

臭氧催化氧化对城市污水反渗透浓水中有机物的去除特性

夏瑜¹, 刘静¹, 何绪文¹, 杨洪英²

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 为有效处理城市污水反渗透浓水(reverse osmosis concentrate, ROC)中有机物及认识其去除特性, 采用常规指标、有机物相对分子质量分级和亲疏水分析, 色谱-质谱技术及电子顺磁共振分析等研究该废水的臭氧催化氧化处理效果. 结果表明: 最优处理条件为臭氧质量浓度 17 mg/L, 原水 pH 7.3, 反应时间 80 min; 化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)、254 nm 波长下紫外吸光度(UV₂₅₄)、大分子有机物(>30 ku)和疏水酸性组分(hydrophilic acid component, HOA)去除率分别为 55.75%, 85.05%, 95.46% 和 72.06%; 芳香烃、腐殖酸等难降解物及医药和个人护理品(PPCPs)的去除效果显著; 产生了活性物质·OH; COD降解符合二级反应动力学模型.

关键词: 臭氧催化氧化; 反渗透浓水; 有机物; 医药和个人护理品(PPCPs)

中图分类号: X 703 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2024)09-1342-10

Removal Effect of Organics in Reverse Osmosis Concentrate of Municipal Wastewater by Ozone Catalytic Oxidation

XIA Yu¹, LIU Jing¹, HE Xu-wen¹, YANG Hong-ying²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: XIA Yu, E-mail: xiayu@cumtb.edu.cn)

Abstract: To effectively remove the organics in municipal wastewater reverse osmosis concentrate (ROC) and understand their removal characteristics, the performance of ozone catalytic oxidation in the treatment of municipal wastewater ROC was studied based on measurements of conventional wastewater quality indices, analyses of relative molecular mass classification and hydrophobic/hydrophilic properties of organic matters, and methods of chromatography-mass spectrometry and electron paramagnetic resonance spectroscopy. The results indicate that the optimal treatment conditions are a reaction time of 80 min, an ozone mass concentration of 17 mg/L, and a raw wastewater pH of 7.3. The removal efficiencies of chemical oxygen demand (COD), UV absorbance at 254 nm wavelength (UV₂₅₄), large-molecule organics (>30 ku) and hydrophilic acid component (HOA) are 55.75%, 85.05%, 95.46%, and 72.06%, respectively. Refractory organics such as aromatic hydrocarbons and humic acids, as well as pharmaceutical and personal care products (PPCPs) can be efficiently removed. Active substance·OH is generated. The data of COD degradation can be well described by a second-order reaction kinetics model.

Key words: ozone catalytic oxidation; reverse osmosis concentrate; organics; pharmaceutical and personal care products (PPCPs)

收稿日期: 2023-04-17

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(52100067).

作者简介: 夏瑜(1989-), 女, 湖南衡阳人, 中国矿业大学(北京)副教授; 何绪文(1964-), 男, 湖南涟源人, 中国矿业大学(北京)教授, 博士生导师; 杨洪英(1960-), 女, 河北张家口人, 东北大学教授, 博士生导师.

目前水资源短缺已成为我国发展的瓶颈问题,水的再利用成为解决水资源短缺问题的关键^[1].城市污水回收具有再利用的潜力.其中,反渗透(reverse osmosis, RO)技术工艺简单、可靠性高以及经济性好,具有极大的应用前景,已在海水、苦咸水淡化,纯水、超纯水制备,城市污水及工业废水处理等有所应用.然而,反渗透技术会产生污染物浓度高于进水数倍的反渗透浓水(ROC),浓水产量通常为进水量的25%~35%^[2].其中,有机物是城市污水ROC中的一类重要污染物,多数为生物难降解物质.其中,医药和个人护理品(PPCPs)也是城市污水ROC中的有机物^[3].作为一类新污染物,PPCPs引起的生态环境和人类健康风险^[4],近年来受到极大关注.

臭氧催化氧化技术因能产生·OH等活性物质,是一种有效的有机物处理技术^[5].黄南等^[6]使用臭氧催化氧化技术处理某城市污水ROC,结果表明,当进水COD为42~96 mg/L时,COD去除率为50%~60%;Yang等^[7]利用非均相铁基催化臭氧化结合生物法处理化工废水ROC,在最佳反应条件下COD去除率为59%;Chen等^[8]采用臭氧催化氧化技术处理煤气化废水反渗透浓水.其最佳反应条件为pH=9.02,臭氧用量=1.08 g/L,催化剂用量=1.33 g/L,COD去除率为81.49%;He等^[9]采用臭氧催化氧化技术处理垃圾渗滤液ROC,COD和色度的去除率分别可达70%和100%;Chen等^[10]使用2种负载金属氧化铝做催化剂来臭氧催化氧化炼油废水ROC,与单次臭氧氧化相比,臭氧催化氧化对COD的去除率分别增加了23.9%

和23.2%.Sun等^[11]利用Cu-Ce@ γ -Al₂O₃来催化臭氧氧化处理城市污水ROC,结果表明水中的共轭结构和不饱和有机物得到有效降解;Wang等^[12]采用臭氧催化氧化处理染印废水ROC,发现大分子溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)可被部分分解为小分子.

综上所述,臭氧催化氧化技术能够有效去除ROC中的有机物.但现有研究对臭氧催化氧化技术降解城市污水ROC中有机物的特性仍缺乏全面系统的分析,且对广受关注的PPCPs在城市污水ROC中的浓度及其臭氧催化氧化去除效果认识很少.因此,本文展开臭氧催化氧化技术处理城市污水ROC的研究,基于常规水质指标分析、有机物分子质量分级和亲疏水分析、色谱-质谱分析、电子顺磁共振波谱仪分析和动力学模型拟合等方法分析有机物(含PPCPs)去除效果及特性.本研究可深入认识臭氧催化氧化技术处理城市污水ROC的特性,为该技术在城市污水ROC处理中的实际应用奠定基础.

1 方法与材料

1.1 试验水样

研究所用的ROC水样取自北京某城市污水再生水厂,其进水为某城市污水处理厂二级生化(采用厌氧-缺氧-好氧处理工艺)出水,再生水厂采用超滤加反渗透工艺,反渗透系统中浓水的产水率在35%左右.水样水质基本参数见表1.

表1 ROC常规水质指标信息

Table 1 Index information of ROC conventional water quality

指标	$\rho_{\text{COD}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{DOC}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	$\text{SUVA}/(\text{L}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1})$
数值	65.409±2.520	21.320±1.350	0.434±0.001	2.030±0.147

其中,比紫外线吸收率(specific ultraviolet absorbance, SUVA)能够表征有机物中具有非饱和结构的多寡,可通过254 nm波长下的紫外吸光度(UV_{254})与溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)的比值来计算.

1.2 臭氧催化氧化试验

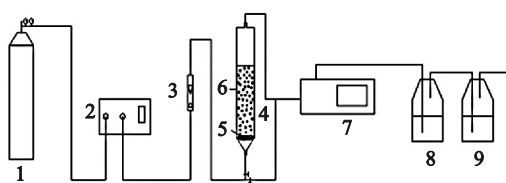
试验流程如图1所示.反应器总体积约为2.7 L,有效体积为2 L.催化剂以活性氧化铝为载体,负载锰、钕金属氧化物而制成(北京英诺伟霆生产).采用单因素试验,研究臭氧投加量、初始pH对臭氧催化氧化去除城市污水ROC中有机物

的影响.在不调节废水初始pH条件下,研究臭氧质量浓度(11, 13, 15, 17, 19, 21 mg/L)的影响;在所得最优臭氧投加量下,研究废水初始pH(3, 5, 7.3(原水), 9, 11)对处理效果的影响.在0, 20, 40, 60, 80 min时取样检测COD, DOC和 UV_{254} ,每次分析测试3个平行样.通过方差分解分析(analysis of variance, ANOVA)来分析各组数据是否存在显著差异.

1.3 常规有机物指标分析

COD采用《HJ 828—2017水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》测定;溶解性有机碳(DOC)使

用 TOC 分析仪(TOC-L, 日本岛津)测定;UV₂₅₄ 使用紫外可见分光光度计(DR 6000, 美国 HACH)测定。



1—高纯氧气罐; 2—臭氧发生器; 3—气体流量计;
4—管式硼硅玻璃氧化反应器; 5—曝气盘; 6—取样口;
7—在线臭氧浓度分析仪; 8,9—吸收瓶。

图 1 臭氧催化氧化装置

Fig. 1 Ozone catalytic oxidation units

1.4 有机物特性分析

采用不同分子质量(100, 30, 10, 5, 3, 1 ku)的超滤膜(PL 系列, 美国 Millipore)来进行有机物的分子质量分级, 通过测定不同分子质量出水的 COD, 采用减差法测得不同分子质量的有机物含量; 采用 XAD-8 树脂和 XAD-4 树脂(美国 Amberlite)将 ROC 中的有机物分成 5 个组分, 疏水酸(HOA)、疏水碱(HOB)、疏水中性(HON)、弱疏水酸(WHOA)和亲水性物质(HIM), 基于各组分的 COD 值来确定其在废水中的占比。

采用三维荧光光谱仪(日立 F-7000)进行三维荧光检测. 激发扫描波长(λ_{Ex})为 200~450 nm, 发射扫描波长(λ_{Em})为 250~600 nm; 采用哈希 DR6000 紫外可见分光光度计进行紫外-可见吸收光谱(ultraviolet-visible absorbance spectroscopy, UV-Vis)分析, 波长扫描范围为 190~900 nm。

采用气相色谱联用质谱(gas chromatography mass spectroscopy, GC-MS)对 ROC 中的有机物种类进行分析. 采用 Oasis 亲水亲脂平衡(hydrophile lipophilic balance, HLB)固相萃取小柱(美国 Waters)进行富集处理, 之后采用 10 mL 二氯甲烷洗脱小柱. 使用氮吹仪(CM200 型, 北京成萌伟业)将洗脱液浓缩至 0.5 mL, 待测. 操作条件为: 柱箱温度为 40.0 °C, 进样温度为 220.0 °C, 以 99.999% 高纯氦气作为载气, 总流量为 67.5 mL/min, 柱流量为 1.26 mL/min, 分流比为 50:1。

采用液相色谱联用质谱(liquid chromatograph mass spectrometer, LC-MS)对 ROC 中的 PPCPs(31 种)进行定量分析. 采用 HLB 固相萃取小柱进行富集处理, 之后采用 8 mL 甲醇洗脱小柱. 使用氮吹仪将洗脱液浓缩至近干

后, 加入 100 ng(1 μ g/mL, 100 μ L)内标混标(磺胺二甲嘧啶 D4、卡马西平 D10、罗红霉素 D7、氯霉素 D5、诺氟沙星 D5、去甲基霉素), 用甲醇定容至 1 mL, 待测. 液相色谱流动相 A 选择 0.2% 甲酸-2 mmol/L 乙酸铵-水溶液, 流动相 B 选用乙腈。

1.5 自由基捕获方法

利用电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)光谱仪 A300-10/12(德国 Bruker), 以浓度为 50 mmol/L 的 5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉(上海 Acmecc)为自由基捕获剂进行测定分析. EPR 光谱仪中的微波工作频率设定为 X 波段, 微波频率设为 9.80 GHz, 中心磁场强度设为 336.44 mT, 时间常数选择 5.12 ms, 扫描宽度选择 20 mT。

1.6 反应动力学方程拟合方法

采用零级、一级和二级反应动力学模型对 COD 降解规律进行探究, 其表达式分别如式(1)~(3)所示:

$$\rho_t = kt + \rho_0, \quad (1)$$

$$\ln \frac{\rho_t}{\rho_0} = k_1 t, \quad (2)$$

$$\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_t} = k_2 t. \quad (3)$$

其中: ρ_t 为 t 时刻 ROC 中 ρ_{COD} 值, mg/L; t 为时间, min; ρ_0 为 ρ_{COD} 初始值, mg/L; k, k_1, k_2 分别为零级、一级、二级反应动力学速率常数。

2 结果与讨论

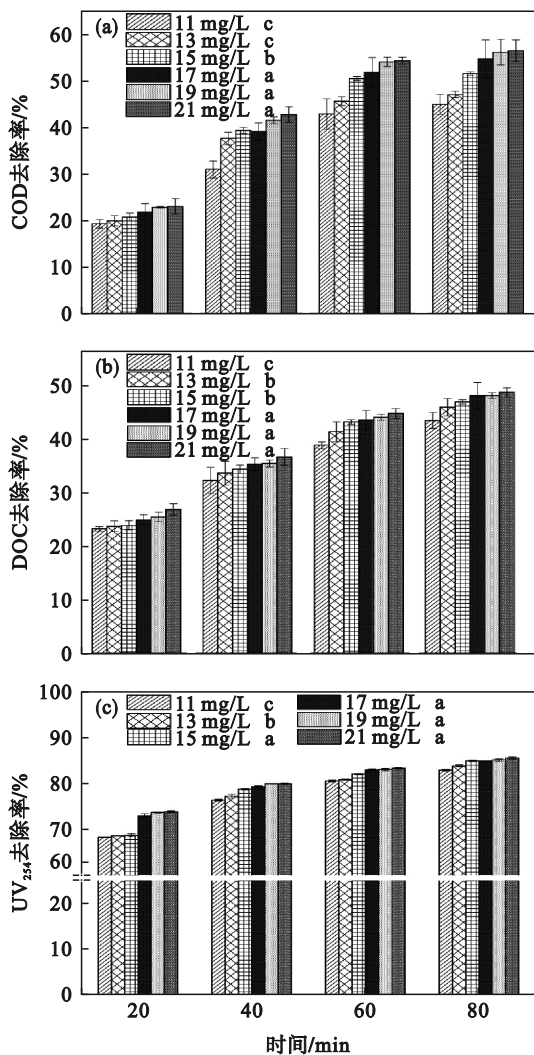
2.1 臭氧浓度对催化氧化效果的影响

图 2 为不同臭氧浓度下 COD, DOC 和 UV₂₅₄ 的去除率. 在臭氧质量浓度为 11~21 mg/L 范围内, COD, DOC 和 UV₂₅₄ 的去除率随臭氧质量浓度增加而增加. 当臭氧质量浓度达到最大(21 mg/L)时, 处理 80 min 后, COD, UV₂₅₄ 和 DOC 去除率分别为 56.57%, 85.68%, 48.65%, 尽管此时有机物去除率最高, 但臭氧质量浓度高于 17 mg/L 后有机物去除率增长变缓. 臭氧质量浓度为 17, 19, 21 mg/L 时 COD、DOC 去除率的差异并不显著($P > 0.05$).

Sonntag 等^[13]指出 \cdot OH 在水中与有机物的反应速率常数可达 3.5×10^4 (mg/L)⁻¹·s⁻¹, 提高反应的臭氧质量浓度会直接提高氧化反应的速率. 但随着中间产物的产生, 部分中间产物与 \cdot OH 的反

应速率低于初始反应速率,导致有机物的去除速率降低,直至趋于稳定.因此,本研究中选择的最优臭氧投加质量浓度为17 mg/L,处理80 min后,COD,DOC和UV₂₅₄的去除率分别为55.75%,48.05%和85.05%,有机物的去除效果与其研究结果类似^[6-7].出水COD为28.93 mg/L,满足GB 18918—2002中1级A标准的排放限值.

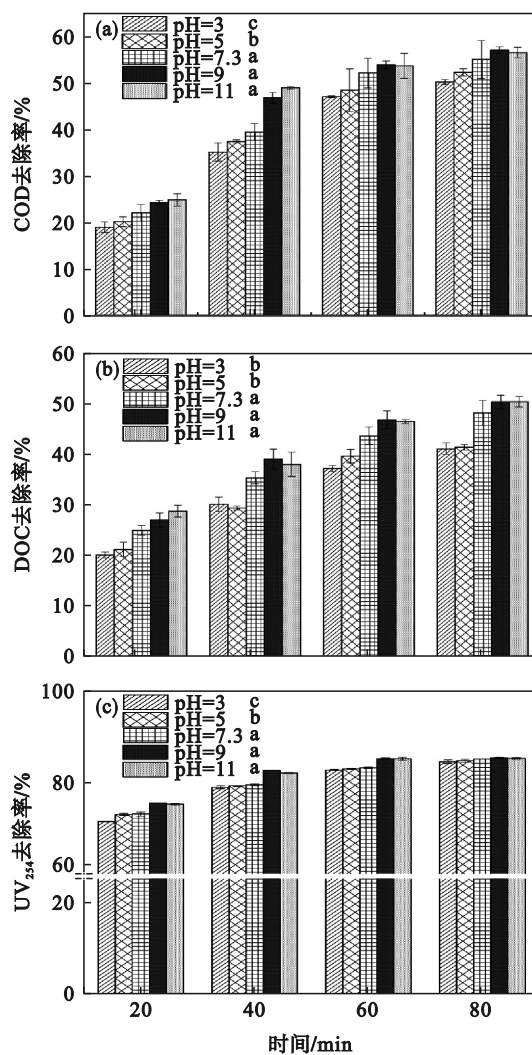
当水样呈碱性时,有机物的去除率明显优于原水pH(7.3)下的臭氧催化氧化效果,特别是在反应初期(20 min和40 min时).在pH=9时,反应80 min后,COD,DOC和UV₂₅₄的去除率分别为56.79%,50.24%和85.31%.继续提高初始pH为11,其在反应60 min和80 min时对COD和DOC的去除率略低于pH为9时的值.



注:图例边的字母表示不同组别之间差异显著(P<0.05)

图2 不同臭氧浓度下COD,DOC和UV₂₅₄的去除率(平均值±标准差)

Fig. 2 COD,DOC and UV₂₅₄ removal rates at different ozone concentrations (mean±standard error) (a)—COD; (b)—DOC; (c)—UV₂₅₄.



注:图例边的字母表示不同组别之间差异显著(P<0.05)

图3 不同初始pH下COD,DOC和UV₂₅₄的去除率(平均值±标准差)

Fig. 3 COD,DOC and UV₂₅₄ removal rates at different initial pH (mean±standard error) (a)—COD; (b)—DOC; (c)—UV₂₅₄.

2.2 初始pH对臭氧催化氧化效果的影响

图3为不同初始pH下COD、UV₂₅₄和DOC的去除率.初始pH对ROC有机物的去除有较大的影响.在原水pH=7.3下,臭氧催化氧化反应80 min,COD,DOC和UV₂₅₄的去除率分别为55.75%,48.05%和85.05%.在废水初始pH为3到9的范围内,随着pH的增大,有机物的去除率也随之增加.

当水环境为酸性时,有机物解离时会产生高密度的电子云与臭氧分子发生亲电和亲核反应,称为直接反应.直接反应的速率低于羟基自由基氧化有机物的反应速率^[14].还有一些有机物,如羧酸类,与金属离子会形成胶体物质吸附在催化剂表面,阻碍催化剂和臭氧的反应^[15].与此同时,城市污水ROC中存在一些天然的正基清除剂,

如碳酸盐、重碳酸盐等,这些化合物在酸性条件下会消耗氧化剂,影响水中有机物的去除^[16].而在碱性 pH 下,臭氧存在于 OH⁻的环境中,可以通过分解来产生大量的·OH与有机物发生反应^[17].OH⁻的存在除了能催化·OH的产生,还会与臭氧反应产生超氧自由基(·O²⁻),促进水中有机污染物的去除^[18].Khuntia等^[14]报道当 pH 由 3 升到 9 时,臭氧催化氧化对苯酚的去除率从 11% 提升到 44%.本研究中 pH 在 3~9 时的试验结果与其相近,但当 pH 过高时,·OH 会发生淬灭反应^[19],出水的有机物去除率反而降低,呈现轻微抑制效果^[20],本研究结果与之一致.

由于 pH=7.3, 9, 11 这 3 组的有机物去除率数据并未存在显著差异,特别在反应后期(60 min 和 80 min),提升 pH 对有机物的去除率提升幅度很小(图 3);再者考虑到改变废水 pH 的成本较高,故本研究中选择原水 pH(7.3)为废水最优初始 pH.

2.3 最优处理条件下反渗透浓水中有机物去除特性

经 2.1 节和 2.2 节研究得到最优参数为:臭氧

质量浓度 17 mg/L, pH=7.3, 反应时间 80 min, 在最优处理条件下研究城市污水 ROC 中有机物去除特性.

2.3.1 不同分子质量的有机物去除效果

不同分子质量的有机物去除效果和分布如图 4 所示.由图 4 可知,城市污水 ROC 的分子质量 <1 ku 有机物为绝大多数,占比 68.76%;其次是分子质量为 3~5 ku 和 30~100 ku 的有机物,分别占比 8.65% 和 6.91%.大于 100 ku 的有机物占比最少,为 2.61%.其他研究也报道城市污水二级出水的有机物以小分子质量(<3 ku)为主^[21-22].经臭氧催化氧化后,分子质量 >100 ku 的有机物被完全去除,分子质量 >30 ku 的有机物也能被有效去除(去除率 95.46%),在出水中占比仅为 0.71%;但出水中分子质量 <1 ku 的有机物比重增加,由原来的 68.76% 增长至 85.13%.这可能是由于臭氧催化氧化可降解 ROC 中的大分子有机物,但部分有机物未被完全降解,以小分子形式存在,无法被继续矿化;另一方面,一些分子质量相对较小的难降解有机污染物,如腐殖酸类有机物,也无法被臭氧催化氧化降解从而残留在出水中^[23].

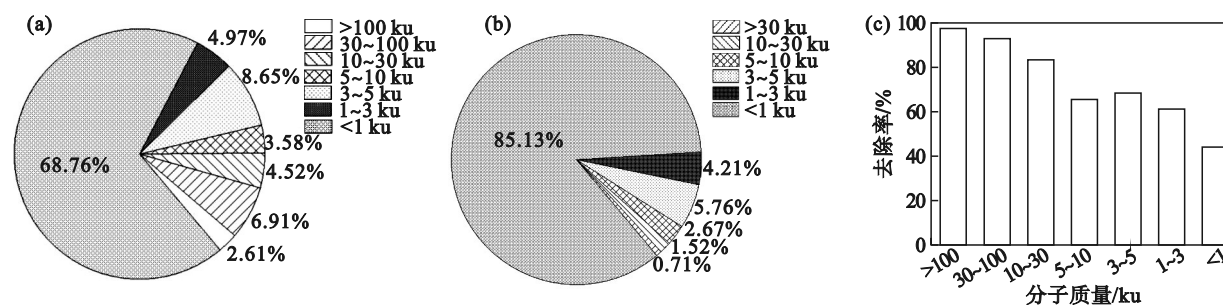


图 4 臭氧催化氧化前后 ROC 的有机物分子质量分布和去除率

Fig. 4 Molecular weight distribution removal rates of ROC before and after ozone catalytic oxidation

(a) —原水; (b) —处理后出水; (c) —不同分子质量的有机物去除率.

2.3.2 亲疏水性有机物的去除效果

图 5 为臭氧催化氧化处理前后 ROC 中亲疏水性有机物含量(基于 DOC 测定)的变化情况.原水中 HOA 的含量最高(占比 30.67%),其次是 HIM(占比 30.58%), WHOA 的含量最低(占比 9.68%).该结果与前人的研究结果类似. Gong 等^[24]发现,HOA 和 HIM 是城市污水处理厂二级出水的主要组分,占总 DOC 的 36% 和 32%. Jin 等^[25]也表明 HOA 是城市污水二级生化出水最主要的组分.

经臭氧催化氧化处理后,出水中 HIM 含量最高(占比为 32.47%),其次是 HOB(占比为 30.24%), WHOA 的含量最低(占比为 9.12%).

HOA 组分的去除率达到 72.06%. HOA 包括一些共轭结构数量较多的大分子有机物等,臭氧化作用会使得大分子有机物氧化裂解.并且在反应时,臭氧分子会优先攻击 HOA 组分^[26]. HIM 的去除率仅为 44.2%.其他研究结果也表明臭氧催化氧化技术对疏水性有机物的降解效果强于亲水性物质^[27].

2.3.3 基于三维荧光光谱图分析的有机物去除效果

图 6 是臭氧催化氧化前后 ROC 的三维荧光光谱图, λ_{Ex} 为发射波长, λ_{Em} 为激发波长. I 区(200~250 nm/250~330 nm)和 II 区(200~250 nm/330~380 nm)代表酪氨酸和具有可生化性的芳香

族蛋白质类有机物, III 区(200~250 nm/380 nm 以上)表示疏水性酸、富里酸类物质; IV 区(250 nm 以上/280~380 nm)是溶解性微生物代谢产物; V 区(250 nm 以上/380 nm 以上)为腐殖酸类有机物.

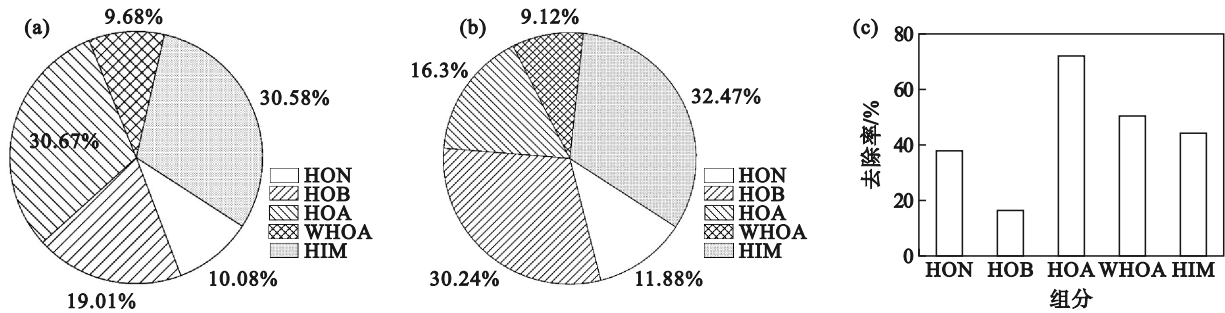


图 5 臭氧催化氧化前后 ROC 中有机物亲疏水性特性

Fig. 5 Hydrophobic/hydrophilic properties of organic matters in ROC before and after ozone catalytic oxidation

(a)—原水; (b)—处理后出水; (c)—各组分去除率.

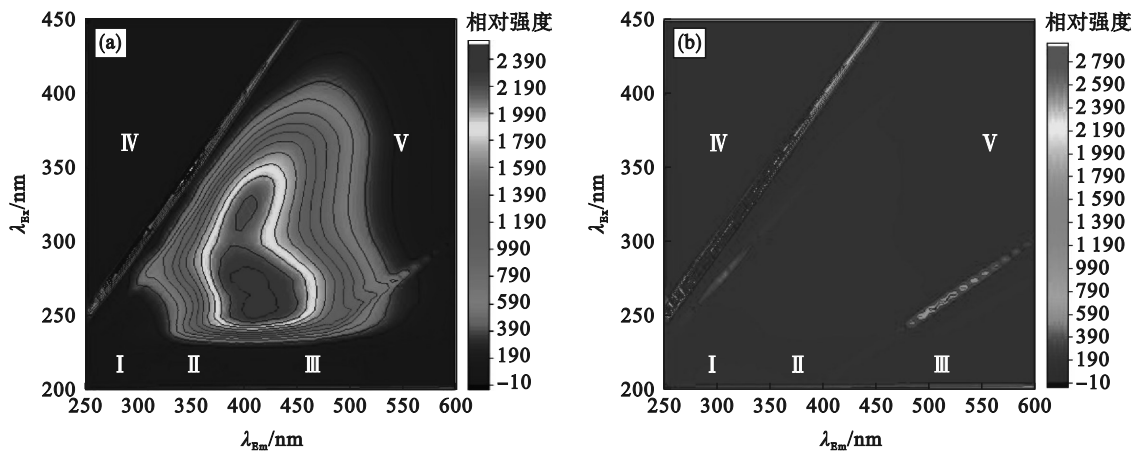


图 6 臭氧催化氧化处理前后 ROC 的三维荧光光谱图

Fig. 6 Three-dimensional fluorescence spectrogram of ROC before and after ozone catalytic oxidation treatment

(a)—原水; (b)—处理后出水.

原水在 5 个区域内均存在荧光峰,且在区域 V 峰强度高,说明其有机物以腐殖酸类为主,其次是一些溶解性微生物代谢产物、疏水性酸、富里酸类物质以及芳香族类化合物.出水仅残留有极少量的区域 III、IV 和 V 内有机物,大部分腐殖酸类物质、溶解性微生物代谢产物被臭氧催化氧化分解.李欣欣等^[28]对臭氧催化氧化处理前后煤化工废水 ROC 进行三维荧光光谱图分析,其处理前后的区域特征均与本结果类似.

2.3.4 基于紫外-可见吸收光谱分析的有机物去除效果

在 190~900 nm 波长范围内对臭氧催化氧化处理前后 ROC 的吸光度进行分析,如图 7 所示.

在 200~240 nm 处,臭氧催化氧化处理前后的水样均出现强烈的吸收峰,其原因为水样中存在芳香族、C=C、C=O、N=N 以及一些共轭双键类化合物^[29];原水的强吸收峰高于出水的值,说明

臭氧催化氧化处理对此类难降解有机物有一定的去除效果.在 250~300 nm 和 300~370 nm 处,出水的吸光度值明显低于进水的值,这表明一些芳香烃类以及含氮杂环有机化合物能被臭氧催化氧化有效降解^[30].

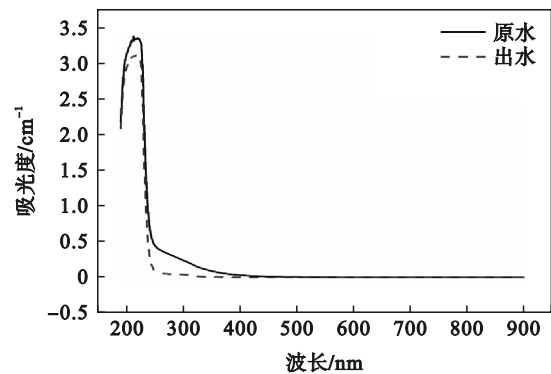


图 7 臭氧催化氧化处理前后 ROC 的 UV-Vis 光谱图

Fig. 7 UV-Vis spectrogram of ROC before and after ozone catalytic oxidation treatment

2.3.5 基于气相色谱联用质谱全扫分析的可溶性有机物去除效果

采用 GC-MS 分析臭氧催化氧化处理前后 ROC 中可溶性有机物组分的变化,结果如图 8 所示.与进水相比,出水的 GC-MS 图谱中峰数量减少,峰面积降低了 53.82%.同时,根据保留时间的有效峰面积可知,臭氧催化氧化处理后出现了新的产物峰(图 8b 中的框表示一种新产物峰),这些峰可能是臭氧催化氧化过程中未被完全降解的中间产物^[31].

ROC 原水中的有机物种类包含烷烃、多环烷烃、烯烃、酮类、酯类、腈类、苯系物和多环芳烃类化合物,成分相对复杂.在检测到的 20 种溶解性有机物中,芳香族类化合物有 9 种,占全部峰面积的 64.49%.芳香族类化合物在出水中并未检出,说明臭氧催化氧化工艺对该类有机物的去除效果非常明显.

GC-MS 结果表明出水中的有机物主要为烷烃类,其次还包括少量的酯类、酮类与烯烃类化合物,这些有机物分子质量相对较小.出现这种结果的原因有两点:一是·OH 更容易攻击到大分子有机物的化学键,小分子化合物在臭氧催化氧化体系处理的优先级较低,导致其去除率不高^[32];二是大分子有机物的降解会生成小分子有机物,使小分子有机物数量增加,该结果与 UV-Vis 的分析结果保持一致.

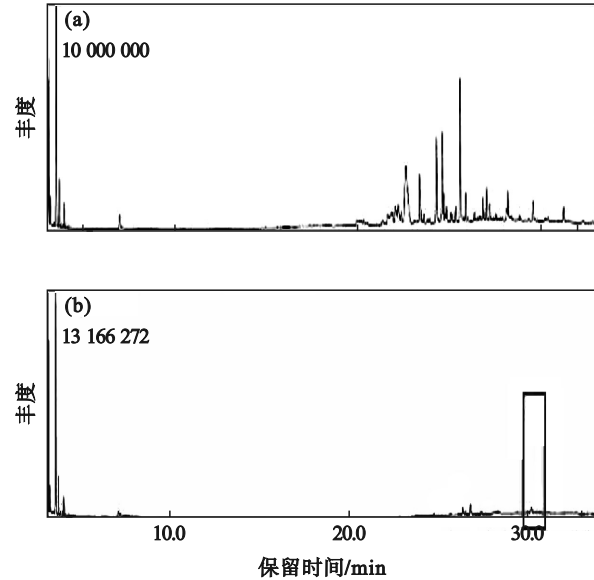


图 8 臭氧催化氧化处理前后 ROC 的 GC-MS 全扫图谱
Fig. 8 GC-MS full sweep spectra of ROC before and after ozone catalytic oxidation treatment

(a)—原水; (b)—处理后出水.

2.3.6 反渗透浓水中 PPCPs 去除效果

采用 LC-MS 检测了废水中常见的 31 种医药和个人护理产品.进水中共有 18 种 PPCPs 被检出,质量浓度为 2.803~101.939 ng/L(表 2).出水中共检出 5 种 PPCPs,质量浓度为 1.858~6.970 ng/L,这表明臭氧催化氧化能够有效去除多数抗生素.先前研究也表明臭氧催化氧化能够有效降解抗生素^[33-34].

表 2 ROC 臭氧催化氧化处理后 PPCPs 组分分析

Table 2 Analysis of PPCPs composition after ozone catalytic oxidation of ROC

序号	种类	PPCPs	质量浓度		
			原水	出水	检出限
1	磺胺类	磺胺甲恶唑(SMX)	68.559	N. D. ^a	0.116
2		磺胺吡啶(SPD)	59.064	N. D. ^a	1.340
3		磺胺间甲氧嘧啶(SMM)	7.141	6.970	0.095
4		磺胺嘧啶(SD)	7.971	N. D. ^a	0.417
5		甲氧苄啶(TP)	5.866	N. D. ^a	0.017
6	大环内酯类	阿奇霉素(ATM)	15.969	2.898	2.470
7		罗红霉素(RTM)	66.872	N. D. ^a	0.062
8		克拉霉素(CTM)	24.280	N. D. ^a	0.056
9		红霉素(ETM)	65.864	2.929	0.112
10	喹诺酮类	环丙沙星(CPX)	33.922	N. D. ^a	0.993
11		氧氟沙星(OFX)	101.939	1.858	0.164
12	酰胺醇类	氟苯尼考(FF)	19.640	N. D. ^a	0.508
13	非多烯类	灰黄霉素(GSV)	7.745	N. D. ^a	0.819
14		利托那韦(RTV)	2.803	2.284	0.618
15		苯扎贝特(BF)	10.137	N. D. ^a	0.011
16		卡马西平(CBZ)	6.594	N. D. ^a	0.037
17		氯贝酸(CA)	19.729	N. D. ^a	7.598
18		双氯芬酸(DF)	36.842	N. D. ^a	1.090

注: N. D.^a 为未检出.

磺胺类抗生素是本研究所用城市污水 ROC 中检出种类最多的一类,共检出 5 种(SMM, SMX, SPD, SD, TP),质量浓度为 5.866~68.599 ng/L (表 2).这是一类广谱合成的抗菌剂,因其人畜共用、价格低廉且治疗效果好的诸多优点而被广泛地应用于医疗、畜牧养殖、农业等行业^[35].高俊红等^[36]在兰州市污水处理厂出水中检出 8 种磺胺类抗生素,其质量浓度为 30~127 ng/L;Dutta 等^[37]在中国台湾省某城市污水处理厂出水中检出 2 种磺胺类抗生素,其质量浓度为 11.4~201 ng/L. 综上可知,本研究中磺胺类抗生素的检出范围与其他研究结果相近.经臭氧催化氧化处理后,SMX, SPD, SD, TP 能被完全去除,在出水中均未检出;但 SMM 的去除率不佳,仅为 2.39%,出水质量浓度为 6.970 ng/L. 氧氟沙星(OFX)在所检出的 PPCPs 中含量最高,进水中质量浓度为 101.939 ng/L,其在出水中质量浓度为 1.858 ng/L,去除率达 98.18%. OFX 是人类活动中极为常见的抗生素.据统计,在 2010—2015 年,OFX 是北京市综合医院最常用的抗生素药品,其占比高达 19.9%^[38].

2.4 羟基自由基的捕获试验结果

通过电子顺磁共振光谱 (electron paramagnetic resonance, EPR) 试验来验证·OH 的产生.试验设置三组:一组只持续通入 17 mg/L 的

臭氧;二组投加 Al₂O₃ 催化剂,并持续通入 17 mg/L 的臭氧;三组只投加 Al₂O₃ 催化剂,不通入臭氧,结果如图 9 所示.可知,在有催化剂和臭氧通入的条件下,电子顺磁共振波谱中有 4 条波线,且强度为 1:2:2:1,表明有·OH 的产生.即臭氧催化氧化在降解 ROC 中有机物的作用机理与·OH 的产生有关.

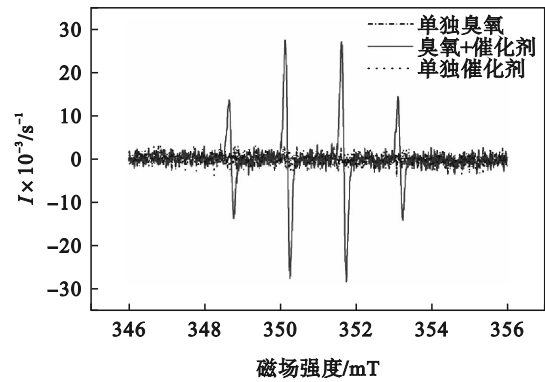


图 9 电子顺磁共振光谱图

Fig. 9 Electron paramagnetic resonance spectrogram

2.5 臭氧催化氧化降解有机物的动力学研究

图 10 是最优反应条件下臭氧催化氧化降解 COD 过程的动力学拟合结果.由图可知,臭氧催化氧化更符合二级反应动力学,其拟合效果更好,说明本研究的城市污水 ROC 中 COD 的臭氧催化氧化速率受 COD 浓度影响较大.

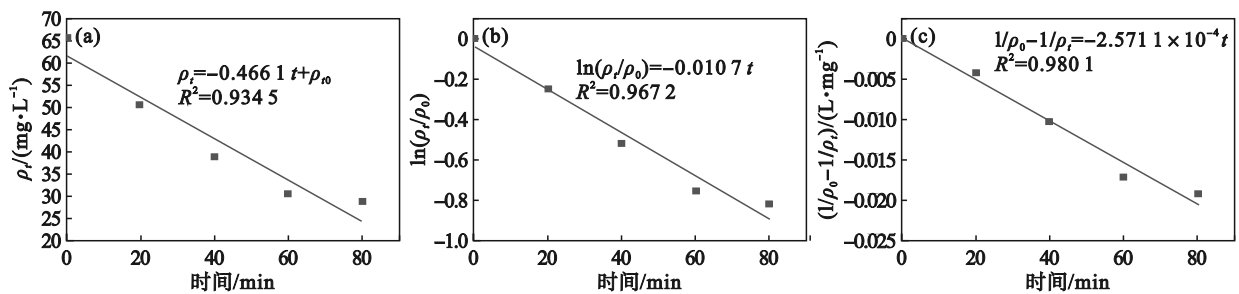


图 10 臭氧催化氧化处理城市污水 ROC 的 COD 降解动力学拟合结果

Fig. 10 Kinetic fitting of COD degradation in municipal wastewater ROC treated by ozone catalytic oxidation

(a)—零级反应; (b)—一级反应; (c)—二级反应.

3 结 论

1) 最优反应条件为臭氧质量浓度 17 mg/L, 原水 pH 7.3, 反应时间 80 min, COD、DOC 和 UV₂₅₄ 去除率分别为 55.75%, 48.05% 和 85.05%, 出水 COD 为 28.93 mg/L, 低于 GB 18918—2002 中 1 级标准的 A 标准.

2) 在最优条件下,臭氧催化氧化技术对大分

子有机物 (>30 ku) 的去除率为 95.46%, 对 HOA 的去除率为 72.06%; UV-Vis、三维荧光光谱图分析结果表明,ROC 中的大分子腐殖酸类、芳香族类以及溶解性有机物能被有效去除;GC-MS 结果显示 ROC 中的芳香族化合物能被有效去除,且总的出峰数量减少,峰面积降低了 53.82%;LC-MS 的结果表明,该工艺能有效去除 ROC 中的大部分 PPCPs.

3) 电子顺磁共振光谱试验印证臭氧催化氧

化有机物的过程中产生了活性物质·OH。臭氧催化氧化对 COD 的去除更符合二级反应动力学模型,说明 COD 降解速率受其浓度影响较大。

参考文献:

- [1] Deng S X, Yan X T, Zhu Q Q, et al. The utilization of reclaimed water: possible risks arising from waterborne contaminants [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 113020.
- [2] 史普鑫,杨萍萍,丁晔,等.市政反渗透浓水及其深度处理工艺研究进展[J].*化学工业与工程*,2023,40(2):114-122. (Shi Pu-xin, Yang Ping-ping, Ding Ye, et al. Research progress on municipal reverse osmosis concentrate and its advanced treatment technology [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2023, 40(2): 114-122.)
- [3] 韦晓竹.反渗透浓水中有机的分析及去除研究[D].天津:天津大学,2014. (Wei Xiao-zhu. Study on analysis and removal of organics in reverse osmosis concentrate [D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.)
- [4] Shanmuganathan S, Loganathan P, Kazner C, et al. Submerged membrane filtration adsorption hybrid system for the removal of organic micropollutants from a water reclamation plant reverse osmosis concentrate [J]. *Desalination*, 2017, 401: 134-141.
- [5] Liu L, Li Y, Yoza B A, et al. A char-clay composite catalyst derived from spent bleaching earth for efficient ozonation of recalcitrants in water [J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 699: 134395.
- [6] 黄南,李阳,吴乾元,等.臭氧高效催化氧化处理城市污水反渗透浓水[J].*工业水处理*,2021,41(12):56-59. (Huang Nan, Li Yang, Wu Qian-yuan, et al. Effective treatment of municipal wastewater reverse osmosis concentrate by catalytic ozonation technology [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(12): 56-59.)
- [7] Yang L Y, Sheng M, Li Y J, et al. A hybrid process of Fe-based catalytic ozonation and biodegradation for the treatment of industrial wastewater reverse osmosis concentrate [J]. *Chemosphere*, 2020, 238: 124639.
- [8] Chen X R, Gu H, Sun X L, et al. Improvement of coal gasification reverse osmosis concentrate treatment by Cu-Co-Mn/AC catalytic ozonation [J]. *Water Science and Technology*, 2023, 87(1): 144-156.
- [9] He Y L, Zhang H, Li J J, et al. Treatment of landfill leachate reverse osmosis concentrate from by catalytic ozonation with γ - Al_2O_3 [J]. *Environmental Engineering Science*, 2018, 35(5): 501-511.
- [10] Chen Y, Chen C M, Yoza B A, et al. Efficient ozonation of reverse osmosis concentrates from petroleum refinery wastewater using composite metal oxide-loaded alumina [J]. *Petroleum Science*, 2017, 14(3): 605-615.
- [11] Sun W Q, Xiao Z Q, Sun Y J, et al. Preparation of Cu-Ce@ γ - Al_2O_3 and study on catalytic ozone oxidation for the treatment of RO concentrate water [J]. *Water*, 2022, 14(18): 2881.
- [12] Wang J D, Zhang T, Mei Y, et al. Treatment of reverse-osmosis concentrate of printing and dyeing wastewater by electro-oxidation process with controlled oxidation-reduction potential (ORP) [J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 621-626.
- [13] Sonntag C V, Gunten U V, Sonntag C V, et al. Chemistry of ozone in water and wastewater treatment: from basic principles to applications [M]. [s.l.]: IWA Publishing, 2012.
- [14] Khuntia S, Sinha M K, Singh P. Theoretical and experimental investigation of the mechanism of the catalytic ozonation process by using a manganese-based catalyst [J]. *Environmental Technology*, 2021, 42(4): 632-639.
- [15] Gome A, Upadhyay K. Removal of persistent chemical oxygen demand from pharmaceutical wastewater by ozonation at different pH [J]. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2023, 20(2): 2087-2098.
- [16] 刘雪莲.基于臭氧的高级氧化技术强化处理反渗透浓水[D].天津:天津大学,2020. (Liu Xue-lian. Enhanced treatment of reverse osmosis concentrated water by ozone based advanced oxidation processes [D]. Tianjin: Tianjin University, 2020.)
- [17] Gharbani P, Khosravi M, Tabatabaie S M, et al. Degradation of trace aqueous 4-chloro-2-nitrophenol occurring in pharmaceutical industrial wastewater by ozone [J]. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2010, 7(2): 377-384.
- [18] 孙培柳.改性钢渣催化剂的制备及催化臭氧氧化苯酚研究[D].北京:中国地质大学(北京),2021. (Sun Pei-liu. Preparation of modified steel slag catalyst and its catalytic ozonation of phenol [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2021.)
- [19] 赵俊娜,李再兴,刘艳芳,等. Mn/ γ - Al_2O_3 催化剂的制备及头孢合成废水的催化臭氧氧化法深度处理[J].*化工环保*, 2014, 34(5): 475-480. (Zhao Jun-na, Li Zai-xing, Liu Yan-fang, et al. Preparation of Mn/ γ - Al_2O_3 catalyst and advanced treatment of cephalosporin synthesis wastewater [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2014, 34(5): 475-480.)
- [20] 王宏伟,王天来,齐岩,等.臭氧催化氧化工艺中 pH 值对催化剂活性的影响研究[J].*化工科技*, 2017, 25(5): 53-56. (Wang Hong-wei, Wang Tian-lai, Qi Yan, et al. Effect of pH value on catalytic activity in catalytic ozonation process [J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2017, 25(5): 53-56.)
- [21] Zheng X, Khan M T, Croué J P. Contribution of effluent organic matter (EfOM) to ultrafiltration (UF) membrane fouling: isolation, characterization, and fouling effect of EfOM fractions [J]. *Water Research*, 2014, 65: 414-424.
- [22] 李小炼.城市污水厂二级出水 EfOM 超滤膜污染控制及机理研究[D].广州:广州大学,2021. (Li Xiao-lian. Study on pollution control and mechanism of EfOM ultrafiltration membrane in secondary effluent of municipal sewage plant [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2021.)
- [23] 李粟波.非均相催化剂和过氧化氢催化臭氧氧化深度去除再生水中有机物效能评价[D].北京:北京林业大学,2020. (Li Su-bo. Evaluation on the removal of organics from reclaimed water by heterogeneous catalysts and hydrogen peroxide catalytic ozonation processes [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020.)
- [24] Gong J L, Liu Y D, Sun X B. O_3 and UV/ O_3 oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater [J]. *Water Research*, 2008, 42(4/5): 1238-1244.
- [25] Jin P K, Jin X, Bjerkelund V A, et al. A study on the reactivity characteristics of dissolved effluent organic matter (EfOM) from municipal wastewater treatment plant during ozonation [J]. *Water Research*, 2016, 88: 643-652.
- [26] 李敏. Mn(II)@ γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化石化二级出水的应用研究[D].北京:中国环境科学研究院,2022. (Li Min. Application of Mn(II)@ γ - Al_2O_3 catalytic

- ozonation in petrochemical secondary effluent[D].Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Science, 2022.)
- [27] Ikhtlaq A, Brown D R, Kasprzyk-Hordern B. Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on ZSM-5 zeolites[J].*Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154/155: 110-122.
- [28] 李欣欣,解立平,王蒙,等.回流固定床臭氧催化氧化煤化工反渗透浓水[J].*化工进展*, 2020, 39(2): 760-766. (Li Xin-xin, Xie Li-ping, Wang Meng, et al. Ozone catalytic oxidation of reverse osmosis concentrated water by fixed bed with reflux [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(2): 760-766.)
- [29] Gao L H, Li S L, Wang Y T. Effect of different pH coking wastewater on adsorption of coking coal[J].*Water Science and Technology*, 2016, 73(3): 582-587.
- [30] Yan L H, Su R G, Zhang C S, et al. Assessing the dynamics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Yellow Sea and the East China Sea in autumn by EEMs-PARAFAC [J].*Science China Chemistry*, 2012, 55(12): 2595-2609.
- [31] 渠冰. γ - Al_2O_3 负载金属氧化物催化臭氧氧化焦化废水的RO浓水[D]. 武汉: 华中科技大学, 2020. (Qu Bing. Ozonation of reverse osmosis concentrate from bio-treated coking wastewater with metal oxide supported on γ - Al_2O_3 [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2020.)
- [32] Chen Y W, Li S, Hu J Y. Photoelectrocatalytic degradation of organics and formation of disinfection byproducts in reverse osmosis concentrate[J].*Water Research*, 2020, 168: 115105.
- [33] Gotvajn A Ž, Rozman U, Antončič T, et al. Fe^{2+} and UV catalytically enhanced ozonation of selected environmentally persistent antibiotics [J].*Processes*, 2021, 9(3): 521.
- [34] Kråkström M, Saeid S, Tolvanen P, et al. Catalytic ozonation of the antibiotic sulfadiazine: reaction kinetics and transformation mechanisms [J].*Chemosphere*, 2020, 247: 125853.
- [35] 吴雯艳,齐梦钰,张泽坤,等.磺胺类抗生素的污染现状及检测方法研究[J].*环境科学与管理*, 2022, 47(12): 121-126. (Wu Wen-yan, Qi Meng-yu, Zhang Ze-kun, et al. Research progress on pollution status and detection methods of sulfonamide antibiotics [J]. *Environmental Science and Management*, 2022, 47(12): 121-126.)
- [36] 高俊红,王兆炜,张涵瑜,等.兰州市污水处理厂中典型抗生素的污染特征研究[J].*环境科学学报*, 2016, 36(10): 3765-3773. (Gao Jun-hong, Wang Zhao-wei, Zhang Han-yu, et al. Occurrence and the fate of typical antibiotics in sewage treatment plants in Lanzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(10): 3765-3773.)
- [37] Dutta K, Lee M Y, Lai W W P, et al. Removal of pharmaceuticals and organic matter from municipal wastewater using two-stage anaerobic fluidized membrane bioreactor[J].*Bioresour Technol*, 2014, 165: 42-49.
- [38] 王紫荆,吴瑶,吴俊慧,等.2010—2015年北京市综合医院抗生素使用现状[J].*中华疾病控制杂志*, 2020, 24(8): 946-950. (Wang Zi-jing, Wu Yao, Wu Jun-hui, et al. Antibiotics use in general hospitals in Beijing from 2010 to 2015 [J]. *Chinese Journal of Disease Control & Prevention*, 2020, 24(8): 946-950.)

(上接第1300页)

- [5] Lu Y T, Zhao W Y, Cui Z T, et al. The anisotropic elastic behavior of the widely-used triply-periodic minimal surface based scaffolds [J].*Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2019, 99: 56-65.
- [6] 李祥,高芮宁,熊胤泽,等.基于TPMS结构的多孔钛制备与表征[J].*稀有金属材料与工程*, 2020, 49(1): 325-330. (Li Xiang, Gao Rui-ning, Xiong Yin-ze, et al. Fabrication and characterization of porous titanium based on TPMS structure [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(1): 325-330.)
- [7] 石志良,高杰,王伟,等.钛合金变形Gyroid单元多孔结构设计与分析[J].*稀有金属材料与工程*, 2022, 51(7): 2631-2636. (Shi Zhi-liang, Gao Jie, Wang Wei, et al. Design and analysis of porous structure of titanium alloy deformed Gyroid unit [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2022, 51(7): 2631-2636.)
- [8] 杜义贤,孙鹏飞,付君健,等.I-WP型极小曲面空心多孔结构设计及力学性能分析[J].*计算机集成制造系统*, 2022, 28(9): 2739-2747. (Du Yi-xian, Sun Peng-fei, Fu Jun-jian, et al. Design and mechanical properties analysis of I-WP triply periodic minimal surfaces hollow cellular structure [J]. *Computer Integrated Manufacturing Systems*, 2022, 28(9): 2739-2747.)
- [9] Yoo D. Heterogeneous minimal surface porous scaffold design using the distance field and radial basis functions [J].*Medical Engineering & Physics*, 2012, 34(5): 625-639.
- [10] Li D W, Liao W H, Dai N, et al. Comparison of mechanical properties and energy absorption of sheet-based and strut-based gyroid cellular structures with graded densities [J].*Materials*, 2019, 12(13): 2183.