

蔡少卿,戴启洲,王佳裕,等. 2011. 非均相催化臭氧处理高浓度制药废水的研究[J]. 环境科学学报, 31(7): 1440-1449

Cai S Q, Dai Q Z, Wang J Y, et al. 2011. Heterogeneous catalytic ozone oxidation for pharmaceutical wastewater treatment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 31(7): 1440-1449

非均相催化臭氧处理高浓度制药废水的研究

蔡少卿,戴启洲*,王佳裕,陈建孟

浙江工业大学生物与环境工程学院 杭州 310032

收稿日期:2010-11-08 修回日期:2010-12-25 录用日期:2010-12-31

摘要:非均相催化臭氧是一种对高浓度制药废水进行预处理的有效方法. 本研究采用单一活性炭吸附、单一臭氧氧化和臭氧/活性炭联用 3 种体系对实际制药废水进行预处理,并对处理过程中的工艺参数进行优化. 结果表明,相比单一活性炭吸附和单一臭氧降解体系,臭氧/活性炭联用体系能显著提高 COD、TOC 的去除率及 BOD₅/COD 值,并显示出良好的协同作用. 当 pH = 12、活性炭投加量为 20 g·L⁻¹、臭氧投加量为 64 mg·min⁻¹时, COD 的去除率达到 72.6%, TOC 去除率达到 57.7%, BOD₅/COD 值达到 0.345, 实现了难降解制药有机废水的可生化性. pH 对污染物的去除有较为明显的影响,高 pH 对活性炭的吸附有明显的抑制作用,相比酸性条件下的臭氧/活性炭联用体系,碱性条件下能获得更佳的去除效果. 同时,提高臭氧和活性炭投加量能明显提高 COD 的去除率. 工艺参数优化结果表明,简化的动力学模型可较好地用于表征高浓度复杂有机废水的宏观调控. 通过 pH_{pzc}、SEM、BET、红外光谱等分析发现,在酸性条件下,活性炭主要起吸附剂的作用;而在碱性条件下,活性炭则主要起催化臭氧分解氧化的作用.

关键词:制药废水; 催化氧化; 协同作用; 动力学模型

文章编号:0253-2468(2011)07-1440-10

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

Heterogeneous catalytic ozone oxidation for pharmaceutical wastewater treatment

CAI Shaoqing, DAI Qizhou*, WANG Jiayu, CHEN Jianmeng

College of Biological and Environmental Engineering Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032

Received 8 November 2010;

received in revised form 25 December 2010;

accepted 31 December 2010

Abstract: Heterogeneous catalytic ozone oxidation was applied as an efficient way of pretreatment of highly concentrated pharmaceutical wastewater. The pretreatment of real pharmaceutical wastewater was compared in systems of ozonation alone and ozone/activated carbon. Compared with ozonation alone, the integrated process could greatly improve the removal efficiency of COD with an obvious synergistic effect. In the integrated process, COD removal could reach 72.6% under the conditions of pH 12, 20 g·L⁻¹ activated carbon and 64 mg·min⁻¹ ozone. The final TOC removal was 57.7% and BOD₅/COD 0.345, achieving effective biodegradation of pharmaceutical wastewater. The pH has an obvious influence on the removal of COD. The increase of pH inhibits adsorption by active carbon. Compared with acid conditions, a higher removal rate could be gained under alkaline conditions. The dosages of ozone and activated carbon also have marked effect on COD removal. Increasing their dosage obviously enhanced the removal efficiency of COD. A lumped kinetic model could be successfully applied to the pharmaceutical wastewater treatment. Through the analysis of pH_{pzc}, SEM, BET and infrared spectra, the reaction mechanism was different under different pH conditions. Through analysis of kinetic model fits, we conclude that under the acid conditions, the major function of activated carbon is adsorption, while under basic conditions, the major function is to catalyze the ozonation.

Keywords: pharmaceutical wastewater; catalytic oxidation; synergetic effect; kinetic model

1 引言(Introduction)

近年来,医药化工行业得到了快速发展,生产的医药产品也为人类健康做出了巨大贡献(Chelliapan *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2009). 然而,医

药产品生产的同时伴生大量的制药废水,这些废水中含有大量高浓度、难降解的有机中间体(Bort *et al.*, 1999; Joss *et al.*, 2005; Joss *et al.*, 2006), 如果处理不当而排入环境,将会严重威胁人类生存环境的可持续发展(Tolls, 2001; Kummerer, 2001;

基金项目:浙江省重点科技创新团队项目(No. 2011R09048-04);浙江省自然科学基金(No. Y5090272);浙江省重大科技专项(No. 2008C13014-6)

Supported by the Key Scientific Innovation Group of Zhejiang Province(No. 2011R09048-04), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. Y5090272) and the Project of Science and Technology Office of Zhejiang Province (No. 2008C13014-6)

作者简介:蔡少卿(1985—),男,E-mail: cnahesq@163.com; * 通讯作者(责任作者),E-mail: qzdai@zjut.edu.cn

Biography: CAI Shaoqing(1985—), male, E-mail: cnahesq@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: qzdai@zjut.edu.cn

Ellis, 2006). 研究发现, 制药废水中含有的难生物降解的中间体主要包括硝基咪唑类、磺酰胺类、酮类等物质, 这些中间体具有生物降解性差、浓度高等特点, 易对人群产生“三致”效应, 且利用传统的生物法很难达到理想的去除效果(Kummerer *et al.*, 2000; Bendesky *et al.*, 2002; Carballa *et al.*, 2004). 因此, 有关这类制药中间体废水对人类健康和环境的潜在性危害, 已经受到各国政府、公众及研究人员的广泛关注(Halling-Sorensen *et al.*, 1998; Daughton *et al.*, 1999; Buser *et al.*, 1999; Heberer, 2002; Joss *et al.*, 2006).

臭氧氧化作为一种高级氧化水处理技术, 具有高效、几乎无二次污染等特点, 在给水处理领域得到了较好的应用, 近年来, 在废水处理领域也逐渐引起了研究人员的重视(Kajitvichyanukul *et al.*, 2006; Kusic *et al.*, 2006). 然而, 由于臭氧的选择性氧化及单独的臭氧利用效率偏低等缺点, 致使单一的臭氧氧化技术很难应用到实际高浓度废水处理工程中. 如果能提高臭氧的处理效率, 将显著提升其在实际废水处理中的应用(Fontanier *et al.*, 2006; Legube *et al.*, 1999; Thiruvengkatachari *et al.*, 2007).

研究发现, 联合臭氧氧化体系与颗粒活性炭吸附体系构成的催化臭氧氧化体系中, 有机污染物能够被反应过程中生成的自由基(特别是 $\cdot\text{OH}$) 氧化去除, 从而明显改善单一臭氧的选择性氧化和活性炭难以再生的缺点, 从而达到对污染物协同降解的效果(Sanchez-Polo *et al.*, 2003; Quinlivan *et al.*, 2005; Faria *et al.*, 2005). 然而, 在水处理过程中, 活性炭所扮演的角色并不明确, 有研究认为(Faria *et al.*, 2005; Lin *et al.*, 2000; Lin *et al.*, 2003) 臭氧/活性炭降解体系是吸附-臭氧氧化再生的过程; 另外, 也有研究认为是活性炭催化臭氧氧化的过程(Sanchez-Polo *et al.*, 2003). 同时, 有关臭氧/活性炭联用体系处理高浓度有机制药废水方面的研究还比较少. 鉴于此, 本文拟采用臭氧/活性炭联用体系对高浓度有机制药废水的处理进行深入研究, 重点从 pH、臭氧氧化、活性炭吸附、联用体系、可生化性及动力学模型的角度对臭氧/活性炭体系的降解机制进行深入讨论, 以期对臭氧氧化降解处理制药废水提供参考.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 实验用水及实验试剂

实验用水为取自浙江省某制药厂的废水, 废水呈淡黄色, 具有刺激性气味, pH 约为 9, COD 为 8000 ~ 9000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 该废水的特点是成分复杂、有机物浓度高, 含有大量医药中间体, 可生化性极差, 其 BOD_5/COD 值为 0.021.

实验试剂: 实验过程中使用的所有试剂均为分析纯或优级纯, 实验用水均采用超纯水.

实验活性炭: 椰壳活性炭, 型号为 K07, 目数为 40 ~ 80, 比表面积 $\geq 1000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 碘值为 1089 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 水分含量 $\leq 10\%$, 灰分含量 $\leq 5\%$.

2.2 实验装置与方法

臭氧由爱康(CFY-3) 型臭氧发生器产生, 氧气源由高纯氧(99.999%) 提供. 采用圆柱形内循环型反应器, 反应器有效容积为 1.5 L, 反应在室温下进行. 取样口设在反应器顶端. 砂芯曝气头位于反应器底部布气, 臭氧经曝气头形成细小气泡与溶液充分接触, 从而形成气、液两相, 当投加活性炭时, 将形成气、液、固三相分布均匀的内循环流化床. 定时取样, 样品经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后进行参数测定, 尾气中未反应的臭氧由外接亚硫酸钠进行吸收.

2.3 分析方法

BOD_5 采用 OxiTop IS BOD 测试仪(德国 WTW 公司) 进行测定(Vahaoja *et al.*, 2005), COD 的检测采用 CTL-12 型化学需氧量测定仪, pH 值采用雷磁 pHs-3E 型 pH 计进行测定, TOC 采用岛津 TOC-VCPH 分析仪测定, 液相中臭氧的浓度采用靛蓝法测定, 反应过程中产生的离子采用 Dionex ICS-2000 离子色谱仪分析, 废水的成分采用 Agilent GC(7890) /MS(5975) 分析仪分析, 活性炭表面官能团采用 Nicolet 6700 FT-IR 红外分析仪分析, BET 分析采用 ASAP 2020 型 BET 分析仪(美国 Micromeritics 公司), SEM 分析采用 S24700 型 SEM 扫描电镜(日本 Hitachi 公司).

3 结果(Results)

3.1 协同效应

在臭氧投加量 64 $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 、活性炭投加量 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 分别考察了酸性(pH = 2) 和碱性(pH = 12) 条件下臭氧催化氧化工艺对制药废水 COD 的去除效果, 结果如图 1 所示. 由图 1a 可以看

出,在酸性条件下,对于臭氧/活性炭联用体系,COD 的去除率为 60.1%,单一臭氧氧化和活性炭吸附体系的去除率则分别为 10.2% 和 48.5%。而从图 1b 可知,对于臭氧/活性炭联用体系,COD 的去除率为 72.6%,单一臭氧氧化和活性炭吸附体系的去除率则分别为 21.5% 和 33.0%,其结果表明,在碱性条件下,臭氧/活性炭联用体系的催化氧化效果大于活性炭吸附和臭氧氧化效果的简单加和,体现出明显的协同作用。为更好地定量该协同作用,引入协同因子 f (Dai *et al.*, 2007), 计算公式见式(1)。

$$f = \frac{\eta_{\text{臭氧/活性炭}}}{\eta_{\text{臭氧}} + \eta_{\text{活性炭}}} \quad (1)$$

式中 $\eta_{\text{臭氧/活性炭}}$ 、 $\eta_{\text{活性炭}}$ 、 $\eta_{\text{臭氧}}$ 分别表示相应工艺下废水的 COD 去除率。

根据式(1)可得出,在酸性条件下,协同因子 f 为 1.025,而在碱性条件下,协同因子 f 达到 1.330,即相比单一臭氧氧化体系和活性炭吸附体系,在碱性条件下,臭氧/活性炭联用体系的协同作用明显高于酸性条件。因此,在不同的 pH 条件下,臭氧/活性炭联用体系的降解机制存在明显的差异,导致制

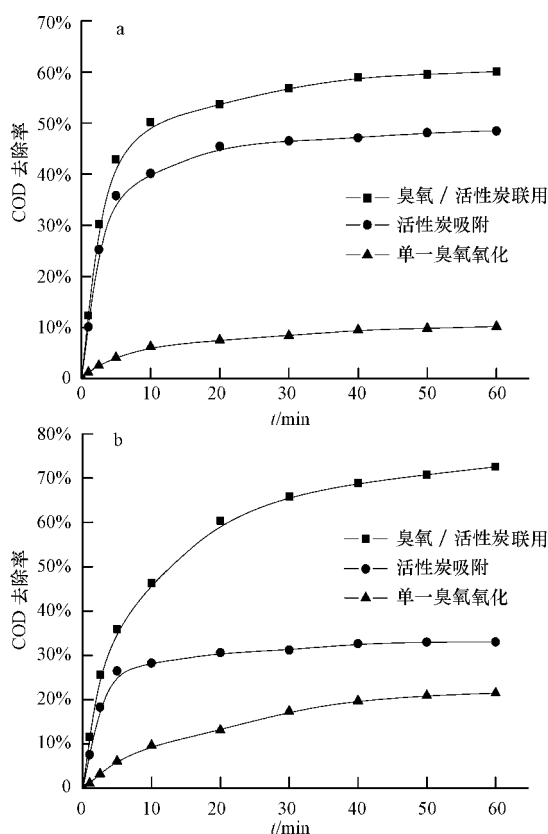


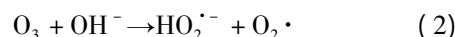
图1 不同处理体系下 COD 的去除率 (a. pH = 2 b. pH = 12)

Fig. 1 The removal efficiency of COD in different processes (a. pH = 2 b. pH = 12)

药废水的处理效果区别明显。为此,本文在优化操作参数基础上,重点探讨了臭氧催化氧化的机理及动力学。

3.2 工艺优化

3.2.1 pH 的影响 图2为不同 pH 条件下废水中 COD 的去除情况,其中,臭氧投加量为 $64 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$,活性炭投加量为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。从图2可以看出,pH 对废水中 COD 的去除率有明显的影响。相比酸性条件,高的 pH 条件下具有更好的降解效果。pH 从 2 增加到 12 时,COD 去除率从 60.1% 增加到 72.6%,说明提高 pH 能促进降解反应的进行。有研究认为,在高的 pH 条件下, OH^- 对水中臭氧的分解起到了明显的催化引发链反应的作用(式(2)),生成大量的具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),从而大大提高了污染物的去除效率(Jurgen, 1995)。同时,在催化臭氧氧化反应体系中,羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、 OH^- 及污染物之间存在着一定的定量关系(Chu *et al.*, 2000),具体如式(3)和式(4)所示。从式(4)可以看出,羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的量与 OH^- 的量成正比,这也解释了碱性条件下污染物去除率提高的原因。从实验过程中的现象也可以看出,随着反应的进行,酸性条件下,废水的颜色从最初的淡黄色逐渐变成反应后的无色,而在碱性条件下,废水的颜色则从开始的淡黄色,经深黄色到无色,由此可见,酸性和碱性条件下的污染物降解机制存在着明显的不同。



$$d[\text{C}]/dt = -(k_0[\text{O}_3] + k_{\cdot\text{OH}}[\cdot\text{OH}])[\text{C}] \quad (3)$$

$$[\cdot\text{OH}] = 3k_{\text{HO}_2^{\cdot-}}[\text{O}_3][\text{OH}^-]/k_{\cdot\text{OH}}[\text{C}] \quad (4)$$

式中, $[\text{C}]$ 表示污染物浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), k_0 和 $k_{\cdot\text{OH}}$ 表示 O_3 直接氧化动力学常数和间接反应动力学常数

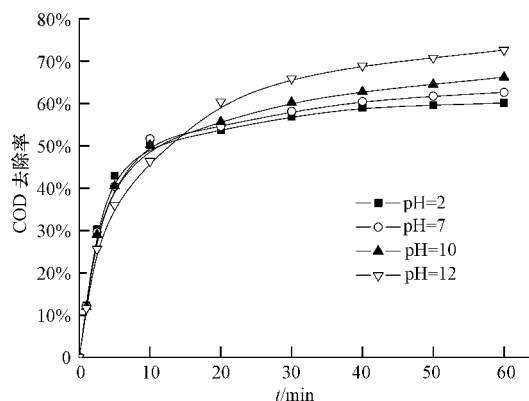


图2 不同 pH 条件下 COD 的去除情况

Fig. 2 The removal efficiency of COD in different pH conditions

(s^{-1}) $k_{HO_2^-}$ 表示反应过程中分解生成 HO_2^- 的动力学常数(s^{-1})。

3.2.2 臭氧投加量的影响 图3为不同臭氧投加量条件下 COD 的去除及协同因子的变化情况,其中 $pH=12$ 活性炭投加量为 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从图3可以看出,随着臭氧投加量的增加,废水中 COD 的去除效率也在明显的增加,从 $16\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的 40.2% 增加到 $64\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的 72.6%, 协同因子 f 也从 1.090 增加到 1.260。从式(4)也可以看出,羟基自由基($\cdot OH$)的量与体系中的臭氧浓度也是成正比,可见,臭氧投加量的增加不仅能提高体系对污染物的降解效率,而且还能增强臭氧/活性炭联用体系的耦合作用。

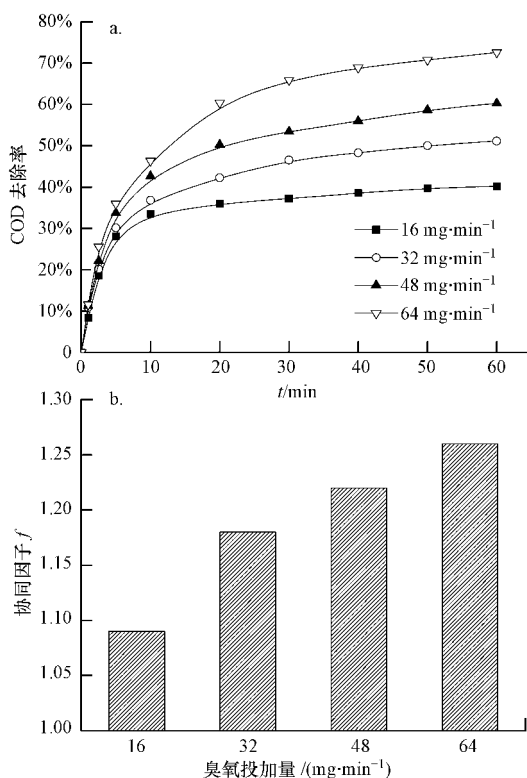


图3 臭氧投加量对废水中 COD 去除率及协同因子的影响(a. COD b. 协同因子)

Fig.3 The removal efficiency of COD and the changes of cofactor under different gas flow rate conditions (a. COD, b. cofactor)

3.2.3 活性炭投加量的影响 图4为不同活性炭投加量条件下 COD 的去除及协同因子的变化情况,其中 $pH=12$ 臭氧投加量为 $64\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 。从图4a中可以看出,随着活性炭投加量的增加,污染物的去除率也在增加,从 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 31.3% 增加到 $25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 79.0%, 协同因子 f 从 1.060 变化到

1.330, 可见, 活性炭投加量的增加也可以明显提高臭氧/活性炭体系的耦合作用。然而, 活性炭投加量的增加并不是无限制地提高联用体系的协同因子, 由图4b可见, 在活性炭投加量小于 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 协同因子是随着活性炭投加量的增加而增加, 之后, 随着活性炭投加量的增加, 协同因子却随之减小。

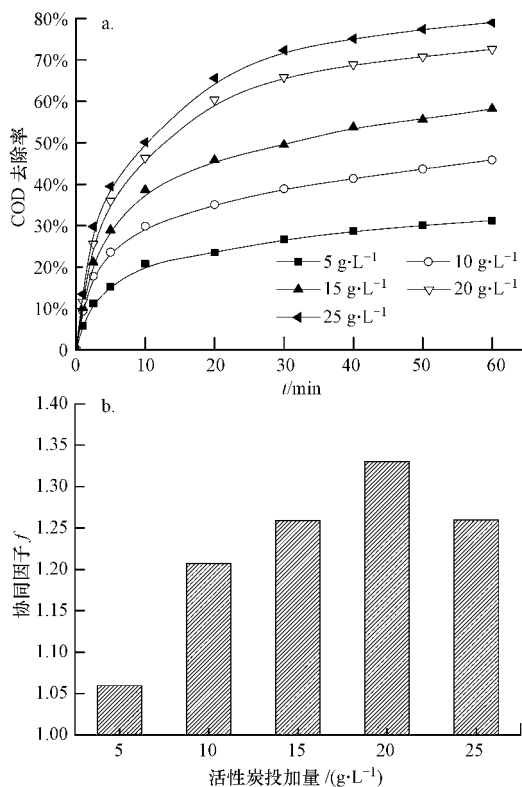


图4 活性炭投加量对废水中 COD 去除率及协同因子的影响 (a. COD b. 协同因子)

Fig.4 The removal efficiency of COD and the changes of cofactor at different concentrations of activated carbon (a. COD, b. cofactor)

3.3 机理研究

3.3.1 活性炭的吸附性差异 通过上述的因素考察可知, 随着 pH 的提高, 在臭氧体系中投加活性炭能有效地提高污染物的去除效率, 并能体现出较好的协同作用, 这主要是由于 OH^- 的提高, 促进了臭氧分解产生更多的强氧化性的自由基。而在不同 pH 条件下活性炭吸附性能的差异主要是受到表面电势的影响 (Cheng *et al.*, 2005; Alvarez *et al.*, 2005)。图5是采用滴定法 (Newcombe *et al.*, 1993; Ferro-Garcia *et al.*, 1998; Rivera-Utrilla *et al.*, 2001) 测定的不同条件下处理后的活性炭的等电点 $pH(pH_{pzc})$ 变化情况。从图5可以看出, 原活性炭的 pH_{pzc} 为 8.83, 可见未处理的活性炭表面总体呈弱碱

性,当在酸性条件下($\text{pH} = 2$)处理后, pH_{pzc} 减小为 5.83,而当经过碱性条件($\text{pH} = 12$)处理后, pH_{pzc} 增大为 9.63.通过 GC/MS 分析得出,本实验中的污水的主要成分为磺基芳香化合物及硝基芳香化合物,因此,当 pH 小于 8.83 时,活性炭的表面将呈现负电荷的表面电位,随着 pH 的增大,活性炭的表面将逐渐呈现正电荷的表面电位,由于活性炭与磺基芳香化合物及硝基芳香化合物等的静电斥力作用,导致活性炭在碱性条件下的吸附能力大大降低(Laszlo *et al.*, 2007).此外,体系中水分子和污染物分子(离子)的竞争吸附也导致了碱性条件下污染物吸附量的下降.极性水分子与活性炭表面的极性酸性基团可形成氢键,而将水分子吸附在活性炭表面,水分子在活性炭表面的大量吸附阻塞了活性炭表面的孔结构,减少了污染物分子(离子)进入活性炭内部孔结构的通道(Terzyk, 2003).而在碱性条件下,活性炭表面的大部分官能团以离子形态存在,就使得氢键吸附的作用越发强烈,从而增强了水分子的吸附,减弱了活性炭对污染物的吸附作用.由此可见,臭氧/活性炭体系在酸性条件和碱性条件下的反应机制存在明显差异.

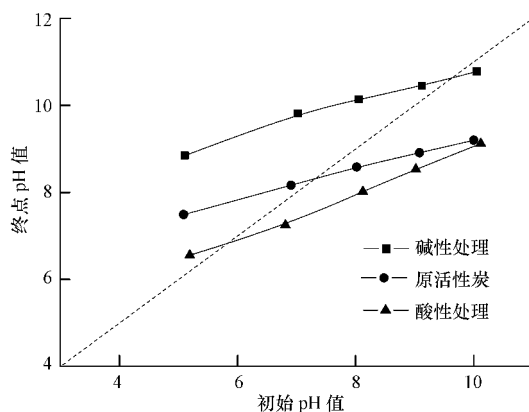


图 5 不同处理条件下活性炭的 pH_{pzc} 变化情况

Fig. 5 The change of pH_{pzc} of activated carbon for different treatments

3.3.2 活性炭的红外光谱分析 图 6 是不同 pH 条件下臭氧/活性炭体系中反应前后的红外光谱图.从谱图中可以看出,在不同条件下,活性炭在 2921 cm^{-1} 、 2852 cm^{-1} 波长处都有不同程度的吸收峰,但吸收强度存在明显差异,相比酸性条件和未处理的活性炭, pH 为 12 时的吸收峰最强,其次是 pH 为 2 时处理过的活性炭,最后是未处理的活性炭. 2921 cm^{-1} 、 2852 cm^{-1} 波长处的吸收峰主要表征

的是表面的酮、醛和羧酸基团中所含有的 $\text{C}-\text{H}$ 键的非对称或对称的伸缩振动,由此可见,在碱性条件处理后的活性炭表面产生了更多的 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 基团,活性炭表面官能团的增多主要是由于其自身的表面性质发生了改变,因此,在碱性条件下,出现此类基团的大量增加主要是由于在反应过程中产生了大量的强氧化自由基攻击了活性炭表面,从而使活性炭表面发生氧化反应,导致表面官能团的增多.同时,这种官能团的增多也影响了活性炭的吸附功能,使得在碱性条件下的吸附性能受到了一定的影响.

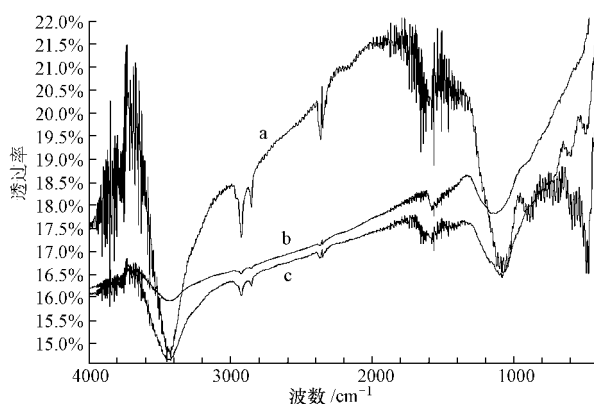


图 6 不同处理条件下的活性炭红外分析图(a. $\text{pH} = 12$, b. 原样 c. $\text{pH} = 2$)

Fig. 6 Comparison of FTIR spectra of activated carbon after different treatments(a. $\text{pH} = 12$, b. original sample c. $\text{pH} = 2$)

3.3.3 污染物的矿化效果 图 7 为降解过程中部分中间产物的变化情况,其中 $\text{pH} = 12$,臭氧投加量为 $64\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$,活性炭投加量为 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.从图 7

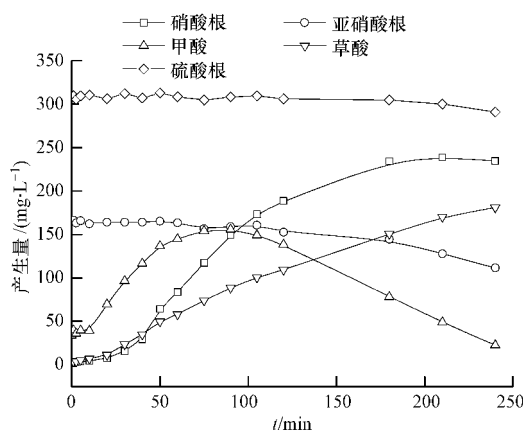


图 7 降解过程中部分中间产物的浓度图

Fig. 7 The concentration of partial intermediates during degradation process

可以看出,随着反应的进行,产生了大量的小分子酸,主要有硫酸根、硝酸根、亚硝酸根、甲酸、草酸等。在反应前 120 min,主要以中间产物的迅速积累为主,其中,甲酸浓度在 100 min 时达到最大值,随后随着反应的进行在不断减小,而草酸、硝酸根浓度则在不断地增大。可见,在反应过程中,废水中的难降解物质被分解成生化性较高的小分子酸类物质,大大提高了废水的可生化性,为废水的后续生物处理提供了可能。

图 8 为不同臭氧投加量条件下臭氧/活性炭联用体系中 TOC 及 BOD_5/COD 的变化情况,其中 $pH = 12$, 活性炭投加量为 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,单一臭氧条件下的臭氧投加量为 $64\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 。从图 8a 中可以看出,随着臭氧投加量的增加,臭氧/活性炭联用体系中 TOC 的去除率在不断提高,当臭氧投加量从 $16\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 提高到 $64\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,TOC 分别从最初的 $2884\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 减小至 60 min 时的 $1575\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1221\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。同时,当臭氧投加量为 $64\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,单一臭氧条件下和单一活性炭吸附条件下的 TOC 则分别从最初的 $2884\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 减小至 60 min 时的 $2324\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1976\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其协同因子为

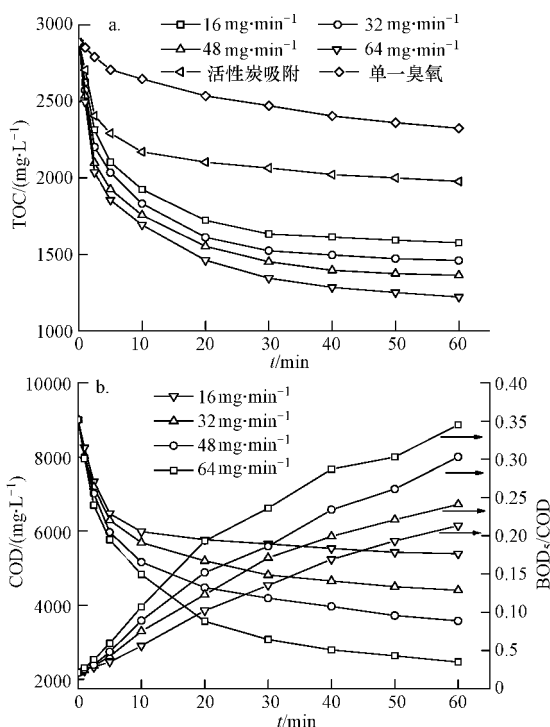


图 8 不同臭氧投加量条件下 TOC 及 BOD_5/COD 的变化情况

Fig. 8 The TOC and BOD_5/COD ratio during treatment with different dosages of ozone

1. 13. 由此可见,联用体系不仅具备优良的矿化有机污染物的能力,同时也具有一定的协同降解能力。

由图 8b 可以看出,随着反应的进行,不同臭氧投加量条件下的 BOD_5/COD 值都呈增大的趋势,且随着臭氧投加量的增加, BOD_5/COD 值也在不断地增加,当臭氧投加量分别为 $16、32、48、64\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,废水中的 BOD_5/COD 值分别从最初的 0.021 增加到 60 min 时的 $0.213、0.241、0.303、0.345$ 。可见,当臭氧投加量为 $48\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,处理后能达到废水可生化性的下限,当臭氧投加量为 $64\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,基本达到了有机废水可生化降解的 BOD_5/COD 指标。

3.3.4 活性炭的重复使用情况 图 9 为不同 pH 条件下活性炭的重复使用效果,其中,臭氧投加量为 $64\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$,活性炭投加量为 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从图 9 可以看出,通过对活性炭进行 3 次重复使用,废水的 COD 去除率都有不同程度的减小,但减小的程度却有明显的差异。当 $pH = 2$ 时,3 次重复使用后的 COD 去除率从最初的 60.1% 减小至第 3 次的 42.1% ,减小了 18.0% ;当 $pH = 12$ 时,3 次重复使用后的 COD 去除率从最初的 72.6% 减小至第 3 次的 64.7% ,减小了 7.9% 。由此可见,活性炭在碱性条件下比酸性条件下具有更优的再生能力,这主要是由于在酸性条件下,污染物的去除主要依靠活性炭的吸附作用,从而使活性炭的微观表面因污染物的大量分布而导致活性炭的活性位点减少,最终导致活性炭活性位点的部分失活,大大减弱了其重复使用效率。而在碱性条件下,污染物则主要依靠自由基的氧化作用实现去除,此时,活性炭表面吸附的污染物能较快地被强氧化性自由基氧化去除,从而能较快地得到再生。

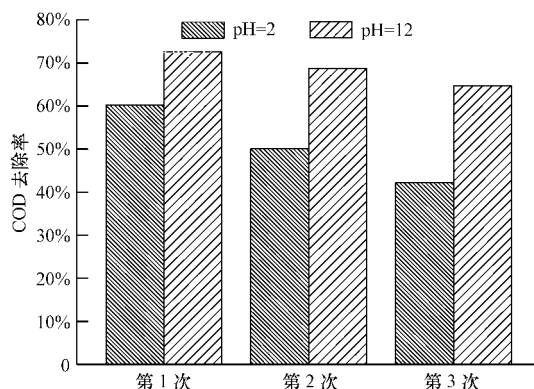


图 9 不同 pH 条件下活性炭的重复使用情况

Fig. 9 The removal of COD by reused activated carbon at different pH

3.3.5 SEM 和 BET 分析 图 10 是原活性炭及 pH = 2、pH = 12 条件下处理后活性炭的 SEM 图像。

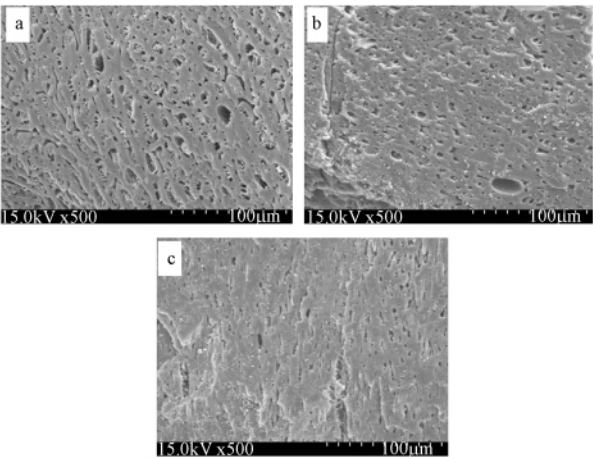


图 10 不同 pH 条件下处理后的活性炭 SEM 图(a. 原活性炭 , b. pH = 2 时处理后的活性炭 , c. pH = 12 时处理后的活性炭)
Fig. 10 SEM image of different activated carbon samples (a. virgin activated carbon b. activated carbon after 60 min use at pH = 2 c. activated carbon after 60 min use at pH = 12)

从图 10 可以看出 ,未经处理的活性炭表面以中孔结构为主 ,但在 pH = 2 条件下处理后 ,这种中孔结构明显减少 ,且表面相对趋于光滑 ,这说明此时活性炭表面发生了氧化作用 .当 pH = 12 时 ,活性炭表面的光滑程度尤为明显 ,孔结构基本消失 ,这说明在反应过程中产生了大量具有更强氧化性的自由基 ,使活性炭表面结构受到强烈的破坏作用 .可见 ,在不同 pH 条件下 ,降解体系中的氧化机制存在着明显差异 .

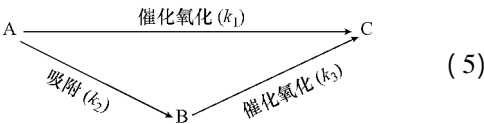
表 1 为不同条件下处理后活性炭的 BET 变化情况 .从表 1 可以看出 ,相比未经处理的活性炭 ,处理后活性炭的结构性质发生了明显变化 ,比表面积、微孔容积、总孔容、微孔比表面积都有一定程度的减少 .同时 ,不同 pH 处理后的 BET 也存在明显差异 ,相比酸性条件 ,碱性条件下处理后活性炭的比表面积减少量更加明显 .这种现象与上述的 SEM 结论是一致的 ,相比酸性条件 ,碱性条件下活性炭能被更多的羟基自由基破坏 ,从而使活性炭表面受到破坏 ,表面趋于平滑 ,孔的数量及大小都明显减小 .

表 1 不同条件下的活性炭 BET 变化情况
Table 1 The BET of activated carbon sample in different processes

处理条件	S_{BET} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	R_p $/\text{nm}$	V_{micro} $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	V_p $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	S_{micro} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{micro}/V_p
原活性炭	1098	2.079	0.418	0.571	902	0.732
pH = 2	920	2.086	0.347	0.480	752	0.723
pH = 12	796	2.107	0.290	0.419	626	0.692

注: S_{BET} 表示比表面积 , R_p 表示孔径 , V_{micro} 表示微孔容 , V_p 表示中孔容 , S_{micro} 表示微孔比表面积 , V_{micro}/V_p 表示微孔容与中孔容比 .

3.3.6 反应动力学模型 由上述讨论可知 ,臭氧/活性炭体系降解污染物的过程中主要包括臭氧催化氧化、吸附和活性炭表面催化氧化 3 个主要过程 .基于此 ,在 Lin 及 Gu 等(2000; 2003; 2009) 工作的基础上 ,本文建立并使用了简单的吸附/氧化/再生氧化动力学模型(式(5)) .在该模型中 ,污染物 A 主要通过和臭氧催化氧化(k_1 为液态臭氧催化氧化动力学常数) 和活性炭吸附(k_2 为活性炭吸附动力学常数) 得到去除 ,同时吸附在活性炭表面的污染物又可通过活性炭氧化再生氧化(k_3 为臭氧催化氧化活性炭表面吸附物动力学常数) 污染物 .因此 ,可得到式(6) 和式(7) .



(6)

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2) [A]$$

(7)

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2 [A] - k_3 [B]$$

取边界条件 $t = 0$ 时 ,则 $[A] = [A]_0$, $[B] = [B]_0$.联合式(6) 和式(7) ,便可得到式(8) .

(8)

$$\frac{[A] + [B]}{[A]_0 + [B]_0} = \frac{[A]_0}{[A]_0 + [B]_0} \left[\frac{k_2 [A]_0}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-k_3 t} + \frac{(k_1 - k_3)}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-(k_2 + k_3) t} \right] + \frac{[B]_0}{[A]_0 + [B]_0} e^{-k_3 t}$$

在式(8) 中 ,当 $t = 0$ 时 ,活性炭吸附的 $[B]_0$ 为 0 ,则式(8) 可转化为式(9) .

(9)

$$\frac{[A] + [B]}{[A]_0} = e^{-(k_1 + k_2) t} \left[1 - \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} \right] + \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-k_3 t}$$

在实际降解过程中, 污染物吸附在活性炭上的真实值是很难确定的, 根据吸附/氧化/脱附机制, 可以认为 A 的浓度远远大于 B 的浓度, 这样便有 $[A] + [B] \approx [A]$ 的关系, 而 $[A] + [B]/[A]_0$ 又可以用实验中的 $[\text{COD}]/[\text{COD}]_0$ 代替, 即转化为式 (10)。

$$\frac{[\text{COD}]}{[\text{COD}]_0} = e^{-(k_1+k_2)t} \left[1 - \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} \right] + \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-k_3 t} \quad (10)$$

式 (10) 便是最终的动力学模型方程, 通过使用统计学软件 Origin 7.5 对实验数据进行拟合分析, 便可得到不同反应条件下的动力学常数。

图 11 是该动力学模型对不同 pH、臭氧投加量及活性炭投加量条件下降解效果的拟合情况。从图中可以看出, 实验数据能较好地符合动力学模型, 并且可决系数 (R^2) 都保持在 0.99 以上 (表 2), 说明该动力学模型应用在本研究中的降解体系是合适的。表 2 为不同 pH、臭氧投加量及活性炭投加量条件下拟合得到的动力学常数。从表 2 可以看出, 随着 pH 的增大 k_1 和 k_2 值在不断减小, 而 k_2/k_1 值基本稳定, 同时 k_3 随着 pH 值的增大而不断增大, 表明臭氧/活性炭体系的催化臭氧化能力在不断地提高, 说明碱性条件下, 活性炭具有更强的催化臭氧分解产生羟基自由基的能力, 同时也揭示了碱性条件和酸性条件下的降解机制的差异性。随着臭氧投加量的增大 k_1 保持微弱增加, 说明臭氧投加量的提高有利于提高臭氧催化氧化能力, 但在相同条件下 k_2/k_1 值却呈明显减小的趋势, 这主要是由于随着反应的进行, 高臭氧投加量条件下污染物浓度的大量减少导致活性炭吸附的污染物减少, 从而使活性炭的吸附作用所占的比重大大降低。同时 k_3 在不断增大, 说明活性炭表面的催化臭氧化的速率在大大提高。随着活性炭投加量的增加 k_2 和 k_2/k_1 值呈减小的趋势, 这主要是由于当活性炭处于低浓度时, 底物浓度处于相对较高状态下, 更易于活性炭达到吸附饱和。 k_3 在不断增大, 说明随着活性炭的增加, 活性炭表面上污染物的催化降解能力大大增强。从相同条件下的 k 值比较来看, 均为 $k_2 > k_1 > k_3$, 说明在降解过程中, 污染物通过吸附催化途径进而转变为中间产物的速率要比污染物在液相中臭氧催化氧化分解的速率更快。这也印证了在碱性条件下, 活性炭具有更强的催化臭氧分解产生自由基的能力。

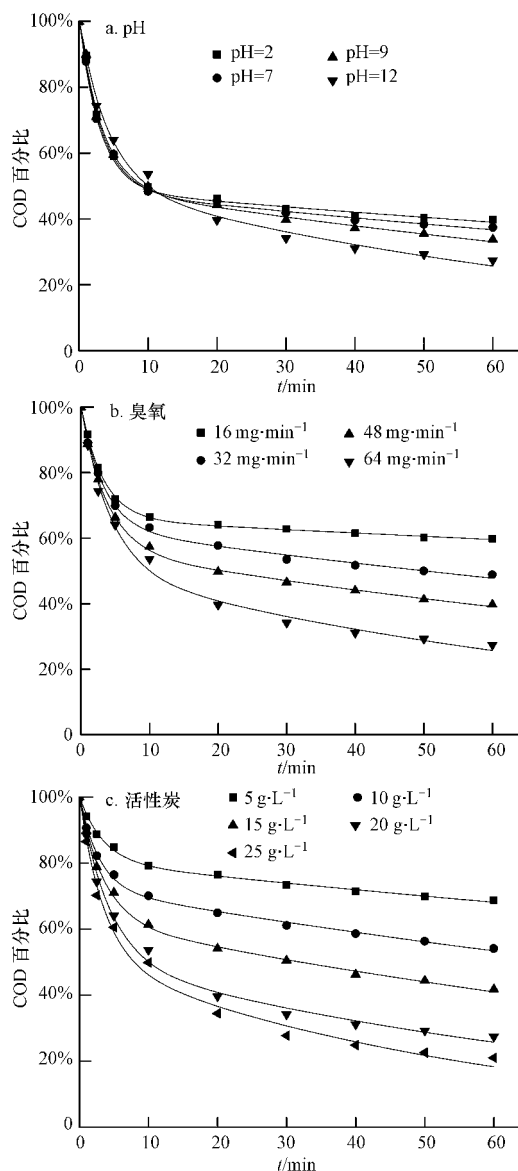


图 11 动力学模型对不同 pH、臭氧投加量、活性炭投加量条件下 COD 去除的模拟效果 (a. pH, 臭氧投加量为 $64 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$, 活性炭投加量为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; b. 臭氧投加量, pH = 12, 活性炭投加量为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; c. 活性炭, pH = 12, 臭氧投加量为 $64 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 11 Kinetics model fits of COD removal in the condition of different initial pH, gas flow rate and concentration of activated carbon (a. pH, gas flow rate was $64 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ and concentration of activated carbon was $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; b. gas flow rate, pH = 12 and concentration of activated carbon was $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; c. activated carbon, pH = 12 and gas flow rate was $64 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$)

表 2 不同 pH、臭氧投加量及活性炭投加量条件下 COD 去除的动力学常数

Table 2 Kinetics constants of COD removal in the condition of different initial pH ,ozone flow rate and concentration of activated carbon

参数	取值	k_1	k_2	k_3	k_2/k_1	R^2
pH	2	0.17037	0.15968	0.00376	0.93725	0.9976
	7	0.15849	0.14585	0.00467	0.92025	0.9981
	10	0.15056	0.14265	0.00679	0.94746	0.9985
	12	0.11979	0.11099	0.01124	0.92654	0.9952
臭氧投加量/($\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$)	16	0.10630	0.20140	0.00165	1.89464	0.9992
	32	0.11379	0.18623	0.00461	1.63660	0.9979
	48	0.11942	0.14779	0.00617	1.23757	0.9993
	64	0.11958	0.11089	0.01123	0.92737	0.9952
活性炭投加量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5	0.05923	0.23013	0.00274	3.88536	0.9973
	10	0.10137	0.25062	0.00503	2.74233	0.9978
	15	0.10965	0.17316	0.00709	1.57921	0.9983
	20	0.11976	0.11092	0.01123	0.92619	0.9982
	25	0.14691	0.13720	0.01715	0.93391	0.9934

4 结论(Conclusions)

1) 对于高浓度有机制药废水 ,臭氧/活性炭联用体系是一种行之有效的预处理方法. 在 pH = 12、活性炭投加量 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、臭氧投加量 64 $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下 ,初始 COD 超过 8000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的制药废水经过 60 min 处理后 ,COD 去除率达到 72. 6% , BOD₅/COD 值达到 0. 345 ,达到了有机废水可生化降解的 BOD₅/COD 指标值 ,且联用体系具有明显的协同作用 ,显示出该工艺具有较好的工业应用前景.

2) 本文同时建立了表征污染物降解的动力学模型 ,结合 pH、臭氧投加量、活性炭投加量等操作参数的优化情况可知 ,该模型对于高浓度复杂废水处理的宏观调控具有较好的适用性.

3) 酸性和碱性条件下的降解机制存在明显的差异 ,通过对活性炭的表征及动力学模型的建立 ,初步证实了在碱性条件下 ,污染物的降解主要是通过液相中臭氧催化氧化和活性炭吸附-活性炭表面催化臭氧氧化两种机制进行的. 同时 ,在酸性条件下 ,活性炭主要起吸附剂的作用 ,而在碱性条件下 ,活性炭则主要起催化臭氧氧化的作用.

责任作者简介: 戴启洲(1980—) ,男 ,博士 ,副教授. 主要从事水处理高级氧化技术等方面的教学与科研工作. E-mail: qzdai@ zjut. edu. cn

参考文献(References) :

Alvarez P M , Garcia-Araya J F , Beltran F J , *et al.* 2005. Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic

compounds from aqueous solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* ,283(2) : 503-512

Bendesky Y A , Menendez D , Ostrosky-Wegman P. 2002. Is metronidazole carcinogenic? [J] *Mutation Research-Reviews in Mutation Research* ,511(2) : 133-144

Bort R , Ponsoda X , Jover R , *et al.* 1999. Diclofenac toxicity to hepatocytes: a role for drug metabolism in cell toxicity [J]. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics* ,288(1) : 65-72

Buser H R , Poiger T , Muller M D. 1999. Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater [J]. *Environmental Science & Technology* ,33 (15) : 2529-2535

Carballa M , Omil F , Lema J M , *et al.* 2004. Behavior of pharmaceuticals , cosmetics and hormones in a sewage treatment plant [J]. *Water Research* ,38(12) : 2918-2926

Chelliapan S , Wilby T , Sallis P J. 2006. Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics [J]. *Water Research* ,40 (3) : 507-516

Cheng W , Dastgheib S A , Karanfil T. 2005. Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons [J]. *Water Research* ,39(11) : 2281-2290

Chu W , Ma C W. 2000. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics [J]. *Water Research* ,34(12) : 3153-3160

Dai Q Z , Zhou M H , Lei L C , *et al.* 2007. A novel advanced oxidation process—wet electro-catalytic oxidation for high concentrated organic wastewater treatment [J]. *Chinese Science Bulletin* ,52(12) : 1724-1727

Daughton C G , Ternes T A. 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? [J] *Environmental Health Perspectives* ,107: 907-938

Ellis J B. 2006. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters [J]. *Environmental Pollution* ,144(1) : 184-189

- Faria P C C , Orfao J J M , Pereira M F R. 2005. Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon[J]. *Water Research* ,39(8) : 1461-1470
- Ferro-Garcia M A , Rivera-Utrilla J , Bautista-Toledo I , *et al.* 1998. Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions [J]. *Langmuir* ,14(7) : 1880-1886
- Fontanier V , Farines V , Albet J , *et al.* 2006. Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents [J]. *Water Research* ,40(2) : 303-310
- Gu L , Zhang X , Lei L , *et al.* 2009. Enhanced degradation of nitrophenol in ozonation integrated plasma modified activated carbons [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* ,119(1/3) : 237-244
- Halling-Sorensen B , Nielsen S N , Lanzky P F , *et al.* 1998. Occurrence , fate and effects of pharmaceutical substances in the environment —A review [J]. *Chemosphere* ,36(2) : 357-394
- Heberer T. 2002. Occurrence , fate , and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data [J]. *Toxicology Letters* ,131(1/2) : 5-17
- Joss A , Keller E , Alder A C , *et al.* 2005. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment [J]. *Water Research* ,39(14) : 3139-3152
- Joss A , Zabczynski S , Gobel A , *et al.* 2006. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme [J]. *Water Research* ,40(8) : 1686-1696
- Jurgen B. 1995. Mixed results: latest study adds skepticism , hope to ozone debate [J]. *Textile Rental* ,2: 78-84
- Kajitvichyanukul P , Lu M , Liao C , *et al.* 2006. Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes [J]. *Journal of Hazardous Materials* ,135(1/3) : 337-343
- Kummerer K. 2001. Introduction: Pharmaceuticals in the Environment [M]. Berlin: Mercedes Druck. 265
- Kummerer K , Al-Ahmad A , Mersch- Sundermann V. 2000. Biodegradability of some antibiotics , elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test [J]. *Chemosphere* ,40(7) : 701-710
- Kusic H , Koprivanac N , Bozic A. 2006. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV-and ozone-based technologies [J]. *Chemical Engineering Journal* ,123(3) : 127-137
- Laszlo K , Tombacz E , Novak C. 2007. pH-dependent adsorption and desorption of phenol and aniline on basic activated carbon [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* ,306(1/3) : 95-101
- Legube B , Leitner K V. 1999. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. *Catalysis Today* ,53(1) : 61-72
- Li J M , Jin Z X. 2009. Effect of hypersaline aniline-containing pharmaceutical wastewater on the structure of activated sludge-derived bacterial community [J]. *Journal of Hazardous Materials* ,172(1) : 432-438
- Lin S H , Lai C L. 2000. Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds [J]. *Water Research* ,34(3) : 763-772
- Lin S H , Wang C H. 2003. Industrial wastewater treatment in a new gas-induced ozone reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials* ,98(3) : 295-309
- Newcombe G , Hayes R , Drikas M. 1993. Granular activated carbon—importance of surface-properties in the adsorption of naturally-occurring organics [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* ,78: 65-71
- Quinlivan P A , Li L , Knappe D R U. 2005. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter [J]. *Water Research* ,39(8) : 1663-1673
- Rivera-Utrilla J , Bautista-Toledo I , Ferro-Garcia M A , *et al.* 2001. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* ,76(12) : 1209-1215
- Sanchez-Polo A , Rivera-Utrilla J. 2003. Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1 ,3 ,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone [J]. *Carbon* ,41(2) : 303-307
- Vahaoja P , Kuokkanen T , Valimäki I , *et al.* 2005. Biodegradabilities of some chain oils in groundwater as determined by the respirometric BOD Oxi Top method [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* ,381(2) : 445-450
- Yan Y X , Liu H. 2006. Optimization of the Proportion of Irradiated Sludge for Enhancement of Sludge Activity in Biological Treatment of Wastewater by Low Intensity Ultrasound [J]. *Environmental Science* ,27(5) : 903-908 (in Chinese)
- Terzyk A P. 2003. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* ,268(2) : 301-329
- Thiruvenkatachari R , Kwon T O , Jun J C , *et al.* 2007. Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA) [J]. *Journal of Hazardous Materials* ,142(1/2) : 308-314
- Tolls J. 2001. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review [J]. *Environmental Science & Technology* ,35(17) : 3397-3406