



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201904027

中图分类号 X703

文献标识码 A

温迪雅, 陈冰, 郑吉斯, 等. 活性炭负载三价铁光催化臭氧氧化降解莠去津生产废水[J]. 环境工程学报, 2020, 14(2): 349-358.

WEN Diya, CHEN Bing, ZHENG Jisi, et al. Atrazine manufacturing wastewater treatment by photocatalytic ozonization with activated carbon supported ferric iron[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(2): 349-358.

活性炭负载三价铁光催化臭氧氧化降解莠去津生产废水

温迪雅^{1,2}, 陈冰^{1,3,*}, 郑吉斯³, 曾淦宁⁴

1. 华北电力大学, 区域能源环境系统优化教育部重点实验室, 北京 102206

2. 清华大学深圳研究生院, 海洋科学与技术学部深圳市近海动力环境演变重点实验室, 深圳 518055

3. 纽芬兰纪念大学, 加拿大北部有机可持久性污染控制 (NRPOP) 实验室, 圣约翰 A1B 3X5

4. 浙江工业大学海洋学院, 杭州 310014

第一作者: 温迪雅 (1991—), 女, 博士研究生。研究方向: 水处理技术等。E-mail: wdy17@mails.tsinghua.edu.cn

*通信作者: 陈冰 (1974—), 男, 博士, 教授。研究方向: 海上溢油处理等。E-mail: bingchen05@gmail.com

摘要 莠去津 (atrazine) 是一种广泛使用的除草剂, 其生产废水具有高有机物浓度和高盐度等特点, 处理难度大, 为此针对性地开发和评价了活性炭负载三价铁催化剂 (AC-Fe³⁺) 光催化臭氧氧化对莠去津生产废水的降解效果, 考察了催化剂投加量、紫外功率、曝气强度对该废水 COD 和 NH₃-N 降解的影响, 探究了负载型光催化氧化体系下的降解机理及吸附降解动力学。结果表明, 加入 AC-Fe³⁺ 催化剂后, 降解效果得到显著的提升, AC-Fe³⁺ 可以有效延缓高盐对处理过程的不利影响。当催化剂投量为 40 g·L⁻¹, 紫外线功率为 14 W, 曝气强度为 800 L·h⁻¹ 时, 废水 COD 和 NH₃-N 的去除率分别可以达到 70.9% 和 87.7%。研究结果可为含高盐、高有机物工业废水的高效处理提供一种新思路。

关键词 莠去津生产废水; 光催化氧化; 高盐; 羟基自由基; 活性炭负载型催化剂

莠去津 (atrazine, 2-氯-4-乙胺基-6-异丙胺基-1,3,5-三嗪) 是一类被广泛应用在玉米、甘蔗和高粱等作物中的三嗪类除草剂, 据估计, 2001 年的使用量为 3.5×10⁷ t^[1]。莠去津长时间施用会造成接茬种植的蔬菜、大豆等死苗^[2], 进入水体会危害人类及水生生物等生长^[3]。地下水和饮用水中经常检测到该农药, 已被美国环保署确定为潜在致癌物、内分泌干扰物和持久毒性化合物^[4-5]。我国化学合成农药的产量较低, 平均产量不到 40%, 其他原料、中间体或副产品均以“三废”的形式排放, 导致莠去津生产废水中不仅具有高浓度合成原料 (三聚氯氰、异丙胺、甲苯) 和合成中间体 (乙胺等), 还具有高含盐量和强碱性的特点^[6]。这些特点不仅对处理装置、管路的运行造成负担, 更对后续传统生化处理造成极大困难。

目前, 此类实际生产废水处理技术的详细报道很少见, 研究对象主要是实验室模拟废水。ARELLANO 等^[7] 用光芬顿和光催化技术降解初始浓度为 35 mg·L⁻¹ 的纯莠去津溶液, 得到 72% 的矿

收稿日期: 2019-04-03; 录用日期: 2019-09-11

基金项目: 国家自然科学基金海外及港澳学者合作研究基金 (51728902); 浙江省科技厅公益项目 (LGF18D060002)

化率。而实际生产废水呈强碱性,使用芬顿法须加入大量化学试剂进行中和,增加系统负荷的同时还可能导致二次污染;有研究考虑筛选可降解莠去津的菌株,如ZHU等^[8]将筛选得到的菌株 *Arthrobacter* sp. strain HB-5 引入 0.3% 含盐废水样品中,初步实现了莠去津的半衰期低于 7 d 的降解效果;也有研究^[9]筛选出耐盐的 (3%~14% 含盐量) 莠去津降解菌。然而实际生产废水中的含盐量均在 5%~20%, 再加之废水可生化性差,毒性大,对各种微生物处理方法都具有很大挑战。

光催化氧化法作为一种处理高浓度难降解有机废水的方法,近 40 年来被广泛研究和应用。该方法产生的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 是一种强氧化物质,具有 2.8 V 标准电极电势,可对污染物迅速降解^[10-14]。但 $\cdot\text{OH}$ 的选择性低,这就意味着有机物和其他共存物之间存在竞争反应^[10,15]。莠去津生产废水含盐量高,水中的氯离子会与有机物竞争 $\cdot\text{OH}$,使得降解效率受到影响,这种竞争作用在其他高级氧化体系 (如 UV/O_3 、钴/过氧硫酸盐和 UV/TiO_2 等) 中也有体现^[16-18]。针对这些问题,本研究制备了活性炭负载三价铁催化剂 ($\text{AC}-\text{Fe}^{3+}$),并将其与光解臭氧法 (UV/O_3) 结合,开发了能够有效降解莠去津生产废水的方法,对催化剂投加量、紫外功率、曝气强度 3 个因素进行了优化,并从理论上探索负载型光催化氧化 ($\text{UV}/\text{O}_3/\text{AC}-\text{Fe}^{3+}$) 体系对莠去津废水的降解机理及吸附降解动力学。

1 材料与方法

1.1 实验仪器与材料

实验中的光催化降解装置 (见图 1) 主体为 4 L 圆柱形石英反应器,内径为 20 cm,壁厚为 4 mm,壁高为 25 cm,置于不锈钢罐中,石英反应器配有紫外灯 (UVC-7 中山市利贞电器有限公司)、搅拌器、臭氧装置 (FL-815Y 深圳市飞立电器科技有限公司),实验中与水样接触的部件均采用聚四氟乙烯等性质稳定材料,避免引入其他物质造成误差。实验所用莠去津废水取自农药化工厂,莠去津废水是一类具有高浓度难降解有机物的高盐碱性废水,部分水质参数如下:化学需氧量 (COD) 为 10 000~15 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;五日生化需氧量 (BOD_5) 为 2 000~3 850 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;氯化物为 15 000~197 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;氨氮为 40~60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;pH 为 13~14,污水主要表现为高盐度、高碱性和低可生化性。

催化剂的制备和改进参考 ZAZO 等^[19]的方法,采用颗粒活性炭 (市售) 为载体,活性炭粒度为 4~8 目,强度为 90%。活性组分是浓度为 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 北京化工厂)。将活性炭颗粒用纯水洗涤后,放入鼓风干燥箱 (DHG-9245A 上海一恒科学仪器有限公司),105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 12 h,在硝酸铁溶液中振荡浸渍 6 h,然后在干燥箱 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 12 h,在马弗炉 (SX-4-10 北京 KSW 公司) 中 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 4 h,使其自然冷却,用筛子除去粉末颗粒,制得负载型催化剂 ($\text{AC}-\text{Fe}^{3+}$)。

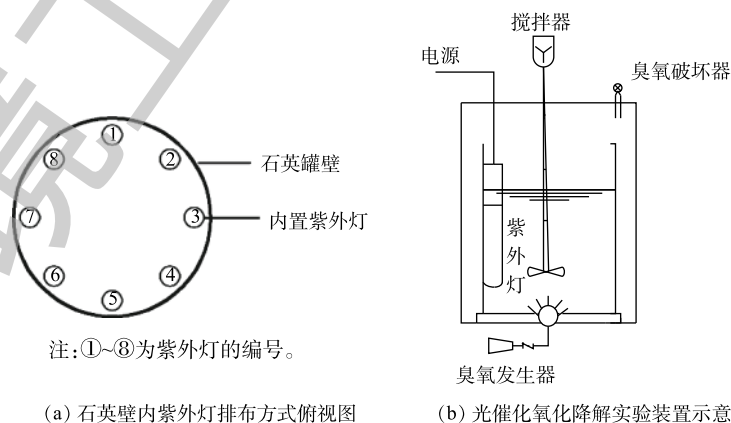


图 1 石英壁内紫外灯排布方式俯视图与光催化氧化降解实验装置示意图

Fig. 1 Arrangement style of UV lamp in vertical view and scheme of photocatalytic oxidation degradation device

1.2 实验与方法

在光催化实验中, 取 2 L 水样置于石英反应罐中, 投入一定量的负载型催化剂, 打开搅拌装置, 并同时打开紫外光和臭氧装置, 并开始计时。分别在 0、20、40、60、80、100、120、140、160、180 min 时经蠕动泵 (YZ1515X 保定创锐泵业有限公司) 取样, 取样时留取蠕动泵 3 s 后的水样, 以消除管内残留水样对实验结果的影响。COD 的测定方法参考国家环保总局《水和废水监测分析方法》中的重铬酸钾法^[20], $\text{NH}_3\text{-N}$ 的测定方法选用 HJ 536-2009 中的水杨酸分光光度法^[21]。

2 结果与讨论

2.1 紫外功率对莠去津废水降解的影响

根据前期研究结果^[22-23], 实验中调整紫外灯的数量, 考察了催化体系下紫外功率分别为 7、14、21 和 28 W 的处理效果, 以上实验均在室温条件下进行, 并同时进行了空白样和平行样的实验控制, 结果如图 2 所示。UV/O₃/AC-Fe³⁺ 体系下降解莠去津废水, 随着紫外功率的提高, COD 去除率随之增加, 当紫外灯功率为 14 W 时, 废水 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率最佳。在紫外功率继续增大时, 去除率降低, 在紫外灯功率为 21 W 和 28 W 时, COD 的去除率比 7 W 时更低, 这可能是由于过高的光强对降解产生了某种抑制作用或者发生了加成反应, 抑制了降解效率。

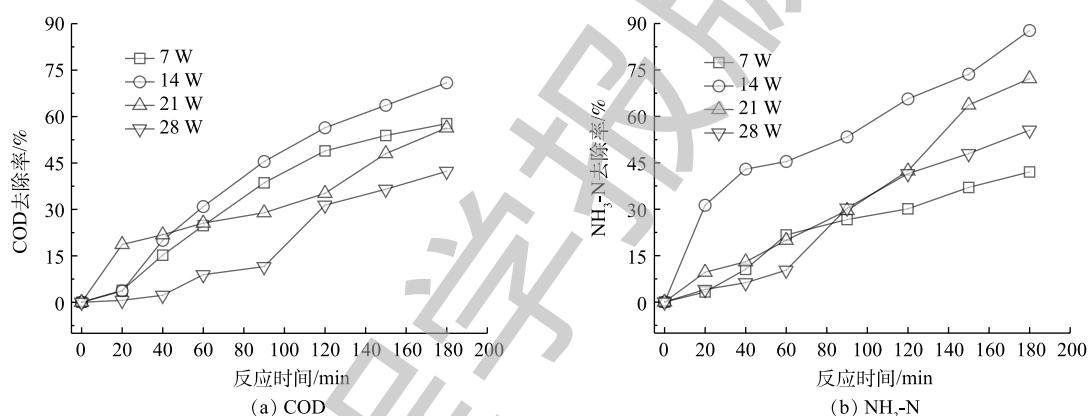


图 2 紫外功率对莠去津废水中 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的影响

Fig. 2 Effects of UV power on the removal rates of COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ in atrazine wastewater

实验进一步研究了光解臭氧 (UV/O₃) 体系和单纯光催化体系 (UV/AC-Fe³⁺), 反应进行 180 min 时紫外功率对废水中 COD 去除率的影响, 并与 UV/O₃/AC-Fe³⁺ 体系的实验结果进行了比较, 结果如图 3 所示。当没有 AC-Fe³⁺ 存在时, 随着紫外功率的增加, UV/O₃ 体系的抑制作用更明显, 在紫外功率为 28 W 时, 出现了 COD 去除率为负值的情况, 即反应中产生了某种物质使 COD 值增加, 这说明抑制作用和加成作用可能同时存在。单纯光催化对莠去津废水的降解能力较弱, 在紫外功率分别为 7、14、21 和 28 W 时, COD 去除率分别仅有 2.52%、5.68%、6.21% 和 5.56%, 废水 COD 去除率在 21 W 时仅为 6.21%。3 种降解体系相比而言, UV/O₃/AC-

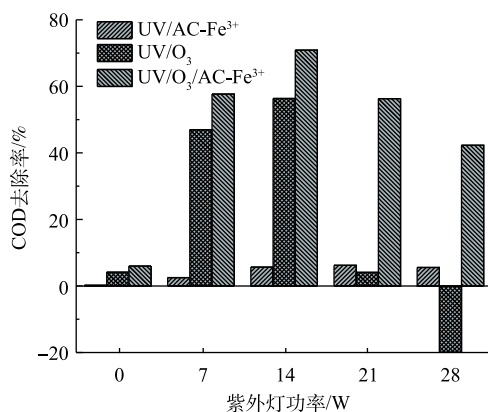


图 3 不同紫外灯功率下 UV/AC-Fe³⁺、UV/O₃ 和 UV/O₃/AC-Fe³⁺ 体系对莠去津废水 COD 去除率比较

Fig. 3 Comparison of COD removal rates of atrazine wastewater by UV/AC-Fe³⁺, UV/O₃ and UV/O₃/AC-Fe³⁺ systems under different UV power

Fe^{3+} 体系对 COD 的去除效果最佳。

单纯 UV/AC- Fe^{3+} 降解莠去津废水，莠去津发生脱氯作用产生三嗪类中间产物(如 HIET 和 CAIT)，这些中间产物十分稳定，难以直接光解。莠去津及大量三嗪类物质没有得到矿化，因此，废水中 COD 去除率不高，这与 BIANCHI 等^[24]和 JAIN 等^[25]的研究具有一致性。

在 UV/ O_3 /AC- Fe^{3+} 体系下，紫外光解臭氧产生具有强氧化能力的羟基自由基，莠去津废水中大量的三嗪类物质在 254 nm 波长下发生羟基自由基夺氢反应，导致 COD 降低，增大紫外功率后，COD 不降甚至升高，可能有 2 方面原因：一方面是氯离子的抑制作用，废水中存在大量的氯离子，与有机物竞争·OH，有研究证明氯离子与·OH 的反应速率($k_{\text{OH-Cl}^-} = 4.3 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$)要高于目标污染物莠去津($k_{\text{OH-Atrazine}} = 2.4 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$)，从而抑制了莠去津的降解反应；另一方面是加成作用，光强过高时，容易促使三嗪类物质直接光解，生成联三嗪类物质，废水中的氯离子也会与有机物争夺氧气，生成次氯酸，在强光辐射下生成氯自由基，进而与有机物发生加成反应，使 COD 升高，光强越高，加成反应越显著。氯离子对高级氧化的抑制在其他研究中也常有报道^[16, 26-27]，有研究^[28-30]发现，在羟基自由基氧化染料体系中，在低 pH 条件下，氯离子加速降解过程，在高 pH 条件下，氯离子显著抑制降解过程，这种现象与本研究结果具有一致性。从本研究结果来看，UV/ O_3 /AC- Fe^{3+} 体系可针对性地吸附降解有机物，相比于单一光催化或光解臭氧体系更有效，可削弱因高浓度的氯离子和强碱废水环境对降解产生的抑制作用，更适合莠去津废水。

2.2 催化剂投加量对莠去津废水降解的影响

AC- Fe^{3+} 的投加有助于吸附水中有机物，单独催化剂吸附莠去津废水，催化剂投加量为 20、40、60 和 80 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 在 180 min 时的最高去除率分别仅为 5.32% 和 12.16%。因此，考察了催化剂投加量对光催化氧化(UV/ O_3 /AC- Fe^{3+})体系降解效果的影响，结果如图 4 所示。实验前提条件是在相同的光照强度和臭氧流量下，UV/ O_3 体系在 180 min 内对莠去津废水中的 COD 最大去除率为 56.4%，随着 AC- Fe^{3+} 的投加，废水中 COD 去除率有所升高。如图 4 所示，当 AC- Fe^{3+} 投加量为 40 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，莠去津废水中 COD 的去除效果最好，180 min 后废水中 COD 去除率为 70.9%，增加催化剂投加量，没有对去除率有所提高反而呈降低趋势。 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率和 COD 去除率变化趋势类似，当催化剂投加量为 20、40、60 和 80 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解效率分别为 47.1%、87.7%、76.7% 和 66.2%，呈先升高后降低的趋势。COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率变化趋势均表明，本研究中催化剂最佳投加量为 40 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

光催化氧化技术由于产生了光生空穴和氧化基团从而提高了反应效率，但废水中高浓度的氯离子会影响氧化基团的去除率。一方面 AC- Fe^{3+} 作为吸附剂能够吸附分离废水中的有机物，使得羟

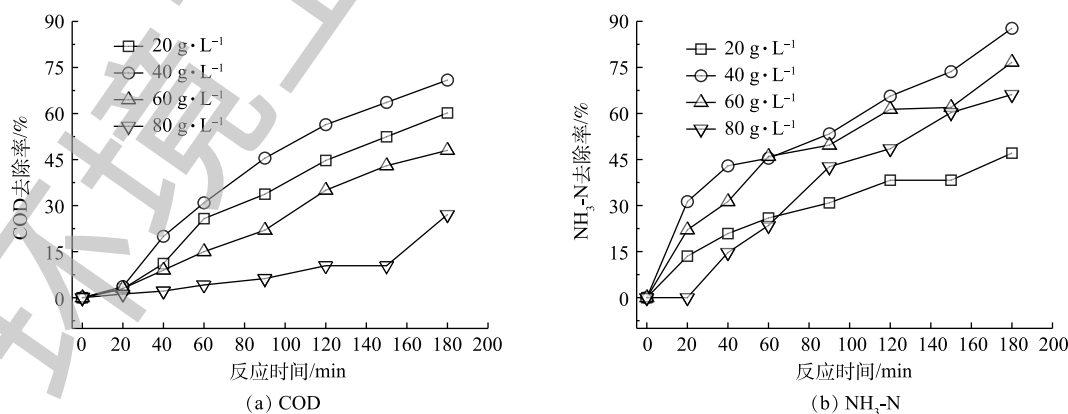


图 4 催化剂投量对莠去津废水 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的影响

Fig. 4 Effects of catalyst dosage on the removal rates of COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ in atrazine wastewater

基自由基等氧化基团与难降解有机物反应，避免氯离子或者氯自由基与有机物争夺氧化基团，实现选择性降解；另一方面，活性炭负载的 Fe^{3+} 可以作为催化剂，通过不同价态的转换提高反应效率。推测可能发生的反应步骤如下：废水中的 Cl^- 可与 O_3 反应生成 ClO^- [31] (式 (1))；然后通过湿式氧化产生高价铁，即 Fe^{3+} 在碱性条件下被溶液中的 ClO^- 氧化，形成电极电势仅次于羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ (2.4 V) 的高铁酸根 FeO_4^{2-} (2.2 V) [32-33] (式 (2))；高铁酸根极不稳定，与废水中的有机物进行快速的氧化反应，自身被还原为中间价态铁 (式 (3))；还原产物 Fe(V) 和 Fe(IV) 仍具有很强的氧化活性，能对有机物进行进一步的氧化降解 [34-35] (式 (4))，高铁酸根的最终还原产物为三价铁 (式 (5))，继续参与反应，活性组分三价铁在反应中完成了一个完整循环 [36]。溶液中存在的氧化基团、高铁酸根 FeO_4^{2-} 以及中间的强氧化价态铁共同作用，可加强对废水中有机物的氧化。但 AC-Fe^{3+} 用量增加没有提高降解效率，可能由于：一方面催化剂颗粒影响了紫外光在溶液中的传播能力；另一方面， AC-Fe^{3+} 投量增加使得 FeO_4^{2-} 浓度升高，高浓度的 FeO_4^{2-} 会加速其自身分解过程。



2.3 曝气强度对莠去津废水降解的影响

研究考察了臭氧产量为 $15 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ ，空气曝气量分别为 200 、 400 、 800 和 $1200 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时对废水中 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的影响，结果如图 5 所示。随着曝气量的增加，莠去津废水 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率都得到了明显提高。反应进行 180 min 后，曝气量为 $200 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时的 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率分别仅为 52.5% 和 18.1%，当曝气量为 $800 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时，COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率可分别增至 70.9% 和 87.7%，去除率分别提高了 18.4% 和 69.6%，特别是废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的催化氧化效果得到明显提高，继续提高曝气量，降解效果提高不明显，考虑到能耗问题，本研究将最佳的空气曝气量定为 $800 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

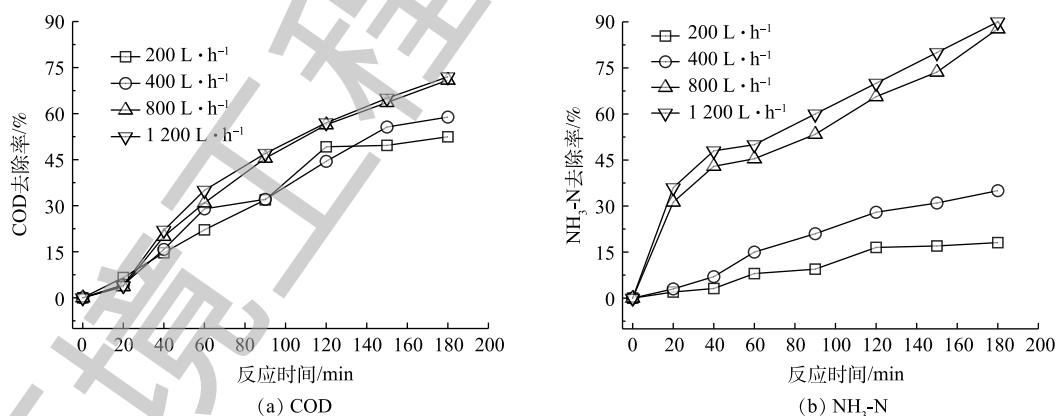
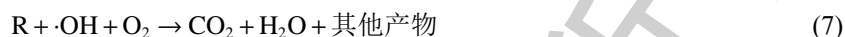


图 5 曝气量对莠去津废水 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的影响

Fig. 5 Effects of aeration on the removal rates of COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ in atrazine wastewater

废水中 COD 去除率随空气曝气量提高而增加，可能的原因是由于空气中的氧起到了贡献作用。一方面， O_2 阻止了氯自由基的加成反应 (式 (6))，使得自由基加成反应链得以终止，比如甲基自由基与氧气反应，生成了反应活性很差的过氧甲基自由基；另一方面， O_2 促进了羟基自由基与降解中间体的反应，从而促进了有机物的矿化反应 (式 (7))，双重作用下，光催化氧化过程的效

率得以提高。研究表明, O_2 在均相体系和非均相体系矿化污染物中都具有重要作用, 在非均相体系中, O_2 清除导带上电子, 从而防止电子和空穴复合, 增加羟基自由基的产量的同时, 还促进中间产物的降解。研究发现, 一旦 O_2 被消耗, 中间体的降解就可能停止^[37-39]; 在均相体系中, O_2 直接参与环状污染物的开环, 有助于初级中间体以及副产物的矿化^[39]。



研究对比分析了 $800 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 曝气量下不同氧化体系的去除率(图6), 单独 O_3 氧化对废水 COD 去除率最低, 仅为 5.4%; O_3 与 UV 结合后, 光解臭氧产生的羟基自由基可对废水中有机物快速降解, COD 去除率提高了 51%; 在 UV/ O_3 体系投加催化剂 AC- Fe^{3+} 后, 光催化臭氧化作用对废水 COD 去除率最高, 比单独 O_3 提高了 66.8%。可以发现, 单独 O_3 氧化能力较弱, UV 和 AC- Fe^{3+} 的加入为莠去津废水降解起到主要贡献作用。事实上, 单独 O_3 法很难将污染物完全降解, 须与其他技术(如紫外、超声、活性炭等)结合来达到处理要求^[40]。

2.4 负载型活性炭光催化臭氧氧化降解莠去津废水中 COD 的动力学

将不同紫外功率、催化剂投加量以及曝气量的莠去津废水 COD 光催化降解实验数据进行积分处理, 求出不同影响因素在各个水平下的反应速率常数 k (表1), 并绘制 $\ln(C_0/C_t)$ 与反应时间的曲线(图7)。可以看出, $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 基本呈线性关系, 即表明莠去津废水中的 COD 光催化降解过程可用一级反应动力学方程来描述。当紫外功率从 7 W 上升到 28 W 时, k 先从 0.005 1 上升到 0.006 7, 然后降到 0.002 8, 同理, COD 催化剂投量和空气曝气量的反应速率常数也有先升后降的规律。

利用 Origin 8.5[®] 进行非线性回归, 得到每个影响因素与废水中 COD 一级反应速率常数 k 之间

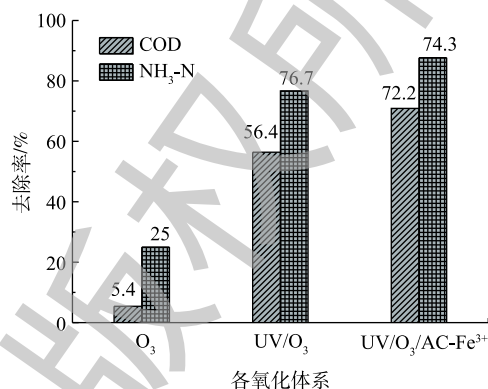


图6 $800 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 曝气量下不同氧化体系的去除率对比
Fig. 6 Comparison of the removal rates of different oxidation systems at $800 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ aeration

表1 不同影响因素水平下莠去津废水 COD 降解反应速率常数

Table 1 Reaction rate constant of COD degradation in atrazine wastewater under different factors

影响因素	因素取值	k/min^{-1}	R^2	$t_{0.5}/\text{min}$
紫外功率	7 W	0.005 1	0.983	135.91
	14 W	0.006 7	0.990 6	103.45
	21 W	0.004 4	0.932 1	157.53
	28 W	0.002 8	0.890 8	247.55
催化剂投量	$20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.004 9	0.983 6	141.46
	$40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.006 7	0.990 6	103.45
	$60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.003 5	0.971 3	198.04
	$80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.001 2	0.734 9	577.62
曝气量	$200 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$	0.004 5	0.959 7	154.03
	$400 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$	0.005	0.982 2	138.63
	$800 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$	0.006 7	0.990 6	103.45
	$1200 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$	0.007	0.992 7	99.02

的拟合曲线(见图 7), 不同紫外功率 (P)、不同催化剂投加量 (M) 和不同空气曝气量 (Q) 与一级反应速率常数 k_1 、 k_2 和 k_3 之间的拟合关系见式 (8)~式 (10), 莠去津废水 COD 的 Langmuir 降解速率常数 $k = k_1 k_2 k_3$ 。

$$k_1 = 0.002P - 1.337 \times 10^{-4}P^2 + 2.235 \times 10^{-6}P^3 - 0.005 \quad (8)$$

$$k_2 = 2.523 \times 10^{-4}M - 3.188 \times 10^{-6}M^2 + 0.001(R^2 = 0.920) \quad (9)$$

$$k_3 = 5.894 \times 10^{-6}Q - 2.286 \times 10^{-9}Q^2 + 0.003(R^2 = 0.919) \quad (10)$$

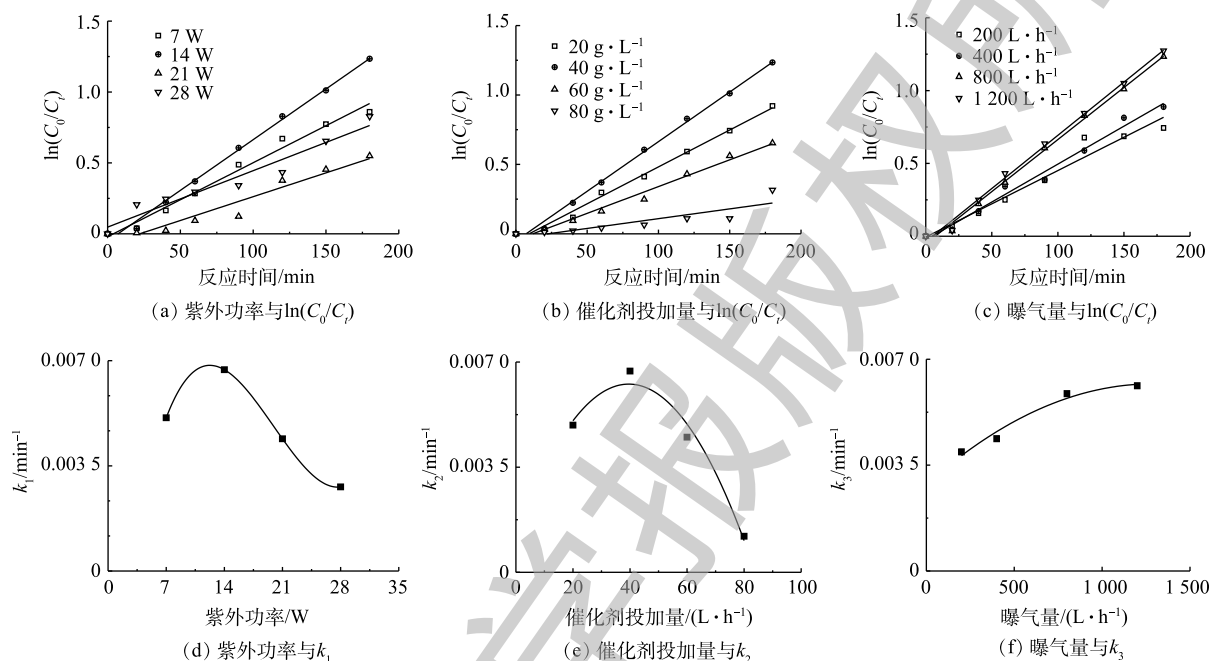


图 7 莠去津废水在不同因素水平下 $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 的关系以及不同因素水平与 k 之间的拟合曲线

Fig. 7 Relationships between $\ln(C_0/C_t)$ and t and the fitting curve between different levels and k at different levels of each factor

3 结论

1) 研究针对高盐度莠去津生产废水开发了活性炭负载三价铁催化剂 (AC-Fe^{3+}) 光催化臭氧氧化方法, 实验证明, AC-Fe^{3+} 的存在与否对废水中 COD 的去除率影响显著。当无 AC-Fe^{3+} 存在时, 降解过程受到水中氯离子的影响, 提高光强反而抑制了降解过程, AC-Fe^{3+} 可以有效延缓高盐水质的不利影响。

2) 通过对各影响因素进行优化实验, 进一步确定了最佳反应条件: 催化剂投加量为 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 紫外线功率为 14 W , 曝气强度为 $800 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 废水中 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率分别可以达到 70.9% 和 87.7% 。

3) 对 AC-Fe^{3+} 光催化臭氧氧化降解废水中 COD 的动力学进行研究, 发现废水中 COD 的降解过程符合一级动力学。分别拟合了催化剂投加量、紫外线功率和曝气强度与废水中 COD 反应速率常数 k 之间的关系, 计算值与实验值具有很好的相关性。

参考文献

- [1] SOLOMON K R, CARR J A, DU PREEZ L H, et al. Effects of atrazine on fish, amphibians, and aquatic reptiles: A critical review[J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2008, 38(9): 721-772.

- [2] 邱罡, 谢凝子. 农药莠去津的危害与非生物降解研究进展[J]. *广东化工*, 2008(1): 73-77.
- [3] SANDERSON J T, SEINEN W, GIESY J P, et al. 2-chloro-s-triazine herbicides induce aromatase (CYP19) activity in H295R human adrenocortical carcinoma cells: A novel mechanism for estrogenicity[J]. *Toxicological Sciences*, 2000, 54(1): 121-127.
- [4] CRAGIN L A, KESNER J S, BACHAND A M, et al. Menstrual cycle characteristics and reproductive hormone levels in women exposed to atrazine in drinking water[J]. *Environmental Research*, 2011, 111(8): 1293-1301.
- [5] DELACASA-RESINO I, VALDEHITA A, SOLER F, et al. Endocrine disruption caused by oral administration of atrazine in european quail[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2012, 156(3/4): 159-165.
- [6] 曲小姝, 栾键, 吕玲玲, 等. 溶剂法生产莠去津工艺的改进[J]. *东北师大学报(自然科学版)*, 2012, 44(3): 87-90.
- [7] ARELLANO C A P, GONZÁLEZ A J, MARTÍNEZ S S, et al. Enhanced mineralization of atrazine by means of photodegradation processes using solar energy at pilot plant scale[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2013, 272(15): 21-27.
- [8] ZHU L, MA T, WANG J, et al. Enhancement of atrazine removal by free and immobilized *arthrobacter* sp. HB-5 in soil and wastewater[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2010, 20(1): 87-97.
- [9] 杨德玉, 李小明, 戴速航, 等. 一株耐盐性莠去津高效降解菌 *Halomonas* sp. SY-AD-9 的分离、鉴定及其特性[J]. *农药*, 2015, 54(1): 34-38.
- [10] LIU B, CHEN B, ZHANG B Y, et al. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in offshore produced water: Effects of water matrix[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2016, 142(11): 04016054.
- [11] LIU B, CHEN B, LEE K, et al. Removal of naphthalene from offshore produced water through immobilized nano-TiO₂ aided photo-oxidation[J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 2016, 51(3): 246-255.
- [12] 李贞燕, 陈冰. 纳米二氧化钛光催化氧化油田采出水中萘和芴的影响因素分析[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(5): 2106-2112.
- [13] 李贞燕, 陈冰. 油田采出水中萘和芴的紫外光催化和·OH氧化降解过程影响因素与条件优化分析[J]. *环境工程*, 2015, 33(10): 31-34.
- [14] LIU B, CHEN B, ZHANG B. Oily wastewater treatment by nano-TiO₂-induced photocatalysis: Seeking more efficient and feasible solutions[J]. *IEEE Nanotechnology Magazine*, 2017, 11(3): 4-15.
- [15] CHONG M N, JIN B, CHOW C W K, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review[J]. *Water Research*, 2010, 44(10): 2997-3027.
- [16] CHAN K H, CHU W. Degradation of atrazine by cobalt-mediated activation of peroxydisulfate: Different cobalt counteranions in homogenous process and cobalt oxide catalysts in photolytic heterogeneous process[J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2513-2521.
- [17] JING L, CHEN B, WEN D, et al. The removal of COD and NH₃-N from atrazine production wastewater treatment using UV/O₃: Experimental investigation and kinetic modeling[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(3): 2691-2701.
- [18] JING L, CHEN B, WEN D, et al. Pilot-scale treatment of atrazine production wastewater by UV/O₃/ultrasound: Factor effects

- and system optimization[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 203: 182-190.
- [19] ZAZO J A, CASAS J A, MOHEDANO A F, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 65(3/4): 261-268.
- [20] 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.
- [21] 沈阳市环境监测中心站. 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法: HJ 536-2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [22] JING L, CHEN B, ZHANG B, et al. Process simulation and dynamic control for marine oily wastewater treatment using UV irradiation[J]. *Water Research*, 2015, 81(15): 101-112.
- [23] 李贞燕, 陈冰, 平静. 紫外光(UV)光解油田采出水中多环芳烃[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(6): 2267-2270.
- [24] BIANCHI C L, PIROLA C, RAGAINI V, et al. Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 64(1/2): 131-138.
- [25] JAIN S, YAMGAR R, JAYARAM R V. Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 148(2/3): 342-347.
- [26] LU M C, CHEN J N, CHANG C P. Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent[J]. *Chemosphere*, 1997, 35(10): 2285-2293.
- [27] LEE B N, LIAW W D, LOU J C. Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO₂ suspension[J]. *Environmental Engineering Science*, 1999, 16(3): 165-175.
- [28] YUAN R, RAMJAUN S N, WANG Z, et al. Photocatalytic degradation and chlorination of azo dye in saline wastewater: Kinetics and AOX formation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192: 171-178.
- [29] YUAN R, RAMJAUN S N, WANG Z, et al. Concentration profiles of chlorine radicals and their significances in ·OH-induced dye degradation: Kinetic modeling and reaction pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 209: 38-45.
- [30] YANG S Y, CHEN Y X, LOU L P, et al. Involvement of chloride anion in photocatalytic process[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, 17(5): 761-765.
- [31] FENG Y, SMITH D W, BOLTON J R. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻¹) with 254 nm ultraviolet light[J]. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2007, 6(3): 277-284.
- [32] THOMPSON G, OCKERMAN L T, SCHREYER J. Preparation and purification of potassium ferrate(VI)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(3): 1379-1381.
- [33] JIANG J Q, LLOYD B. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2002, 36(6): 1397-1408.
- [34] SHARMA V K, RIVERA W, SMITH J O, et al. Ferrate(VI) oxidation of aqueous cyanide[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(17): 2608-2613.
- [35] LUO C, FENG M, SHARMA V K, et al. Oxidation of pharmaceuticals by ferrate(VI) in hydrolyzed urine: Effects of major

inorganic constituents[J]. *Environmental Science Technology*, 2019, 53(9): 5272-5281.

[36] 张敏东. 原位高铁酸氧化技术处理高氯碱性废水的研究及其工业化应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.

[37] MATTHEWS R W. Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1984, 80(2): 457-471.

[38] BAHNEMANN D W, HILGENDORFF M, MEMMING R. Charge carrier dynamics at TiO₂ particles: Reactivity of free and trapped holes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(21): 4265-4275.

[39] WANG Y, HONG C S. TiO₂-mediated photomineralization of 2-chlorobiphenyl: The role of O₂[J]. *Water Research*, 2000, 34(10): 2791-2797.

[40] CAMEL V, BERMOND A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment[J]. *Water Research*, 1998, 32(11): 3208-3222.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Atrazine manufacturing wastewater treatment by photocatalytic ozonization with activated carbon supported ferric iron

WEN Diya^{1,2}, CHEN Bing^{1,3,*}, ZHENG Jisi³, ZENG Ganning⁴

1. Key Laboratory of Regional Energy and Environmental Systems Optimization, Ministry of Education, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

2. Shenzhen Key Lab of Coastal Ocean Dynamics and Environmental Evolution, Division of Marine Science and Technology, Tsinghua Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China

3. Northern Region Persistent Organic Pollution Control (NRPOP) Laboratory, Memorial University of Newfoundland, Saint John A1B 3X5, Canada

4. Ocean College, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

*Corresponding author, E-mail: bingchen05@gmail.com

Abstract Atrazine is a kind of widely used herbicide, its manufacturing wastewater was characterized as high concentration of organic compounds and high salinity, which causes difficulty in treatment. In this study, a catalyst of activated carbon supported ferric iron (AC-Fe³⁺) was developed for the photocatalytic ozonization of atrazine manufacturing wastewater, and its performance was evaluated. The effects of catalyst dosage, UV power, and aeration intensity on the degradation of COD and NH₃-N were investigated, and the degradation mechanism and adsorption-degradation kinetics of the photocatalytic oxidation system were also analyzed. The results showed that the degradation effect was significantly improved by the photocatalytic oxidation system with AC-Fe³⁺, which could effectively mitigate the adverse effects of high salinity on the treatment process. Under the treatment conditions of catalyst dosage of 40 g·L⁻¹, UV power of 14 w, and aeration intensity of 800 L·h⁻¹, the removal rates of COD and NH₃-N could reach 70.9% and 87.7%, respectively. The findings would provide a new approach for high efficient treatment of high-salinity and high organic loading industry wastewater.

Keywords atrazine manufacturing wastewater; photocatalytic ozonization; high salinity; hydroxyl radical; activated carbon supported catalyst