

• 专论与综述 •

几种高级氧化技术在农药废水处理中的应用研究进展

章永鹏^{1,2}, 周军英^{*3}, 单正军³, 许朋柱¹

(1. 中国科学院 南京地理与湖泊研究所, 南京 210008 2 中国科学院 研究生院, 北京 100039

3 国家环境保护总局 南京环境科学研究所, 南京 210042)

摘要: 综述了光催化氧化 (photocatalytic oxidation)、臭氧氧化 (ozonation, O_3)、芬顿试剂氧化 (fenton reagent oxidation) 等高级氧化技术以及它们的组合技术在农药废水处理中的应用研究进展, 比较分析了各种高级氧化技术的特点与处理效果。就处理效果而言, 通常情况下, UV (ultraviolet) /Fenton 法 > UV / H_2O_2 / Fe^{3+} > UV / H_2O_2 > UV / O_3 > Fenton, O_3 、UV 法, 其中 UV /Fenton 法对农药等难降解的有机污染物的降解具有较大的潜力。同时介绍了几种高级氧化技术的经济成本分析方法, 分析了目前高级氧化技术应用研究中存在的不足及今后研究中需进一步关注的问题。

关键词: 高级氧化技术; 羟基自由基; 农药废水; 降解

中图分类号: X786

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2007)02-0103-07

The Progress of the Application of Several Advanced Oxidation Processes on Pesticides Wastewater Treatment

ZHANG Yong-peng^{1,2}, ZHOU Jun-ying^{*3}, SHAN Zheng-jun³, XU Peng-zhu¹

(1. Nanjing Institute of Geography and Limnology, China Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Nanjing Institute of Environmental Sciences, State Environmental Protection Administration, Nanjing 210042, China)

Abstract The application of photocatalytic oxidation, ozonation, Fenton reagent oxidation and the combination of these advanced oxidation processes in the treatment of pesticides wastewater were reviewed. The characteristic and efficiency of different processes were analyzed to compare with these technologies. As far as the degradation efficiency, UV /Fenton > UV / H_2O_2 / Fe^{3+} > UV / H_2O_2 > UV / O_3 > Fenton, O_3 , UV, so UV /Fenton may be the most attractive treatment process. Besides, the method of cost analysis was introduced. The deficiencies existing and the future research direction in application and research of advanced oxidation processes were discussed.

Key words advanced oxidation processes; hydroxyl radical; pesticides wastewater; degradation

我国农药生产企业众多, 2005 年登记在册的就有 2380 家^[1]。但一些企业规模小, 生产工艺技

术落后, 三废排放造成的污染较为严重。农药废水的特点是浓度高、毒性大、成分复杂、难降解物

收稿日期: 2006-12-12; 修回日期: 2007-04-26

作者简介: 章永鹏 (1982-), 男, 安徽桐城人, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制; * 通讯作者 (Author for correspondence): 周军英 (1966-), 女, 安徽砀山人, 研究员, 主要从事农药环境安全评价与污染控制方面的研究。通讯地址: 南京市蒋王庙街 8 号; 联系电话: 025-85287074; E-mail: zhjyinc@163.com

©1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

质多,因而处理难度较大。农药生产废水的化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 通常在几万 mg/L, 有些甚至高达十几万 mg/L, 农药废水的难治理问题已越来越引起社会的广泛关注^[2]。

目前我国大部分农药企业在废水处理方面通常采用的方式是对废水进行简单的预处理后进入生化池再进行生化处理。虽然生化法是技术比较成熟的工业化方法, 且处理成本较低, 但由于农药废水毒性高, 且含有很多难以生物降解的有机物, 因而采用这种方式处理农药废水往往难以取得理想的效果。而传统的物理化学方法在去除废水毒性以及提高废水的可生化性等方面存在不足, 有些物理法预处理技术并不能彻底降解有毒成分, 从而导致污染的转移和二次污染等。因此必须加强农药废水的预处理, 将毒性高、难生物降解的污染物在预处理阶段彻底降解或转化为易降解的物质, 然后再经过生化处理以达到理想的处理效果。

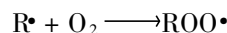
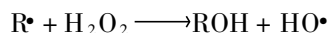
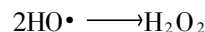
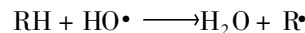
高级氧化技术 (advanced oxidation processes, AOPs) 通常指在环境温度和压力下、通过产生具有高反应活性的羟基自由基 ($\text{HO}\cdot$) 来氧化降解有机污染物的处理技术, 包括光催化氧化、 O_3 氧化、Fenton 试剂氧化以及它们的组合氧化技术^[3]。高级氧化技术与传统的预处理方法相比具有明显的优势, 如不会产生大量的其他化学物质以及生物污泥, 大部分的有机物都可以被完全矿化, 对废水中不可生化的有机污染物的降解能力很强等, 因而高级氧化技术在难生化降解废水处理中的应用研究越来越受到重视。应用高级氧化技术处理垃圾渗滤液、农药废水以及染料废水都已有文献报道^[4-7]。但由于农药废水的特性, 高级氧化技术在实际应用中尚存在处理费用高、规模小等方面的不足。

作者对国内外应用高级氧化技术处理农药废水的研究进展情况进行了较为全面的综述, 比较了几种不同高级氧化技术的特点、处理效果及经济成本, 并提出了今后相关应用研究中需要进一步关注的问题。

1 几种高级氧化技术的特点及其在农药废水处理中的应用

在 AOPs 系统中也会有 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$ 等自由基产生, 但这些自由基的活性要远远低于 $\text{HO}\cdot$ ^[2]。 $\text{HO}\cdot$ 的相对氧化还原电位为 2.80 V, 是目前已知

的可在水处理中应用的最强氧化剂, 其在溶液中存在时间非常短暂, 一般是从有机物分子中夺取一个氢原子而生成水。羟基自由基降解有机物的途径可概括为^[8-9]:



AOPs 可以通过不同途径实现, 包括单独的光催化氧化、 O_3 氧化、Fenton 试剂氧化以及它们之间的相互组合。将 O_3 、 H_2O_2 、UV (T D_2) 等技术组合能加速产生自由基, 达到较好的协同效应。以下将分别介绍几种不同高级氧化技术的原理及其在农药废水处理中的应用。

1.1 光催化氧化法

光催化氧化法通常是使用主波长为 254 nm 的紫外灯产生一定波长范围的紫外光来催化降解水中的有机物。早期的国际理论与应用化学联合会 (IUPAC) 将光催化反应定义为催化剂或者底物因吸收光而产生的催化反应。对光催化氧化反应较为权威的描述为: 通过催化剂的参与而加速的光化学反应^[10]。引起农药光降解的化学过程通常可归结为直接的光降解、光敏化降解、光催化降解以及依赖羟基自由基的氧化降解^[11]。光催化法产生羟基自由基的基本原理是当催化剂受到 UV 照射时, 其表面的价带电子 (e^-) 被激发至导带, 同时在价带上产生空穴 (h^+), 形成电子空穴对, 这些电子和空穴迁移到粒子表面后, 由于空穴有很强的氧化能力, 使水在半导体表面形成羟基自由基。

最近 10~15 年间, 关于农药废水光催化降解应用研究的文献较多, 一些相应的光催化氧化技术已处于中试阶段。孙尚梅等^[12]对延边农药厂春雷霉素 (kasugamycin) 等生产废水进行太阳光悬浮 T D_2 法处理, 结果表明, 在 pH 值为 9.34, 光照时间为 4 h 时, 可以将废水的 COD 从 398.21 mg/L 降低到 87 mg/L, 去除率达 87%。葛湘锋等^[13]采用悬浮 T D_2 体系光催化降解敌百虫 (trichlorfon) 生产废水, 结果表明: pH 值对光催化降解反应影响较大, 在 pH 为 11 时效果最好。并且在反应物初始浓度不高于 31 mg/L 时, 反应符合零级动力学反应。陈昌胜等^[14]采用光催化氧化法降解除草剂精喹禾灵 (quizalofop-ethyl) 生产废水, 废水初

始 COD 为 21 430 mg/L, 经一定时间后, COD 去除率可达 51%。

光催化氧化法以廉价的半导体催化剂为材料, 以太阳光为能源, 无需化学试剂, 主要运行费用为电费, 具有潜在的优势。但该方法也存在一定的局限性, 主要表现在催化剂的催化效率和稳定性不高以及光在高浓度废水中的传导效率低等方面, 而且有时彻底矿化有机物的速度比较缓慢, 因此目前其应用进展较慢。

1.2 O₃ 氧化法

将 O₃ 应用于水处理领域已有很长的历史, 由于其具有很高的氧化还原电位以及本身不会产生有毒有害副产物, 目前 O₃ 氧化法仍然是水处理中应用非常广泛的技术。O₃ 通常是以干空气或纯氧作为气源, 在高压电晕放电的情况下产生的。水溶液中 O₃ 氧化降解有机物的机理分为直接反应和分解产生羟基自由基而引发的链反应。在 pH < 7 时主要是直接反应, 即 O₃ 分子选择性地进攻有机分子; 当溶液 pH > 7 时, O₃ 自身分解加剧, 自由基型链反应占主导地位^[15], 这种链反应即被认为是一种高级氧化技术。

O₃ 可与废水中的许多有机污染物迅速反应, 包括有机氯农药、有机磷农药、苯氧羧酸类农药、有机氮农药和酚类化合物等。Reynold 等^[16] 论述了 30 多种农药与 O₃ 的反应过程, 认为 O₃ 氧化农药的效果为: 酚类农药 > 有机磷农药 > 有机氯农药 > 其他农药。沈群等^[17] 用 O₃ 处理百菌清 (chlorothalnil), 发现在 O₃ 初始浓度为 7 mg/L 时, 5 min 内即可将 4 000 mg/L 的百菌清完全降解。夏晓武等^[18] 对某农药厂杀虫双 (bisultap) 生产废水进行 O₃ 预处理的实际应用研究, 采用 O₃ 产生量为 800 g/h 的臭氧发生器, 混合池废水 COD 为 38 341 mg/L, 生化需氧量 (BOD₅) 为 5 751 mg/L, pH 约为 12 经 O₃ 预处理后, COD 降为 19 787 mg/L, BOD₅ 变为 7 703 mg/L, pH 约为 8, COD 去除率为 51%, 可生化性 (BOD₅/COD) 由 0.15 提高到 0.41, 明显提高。

单独的 O₃ 氧化技术在水处理中的应用也存在不足, 主要表现在 O₃ 与有机物的反应选择性较强, 在低剂量和短时间内对有机物的矿化能力有限, 且分解生成的中间产物会阻止 O₃ 的进一步氧化。欧阳小垠等^[19] 在研究 O₃ 降解甲基对硫磷 (parathion-m ethyl) 时发现, 当 O₃ 添加量较低时会产生毒性比甲基对硫磷更强的甲基对氧磷。此

外, 气-液传质效率低等缺点还导致该方法的处理费用较高。

1.3 Fenton 试剂氧化法

Fenton 试剂是一种由 H₂O₂ 和催化剂 Fe²⁺ 构成的氧化体系。自 1964 年 E isenhauer 将 Fenton 试剂用于废水处理起, 其在工业废水处理中的应用研究就受到了国内外的普遍重视。H₂O₂ 和 Fe²⁺ 混合体系在一定的 pH (通常为 2~5) 条件下, Fe²⁺ 会催化分解 H₂O₂ 使其产生羟基自由基, 从而氧化分解有机物。

吴启模等^[20] 采用 Fenton 试剂氧化法对含草甘膦 (glyphosate) 的农药废水进行预处理, 废水初始 COD 为 35 400 mg/L, 经催化氧化处理后, 除草剂母液 COD 的去除率可以稳定达到 60% 左右, 废水可生化性明显提高。杨新萍等^[21] 使用 Fenton 试剂氧化处理有机氯农药废水, 在 pH 为 3.0, H₂O₂/COD = 2.8:1 (摩尔比, 下同), H₂O₂/Fe²⁺ = 20:1 时, 处理 60 min COD 和色度的去除率分别可达 50.9% 和 84.0%。

Fenton 试剂氧化法的优点是不需要高温高压, 活性高, 速度快, 反应条件温和, 设备比较简单, 适用范围较广。但该方法同时也存在一些缺点: 一是处理高浓度污染物时 H₂O₂ 的消耗量大, 导致废水处理成本较高; 二是适用的 pH 值范围小, 须在 pH 低于 3 的条件下进行, 处理后的水仍呈较强的酸性; 三是常规的 Fenton 试剂属于均相催化体系, 出水中含有大量的铁离子, 需进行后续处理以回收催化剂, 且回收成本高, 流程复杂, 易引起二次污染。不过, 近年来铁离子的固定化技术引起了广泛的关注, 将可能成为 Fenton 试剂氧化法的重要发展方向^[7]。

1.4 UV/Fenton 法和类 UV/Fenton 法

UV/Fenton 法是指将 Fenton 试剂与紫外光相结合的一种处理方法。在该系统中, H₂O₂ 的分解速率远大于单独的 Fe²⁺ 催化与紫外光催化的简单相加^[22]。有机物在被氧化的过程中会产生中间产物草酸, 草酸和铁离子在溶液中形成的络合物 Fe(C₂O₄)⁺、Fe(C₂O₄)₂⁻、Fe(C₂O₄)₃³⁺ 具有很高的光化学活性。这些络合物可以吸收的波长长达 550 nm, 在紫外光和可见光照射下, 极易发生光降解反应, 生成 Fe²⁺ 与 H₂O₂, 随后再发生 Fenton 反应。Paterlini 等^[23] 认为这些络合物扮演着比 H₂O₂ 更重要的角色。若将单质铁或者 Fe³⁺ 加入到 UV/H₂O₂ 系统中, 也会取得类似的效果, 这种

方法常被称为类 UV /Fenton法^[23]。

应用 UV /Fenton法和类 UV /Fenton法处理多种农药废水都取得了比较好的效果。研究表明,很多农药可以被 UV /H₂O₂ /Fe³⁺ 系统完全矿化^[9]。O liveros 等^[24]在 UV /Fenton法实验中发现, Fe³⁺对含有有毒芳胺的废水也有比较好的处理效果。Doong 等^[25]采用 Fe代替 Fe²⁺对有机磷农药进行降解,结果表明,UV /H₂O₂ /Fe系统对有机磷农药的降解速率是 UV /H₂O₂ 系统的 2~ 4 倍。Badaw y 等^[26]对杀螟硫磷 (fenitroth ion)、二嗪磷 (diazinon) 和丙溴磷 (profenofos) 3种有机磷农药模拟废水进行的试验表明,UV /Fenton法处理 3种农药的最佳降解条件均为 pH = 3, H₂O₂ /COD = 2 2: 1, H₂O₂ /Fe²⁺ = 50: 1。

UV /Fenton法的特点是操作简便,并可引入太阳光,从而降低成本,因此 UV /Fenton法成为工业应用中很有吸引力的高级氧化技术。然而该方法也存在一定的缺陷,如紫外光对高浓度有色废水的处理效果往往比较差,以及溶液中均相催化剂所产生的沉淀等等,都是有待进一步研究解决的问题。

1. 5 UV /O₃ /H₂O₂ 法和 UV /O₃ /Fenton法

UV /O₃ /H₂O₂ 法是指在 UV /O₃ 系统中加入 H₂O₂, 与 UV /O₃ 法相比, H₂O₂ 的加入对羟基自由基的产生有协同作用,从而表现出对有机物更快的反应速率^[22]。UV /O₃ /Fenton法是指在 UV /O₃ /H₂O₂ 系统中加入催化剂 Fe²⁺, 从而提高系统中羟基自由基的产生效率。在该系统中,溶解的 O₃ 和 Fe²⁺ 反应生成 FeO²⁺, 经过进一步反应生成 Fe³⁺, 产生更多的羟基自由基,从而加速有机物的降解。

Farre 等^[27]用 UV /O₃ /Fenton法对初始浓度为 50 mg /L 的甲草胺 (alachlor)、莠去津 (atrazine)、毒虫畏 (chlorfenvinfos)、敌草隆 (diuron)、异丙隆 (isoproturon)、五氯苯酚 (pentachlorophenol) 进行的降解研究结果表明,UV /O₃ /Fenton法对上述几种农药的降解速率均高于 UV /TD₂ /O₃ 和 UV /O₃ 法。对其中最难降解的莠去津,反应 100 min UV /O₃ 法对总有机碳 (TOC) 的去除没有任何作用,UV /TD₂ /O₃ 法只能降解 10% 的 TOC,而 UV /O₃ /Fenton法可以降解 35%; 对于敌草隆和五氯苯酚,UV /O₃ /Fenton法在 60 min 时能使 TOC 的降解率分别达到 70% 和 90%。UV /O₃ /Fenton法在 15 min 时对不同农药的降解速率由高到低顺序为: 五氯苯酚 > 毒虫畏 > 敌草隆 > 异丙隆 > 甲草胺 > 莠去津。

UV /O₃ /H₂O₂ 法和 UV /O₃ /Fenton法对难降解的有机物的氧化能力非常强,与单纯的 UV 法相比,受废水色度以及悬浮物的影响程度较低,且适用于更广的 pH 值范围。该方法的缺点在于处理成本较高,且操作比较复杂,反应不容易控制等。

2 几种高级氧化技术处理农药废水的效果比较

有研究者对各种高级氧化技术处理农药废水的效果进行了比较研究。Benitez 等^[28]对采用各种高级氧化技术降解氨基甲酸酯类农药克百威 (carbofuran) 的比较 (以拟一级反应速率常数进行比较)表明: 对相同初始浓度的克百威,不同处理方法的效果差别很大 (表 1)。

表 1 各种高级氧化技术降解农药克百威的拟一级动力学速率常数比较
Table 1 The comparison of the pseudo-first-order rate constants for the degradation of carbofuran using the AOPs

处理方法 Treatment methods	UV /Fenton	UV /H ₂ O ₂	UV /O ₃	O ₃	UV	Fenton
速率常数 Rate constants (/ × 10 ⁻⁴ /s)	17.2~ 200	43.5	22.8	5.1~ 19.5	3.3	2.2~ 7.1

由表 1 可以看出,UV /Fenton法的处理效果最好,其次是 UV /H₂O₂ 法,然后是 UV /O₃ 法。UV /O₃ 法处理的降解速率常数通常可达到单独 O₃ 氧化的 3 倍左右;单独的光催化氧化法和单独的 Fenton 试

剂氧化法的降解速率常数很接近。很明显,各种组合技术的处理效果均优于单独的氧化法处理。

Badaw y 等^[26]用不同方法处理含杀螟硫磷、二嗪磷和丙溴磷各 50 mg /L 的农药混合液,结果表

明:各方法对 TOC 的降解效果顺序为 UV /Fenton > UV /H₂O₂ /Fe³⁺ > UV /H₂O₂ > Fenton > UV, 可以看出, UV /Fenton 法对难以降解的有机污染物的降解具有很好的潜力。

3 几种高级氧化技术的经济成本分析

目前关于高级氧化技术处理农药废水的研究主要集中在废水中高浓度污染成分的去除效率方

$$\text{总的运行费用} = [1.45 \times \text{EEO} \times \lg(c_i/c_f) \times \text{电费}] + \text{化学试剂费用}$$

总的运行费用, \$ /m³; EEO 为将单位体积废水特征污染指标降低一个数量级所需要的电能, kW · h · m⁻³; c_i 为废水的初始浓度, mg/L; c_f 为处理后出水的浓度, mg/L; 电费, \$ /kW · h; 化学试剂费用包括氧化剂和催化剂的使用总费用, \$ /m³。

上式中系数 1.45 是考虑了 UV 灯的更换费用, 一般为电费的 45%。EEO 则由光强度、水力停留时间、污染物某一特征因素的单位去除率来决定。

另外, Andreozz 等^[30]提出用特定的参数 E 来衡量废水处理的成本, 计算方法如下:

$$E = \frac{P \times 1\,000}{V_0} \times \frac{\ln 10}{60} \times K$$

其中, E 为在 1 m³ 污水中降解 90% 特征因素所需要的能量, kW · h; P 为紫外灯功率, kW; K 为拟一级动力学常数, min⁻¹; V₀ 为所测溶液的体积, L。

Andreozz 等认为 E 不高于 2.5 的方法才具有实践意义。

Azbar 等^[8]在不同的 AOPs 实验中对各种方法的成本进行了分析。不考虑 UV 灯的更替费用以及劳动力成本, 在只考虑操作费用 (试剂费用和 UV 过程中能量的消耗费用) 的情况下进行估算, 发现尽管 UV /O₃ /H₂O₂ 方法的处理效果最好, 但费用比较昂贵, 而 Fenton 试剂氧化法成本最低, 经综合考虑认为是最值得推荐的方法。

4 高级氧化技术应用研究中需进一步关注的问题

4.1 特征污染物检测问题

在农药废水处理中, 仅采用 COD、悬浮物

面, 对各种方法经济成本的分析并不多, 而经济成本分析是判断一种方法能否最终应用于实际的很重要的一个方面。

实际工程中, 总的费用一般由投资费用、运行费用和检修维护费用组成^[8]。其中, 运行费用的高低直接关系到一项技术的可行性。美国环保局提出了计算高级氧化技术成本的方法^[29]:

(suspended substance, SS)、色度、氨氮 (NH₃-N) 等几个常规指标对处理效果进行评价是不全面的, 还应当对废水中的特征污染因子加以检测。特征污染因子是指那些毒性大、危害严重的污染物, 可能是原废水中存在的, 也可能是废水处理过程中形成的某些中间产物。有时中间产物的毒性与危害性甚至比母体化合物要高得多, 而且这些中间产物的形成还可能影响到后续的生化处理效果。

Chiron 等^[31]应用 Fenton 试剂降解莠去津, 发现在母体农药被完全降解后中间产物仍然存在, 并且有些产物相当稳定。Parra 等^[31]通过 UV /Fenton 法对两种难以生物降解的除草剂溴谷隆 (metobromuron) 和异丙隆进行实验, 发现溴谷隆虽然在 20 min 内已被彻底降解, 但其芳香族中间产物的含量在反应 1 h 后仍然很高, 并且一直保持稳定的浓度直到 6 h 后才开始降低, 其脂肪族的中间产物含量不断增加, 直到 8 h 后仍未见下降。

Tahmassebi 等^[32]对氯苯脲类除草剂敌草隆、灭草隆 (monuron)、利谷隆 (linuron) 和绿谷隆 (monolinuron) 进行了 O₃ /H₂O₂ 处理, 通过 ¹⁴C 示踪和固相萃取技术对中间产物进行质量平衡计算和跟踪分析, 结果表明, 随着母体农药的不断降解, 其副产物出现累积现象, 直到母体农药达到最大去除率 (80% ~ 90%) 时副产物才逐渐被降解 (图 1)。

因此, 应当将对特征污染物的检测分析作为评价高级氧化技术处理效果的重要指标。对特征污染因子的检测分析不但需要有一定的检测手段和仪器设备, 如气相色谱、气-质联用、液-质联用等, 对检测人员的要求也比较高。国内目前在这一方面的研究工作还十分薄弱, 需要进一步加强。

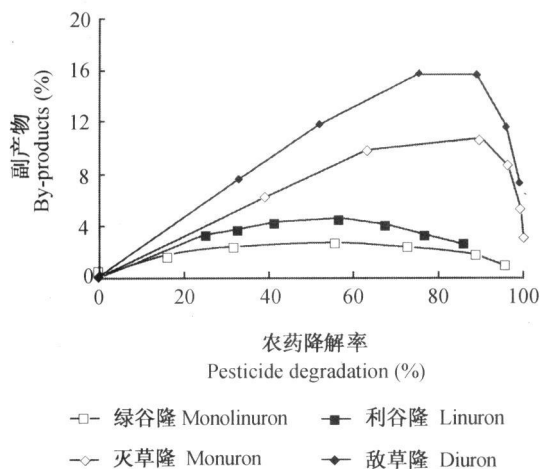


图 1 总副产物比率随母体农药被降解的变化情况

Fig 1 Evolution of the total by-product abundance as a function of the parent pesticide degradation

4.2 处理后废水的综合毒性评价问题

某些情况下,废水中污染物的种类很多,化学反应非常复杂,废水处理后用化学方法确定其中所有潜在有害污染物各自的含量很困难。在这种情况下,可用生物监测的方法来测定废水的综合毒性。该方法不是去分别确定废水中有害污染物各自的含量及影响,而是评价所有污染物的综合毒性影响。美国环保局建立了一系列评价废水综合毒性的试验准则,采用标准的水生脊椎动物、无脊椎动物和植物来测定废水的急性和短期慢性毒性,通常用 $1/LC_{50}$ 或 $1/EC_{50}$ 来表示废水毒性的高低^[33]。 $1/LC_{50}$ 或 $1/EC_{50}$ 值越小表明废水生物毒性越低,同时表明该废水对生态环境影响越小,也反映出废水处理的效果越好。

Farre 等^[27]采用 $UV/O_3/Fenton$ 系统,在 $25^{\circ}C$, $pH=3$ 的条件下对 5 种难生物降解的农药甲草胺、莠去津、毒虫畏、敌草隆和异丙隆进行处理,以 $(1/EC_{50}) \cdot TOC$ 作为处理效果的评价指标(如图 2), $(1/EC_{50}) \cdot TOC$ 越小表明废水的处理效果越好。

由图 2 可以看出,甲草胺废水的毒性在处理开始后 3 h 内随处理时间的延长而不断升高,废水的生物毒性未见降低的趋势。其他废水的毒性在 3 h 内随时间的延长先升高而后逐渐降低,开始时形成生物毒性较高的中间产物,随着中间产物的不断降解废水毒性也不断降低^[27]。因此,应将废水的生物毒性评价作为判断废水处理效果的重要指标。

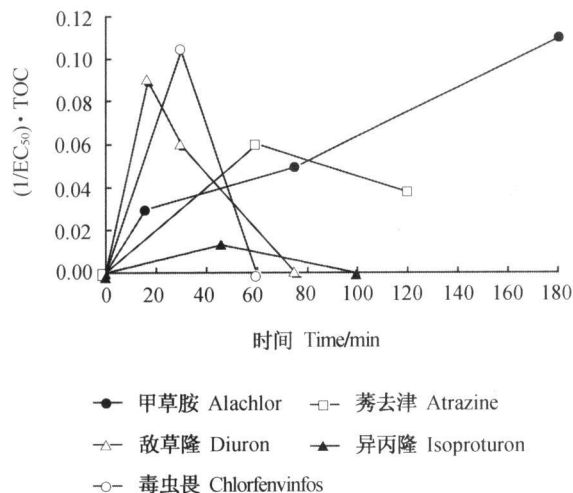


图 2 不同农药废水生物毒性随处理时间的变化

Fig 2 Time course of the biotoxicity of the different pesticides wastewater being treated

5 小结

农药废水的成分复杂,含有大量有毒有害物质,致使其可生化性差,采用传统的生化处理方法一般难以获得良好的处理效果,因此必须加强废水的预处理。高级氧化技术具有氧化能力强、氧化过程无选择性等优势,对高浓度、难降解的农药废水的预处理具有良好的应用价值。但其在农药废水处理中也存在局限性,主要是处理成本较高,因此还需要通过进一步的反应器优化和模拟试验以不断提高各种高级氧化技术系统的效率并降低成本。另外,各种高级氧化技术之间的优化组合以及将其与传统的生化处理技术联合运用,以达到处理效果与经济成本的最优化将是今后农药废水处理中有所作为的一个发展方向。

参考文献:

- [1] Institute of the Control of Agrochemicals Ministry of Agriculture, P. R. China (中华人民共和国农业部农药检定所). The 2005 Assembly of Pesticide Management Information (2005 农药管理信息汇编) [M]. Beijing (北京): China Agriculture Press (中国农业出版社), 2005: 2-27.
- [2] XU Wei-chang (胥维昌). Treatment of Pesticide Wastewater (农药废水处理) [M]. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2000: 22-24.
- [3] CHIRON S, FERNANDEZ-ALBA A, RODRIGUEZ A, et al. Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art [J]. Wat Res, 1999, 34(2): 366-377.
- [4] ZHANG Zhi-sheng (张微晟), LI Guang-ming (李光明), XIA Feng-yi (夏凤毅), et al. 高级氧化技术处理垃圾渗滤液的研究

- 究进展 [J]. *Sichuan Environment*(四川环境), 2005, 24(5): 72-78
- [5] LI Wen-shu(李文书), LI Yong-mei(李咏梅), GU Guo-wei(顾国维). 高级氧化技术在持久性有机污染物处理中的应用 [J]. *Industrial Water Treatment*(工业水处理), 2004, 24(11): 9-12
- [6] ZHANG Yi(张翼), HU Bing(胡冰), ZHANG Yu-shan(张玉善), et al. 高级氧化技术降解水中有机磷农药的研究进展 [J]. *Environmental Pollution & Control*(环境污染与防治), 2006, 28(5): 361-364
- [7] LU Yan(刘琰), SUN De-zhi(孙德智). 高级氧化技术处理染料废水的研究进展 [J]. *Industrial Water Treatment*(工业水处理), 2006, 26(6): 1-5.
- [8] AZBAR N, YONAR T, KESTIOGLU K. Comparison of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Color Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent [J]. *Chemosphere*, 2004, 55: 35-43.
- [9] MÜNTER R. Advanced Oxidation Processes Current Status and Prospects [J]. *Proc Estonian Acad Sci Chem*, 2001, 50(2): 59-80.
- [10] AGUSTINA T E, ANG H M, VAREEK V K. A Review of Synergistic Effect of Photocatalysis and Ozonation on Wastewater Treatment [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2005, (6): 264-273.
- [11] BURROWS H D, CANLE M, SANTABALLA J A, et al. Reaction Pathways and Mechanisms of Photodegradation of Pesticides [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2002, (67): 71-108.
- [12] SUN Shang-mei(孙尚梅), ZHAO Lian-hua(赵莲花), KANG Zhen-jin(康振晋). 农药厂生产废水的光催化处理 [J]. *J Yanbian Univ: Natural Science Edition*(延边大学学报: 自然科学版), 1998, 24(4): 77-79
- [13] GE Xiang-feng(葛湘峰), XU Ming-fang(徐明芳), LUO Yumin(骆育敏), et al. 光催化降解百虫农药废水的影响因素分析 [J]. *Ecologic Science*(生态科学), 2004, 23(2): 124-127.
- [14] CHEN Chang-sheng(陈昌胜), CUI Peng(崔鹏). 光催化处理精喹禾灵农药生产废水的研究 [J]. *Anhui Chemical Industry*(安徽化工), 2005, 133(1): 49-51.
- [15] AL-KDASI A, DRIS A, SAED K. Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Processes-A Review [J]. *Global Nest the Int J*, 2004, 6(3): 222-230.
- [16] ZHANG Shao-yuan(张绍园). 臭氧氧化在降解废水中有机污染物的应用 [J]. *North Environment*(北方环境), 1997, 87(2): 32-34
- [17] SHEN Qun(沈群), LIU Yue(刘月), WANG Qun(王群). 应用臭氧降解农药百菌清的试验研究 [J]. *J China Agric Univ*(中国农业大学学报), 2002, 7(4): 13-15
- [18] XIA Xiaowu(夏晓武), SUN Shiqun(孙世群). 臭氧预处理农药废水的研究 [J]. *J Hefei Univ Tech Natural Science*(合肥工业大学学报: 自然科学版), 2005, 28(3): 270-273
- [19] OUYANG Xiaokun(欧阳小琨), LU Shengmin(陆胜民), YANG Min(应敏). 臭氧降解甲基硫磷机理研究 [J]. *Safety and Environmental Engineering*(安全与环境工程), 2004, 11(2): 38-41
- [20] WU Qimo(吴启模), WU Jianzhong(吴建忠), YANG Bing(杨兵), et al. Fe^{2+} - H_2O_2 氧化法处理农药废水 [J]. *Environmental Engineering*(环境工程), 2005, 23(5): 88-90.
- [21] YANG Xinping(杨新萍), WANG Shihong(王世和). Fenton 氧化与混凝耦合处理有机氯农药废水的研究 [J]. *Industrial Water Treatment*(工业水处理), 2006, 26(4): 62-65.
- [22] LEI Tiancheng(雷天成), WANG Dahui(汪大翠). *Advanced Oxidation Technologies for Water Treatment*(水处理高级氧化技术) [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2001: 226-229.
- [23] PATERLINIC W, NOGUERA R F P. Multivariate Analysis of Photo-Fenton Degradation of the Herbicides Tebuthiuron, Diuron and 2,4-D [J]. *Chemosphere*, 2005, 58: 1107-1116.
- [24] OLIVERO S E, LEGRANT O, HOHL M, et al. Industrial Waste Water Treatment Large Scale Development of a Light-enhanced Fenton Reaction [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 1997, 36: 397-405
- [25] DOONG R, CHANG W H. Photoassisted Titanium Dioxide Mediated Degradation of Organophosphorus Pesticides by Hydrogen Peroxide [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997, 107: 239-244.
- [26] BADAWY M IGHALYB M Y, GAD-ALLAH T A. Advanced Oxidation Processes for the Removal of Organophosphorus Pesticides from Wastewater [J]. *Desalination*, 2006, 194: 166-175.
- [27] FARRE M J, FRANCH M I, MALATO S et al. Degradation of Some Biorecalcitrant Pesticides by Homogeneous and Heterogeneous Photocatalytic Ozonation [J]. *Chemosphere*, 2005, 58: 1127-1133.
- [28] BENITEZ F J, ACERO J L, REAL F J. Degradation of Carbofuran by Using Ozone, UV Radiation and Advanced Oxidation Processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 89: 51-65.
- [29] USEPA. Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes [M]. Washington: D C, 1998: 30-43
- [30] ANDREOZZI R, CAPRIO V, NOLA A, et al. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery [J]. *Catalysis Today*, 1999, 53: 51-59.
- [31] PARRA S, SARRIA V, MALATO S et al. Photochemical Versus Coupled Photochemical-Biological Flow System for the Treatment of Two Biorecalcitrant Herbicides: Metolachlor and Isoproturon [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 27: 153-168.
- [32] TAHMASSEB L A, NELLEU S, KERHOAS L. Ozonation of Chlorophenylurea Pesticides in Water: Reaction Monitoring and Degradation Pathways [J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 291: 33-44.
- [33] USEPA. Whole Effluent Toxicity (WET) Methods [DB/OL]. (2006, 11) [2006, 12]. <http://www.epa.gov/waterscience/wet>

(Ed TANG J)