/PS体系中,随着O₃或PS投加量的增加,苯酚的去除效率也随之增加,但考虑到经济及污染等方面,对于 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚质量浓度,投加 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的O₃及 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Na₂S₂O₈较为合适。

3) UV/O₃/PS体系中,去除有机物的主要活性物质为·OH和·SO₄⁻,而非O₃或PS对苯酚的直接氧化;UV/O₃/PS耦合体系对自由基的产生具有促进作用,活性物质产量较高,且对pH和HCO₃⁻的适应范围较广。

参考文献

- [1] 王勇, 杜明辉, 张宁, 等. α - Fe_2O_3 催化臭氧氧化处理苯酚废水效果及机理[J]. 环境科学研究, 2022, 35(8): 1-14.
- [2] KALAICHELVAN S, SUNDARAGANESAN N, DERELIO, et al. Experimental, theoretical calculations of the vibrational spectra and conformational analysis of 2, 4- di-tert-butylphenol[J]. Spectrochimica Acta:Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, 85(1): 198-209.
- [3] BACH C, DAUCHY X, SEVERIN I, et al. Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity[J]. Food Chemistry, 2013, 139(1/2/3/4): 672-680.
- [4] MACRAENA R, JOSEMANUEL M M, INMACULADA J D, et al. Screening of hormone-like activities in bottled waters available in Southern Spain using receptor-specific bioassays[J]. Environment International, 2015, 74(5): 125-135.
- [5] 强喆林, 王玲, 吴迪, 等. 含酚废水处理技术研究进展[J]. 当代化工, 2021, 50(9): 2206-2210.
- [6] 刘金泉, 李天增, 王发珍, 等. O_3 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 及 UV/O_3 在焦化废水深度处理中的应用[J]. 环境工程学报, 2009, 3(3): 501-505.
- [7] 姚宏嘉, 陈星, 张玉, 等. 生物炭负载 γ - MnO_2 纳米复合材料活化过一硫酸盐降解对氯苯酚的性能及机理[J]. 环境工程学报, 2022, 16(6): 1833-1844.
- [8] 马海涛. 等离子体协同铁碳微电解活化过硫酸盐降解苯酚的研究[D]. 内蒙古: 内蒙古科技大学, 2021.
- [9] 朱彤, 杨世鹏, 谭伟强, 等. $\text{UV}/\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 耦合工艺降解2, 4, 6-三氯苯酚[J]. 环境工程, 2021, 39(3): 7-13.
- [10] 黄会静, 许钊. 净水厂常用进口臭氧发生器设备选型对比[J]. 科学技术创新, 2021(2): 160-162.
- [11] SUN C, CHEN T, HUANG Q X, et al. Activation of persulfate by CO_2 -activated biochar for improved phenolic pollutant degradation: Performance and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 380: 122519.
- [12] 陆一新, 何悦, 张建强, 等. UV/PS 降解阿特拉津机理及动力学分析[J]. 西南交通大学学报, 2020, 55(3): 635-642.
- [13] 大连市环境监测中心. 水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法: HJ 503-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [14] 杨世迎, 陈友媛, 胥慧真, 等. 过硫酸盐活化高级氧化新技术[J]. 化学进展, 2008, 20(9): 1433-1438.
- [15] LIU B, QU F S, CHEN W, et al. Microcystis aeruginosa- laden water treatment using enhanced coagulation by persulfate/ $\text{Fe}(\text{II})$, ozone and permanganate: Comparison of the simultaneous and successive oxidant dosing strategy[J]. Water Research, 2017, 125: 72-80.
- [16] ACERO, JUAN L, VON G T, et al. Characterization of oxidation processes: Ozonation and the AOP $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. Journal American Water Works Association, 2001, 93(10): 90-100.
- [17] STAEHELIN J, HOIGNE J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions.[J]. Environmental Science & Technology, 1985, 19(12): 1206-1213.
- [18] 邵青, 王颖, 李晶, 等. 紫外/臭氧工艺在水处理中的技术原理及研究进展[J]. 中国给水排水, 2019, 35(14): 16-23.
- [19] 杨培增, 岳泓伸, 季跃飞, 等. 土壤铵氮在热活化过硫酸盐氧化过程中的转化[J]. 中国环境科学, 2022, 42(1): 267-275.
- [20] QIN W L, LIN Z, SUN L, et al. A preliminary study on the integrated $\text{UV}/\text{ozone}/\text{persulfate}$ process for efficient abatement of atrazine[J]. Ozone Science and Engineering, 2020, 42: 558-564.
- [21] 陈傲蕾, 常凤民, 汪翠萍, 等. O_3/UV 降解含氮杂环化合物喹啉[J]. 环境科学, 2016, 37(10): 3884-3890.
- [22] YANG, Y, GUO, H G, ZHANG, Y L, et al. Degradation of bisphenol a using ozone/persulfate process: Kinetics and mechanism[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2016, 227(2): 53.
- [23] 李海翔, 林华, 陆兰晶. 硝基苯类化合物高级氧化与生物还原处理技术研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [24] TAN C Q, GAO N Y, DENG Y, et al. Degradation of antipyrine by UV , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and UV/PS [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 260(C): 1008-1016.
- [25] YANG W W, WU T T. Investigation of matrix effects in laboratory studies of catalytic ozonation processes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(8): 3468-3477.
- [26] 林艺佳. 过氧化钙强化Fenton氧化处理苯酚废水的性能及机制研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2021.

(责任编辑: 郑晓梅, 曲娜)

Application of UV/O₃/PS coupling process in the treatment of phenol wastewater

ZHAO Jianqiu¹, WANG Zheng¹, YANG Shipeng², CHANG Fengmin², PENG Siwei³, WANG Kaijun^{2,*}

1. College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Datang Environment Industry Group Co. Ltd., Beijing 100097, China

*Corresponding author, E-mail: wkj@tsinghua.edu.cn

Abstract In view of the low utilization rate of O₃ in the treatment of phenol containing wastewater by the advanced oxidation technology at current, UV/O₃/PS coupling system is proposed to improve the content of strong oxidizing substances in the reaction system and strengthen the degradation and mineralization of phenol substances in the wastewater; On the basis of exploring the phenol degradation rate, TOC removal rate, reaction influencing factors and active substances of various coupling systems, the potential and advantages of this system in degrading phenolic wastewater were further studied. The results showed that the UV/O₃/PS system could completely degrade phenol within 15 minutes. Compared with the single UV/O₃ method or UV/PS method, the mineralization rate of phenols in water increased by 47.36% and 39.93%, respectively. Through analysis of various influencing factors, the appropriate dosages of O₃ and PS in the UV/O₃/PS system were determined. It was found that the UV/O₃/PS system had a wide range of adaptability to pH and HCO₃⁻, which implied that this system had an extensive application value in the treatment of refractory wastewater. In addition, ESR analysis showed that the coupling system produced more ·OH and ·SO₄⁻ under the catalysis of UV than the single system, which had a promoting effect. Thus, the UV/O₃/PS coupling process had a better performance on phenols degradation in a wide range of applications. The research results can provide a theoretical reference for the degradation of phenolic wastewater by UV/O₃/PS coupling process.

Keywords UV/O₃/PS; free radical; phenolic wastewater; advanced oxidation; synergistic effect