

# UV/Fenton 法深度处理含双氯芬酸和锌废水的工艺优化

王悦静<sup>1</sup>, 王月月<sup>2</sup>, 邓志伟<sup>3</sup>

1. 山东省烟台生态环境监测中心, 烟台 264000;
2. 辽宁大学环境学院, 沈阳 110036;
3. 大连大学环境与化学工程学院, 大连 116622)

**摘要:** 为研究含药物和重金属复合废水的处理方法, 采用 UV/Fenton 工艺对经过生物处理后的含双氯芬酸 (DCF) 和  $Zn^{2+}$  废水进行处理, 通过单因素实验法分析了  $H_2O_2$  浓度、 $Fe^{2+}$  浓度和反应时间对废水中 COD、DCF 和  $NH_4^+-N$  去除效果的影响。结果表明, 随着  $H_2O_2$  浓度和  $Fe^{2+}$  浓度投加量的升高, COD 和 DCF 的去除率呈先上升后下降的趋势,  $NH_4^+-N$  的去除率则趋于稳定。随着反应时间的增加, COD、DCF 和  $NH_4^+-N$  去除率均为先上升后趋于平衡。结合成本和效率考虑, 得出最佳处理条件为:  $H_2O_2$  的最佳投加量为 600 mg/L,  $Fe^{2+}$  的最佳投加量为 45 mg/L, 最佳反应时间应设置为 90 min。

**关键词:** UV/Fenton; 双氯芬酸;  $Zn^{2+}$ ;  $H_2O_2$  浓度;  $Fe^{2+}$  浓度

中图分类号: X703

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2022080048

## Optimization of UV/Fenton process for advanced treatment of wastewater containing diclofenac and $Zn^{2+}$

WANG Yuejing<sup>1</sup>, WANG Yueyue<sup>2</sup>, DENG Zhiwei<sup>3</sup>

1. Yantai Ecological Environment Monitoring Center of Shandong Province, Yantai 264000, China; 2. Environment School of Liaoning University, Shenyang 110036, China; 3. Environmental and Chemical Engineering of Dalian University, Dalian 116622, China)

**Abstract:** In order to study the treatment method of composite wastewater containing drugs and heavy metals, the wastewater containing DCF and  $Zn^{2+}$  after biological treatment was treated by UV/Fenton process. The effects of  $H_2O_2$  concentration,  $Fe^{2+}$  concentration and reaction time on the removal of COD, DCF and  $NH_4^+-N$  in the wastewater were analyzed by a single factor experiment method. The results showed that with the increase of  $H_2O_2$  concentration and  $Fe^{2+}$  concentration, the removal rates of COD and DCF increased firstly and then decreased, while the removal rate of  $NH_4^+-N$  tended to be stable. With the increase of reaction time, the removal rates of COD, DCF and  $NH_4^+-N$  increased firstly and then tended to its equilibrium. Considering the cost and efficiency, the optimal treatment conditions were obtained as follows: the optimal dosage of  $H_2O_2$  was 600 mg/L, the optimal dosage of  $Fe^{2+}$  was 45 mg/L, and the optimal reaction time was 90 min.

**Keywords:** UV/Fenton; DCF;  $Zn^{2+}$ ;  $H_2O_2$  concentration;  $Fe^{2+}$  concentration

CLC number: X703

双氯芬酸(DCF)属于非甾体类药物, 被广泛用于人类和动物的抗炎、镇痛及解热。据统计, 全球 DCF 年消费量约为 1 400 t, 每人每年的平均消费量为  $(0.33 \pm 0.29) g^{[1-2]}$ 。工业生产和动物粪便尿液导致在废水处理厂的进水和出水中频繁检测到 DCF。

DCF 已被列入欧盟的化合物观察名单, 并且在浓度低于  $1 \mu g$  时, 痕量的 DCF 对几种环境物种造成了有害影响<sup>[3-4]</sup>。二价锌( $Zn^{2+}$ )是各种废水中最常见的重金属污染物之一。以中国养殖废水为例, 每年可排放含  $Zn^{2+}$  废水 4 757 t<sup>[5]</sup>。为了预防动物疾病和

收稿日期: 2022-08-24 录用日期: 2022-11-11

基金项目: 辽宁大学大学生创新创业训练计划

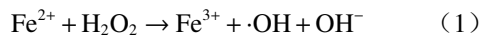
作者简介: 王悦静(1987—), 女, 硕士。研究方向: 污水生物处理、环境监测。E-mail: 396150156@qq.com

通信作者: 王月月(1997—), 女, 硕士研究生。研究方向: 污水生物处理。E-mail: w1786772501@163.com

引用格式: 王悦静, 王月月, 邓志伟. UV/Fenton 法深度处理含双氯芬酸和锌废水的工艺优化[J]. 环境保护科学, 2023, 49(5): 100-105.

刺激生长,人们经常在兽药或饲料中添加  $Zn^{2+}$ , DCF 和  $Zn^{2+}$  以其母体或生物体产生的代谢物的形式与动物粪便和尿液一起排放,并进入废水处理系统,在废水处理系统中同时检测到 DCF 和  $Zn^{2+}$ <sup>[6]</sup>。一些学者研究发现,当污水中同时存在 DCF 和重金属(如  $Zn^{2+}$ )时,DCF 可以通过氢键、共价键(主要是  $\pi$ - $\pi$  相互作用)和静电引力等作用与重金属离子结合形成复合物,其复合物对细菌的毒性通常不同于 DCF 和重金属,导致对污染物去除的复杂影响<sup>[7-8]</sup>。因此,有必要了解重金属和 DCF 共存对污水处理系统性能的综合影响。

目前,对于含药物和重金属废水的处理方法有物理化学技术、生物技术以及工艺组合技术。高级氧化法处理难降解污染物有很好的效果,具有工艺简单、去除效果好、流程短易于操作等优点,引起了众多学者的关注,Fenton 试剂是一种由  $H_2O_2$  和  $Fe^{2+}$  组成的反应系统,在  $Fe^{2+}$  的催化下, $H_2O_2$  迅速分解为羟基( $\cdot OH$ ),见式(1):



由于  $\cdot OH$  的强氧化性,使得 Fenton 法能够在短时间内快速去除污染物,是最实用的氧化工艺之一<sup>[9]</sup>。但 UV/Fenton 工艺消耗大量的  $Fe^{2+}$ 、 $H_2O_2$  和能量。为了降低成本,UV/Fenton 通常用于生物处理法之后,作为深度处理工艺,许多研究证实,将 UV/Fenton 工艺作为生物处理的后续工艺能有效去除废水中的污染物。AZIZI et al<sup>[10]</sup> 发现在序批式反应器(SBR)后采用 Fenton 工艺后,难以生物降解的偶氮染料酸性红 18 几乎完全被脱色,而 SBR 中的脱色率为 88%。COD 去除率接近 97%,将 Fenton 法作为后续处理工艺较单一 SBR 法有明显提高。PUNZI et al<sup>[11]</sup> 实验发现在生物处理后进行的 UV/Fenton 工艺将 COD 的去除率从 60% 提高到 92%。NOUSHEEN et al<sup>[12]</sup> 采用 UASB 和 UV/Fenton 工艺处理混合生活和工业废水。结果表明,生物处理降低了原进水的污染负荷,UV/Fenton 去除了废水中 90% 以上的 COD 和 80% 以上的色度。ZHANG et al<sup>[13]</sup> 将 UV/Fenton 作为序批式生物膜反应器(SBBR)后处理工艺用于垃圾渗滤液处理,结果发现组合工艺 COD 和  $BOD_5$  去除率方面取得了显著的提高。在污水处理中,生物技术主要用于降低 COD、TN 和 TP,单一的生物处理技术通常无法达到良好的去除效率。因此,生物技术与化学氧化技术相结合的组

合工艺引起了众多学者的关注,UV/Fenton 化学氧化可作为深度处理技术被用于进一步去除药物,不但能极大地降低处理成本,而且可以有针对性地对废水中残余的、具有生物毒性或抑制性的污染物进行降解。然而,目前关于 UV/Fenton 氧化技术作为深度处理方法在去除重金属和 DCF 复合污染方面的研究较少。因此,开发一种可靠、简便、操作难度低的污水处理方法,对解决重金属和 DCF 复合污染问题具有较强的现实意义。

针对含 DCF 和  $Zn^{2+}$  废水生化处理存在的 COD 偏高和 DCF 不能有效去除等问题,本文以 50 mg/L DCF 和 5 mg/L  $Zn^{2+}$  单一及复合溶液为研究对象,采用 UV/Fenton 作为深度处理工艺,探究高级氧化过程中  $H_2O_2$  浓度、 $Fe^{2+}$  浓度和反应时间对 COD、DCF 和  $NH_4^+$ -N 去除率的影响。在综合考虑经济性和去除率后,寻求最佳高级氧化反应条件。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验废水

SBR 中的进水化学需氧量(COD)和氨氮( $NH_4^+$ -N)浓度分别为 500 和 40 mg/L,实验开始前保证 COD 和  $NH_4^+$ -N 去除率均稳定维持在 95% 以上。SBR 反应器进水为人工配制的模拟废水,具体配置方法,见表 1。

表 1 人工配置的模拟废水

Table 1 Artificially configured simulated wastewater

药品名称	质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>
无水乙酸钠	573.00
氯化铵	152.00
磷酸二氢钾	44.00
双氯芬酸钠	69.83
七水硫酸锌	21.98

### 1.2 实验方法

取经 SBR 处理后的模拟废水置于锥形瓶中, $H_2SO_4$  调节 pH 至 4.5 左右,加入一定量的  $FeSO_4$  和  $H_2O_2$ , 为使其充分混合,将锥形瓶放置在磁力搅拌器上,整个反应系统暗箱内进行,暗箱内置 30 W 紫外杀菌灯 1 盏,波长 254 nm,锥形瓶与光源距离为 10 cm(光强为 860  $\mu W/cm^2$ ),开启紫外灯引发反应,反应时间 120 min。反应结束关闭紫外灯,投加一定量的 NaOH 调节 pH 至 10 以上,关闭磁力搅拌

器,静置 2 h 取上清液测量数据。采用单因素实验法研究  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度 ( $c=30\%$ , 100 ~ 2 000 mg/L)、 $\text{Fe}^{2+}$  浓度 (10 ~ 100 mg/L) 和反应时间 (5 ~ 120 min) 等因素对模拟废水 COD、DCF 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率的影响以及优化高级氧化条件。

### 1.3 分析方法

1.3.1 检测指标及分析方法 采用国家规定的标准方法进行测定<sup>[14]</sup>。COD: GB 11914—89 水质化学需氧量的测定—重铬酸盐法采用重铬酸钾法; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ : GB7479—87 水质氨氮的测定-纳氏试剂分光光度法。

1.3.2 DCF 含量测定 用紫外分光光度法测定 DCF。首先对 DCF 溶液进行全波长扫描,确定 DCF 的最大吸收波长。DCF 在 200 ~ 400 nm 的全波长 UV-Vis 扫描曲线,见图 1。

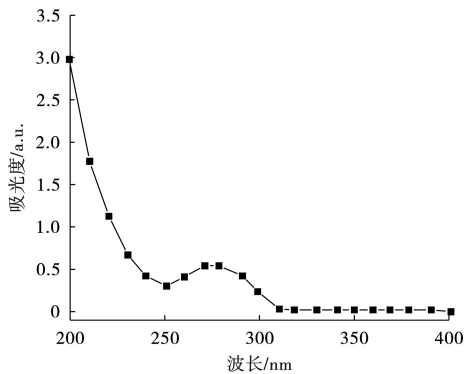


图 1 DCF 在 200-400 nm 全波长 UV-Vis 扫描曲线

Fig. 1 UV-Vis scan curve of DCF at 200-400 nm

确定 DCF 最大吸收波长为 275 nm,测定 DCF 浓度与吸光度之间的标准曲线,定量测量 DCF 含量,DCF 去除率计算,见式(2):

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\eta$  为 DCF 的去除率,%; $c_0$  为 DCF 样品处理后的剩余浓度,mg/L; $c_t$  为 DCF 的初始溶液浓度,mg/L。

## 2 结果与分析

### 2.1 双氧水浓度对去除率的影响

在 UV/Fenton 高级氧化反应中由  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{Fe}^{2+}$  的催化作用下产生的  $\cdot\text{OH}$  是影响反应的重要因素之一, $\cdot\text{OH}$  可以将有机化合物氧化成易于生物降解的中间产物,因此  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度直接影响整个反应体系的去除效果。UV/Fenton 高级氧化反应选择实验条件为:光照时间为 120 min, $\text{Fe}^{2+}$  投加量为 45 mg/L,

pH 为 4.5,考察不同浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  对 50 mg/L DCF 和 50 mg/L DCF+5 mg/L  $\text{Zn}^{2+}$  生化出水高级氧化后的各项指标的影响,见图 2。

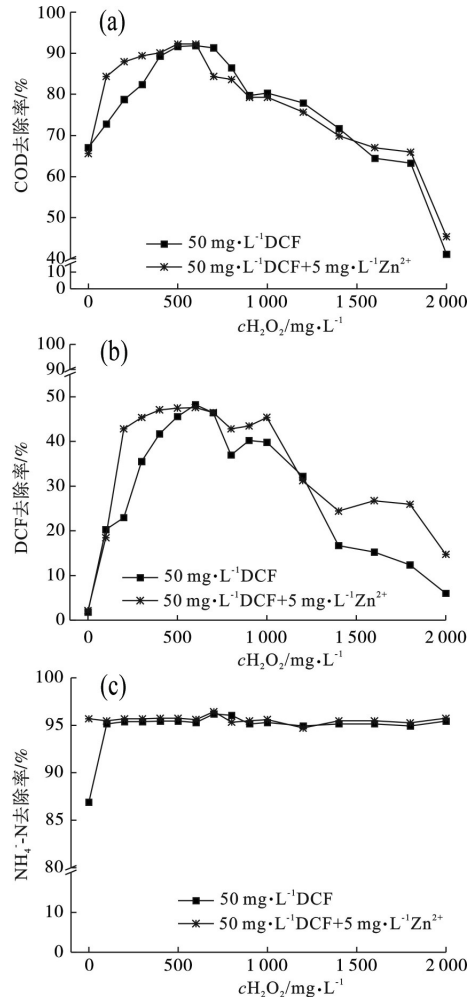
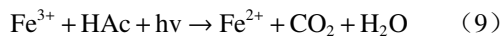
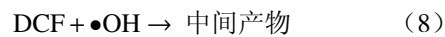
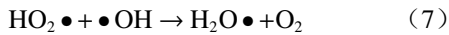
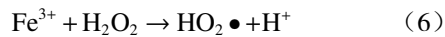
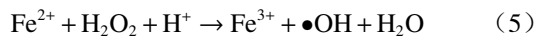
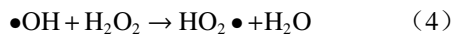
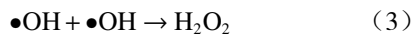


图 2 UV/Fenton 反应体系中初始  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对 COD、DCF 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  降解的影响

Fig. 2 Effect of initial  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration on degradation of COD, DCF and  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  in UV/Fenton reaction system

图 2(a) 和图 2(b) 可知,不同  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量对这两组 (50 mg/L DCF 和 50 mg/L DCF+5 mg/L  $\text{Zn}^{2+}$ ) 生化出水 COD 去除率和 DCF 去除率的影响大致相似, $\text{Zn}^{2+}$  的存在并不影响高级氧化各项指标。当在体系中添加较低剂量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,COD 和 DCF 的去除率均随体系中  $\text{H}_2\text{O}_2$  剂量的添加而增大,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量增大到 600 mg/L 时,两组的 COD 和 DCF 的去除效果最好,去除率均达到大值,50 mg/L DCF 组 COD 和 DCF 的去除率分别达到 91.8% 和 48.2%,50 mg/L DCF+5 mg/L  $\text{Zn}^{2+}$  组 COD 和 DCF 的去除率分别达到 92.2% 和 47.8%,此后继续增大  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量,两组的 COD 和 DCF 的去除率反而呈递减的趋势。在高级氧化反应中,并非  $\text{H}_2\text{O}_2$  投

加量越多越好,过高的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量会影响 COD 和 DCF 的去除率。产生此现象的缘由可能是因为投加过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会使单位时间内的·OH 与其他自由基的产量增加,加剧了自由基之间的副反应,并且·OH 也会与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应会产生过氧化羟基自由基(HO<sub>2</sub>·),据报道,生成的 HO<sub>2</sub>·活性比·OH 低<sup>[15]</sup> 见式 (3) 和 (4)。另外,过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会使 Fe<sup>2+</sup>氧化成 Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应会产生 HO<sub>2</sub>·会继续消耗·OH 见式 (5~7)。有学者也发现了类似的结果,LEE et al<sup>[16]</sup> 发现了 Fenton 对牲畜废水中 COD 的去除率随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量的增加先增加后下降,ACHILLEOS et al<sup>[17]</sup> 发现 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 DCF 水平之比影响 DCF 分解,高水平的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降低了 DCF 降解速率。同时,COD 的去除效果主要取决于 DCF 和乙酸盐的去除效果,见式 (8) 和 (9)。这可能也是 COD 去除率的变化与 DCF 去除率的趋势相似的原因,实验结果表明在 UV/Fenton 工艺中增加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量时,DCF 的去除是 COD 去除的主要贡献者。图 2(c)可知,在 UV/Fenton 高级氧化实验中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率没有产生明显影响。出现此现象是由于进入高级氧化反应中的生化出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率达到 95% 以上,反应器内的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 值过低,难以与·OH 产生有效的反应。因此,本实验中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的最佳投加量为 600 mg/L。过多的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 则浪费药剂,产生不必要的成本费用。



### 2.2 铁离子浓度对去除率的影响

在 UV/Fenton 高级氧化反应过程中,Fe<sup>2+</sup>通常被认为在芬顿反应中起催化作用,因为它们可以导致 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生的·OH。为光照时间为 120 min, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 600 mg/L, pH 为 4.5 实验条件时,考察不同 Fe<sup>2+</sup>投加量对 50 mg/L DCF 和 50 mg/L DCF+5 mg/L Zn<sup>2+</sup>生化出水各项指标的影响,见图 3。

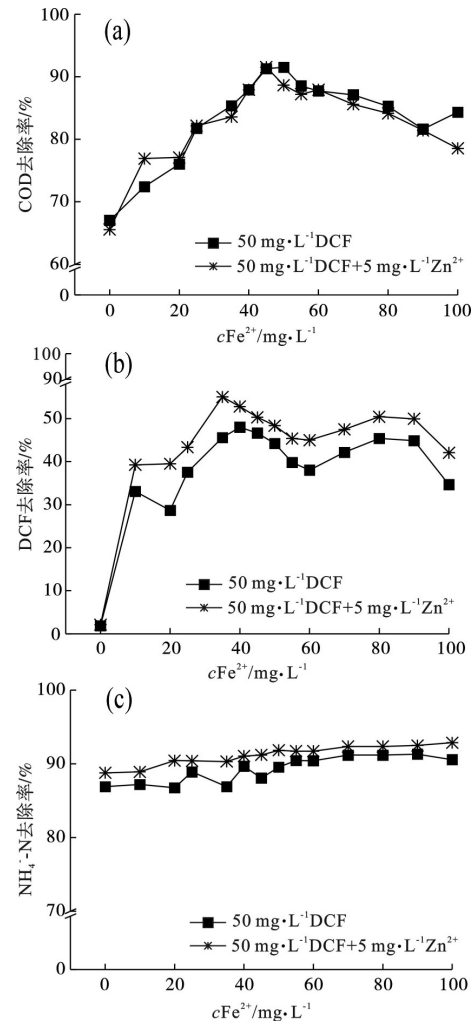


图 3 UV/Fenton 反应体系中 FeSO<sub>4</sub> 初始浓度对 COD、DCF 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 降解的影响

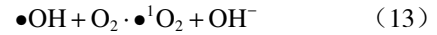
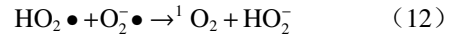
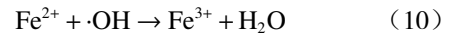
Fig. 3 Effect of initial FeSO<sub>4</sub> concentration on degradation of COD, DCF and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N in UV/Fenton reaction system

图 3(a)和图 3(c)可知,生化反应出水进入高级氧化反应体系,50 mg/L DCF 组 COD 去除率和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率的变化趋势同 50 mg/L DCF+5 mg/L Zn<sup>2+</sup>组相似,50 mg/L DCF+5 mg/L Zn<sup>2+</sup>组的 DCF 去除率略高于 50 mg/L DCF 组,但总体变化趋势相同,说明了 5 mg/L Zn<sup>2+</sup>的添加对高级氧化反应体系影响较小。图 3(a)可知,当在体系中添加较低剂量的 Fe<sup>2+</sup>,COD 去除率均随体系中 Fe<sup>2+</sup>剂量的添加而增大,当 Fe<sup>2+</sup>投加量增大到 45 mg/L 时,两组对 COD 的去除效果最好,去除率均达到最大值,两组的 COD 去除率达到 92.0% 左右。这是由于在 Fenton 过程中,Fe<sup>2+</sup>可以被 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或·OH 氧化为 Fe<sup>3+</sup>,见式 (5) 和 (10),并且 Fe<sup>3+</sup>可以在 UV 辐射下催化乙酸盐矿化的光反应,见式 (9)。这些结果表明,在 UV/Fenton 工艺中,Fe<sup>2+</sup>浓度的增加有利于



$\text{Fe}^{3+}$ 和乙酸盐的反应从而提高乙酸盐的去除率,这也导致了 COD 去除率随着  $\text{Fe}^{2+}$ 水平的增加而增加。随后当在体系中不断添加过量的  $\text{Fe}^{2+}$ 时,则 COD 的去除率呈降低的趋势,这可能是由于适量的  $\text{Fe}^{2+}$ 能够促进 $\cdot\text{OH}$ 的产生, $\text{Fe}^{2+}$ 与  $\text{H}_2\text{O}_2$ 的反应速度很快,而过量的  $\text{Fe}^{2+}$ 会与产生的 $\cdot\text{OH}$ 发生反应,见式 (10) 生成的过量  $\text{Fe}^{3+}$ 会形成难发生水解反应的配位化合物,性质稳定,从而减小 $\cdot\text{OH}$ 的利用效率。

图 3(b)中 DCF 去除率趋势是先增加后波动减少,减少的幅度较小,其中 50 mg/L DCF 组中 DCF 去除率在 40 mg/L 到达最大值 48.0%, 50 mg/L DCF+ 5 mg/L  $\text{Zn}^{2+}$ 组 DCF 去除率在 35 mg/L 到达最大值 52.8%。这可能是因为  $\text{Fe}^{2+}$ 与  $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应形成具有高氧化电位的 $\cdot\text{OH}$ ,见式 (5),而 $\cdot\text{OH}$ 可能会进一步与 DCF 的进一步反应,见式 (8)。P'EREZ-ESTRADA et al<sup>[18]</sup>发现 $\cdot\text{OH}$ 可以攻击 DCF 的芳香环结构,导致 DCF 降解为单羟基衍生物。之后随着  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度逐渐增加 DCF 去除率逐渐下降,可能是因为  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的增加增强了其与 DCF 对 $\cdot\text{OH}$ 的竞争见式 (8) 和 (10),进而减少了 $\cdot\text{OH}$ 与 DCF 的氧化反应。同时 $\cdot\text{OH}$ 也可能与  $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应形成  $\text{HO}_2\cdot$ 见式 (4),  $\text{HO}_2\cdot$ 可能转化为超氧自由基( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )见式 (11) 和单线态氧( $^1\text{O}_2$ )见式 (12) 和 (13)。与 $\cdot\text{OH}$ 类似,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 也是光芬顿过程中的关键氧化物种,可直接与多种污染物分子反应。然而, $^1\text{O}_2$ 和  $\text{O}_2^{\cdot-}$ 得寿命都很短,这使得 $^1\text{O}_2$ 和  $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的产量多少依赖于催化剂。此外, $\text{Fe}^{2+}$ 的增加会加剧  $\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的消耗,见式 (5) 和 (10),这也不可能不利于通过  $\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的反应形成和 $^1\text{O}_2$ 。这可能是过量  $\text{Fe}^{2+}$ 不利于 DCF 去除的原因之一。与此同时, $\text{Fe}^{2+}$ 过高也增加了溶液的浊度,降低紫外线的利用效率<sup>[19]</sup>。与先前的研究结果一致,ORAL et al<sup>[20]</sup>和 WANG et al<sup>[21]</sup>研究发现了相似的结果,实验结果显示过量的  $\text{Fe}^{2+}$ 对 Fenton 工艺中 DCF 和 CDO 的去除有不利影响。图 3(c)表示的 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 去除率是随着  $\text{Fe}^{2+}$ 投加量的增加而有略微的增长,增长幅度很小,出现此现象可能是由于进水中的 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 值过小和 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 仅被很小一部高级氧化。综合分析 COD 和 DCF 的去除率可以得出当  $\text{Fe}^{2+}$ 的最佳投加量为 45 mg/L 时实验效果较佳,投加过多剂量的  $\text{Fe}^{2+}$ 会影响出水水质,大大增加了污水处理厂的处理成本。



### 2.3 时间对去除率的影响

反应时间也是影响 UV/Fenton 高级氧化反应的一大因素,实验条件设置为  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 600 mg/L,  $\text{Fe}^{2+}$ 投加量为 45 mg/L, pH 为 4.5, 考察不同时间因素对 50 mg/L DCF 和 50 mg/L DCF+5 mg/L  $\text{Zn}^{2+}$ 生化出水各项指标的影响,见图 4。

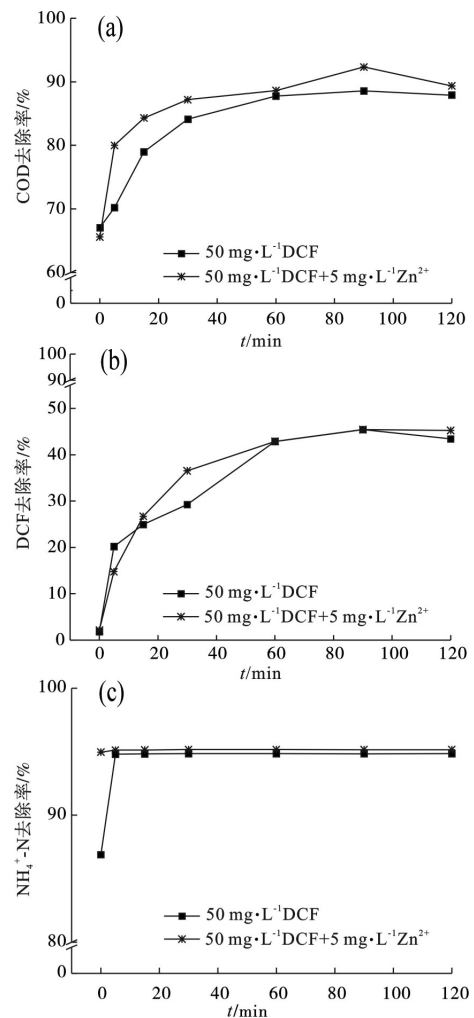


图 4 UV/Fenton 反应体系中氧化反应时间对 COD、DCF 和  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  降解的影响

图 4(a) 和 (b) 可知, 当高级氧化反应时间低于 60 min 时, COD 和 DCF 的去除率随着反应时间的增加而增大, 增速较大, 在 60 和 90 min 时间段, 去除率有所增加但增速减缓, 反应时间 90 min 之后去除率稳定。这种现象是由于反应动力学上反应速率的降低缘故, 前期反应速度快主要是由  $\text{Fe}^{2+}$  催化

完成的,高级氧化反应速度很快,COD和DCF的去除与反应时间成正比,均随着反应时间的增加而增大,反应会不断消耗 $\text{Fe}^{2+}$ 。当体系中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度过低时,Fenton体系会转换为由 $\text{Fe}^{3+}$ 催化的Fenton反应<sup>[22-23]</sup>。其次,Fenton氧化反应在 $\text{Fe}^{2+}$ 的催化下产生大量的 $\cdot\text{OH}$ ,对目标物质进行快速降解。当反应达到一定程度后, $\cdot\text{OH}$ 浓度下降,反应主要对象为 $\text{Fe}^{3+}$ ,降解反应变慢<sup>[24]</sup>。图4(c)表示的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率则在10 min趋于稳定,出现此现象可能是由于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 已在SBR生物处理阶段得到明显的去除, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 仅被很小一部高级氧化。因此,为保证反应的充分进行,最佳反应时间应设置为90 min。

### 3 结果

文中采用UV/Fenton高级氧化技术对生物处理后的含DCF和 $\text{Zn}^{2+}$ 废水进行深度处理,并采用单因素实验法分析 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度、 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度和反应时间对UV/Fenton工艺中COD、DCF和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率的影响,确定最佳工艺参数,为深度处理含DCF和 $\text{Zn}^{2+}$ 废水提供创新方法,结果如下。

(1) $\text{H}_2\text{O}_2$ 的最佳投加量为600 mg/L,UV/Fenton处理工艺对COD、DCF和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果最佳。

(2) $\text{Fe}^{2+}$ 的最佳投加量为45 mg/L,UV/Fenton处理工艺对COD、DCF和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果最佳。

(3)最佳反应时间应设置为90 min,UV/Fenton处理工艺对COD、DCF和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果最佳。

### 参考文献

- [1] NGUYEN L N, NGHIEM L D, PRAMANIK B K, et al. Cometabolic biotransformation and impacts of the anti-inflammatory drug diclofenac on activated sludge microbial communities[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 657: 739 - 745.
- [2] YAN J, ZHANG X, LIN W, et al. Adsorption behavior of diclofenac-containing wastewater on three kinds of sewage sludge[J]. *Water Science & Technology*, 2019, 80(4): 717 - 726.
- [3] VIENO N, SILLANPÄÄ M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant-A review[J]. *Environment International*, 2014, 69: 28 - 39.
- [4] JIANG C, GENG J, HU H, et al. Impact of selected non-steroidal anti-inflammatory pharmaceuticals on microbial community assembly and activity in sequencing batch reactors[J]. *PLOS ONE*, 2017, 12(6): 0179236.
- [5] 中华人民共和国环境保护部, 中华人民共和国国家统计局, 中华人民共和国农业部. 《第一次全国污染源调查公报》[M]. 中华人民共和国环境保护部, 北京, 2010.
- [6] WANG Y, WANG Z, YANG H, et al. Acute impacts of mixed heavy metals and diclofenac on sludge activity and enzyme activity involved with biological nitrogen removal[J]. *Environmental Science Water Research & Technology*, 2021, 7: 1852 - 1860.
- [7] SATHISHKUMAR P, MEENA P A A, PALANINAMI T, et al. Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 698: 134057.
- [8] XIONG T, YUAN X, WANG H, et al. Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg/Al layered double hydroxide-poly(m-phenylenediamine) composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 83 - 91.
- [9] 魏彩霞, 陈李玉, 李昕禹, 等. Fenton-SBR工艺处理盐酸溴己新生产废水运行研究[J]. *工业水处理*, 2019, 39(12): 89 - 92.
- [10] AZIZI A, MOGHADDAM M R A, MAKNOON R, et al. Comparison of three combined sequencing batch reactor followed by enhanced Fenton process for an azo dye degradation: Biodecolorization kinetics study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 343 - 350.
- [11] PUNZI M, ANBALAGAN A, BÖRNER R A, et al. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 290 - 299.
- [12] NOUSHEEN R, BATOOL A, REHMAN M, et al. Fenton-biological coupled biochemical oxidation of mixed wastewater for color and COD reduction[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(4): 1661 - 1665.
- [13] ZHANG D, WU X, WANG Y, et al. Landfill leachate treatment using the sequencing batch biofilm reactor method integrated with the electro-Fenton process[J]. *Chemical Papers*, 2014, 68(6): 782 - 787.
- [14] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 210 - 268.
- [15] ERTUGAY N, ACAE F N. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10: 1158 - S1163.
- [16] LEE H, SHODA M. Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(3): 1314 - 1319.
- [17] ACHILLEOS A, HAOESHI E, XEKOUKOULOTAKIS NP, et al. Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 161(1-2): 53 - 59.
- [18] P'EREZ-ESTRADA L, MALATO S, GERNAK W, et al. Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 8300 - 8360.
- [19] 虎华, 曹艳艳, 王珍珍, 等. Fenton法降解1,5-萘二磺酸废水及作用机制研究[J]. *化学研究*, 2020, 31: 12 - 517.
- [20] ORAL O, KANTAR C. Diclofenac removal by pyrite-Fenton process: Performance in batch and fixed-bed continuous flow systems[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 664: 817 - 823.
- [21] WANG Z, YUAN S, DENG Z, et al. Evaluation of performance, extracellular polymeric substances, reactive oxygen species and lactate dehydrogenase in a combined ultraviolet/ Fenton-sequencing batch reactor at the co-selective pressure of divalent zinc and diclofenac[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8: 104479.
- [22] MALIK P K, SAHA S K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous as catalyst[J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, 31: 241 - 250.
- [23] 王开峰, 彭娜, 李鑫, 等. UV/Fenton法处理EDTA-Cu-Ni络合废水[J]. *环境工程学报*, 2016, 10: 6524 - 6528.
- [24] 柯水洲, 李雪瑶, 莫祺扬. Fenton法降解餐厨垃圾废水恶臭的试验研究[J]. *安全与环境学报*, 2021, 21: 2233 - 2239.