



移动扫码阅读

李前,钱雅洁,刘振鸿,等.紫外过氧化钙联用去除水中的诺氟沙星[J].能源环境保护,2019,33(6):9-13+17.

LI Qian, QIAN Yajie, LIU Zhenhong, et al. Removal of norfloxacin by UV/calcium peroxide in aquatic solution[J]. Energy Environmental Protection, 2019, 33(6): 9-13+17.

# 紫外过氧化钙联用去除水中的诺氟沙星

李前,钱雅洁,刘振鸿\*,薛罡,李珂

(东华大学环境科学与工程学院,上海201620)

**摘要:**分析了CaO<sub>2</sub>在紫外光(UV)催化活化下对诺氟沙星(NFX)的降解特性,考察了反应体系、CaO<sub>2</sub>投加量、初始pH、水体基质(Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)对降解特性的影响,通过抑制剂的加入探索了UV/CaO<sub>2</sub>体系的作用机制。结果表明,在溶液初始pH=6, CaO<sub>2</sub>=1 g/L的条件下, NFX在3 h内的去除率可达96.7%,但当pH升至8时, NFX的去除率降至60%。水体基质中Cl<sup>-</sup>对NFX的降解起促进作用, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>对NFX的降解无显著影响, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>对NFX的降解具有抑制作用; UV/CaO<sub>2</sub>体系中,对NFX降解起主要作用的活性物质为·OH。相比较传统芬顿反应pH=3的作用条件, UV/CaO<sub>2</sub>可在pH=6条件下反应并在近中性条件下有效去除污染物。

**关键词:**CaO<sub>2</sub>; NFX; 降解机制; 近中性**中图分类号:**X703**文献标识码:**A**文章编号:**1006-8759(2019)06-0009-05

## Removal of norfloxacin by UV/calcium peroxide in aquatic solution

LI Qian, QIAN Yajie, LIU Zhenhong\*, XUE Gang, LI Ke

(College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** The performance of norfloxacin (NFX) degradation by ultraviolet (UV) activated CaO<sub>2</sub> were analyzed. The effects of reaction system, CaO<sub>2</sub> dosage, initial pH and water matrix (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) on NFX degradation were investigated. The mechanism of UV/CaO<sub>2</sub> system were studied by adding inhibitor. Experimental results showed that 96.7% NFX was removed in 3 h with 1 g/L CaO<sub>2</sub> dosage at initial pH 6. When the pH increased to 8, the removal of NFX decreased to 60%. The degradation of NFX was promoted by Cl<sup>-</sup>, inhibited by NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and not affected by HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. ·OH was identified as the major reactive substance. Compared with the traditional Fenton reaction (pH=3), UV/CaO<sub>2</sub> could degrade contaminants effectively at circumneutral pH (pH=6).

**Key words:** CaO<sub>2</sub>; Norfloxacin; Degradation mechanism; Circumneutral pH

## 0 引言

随着医药技术的迅速发展,大量的药物和个人护理用品(Pharmaceutical and Personal Care Products, PPCPs)被广泛使用,导致PPCPs被不断排入生态环境中<sup>[1]</sup>。近年来,在污水厂出水、地表水、地下水以及饮用水中均有PPCPs被检出,PPCPs是继除草剂和内分泌干扰物之后在水中普

遍存在的一种痕量有机物,具有含量低、生物富集性高和稳定存在等特点,从而引起了人们的广泛关注<sup>[2-4]</sup>。其中,诺氟沙星(Norfloxacin, NFX)作为一种典型的氟喹诺酮类抗菌药,是治疗肠炎痢疾及泌尿系统感染的常用药,在人畜医用及水产养殖中广泛使用,一旦进入环境水体中短时间内难以去除, NFX在地表水中的检出浓度高达99~120 ng/L<sup>[5]</sup>。环境中高浓度NFX暴露可能诱导产

收稿日期:2019-04-28

基金项目:国家自然科学基金(No.51708097;51878135)

第一作者简介:李前(1994-),男,陕西西安人,硕士,研究方向为水污染控制理论与技术。E-mail:794648413@qq.com

通讯作者简介:刘振鸿(1964-),男,上海人,博士,教授,研究方向为水污染控制理论与技术、废水生物处理模型化研究、资源综合利用及环境材料设计。E-mail:zhhl@dhu.edu.cn

生抗药性病原体等,严重威胁生态安全及公众健康。因此,如何有效去除水中痕量抗生素对于保护水环境具有重要意义。

CaO<sub>2</sub>作为一种传统释氧剂,溶于水后能释放出 O<sub>2</sub>,最初被广泛用于农业种植和水产养殖业<sup>[5]</sup>。近年来的研究发现 CaO<sub>2</sub>不仅能释放出 O<sub>2</sub>,还能释放出氧化性较强的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,因此亦被称为“固态双氧水”<sup>[6]</sup>。基于这一性质,CaO<sub>2</sub>被用于废水处理和土壤修复<sup>[7-9]</sup>,并发挥了其独特的优越性<sup>[10,11]</sup>。据报道,1 g 的 CaO<sub>2</sub>溶于水中理论上能够产生 0.47 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,且 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产量和产速可通过 pH 和温度来控制<sup>[7,12,13]</sup>。相比较传统 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在反应过程中的一次性投加,CaO<sub>2</sub>具有缓慢释放 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的优点,可有效避免 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在作用过程中的快速消耗,从而使反应作用时间更长,达到更高的处理效率<sup>[5]</sup>。虽然 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的氧化性很强,但仅依靠 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化有机污染物,存在时间长、效率低等问题<sup>[6-8]</sup>。因此,一般采用过渡金属离子(如:Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>等)、紫外光等对其进行催化激活,产生氧化性更强的·OH 自由基,从而可加速有机物的降解,提高污染物去除效率。其中,相比较过渡金属离子(如:Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>等)活化和热活化,紫外光活化不仅效率较高,且无二次污染。

本研究采用 UV/CaO<sub>2</sub>降解水中的 NFX,分别考察了不同反应体系、CaO<sub>2</sub>投加量、初始 pH、水体基质(Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)对降解特性的影响。通过抑制剂的加入研究了反应体系的作用机制,研究旨在为水体中 PPCPs 类物质的削减提供理论依据与技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

本研究所用实验材料:过氧化钙(CaO<sub>2</sub>,Sigma-Aldrich),磷酸氢二钠(Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>,Sigma-Aldrich),磷酸二氢钠(NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,Sigma-Aldrich),NFX(C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>,Sigma-Aldrich),氯化钠(NaCl,国药),硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>,国药),碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>,国药),石英杯(圆柱形,圆底直径 6 mm,高 9 mm,壁厚 2 mm)。

### 1.2 实验仪器

UV-2800A 型紫外可见分光光度计(尤尼科,美国),B4-1A 磁力搅拌器(漩涡,上海),UV 反应器,pH 计(梅特勒-托利多,上海)。

### 1.3 有机物分析检测方法<sup>[14]</sup>

先分别配制 0、2、4、6、8 mg/L NFX 标准溶液,利用分光光度计在紫外波长 272.5 nm 下测定各不同浓度对应的吸光度值,并绘制标准工作曲线。NFX 样品的测定取样经 0.22 μm 滤膜过滤后,在紫外波长 272.5 nm 下,利用紫外分光光度计直接进行定量。

### 1.4 UV/CaO<sub>2</sub>联用降解 NFX 的实验步骤

打开 UV 反应器预热 30 min,确保光源稳定后再进行实验。在石英杯中用 50 mmol/L 的磷酸缓冲溶液配制 20 mg/L 的 NFX 溶液,加入一定量的 CaO<sub>2</sub>乳液,分散均匀后,放到提前预热好的 UV 反应器中,调转速 500 r/min,反应 3 h,间隔 0、5、10、30、60、90、120、180 min 取样。取出的样品经 0.22 μm 滤膜过滤,过滤后样品通过紫外分光光度计测定 NFX 浓度。控制其他条件不变,分别改变 CaO<sub>2</sub>投加量,反应 pH、水体基质进行上述实验,测定 NFX 浓度变化。所有实验在常温下进行,实验重复 3 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同反应体系的对比研究

单独 UV、单独 CaO<sub>2</sub>及 UV/CaO<sub>2</sub>对 NFX 的降解情况如图 1 所示。

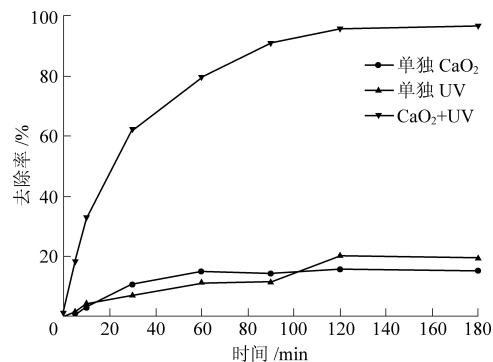


图 1 不同反应体系中 NFX 的降解

从图 1 中可以看出,在 pH=6 时,3 h 内单独 CaO<sub>2</sub>和单独 UV 对 NFX 的去除分别为 15% 和 20%,可见单独 CaO<sub>2</sub>和单独 UV 对 NFX 的去除率较低;而当 UV/CaO<sub>2</sub>联用时,NFX 的去除率得到了显著提高,3 h 内 NFX 的去除率可达到 96.7%,表明 UV/CaO<sub>2</sub>联用可有效去除水中 NFX。CaO<sub>2</sub>在水中可以产生强氧化性物质 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,但仅依靠 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>去除 NFX 的效率较低。而当 UV/CaO<sub>2</sub>联用时,CaO<sub>2</sub>释放出的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>可被 UV 活化成·OH<sup>[15]</sup>,相比较 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,·OH 的氧化性更强,从而可有效攻击

目标污染物,提高对污染物的去除效率。对于 UV/CaO<sub>2</sub> 体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的变化及活性物质 ·OH 的鉴定将在 2.5 节中进行详细研究。

## 2.2 CaO<sub>2</sub> 投加量的影响

为进一步掌握 CaO<sub>2</sub> 投加量对物质降解的影响,本文选取了 0.1、0.5、1.0、2.0 g/L 4 种不同浓度,研究了不同浓度下 NFX 的降解特性,如图 2 所示。

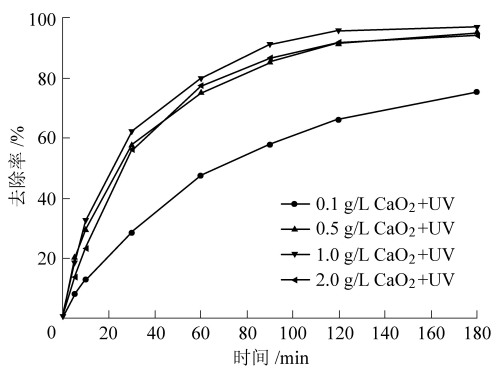


图 2 不同 CaO<sub>2</sub> 投加量下 UV/CaO<sub>2</sub> 降解 NFX

从图 2 中可以看出,当 pH=6 时,随着 CaO<sub>2</sub> 投加量的增加,NFX 的去除率也随之增加,在 CaO<sub>2</sub> 投加量为 1.0 g/L 时,NFX 去除率达到最大值,最优去除率为 96.7%,而当 CaO<sub>2</sub> 浓度为 0.1 g/L 时,NFX 在 3 h 内的去除率只有 75%。理论上,1 g CaO<sub>2</sub> 在水中能够产生 0.47 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[7]</sup>。因此,1.0 g/L 的 CaO<sub>2</sub> 在水中产生的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 相比 0.1 g/L 的 CaO<sub>2</sub> 更多,从而在 UV 催化作用下产生的 ·OH 也更多,因此,1.0 g/L CaO<sub>2</sub> 的投加可以取得更好的去除效果。依据上述理论,CaO<sub>2</sub> 浓度越高产生的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 就会越多,从而对 NFX 的去除率也就会越好,但从图 2 中可明显看出,2.0 g/L 的 CaO<sub>2</sub> 对 NFX 的去除率并没有比 1.0 g/L 的 CaO<sub>2</sub> 高,基本和 0.5 g/L 的 CaO<sub>2</sub> 处理效果一样。一方面 CaO<sub>2</sub> 的浓度越高,溶液中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产量就越高,此时在 UV 活化下产生的 ·OH 就越多,可能导致 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 NFX 共同竞争 ·OH 而致使 NFX 的去除率下降<sup>[16]</sup>。另一方面浓度偏高的 CaO<sub>2</sub> 形成的浆液在一定程度上对紫外光有削弱作用,导致作用到 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 上的 UV 很弱,可能会造成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解成 ·OH 的量减少。综上,可得当 CaO<sub>2</sub> 浓度为 1.0 g/L 时,在 UV 的催化作用下,NFX 的去除效果最好。

## 2.3 溶液初始 pH 的影响

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产量不仅可以通过 CaO<sub>2</sub> 浓度来调节,还可以通过 pH 来控制,且 pH 不但影响 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的释放量还可影响 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的稳定性,因此本文研究了不

同初始 pH 条件下 UV/CaO<sub>2</sub> 对 NFX 的降解情况,如图 3 所示。

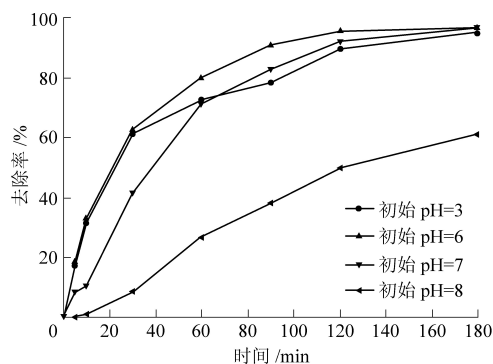


图 3 不同初始 pH 下 UV/CaO<sub>2</sub> 降解 NFX

从图 3 中可看出,pH=6 时,CaO<sub>2</sub> 在 UV 催化激活作用下,3 h 内对 NFX 的去除率可达到 96.7%。而当随着溶液 pH 逐渐上升时,NFX 的去除率却随之下降,尤其是当 pH=8 时,NFX 的去除率仅为 60%。造成这种现象的原因可能是:当溶液 pH≥8 时,CaO<sub>2</sub> 在水中的溶解度会降低,且当 pH≥10 时,CaO<sub>2</sub> 几乎不溶于水中<sup>[17,18]</sup>。因此,CaO<sub>2</sub> 在水中产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的量会大大降低,从而影响 NFX 的去除效果。后续作用机制实验也能够证明 pH 越高,CaO<sub>2</sub> 产生的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 量就会越少。从图中也可看到,当 pH=3 时,UV/CaO<sub>2</sub> 对 NFX 的去除相比较 pH=6 较低,可能的原因是:在酸性条件下,CaO<sub>2</sub> 产生的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可能会发生去质子化反应 (2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>→O<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O)<sup>[18]</sup>,部分 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会分解成 O<sub>2</sub> 而无法生成 ·OH,从而导致 NFX 的降解率偏低。综上可知,当溶液的初始 pH=6 时,1.0 g/L 的 CaO<sub>2</sub> 在 UV 作用下可以很快地去除 NFX。相比较传统的 Fenton 等高级氧化在 pH=3 条件下的反应,UV/CaO<sub>2</sub> 可以减少实际应用中酸的投加量,进一步节约处理成本。

## 2.4 水体基质的影响

自然水体中含有众多有机质和无机阴离子 (Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>),这些物质的存在一定程度上会影响 UV/CaO<sub>2</sub> 体系对污染物的降解。故本研究在最佳反应条件 (pH=6, CaO<sub>2</sub>=1 g/L) 的基础上,通过添加不同无机阴离子来探究对该体系的影响,试验结果如图 4 所示。

图 4(a) 为不同 Cl<sup>-</sup> 浓度条件下 UV/CaO<sub>2</sub> 对 NFX 的降解情况。据报道,不同 Cl<sup>-</sup> 浓度会对污染物的去除起到不同作用 (抑制或促进)<sup>[19,20]</sup>。从图 4(a) 中可看出,随着 Cl<sup>-</sup> 浓度从 1 mmol/L 增加到 1 001 mmol/L,虽然最终去除率趋于一致,但反

应 2 h 内,可清楚地看到  $\text{Cl}^-$  存在时,一定程度上对目标物的去除有轻微的促进作用。研究表明, $\text{Cl}^-$  在 UV 的作用下可能产生了一些含氯的次生自

由基,譬如  $\text{Cl}^- \cdot$ 、 $\text{Cl}_2^- \cdot$ ,这类自由基具有较好的氧化选择性,因此可能会促进体系对目标污染物的降解<sup>[21-23]</sup>。

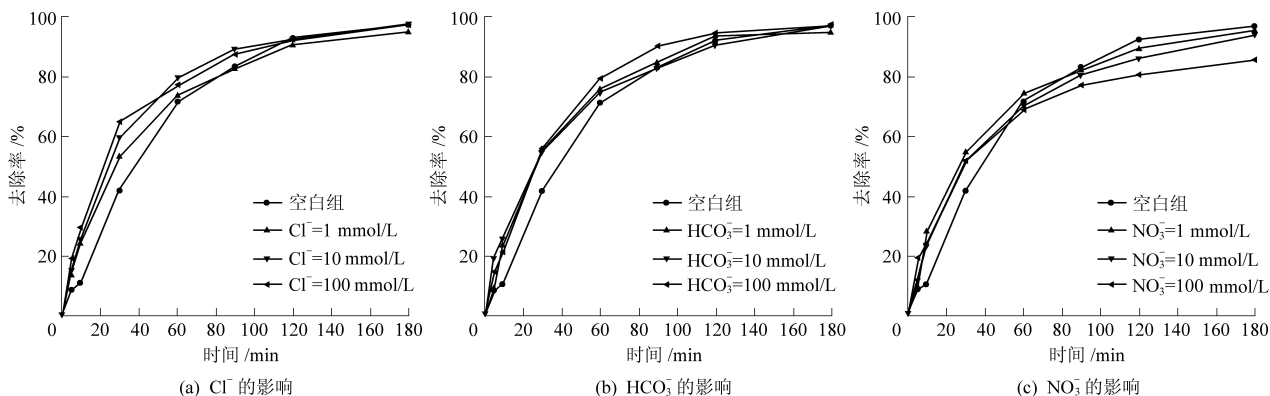


图 4 在不同水体基质下 UV/CaO<sub>2</sub>降解 NFX

图 4(b) 为不同  $\text{HCO}_3^-$  浓度条件下 UV/CaO<sub>2</sub> 处理 NFX。从图 4(b) 中可看出,当随着  $\text{HCO}_3^-$  浓度增加时,发现 UV/CaO<sub>2</sub> 对 NFX 的最终降解率几乎无影响。 $\text{HCO}_3^-$  存在一方面会与  $\text{Ca}^{2+}$  反应生成沉淀性物质,一定程度上对 UV 产生削减作用;另一方面, $\text{HCO}_3^-$  会和 NFX 竞争  $\cdot\text{OH}$ ,削弱 NFX 的去除效果。但是由于  $\text{HCO}_3^-$  和  $\cdot\text{OH}$  反应生成的  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  具有弱氧化性<sup>[24]</sup>,可能会与 NFX 反应,从而可部分抵消沉淀作用带来的抑制效应。对于  $\text{HCO}_3^-$  具体的作用机理需更深入的研究。

图 4(c) 为不同  $\text{NO}_3^-$  浓度条件下 UV/CaO<sub>2</sub> 对 NFX 的降解。当随着  $\text{NO}_3^-$  浓度从 1 mmol/L 增加到 100 mmol/L 时,NFX 的去除率从 96.7% 下降到 85.7%,说明高浓度的  $\text{NO}_3^-$  有些轻微抑制 NFX 的降解。虽然  $\text{NO}_3^-$  不会和  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应,但是它会和  $\cdot\text{OH}$  发生反应<sup>[25]</sup>,消耗部分  $\cdot\text{OH}$ 。另一方面, $\text{NO}_3^-$  可能会和  $e^-$  反应被还原成  $\text{NO}_2^-$ <sup>[26]</sup>,同时,后续自由基鉴定实验也能证明该反应过程中有  $\cdot\text{OH}$  的存在。

## 2.5 UV/CaO<sub>2</sub> 体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的变化及活性物质鉴定

由于 CaO<sub>2</sub> 的溶解度低,CaO<sub>2</sub> 可以在很长一段时间内持续不断地释放 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,且可通过调节 pH 来控制 CaO<sub>2</sub> 释放 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的量和速率,故本文探究了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在不同 pH 条件下的释放量。试验结果如图 5 所示。

从图 5 中可看出,当溶液初始 pH 为 5 和 6 时,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产量最高,分别为 175 mg/L、166 mg/L;而当溶液 pH 升至 8 时,可明显看出 CaO<sub>2</sub> 产生的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 量大幅降低,这主要是因为:当 pH 较高时,

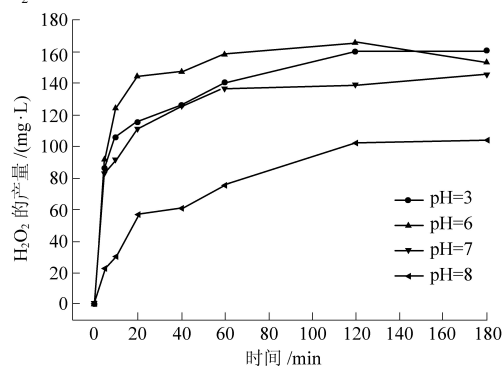
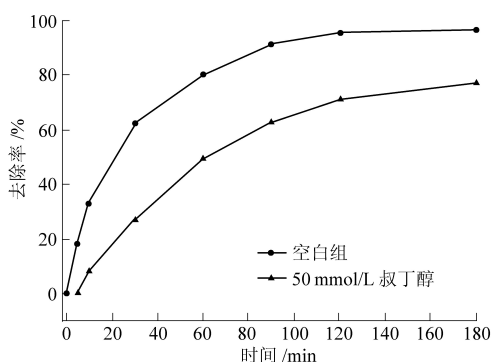


图 5 不同初始 pH 下 CaO<sub>2</sub> 释放 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

CaO<sub>2</sub> 在水中容易发生如下反应:  $\text{CaO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{O}_2 \uparrow$ ,从上式可看出 CaO<sub>2</sub> 易产生 O<sub>2</sub> 而非 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;当 pH 较低时,CaO<sub>2</sub> 在水中容易发生如下反应:  $\text{CaO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[7]</sup>,这时 CaO<sub>2</sub> 易产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,利于 UV/CaO<sub>2</sub> 降解 NFX。综上,之所以当 pH=8 时 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产量较少,是由于 CaO<sub>2</sub> 在水中容易生成 O<sub>2</sub> 而非 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。

常规基于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的高级氧化反应,其在降解污染物过程中起主要作用的活性物质为  $\cdot\text{OH}$  自由基。因此为进一步验证 UV/CaO<sub>2</sub> 体系中活性物质对 NFX 的作用机制,本文选用叔丁醇为抑制剂,研究了在叔丁醇投加下,体系内 NFX 的降解情况。由于叔丁醇与  $\cdot\text{OH}$  自由基作用有较快的反应速率常数  $(3.8 \sim 7.6) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,因此常被用于高级氧化体系中  $\cdot\text{OH}$  的鉴定<sup>[27,28]</sup>,本实验结果如图 6 所示。从图 6 中可看出,添加叔丁醇后,NFX 的去除率从 96.7% 下降到了 77.3%,表明体系中有  $\cdot\text{OH}$  的产生,并对污染物的去除起到了有效作用。

图 6 UV/CaO<sub>2</sub>体系中自由基的鉴定

### 3 结论

NFX 在环境中的暴露可能诱导抗药性病原体的产生,本文选用 UV/CaO<sub>2</sub>联用技术,研究了其对水中 NFX 的降解特性,得出的主要结论如下:

(1) CaO<sub>2</sub> 可通过释放 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 UV 条件下被激活产生 ·OH,且 ·OH 为 NFX 降解过程中起主要降解作用的活性物质。

(2) UV/CaO<sub>2</sub> 去除水中 NFX 的最佳反应条件是:CaO<sub>2</sub> 浓度为 1 g/L, pH 为 6。CaO<sub>2</sub> 浓度在 0~1.0 g/L 内,UV/CaO<sub>2</sub> 对 NFX 的去除率随着 CaO<sub>2</sub> 浓度的增加而上升,而当 CaO<sub>2</sub> 浓度超出此浓度范围后,NFX 的去除率有所下降,可见 CaO<sub>2</sub> 投加量存在一定限值。

(3) 溶液 pH 对 NFX 的去除也有着严重影响,当 pH 从 6 升至 8 时,NFX 的去除率却从 96.7% 下降到了 60%。

(4) 本文同时也研究了水体基质中 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对目标污染物的去除影响,研究发现 Cl<sup>-</sup> 可轻微地促进 NFX 的降解,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对 NFX 的降解既无促进也无抑制作用,而 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对 NFX 的降解起抑制作用。

本研究中 NFX 可被 UV/CaO<sub>2</sub> 有效去除,为水处理领域提供了一种近中性条件下降解有机污染物的有效方法,也为水中 PPCPs 类物质的削减提供理论依据与技术支撑。

### 参考文献

[1] 吴曼琳.城市水环境中药品和个人护理用品的研究现状和去除[J].净水技术,2018,37(s1):230-234+270.

[2] 周珺如,董秉直.纳滤膜去除饮用水中 PPCP 研究进展[J].给水排水,2009,35(1):13-15.

[3] 周海东,黄霞,文湘华.城市污水中有关新型微污染物 PPCPs 归趋研究的进展[J].环境工程学报,2007,12(1):2-8.

[4] 王丹,隋倩,赵文涛,等.中国地表水环境中药物和个人护理用品的研究进展[J].科学通报,2014,59(9):743-751.

[5] 施文杰,王长友,杨锐,等.NFX 对盐生杜氏藻、新月菱形藻和小球藻的生态毒性效应[J].海洋环境科学,2019,38(1):1-6.

[6] 张静,张亚雷,钱雅洁.过氧化钙在环境修复应用中的研究进展[J].土壤环境化学,2014,33(2):321-326.

[7] Y. Qian, X. Zhou, Y. Zhang, et al. Performance and properties of nanoscale calcium peroxide for toluene removal [J]. Chemosphere, 2013:717-723.

[8] H. Wang, Y. Zhao, T. Li, et al. Properties of calcium peroxide for release of hydrogen peroxide and oxygen: A kinetics study [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 303:450-457.

[9] L. Jiang, J. Bin, H. Qiang, et al. Laboratory column study for remediation of MTBE-contaminated groundwater using a biological two-layer permeable barrier [J]. Water Research, 2006, 40:3401-3408.

[10] X. Zhang, X. Gu, S. Lu, et al. Application of calcium peroxide activated with Fe(II)-EDDS complex in trichloroethylene degradation [J]. Chemosphere, 2016, 160:1-6.

[11] Bothe J V, Brown P W. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33(21):3806-3811.

[12] 张亚雷,章明,李建华,等.过氧化钙不同投加方式对底泥磷的释放的抑制效果分析[J].环境科学,2006,27(11):2188-2193.

[13] 张丹. CaO<sub>2</sub> 对控制河道底泥磷释放效果的研究[J].环境工程,2012,30:532-534.

[14] Cassidy D P, Irvine R L. Use of calcium peroxide to provide oxygen for contaminant biodegradation in a saturated soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 69(1):25-39.

[15] 葛林科.水中溶解性物质对氯霉素类和氟喹诺酮类抗生素光降解的影响[D].大连:大连理工大学,2009.

[16] Z. Lin, L. Zhao, Y. Dong. Quantitative characterization of hydroxyl radical generation in a goethite-catalyzed Fenton-like reaction [J]. Chemosphere, 2015, 141:7-12.

[17] K. Huang, C. Xu, W. Xie. Electrochemical behavior of norfloxacin and its determination at poly (methyl red) film coated glassy carbon electrode [J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2008, 29:988-992.

[18] 李绍峰,王丽,黄君礼. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 技术去除水中有机污染物 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(12):1686-1689.

[19] M. Arienzo. Degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene in water and soil slurry utilizing a calcium peroxide compound [J]. Chemosphere, 2000, 40:331-337.

[20] X. Zhang, X. Gu, S. Lu, et al. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by calcium peroxide activated with ferrous ion [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 284:253-260.

[21] Z. Wang, Y. Li. Performance of calcium peroxide for removal of endocrine-disrupting compounds in waste activated sludge and promotion of sludge solubilization [J]. Water Research, 2015, 71:125-139.

[22] Glaze W H, Kang, J W. Advanced oxidation processes; test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with

易于溶解,造成吸附剂损失<sup>[7,8]</sup>。

### 3.3 再生机理探讨

再生过程是除氟过程的逆过程。工程中再生工艺包括反洗、再生和中和三个步骤,机理研究分为解吸和活化两个过程。饱和氧化铝脱氟再生机理如下式所示:

解吸:  $\text{Al-F} + \text{AlO}_2^- \leftrightarrow \text{Al-AlO}_2 + \text{F}^-$ ;  $\text{Al-F} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Al-OH} + \text{F}^-$ 。

活化:  $\text{Al-AlO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{Al-HSO}_4 + \text{HAlO}_2$ ;  
 $2\text{Al-OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{Al-SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

采用偏铝酸钠溶液对饱和氧化铝进行再生,是利用偏铝酸根阴离子与羟基基团将氟离子交换下来,从而对饱和氧化铝进行再生。同时,偏铝酸根与羟基基团重新交换到吸附剂表面,这个过程可能会破坏活性氧化铝的表面结构,因此需用酸液进行中和和水洗,这将造成吸附到氧化铝表面的活性点位减少,从而导致再生后氧化铝除氟效率降低,再生前期又不至于降幅过快。这与再生次数对再生效果影响的试验结果相一致。

此外,选用碱性再生剂由于碱度过高,会与孔道内氧化铝发生反应生成  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 、 $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$  和  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  等高价阳离子和无定型的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  絮体,与溶液中氟离子发生离子交换、吸附、卷扫等作用,将溶液中脱附下来的氟离子再次吸附到吸附剂孔道内,导致脱附率下降<sup>[9]</sup>。

## 4 结论

通过研究,得出以下结论与建议:

(1) 当偏铝酸钠溶液浓度为 50 g/L,再生时间

1.0 h,再生流速 2.0 m/h 时,偏铝酸钠溶液对饱和氧化铝的脱氟再生效果最佳。

(2) 偏铝酸钠溶液对饱和氧化铝脱氟再生 6 次后,吸附量仍达 2.3 mg/g,比初始吸附量仅下降 11.5%。再生 15 次后吸附量降至 0.1 mg/g,衰减幅度为 96.2%。经 6 次脱氟再生后的吸附量降幅明显大于前 6 次,再生 6 次后吸附性能衰减明显。

(3) 高效低廉的再生方法需要通过除氟机理的研究来寻找。由于受偏铝酸钠价格成本制约,推广应用仍需进一步研究来解决。

## 参考文献

- [1] 张素洁,张忠诚,徐祇云.微量元素氟与人体健康[J].微量元素与健康研究,2007,24(2):69-70.
- [2] 向全永,王彩生,梁友信.氟对神经系统的毒性作用[J].中国地方病学杂志,2005,24(1):114-116.
- [3] 张超杰,周琪.含氟水治理研究进展[J].给水排水,2002,28(12):26-29.
- [4] 李鼎,武道吉.活性氧化铝除氟工艺试验研究[D].济南:山东建筑大学,2011.
- [5] 邓勤.粒状膨润土复合吸附剂的药剂法解吸与再生试验研究[D].南宁:广西大学,2008.
- [6] XU Xiangyu, LIAO Yanqing, SUN Jianchuan, et al. Removal of fluorides from aqueous solutions using fresh and regenerated activated alumina[J]. Acta Phys.-Chim.Sin, 2019, 35(3):317-326.
- [7] 张燕,谢虹,贾文波,等.活性氧化铝除氟剂的再生性能研究[J].武汉大学学报(理学版),2005,51(4):457-460.
- [8] H. Lounici, L. Addour, D. Belhocine. Novel technique to regenerate activated alumina bed saturated by fluoride ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2001(81):153-160.
- [9] 党丹.除氟活性氧化铝改性及再生过程研究[D].北京:北京化工大学,2011.
- [26] Penalver. J L, Pacheco. C G, Polo. M S. Degradation of tetracyclines in different water matrices by advanced oxidation/reduction processes based on gamma radiation [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013, 88: 1096-1108.
- [27] C. Liang, H. Su. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 48: 5558-5562.
- [28] Ahmad. M, Teel. A, Furman. O S, et al. Oxidative and Reductive Pathways in Iron - Ethylenediaminetetra - acetic Acide - Activated Persulfate Systems [J]. Journal of Environmental Engineering, 2011, 138: 411-418.

(上接第 13 页)

ozone and hydrogen peroxide in a semi-batch reactor [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1989, 28: 1580-1587.

[23] Oliver. B G, Carey. J H. Photochemical production of chlorinated organics in aqueous solutions containing chlorine [J]. Environmental Science and Technology, 1977, 11 (9): 893-895.

[24] Jo. E Y, Lee. T K., Kim. Y., et al. Effect of anions on the removal of bisphenol A in wastewater by electro-oxidation process [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57: 29500-29508.

[25] Buxton. G V, Subhani. M S. Radiation-chemistry and photochemistry of oxy chlorine ions. 1. Radiolysis of aqueous solutions of hypochlorite and chlorite ions [J]. Journal of the Chemical Society, 1972, 68: 947-957.