

# 非均相 UV/Fe - Cu - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系 处理含酚废水的试验

李亚峰,赵小菲,朱爱霞

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168)

**摘要** 目的 研究非均相 UV/Fe - Cu - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系对废水中酚的去除效果,确定该体系处理含酚废水的工艺条件. 方法 蒸馏水加入分析纯的苯酚晶体配制成水样,通过单因素试验分析各反应条件对废水中 COD 和苯酚去除率的影响,以确定最佳反应条件. 结果 非均相 UV/Fe - Cu - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系处理苯酚废水, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%) 的投加量为 1.0 mL/L, 催化剂的投加量为 0.8g/L, 调节 pH 值为 5, 最终苯酚的去除率为 95%, COD 的去除率为 90.25%. 结论 非均相 UV/Fe - Cu - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系的氧化效果很大程度上受 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和催化剂投加量的影响, 加入铜离子可以提高去除率.

**关键词** 非均相 UV/Fe - Cu - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系; Fe - Cu - Y 催化剂; 苯酚; 废水

中图分类号 TU992.3 文献标志码 A

## Experimental Study on the Treatment of Phenol Waste Water by Heterogeneous UV/Fe-Cu-Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System

LI Yafeng, ZHAO Xiaofei, ZHU Aixia

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

**Abstract:** The purpose of this paper is to study the removal effect of heterogeneous UV/Fe-Cu-Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system on the phenol in waste water, and to determine the process conditions of this system to process the phenolic wastewater. In this work, water samples were prepared by adding pure phenol crystals into distilled water. The effects of reaction conditions on the removal rate of COD and phenol in wastewater were analyzed by single factor experiments so as to determine the optimum reaction conditions. In the experiment of the treatment of phenolic wastewater by heterogeneous UV/Fe-Cu-Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%) dosage was 1.0 mL/L, catalyst dosage was 0.8 g/L, and the pH value were adjusted to 5. The final removal rate of phenol was up to 95%, and the removal rate of COD was 90.25%. The results have demonstrated that the oxidation effect of heterogeneous UV/Fe-Cu-Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system is greatly affected by the dosages of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and catalyst, and the removal rate can be increased by adding copper ions.

**Key words:** heterogeneous UV/Fe-Cu-Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system; Fe-Cu-Y catalyst; phenol; wastewater

收稿日期:2016-11-09

基金项目:国家水体污染与治理科技重大专项项目(2014ZX07201-0114)

作者简介:李亚峰(1960—),男,教授,博士,主要从事水污染控制理论与技术研究.

酚类化合物<sup>[1]</sup>是可以与生物体细胞中的蛋白质作用,使细胞失去活性而死亡的原型质毒物,因而水中微生物也会由于含酚废水的加入而抑制生长<sup>[2-5]</sup>。苯酚被人体摄入会出现中毒情况,十分危险,被苯酚污染过的水体若长时间被人饮用将会对人体健康造成巨大的威胁,美国环保局将含酚废水列入优先控制污染物黑名单中<sup>[6]</sup>。虽然目前含酚废水<sup>[7]</sup>处理方法有很多,但是都存在一些问题,如操作条件要求极高,设备费用昂贵且占地面积大以及处理效果不理想等,因此需要研究出具有实际应用价值且安全高效的含酚废水处理办法。

非均相 UV/Fe - Cu - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[8]</sup>体系,系指将均相催化剂固定化。张瑛洁<sup>[9]</sup>等以铁离子和铜离子制备了非均相 Fenton 催化剂,非均相催化剂的制备使均相催化剂固定化,使催化剂的活性和稳定性都有很大程度的提高。陈娴<sup>[10]</sup>等制备 Fe - Cu 分子筛非均相 Fenton 催化剂,来研究该体系对含酚废水的处理效果,结果表明非均相 UV/Fe - Cu - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系相较于 UV/Fenton 体系反应过程简单且省时,同时弥补了 UV/Fenton 体系反应结束后分离和再生 Fe<sup>2+</sup> 所需成本过高, Fenton 反应要在较低的 pH 值才能有效进行的缺点,达到更好的处理含酚废水的效果。白妮<sup>[11]</sup>等通过溶液浸渍法制备以粉煤灰为载体的 Fe<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> 催化剂,进行 XRD、XRF 和 FTIR 表征以研究催化剂的组成和结构,并进行单因素实验,探究反应温度、pH 值、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量浓度及催化剂投加量对甲基橙染料废水处理效果的影响。实验结果表明粉煤灰 Fe<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> 催化剂的活性组分包括粉煤灰自身包含的铁以及制备过程中吸附的铜离子、表面残留的亚铁离子。负载型催化剂降解甲基橙染料具有较宽的 pH 值范围,且对甲基橙染料的降解效果较好,降解质量浓度为 1 g/L 的甲基橙溶液,当催化剂投加量为 1 g/L, pH 值调节为 4, 反应温度为 50 ℃, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量浓度为 33.3 g/L, 搅拌时间为

20 min, 甲基橙的降解率接近 100%。陈燕勤<sup>[12]</sup>等制备非均相 UV/Fenton 体系,以 Fe - Y 为催化剂,进行 DEP 的降解试验,通过考察 Fe<sup>2+</sup> 的负载情况以及负载稳定性来确定制备 Fe - Y 催化剂的最佳条件,实验结果表明:处理质量浓度为 100 mg/L 的苯二甲酸二乙酯模拟废水,催化剂 Fe - Y 投加量为 1.0 g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量浓度为 0.40 g/L, 调节 pH 值为 5, 反应温度为 600 ℃, 反应 40 min, 模拟废水中苯二甲酸二乙酯的降解率达到 84.8%, 并通过对比实验发现以 Fe - Y 为催化剂的非均相 UV/Fenton 体系对废水中苯二甲酸二乙酯降解率高于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe - Y、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、UV/Fe - Y 和 Fe - Y 体系。

笔者采用自配的苯酚废水,以自制的光反应器,通过单因素试验、正交试验研究各反应因素对含酚废水中酚类和 COD 去除效果的影响,得出非均相 UV/Fe - Cu - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系对含酚废水中酚类和 COD 具有较高的去除率,为非均相 UV/Fe - Cu - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系应用到实际污水处理中提供理论依据。

## 1 试验

### 1.1 试验水样

由分析纯的苯酚晶体加蒸馏水配制成为不同浓度的苯酚废水,将苯酚质量浓度为 100 mg/L, COD 质量浓度为 210 mg/L 的苯酚废水设为基准废水。

### 1.2 试验装置

本试验所用装置为自制光反应器,该光反应器是一个管状玻璃反应器,外径 50 mm, 高 400 mm。该反应器中间内径为 30 mm 的玻璃管中置有低压紫外灯,低压紫外灯功率 15 W, 特征光波长 253 nm, 装置图如图 1 所示。

试验操作步骤:先配置好一定质量浓度的苯酚废水,置于烧杯中,加入 NaOH 调节 pH 值至一定值。向苯酚废水中倒入一定量的硫酸亚铁和双氧水,使其迅速混合均匀,并倒

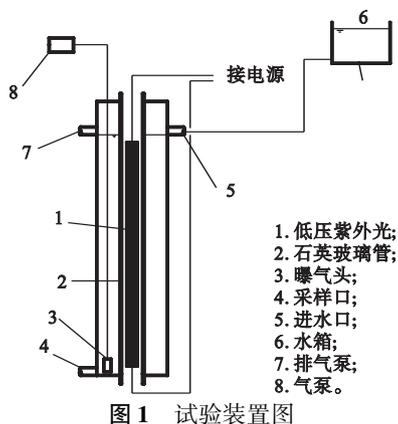


图1 试验装置图

Fig. 1 Photo annular reactor

入图2所示的自制低压紫外灯石英玻璃光反应器. 反应一定时间后取出水样, 并调节 pH 值至 11, 以此来消除废水中由于  $H_2O_2$  的存在所带来的废水指标分析的干扰, 然后使溶液静置一段时间后, 取上清液进行水质分析, 以苯酚和 COD 的质量浓度为测量指标.



图2 紫外光催化氧化装置

Fig. 2 Schematic of reactor for ultraviolet photo-catalytic degradation

### 1.3 试验主要试剂

试验中主要用到的试剂如表 1 所示.

表1 试验所用试剂

Table 1 Experiment reagents

序号	名称	级别	生产厂家
1	$H_2O_2$ (3%)	分析纯	沈阳市新化试剂厂
2	七水合硫酸铁	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
3	重铬酸钾	分析纯	沈阳沈一精细化学品有限公司
4	硫酸铜	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
5	硫酸锰	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
6	硫酸亚铁铵	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
7	邻菲罗啉	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
8	四水合铜酸铵	分析纯	安徽合肥工业大学化学试剂厂
9	硫酸铝钾	分析纯	沈阳市新化试剂厂
10	硫酸银	分析纯	天津科密欧化学试剂开发中心
11	4-氨基安替比林	分析纯	天津市化学试剂研究所
12	铁氰化钾	分析纯	沈阳市新化试剂
13	氨水	分析纯	沈阳沈一精细化学品有限公司
14	氯化铵	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

### 1.4 分析方法

#### 1.4.1 COD 质量浓度的测定

设备采用图3所示的 UV-9100 紫外-可见分光光度计, 用分光光度法测定 COD 的质量浓度<sup>[13]</sup>.

取 0.850 2 g 的邻苯二甲酸氢钾作为基准试剂, 用蒸馏水溶解后, 转至 1 000 mL 的容量瓶中, 稀释至刻线. 此贮备液的 COD 质量浓度为 1 000 mg/L. 分别取质量浓度为 1 000 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾溶液 5 mL,



图3 UV-9100 紫外-可见分光光度计

Fig. 3 UV-visible spectrophotometer

10 mL, 20 mL, 40 mL, 60 mL, 80 mL 于100 mL的容量瓶中, 稀释至刻线, 可得到

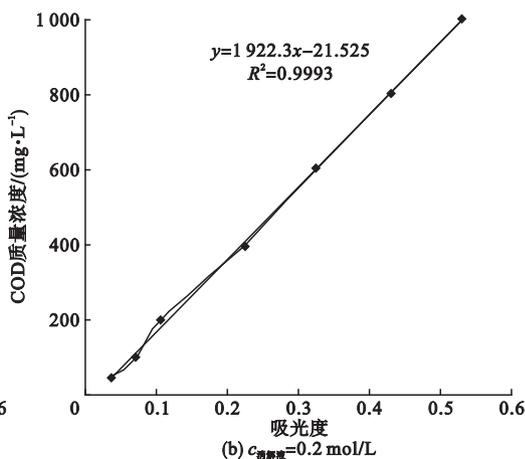
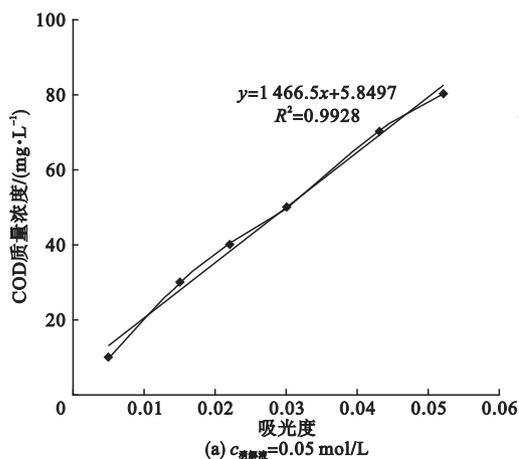


图4 COD的标准曲线

Fig. 4 The standard curve of COD

由图4可得出COD的标准曲线.

当  $c_{\text{消解液}} = 0.05 \text{ mol/L}$  时,

$$y = 1466.5x + 5.8497.$$

当  $c_{\text{消解液}} = 0.2 \text{ mol/L}$  时,

$$y = 1922.3x - 21.525.$$

#### 1.4.2 苯酚质量的测定

采用4-氨基安替比林比色法测定苯酚的质量<sup>[13]</sup>. 取一定量水样置于50 mL比色管中, 稀释至50 mL, 加0.5 mL缓冲溶液混匀, 加1.0 mL的4-氨基安替比林溶液混匀, 再加1.0 mL铁氰化钾溶液, 充分混匀, 放置10 min后, 以蒸馏水作为空白参比, 在波长510 nm处测量其吸光度.

测定苯酚质量浓度需绘标准曲线(见图5).

COD质量浓度为50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L, 600 mg/L, 800 mg/L及原液质量浓度为1000 mg/L的标准使用液系列. 各准确吸取3 mL水样, 置于50 mL的具密封塞加热管中, 分别加入1 mL掩蔽剂, 混匀. 然后加入3 mL消解液, 5 mL催化剂, 旋紧密封盖, 震荡均匀. 在165 °C的鼓风干燥箱中对液体加热7 min, 使液体也达到165 °C, 继续加热15 min. 消解完毕后, 待溶液冷却后, 加入3 mL蒸馏水, 以蒸馏水作为空白参比, 在波长600 nm处测量其吸光度. 在光催化氧化降解过程中, 通过测定吸光度值, 获得溶液的COD质量浓度, 其COD标准曲线如图4所示.

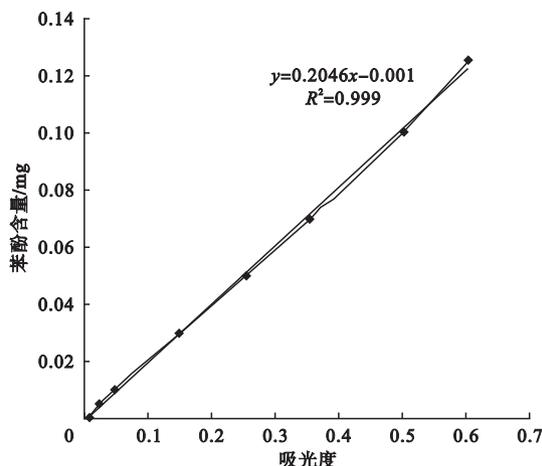


图5 苯酚的标准曲线

Fig. 5 The standard curve of phenol

配制一系列标准质量浓度的苯酚溶液,在 510 nm 波长处测定其吸光度,制成苯酚的标准工作曲线,得到苯酚的标准曲线为

$$y = 0.2046x - 0.001.$$

由图 5 可知,在一定范围内,苯酚质量与吸光度成线性关系.在光氧化降解过程中,通过测定吸光度值,获得苯酚的质量.

## 1.5 试验方法

### 1.5.1 Fe-Y 催化剂的制备

室温下准确称取 0.150 mm Na-Y<sup>[14]</sup> 分子筛 2.0 g,加入反应器并调节 pH 值为 4,再加入配置好的一定质量浓度 FeSO<sub>4</sub> 溶液,为脱除溶解氧向反应器中通入 N<sub>2</sub> 30 min,封口.将混合液在搅拌机上充分搅拌 24 h,过滤、冲洗 3 遍,然后将催化剂置于恒温干燥箱中 110 °C 温度下烘干 6 h,550 °C 下焙烧 5 h,取滤液,测定亚铁离子浓度,确定分子筛上金属离子的负载量<sup>[15-16]</sup>.

### 1.5.2 Fe-Cu-Y 催化剂的制备

将配置好含有 Fe<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 的金属离子<sup>[17]</sup> 混合液调节 pH 值至 4,为脱除溶解氧向反应器中通入 N<sub>2</sub> 30 min,然后准确称量 0.150 mm Na-Y 分子筛 2.0 g,并加入混合溶液中,封口.将混合液在搅拌器上充分搅拌 24 h,搅拌完成后,抽滤、冲洗 3 次,然后将催化剂于 110 °C 下烘干 6h,550 °C 焙烧 5 h.

## 2 试验结果与分析

### 2.1 非均相 UV/Fe-Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系处理苯酚废水的试验

笔者主要考虑 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量、Fe<sup>2+</sup> 投加量、pH 值及反应时间几个单因素对非均相 UV/Fe-Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系氧化能力的影响.试验基准条件:在水样 pH 值为 4 的条件下,向苯酚质量浓度为 100 mg/L, COD 质量浓度为 210 mg/L 的水样中投加体积浓度为 1.2 mL/LH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%) (为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 理论投加量)和 0.7 g/L 分子筛,常温下反应时间为

30 min.

#### 2.1.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的影响

试验中仅改变 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量,各参数基准条件保持不变.图 6 所示为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量与苯酚废水中 COD 和苯酚去除率的关系.

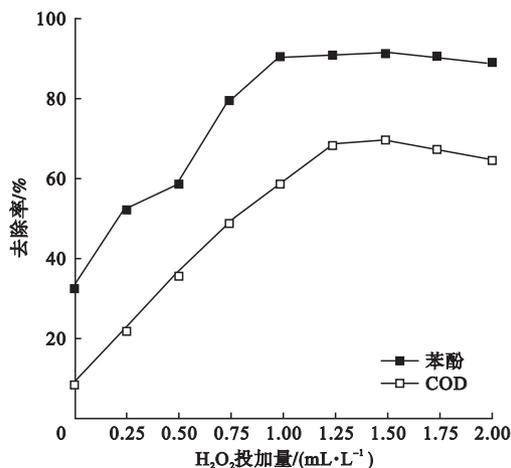


图 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对苯酚废水降解效果的影响

Fig. 6 Influence of dosage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the effect of phenol wastewater treatment

由图 6 可以得出,当不投加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时,由于催化剂表面会吸附一定量的污染物,使苯酚和 COD 仍有一定的去除率. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量增加时,废水中 COD 的去除率随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增加而显著提高,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量为 1.4 mL/L 时, COD 的去除率为 68.3%,此时去除率达到最大值,之后去除率不再增加且有下降趋势;与 COD 的去除相比, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加使废水中苯酚的去除更为彻底,最高可达到 90.2%,此时 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量达到 1.5 mL/L,继续投加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,苯酚去除率趋于平缓.当苯酚的去除率达到 90.2% 时, COD 去除率只有 68.3%,说明 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对 COD 去除率的影响效果不如对苯酚的影响大,主要是由于反应过程 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 需要消耗一定量的重铬酸钾<sup>[18]</sup>,另外在苯酚被氧化过程中会生成羧酸,限制了 COD 的去除.

#### 2.1.2 催化剂投加量的影响

试验中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 1.4 mL/L,其他

各参数基准条件保持不变. 图7为催化剂投加量与苯酚废水中 COD 和苯酚去除率的关系.

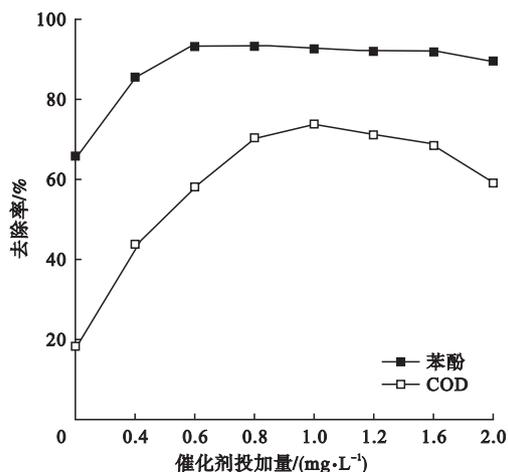


图7 催化剂投加量对苯酚废水降解效果的影响

Fig. 7 Influence of dosage of catalyst on the effect of phenol wastewater treatment

由图7可见,仅靠 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可实现 COD 的部分去除与 65% 苯酚的去除,在加入催化剂后,大幅度提升了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的氧化能力,使 COD 的去除率快速提升. 在催化剂投加量达到 1.0 g/L 时, COD 的去除率达到最高,而后略有下降趋势;对于苯酚而言,未投加催化剂时,苯酚去除率已达到 65%,催化剂投加量为 0.6 g/L 时,苯酚去除率达到 92.6%,即达到最高而后去除率趋于平缓. 经综合比较,催化剂投加量为 1.0 g/L 时,废水处理效果最好,相比均相 UV/Fenton 体系,达到最好处理效果时所用催化剂量更高,考虑是由于催化剂是固相形式<sup>[19]</sup>,需要更长接触反应时间,即所需催化剂投加量更高一些.

### 2.1.3 pH 值的影响

做 pH 值影响试验,试验中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量为 1.4 mL/L,催化剂的投加量为 1.0 g/L,反应 30 min. 其他各参数基准条件保持不变. 图8为 pH 值与苯酚废水中 COD 和苯酚去除率的关系.

由图8可见,当 pH 值为 3 时,废水中 COD 和苯酚均有较高的去除率,pH 值在 3~7 内去除率缓步增加,非均相 UV/Fenton 体系

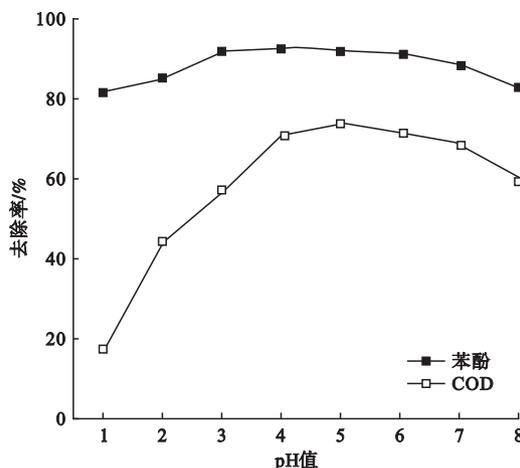


图8 pH 值对苯酚废水降解效果的影响

Fig. 8 Influence of initial pH value on the effect of phenol wastewater treatment

在酸性至中性,甚至弱碱的环境下均由很好的处理效果,这也弥补了前文所说的均相 UV/Fenton 只能在酸性条件下反应的不足,这对非均相 UV/Fenton 体系应用于实际污水处理具有重大意义. 出现这种现象的原因:均相 UV/Fenton 体系中的 Fe<sup>2+</sup> 在碱性条件下会发生絮凝沉淀,从而使催化反应效率低;非均相 UV/Fenton 体系中的 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 因较好的分散在分子筛孔道内,在中性甚至弱碱情况下也不易发生絮凝仍具有较好的催化效果,从而在较大的 pH 值范围内非均相 UV/Fenton 体系仍然表现较强的氧化活性<sup>[19]</sup>.

### 2.1.4 反应时间的影响

试验中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 1.4 mL/L,催化剂投加量为 1.0 g/L,pH 值为 4,只改变反应时间并保持其他反应条件不变. 图9为反应时间与苯酚废水中 COD 和苯酚去除率的关系.

由图9可见:反应时间的增加对 COD 的去除有较大影响,反应时间在 30~60 min, COD 的去除速度明显提高. 当反应超过 60 min 后, COD 的去除速率减慢,2 h 后反应基本完成;而对于苯酚的去除,反应时间对其影响不大,苯酚去除率一直保持平稳. 相比较均相 UV/Fenton 体系,非均相 UV/Fenton 体

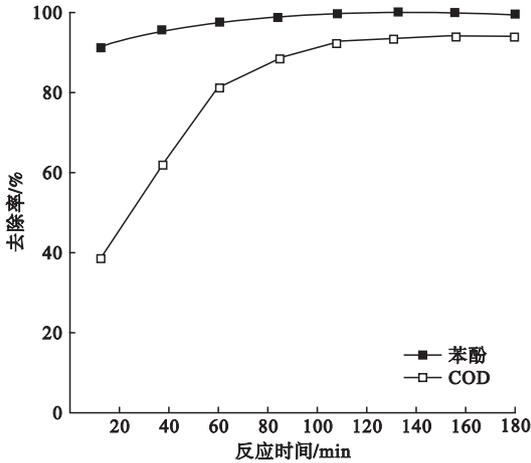


图9 反应时间对苯酚废水降解效果的影响

Fig. 9 Influence of time on the effect of phenol wastewater treatment

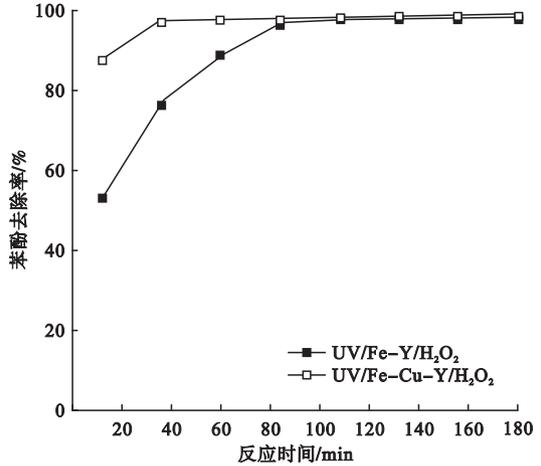


图11 两种体系对 COD 去除率的影响

Fig. 11 Influence of removal rate of COD between different process

系处理苯酚废水所需时间更长一些,是由于催化剂为固相,其与底物接触阻力较大,需要更多的时间接触反应,所以会延长反应时间.

### 2.2 非均相 UV/Fe - Cu - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系处理苯酚废水的试验

比较 UV/Fe - Cu - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系和 UV/Fe - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系对酚类废水中苯酚和 COD 的去除效果. 试验条件:pH 值为 4 的条件下,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量为 1.4 mL/L,催化剂的投加量为 1.0 g/L,常温下反应 2 h. 两种不同体系对酚类废水中苯酚和 COD 处理效果的影响见图 10 和图 11.

由图可知:铜离子的加入可提高非均相 UV/Fenton 体系的反应速率. 卢明俊等<sup>[20]</sup>证实了铜离子可提高 Fenton 体系的氧化速率. 从结构上分析,由于铜离子具有的特殊的轨道能级和形状使其易与有机物结合形成络合物,同时配位转移和电子转移提高了有机物的反应活性<sup>[21]</sup>,以此提高了非均相体系的氧化速率.

### 2.3 非均相 UV/Fe - Cu - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系的最佳反应条件

拟定正交试验,确定非均相 UV/Fe - Cu - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应体系处理含酚废水的最佳反应条件,苯酚质量浓度为 100 mg/L, COD 质量浓度为 210 mg/L. 正交因素水平见表 2,正交试验表设计见表 3,正交试验结果见表 4.

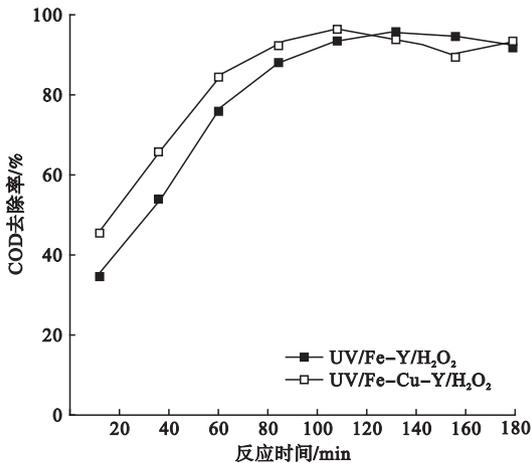


图10 两种体系对苯酚去除率的影响

Fig. 10 Influence of removal rate of phenol between different process

表 2 水平因素表

Table 2 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	A/(mL·L <sup>-1</sup> )	B/(g·L <sup>-1</sup> )	C	D/min
1	0.5	0.5	3	60
2	0.75	0.8	5	90
3	1.0	1.0	7	120

注:A 为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量;B 为催化剂的投加量;C 为 pH 值;D 为反应时间.

表3 正交试验设计表

Table 3 The design of orthogonal experiment

序号	A/ (mL·L <sup>-1</sup> )	B/ (g·L <sup>-1</sup> )	C	D/min	COD 去除率/%
1	0.5	0.5	3	60	45.72
2	0.5	0.8	5	90	70.58
3	0.5	1.0	7	120	73.19
4	0.75	0.5	5	120	85.16
5	0.75	0.8	7	60	75.49
6	0.75	1.0	3	90	88.36
7	1.0	0.5	7	90	75.46
8	1.0	0.8	3	120	90.25
9	1.0	1.0	5	60	88.65

表4 正交试验结果

Table 4 Results of orthogonal experiment

系数	A	B	C	D
k <sub>1</sub>	189.49	206.34	224.33	209.86
k <sub>2</sub>	249.01	236.32	244.39	234.4
k <sub>3</sub>	254.36	250.2	224.14	248.6
R <sub>i</sub>	64.87	43.86	20.25	38.74

由表可知:非均相 UV/Fe - Cu - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系处理苯酚质量浓度为 100 mg/L, COD 质量浓度为 210 mg/L 的苯酚废水,最佳反应条件:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 1.0 mL/L, Fe - Cu - Y 催化剂投加量为 0.8 g/L, 调节 pH 值为 5, 反应时间为 2 h.

### 3 结 论

(1)非均相 UV/Fe - Cu - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系对含酚类废水有很好的处理效果,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和催化剂的投加量的改变对废水中苯酚和 COD 的去除均有很大影响,且 pH 适应范围比较广,弥补了均相 UV/Fenton 体系 pH 反应范围狭窄的缺点.

(2)非均相 UV/Fe - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中加入铜离子,会提高含酚废水中 COD 和苯酚的去除效果,体系中 Fe<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 投加量比例为 2:1 时,含酚废水中 COD 的去除率比 Fe - Y 催化剂提高 30%,因此按此比例制备

的催化剂是一种理想比例的非均相 UV/Fenton 催化剂.

(3)非均相 UV/Fe - Cu - Y/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系处理苯酚废水在正交试验下确定的最佳条件:苯酚的质量浓度 100 mg/L, COD 的质量浓度 210 mg/L 的苯酚废水中, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量为 1.0 mL/L, 催化剂的投加量为 0.8 g/L, pH 值为 5, 反应时间为 2 h, 最终苯酚的去除率为 95% 苯酚, COD 的去除率为 90.25%.

### 参考文献

- [1] XING Z, JIAO W U, ZHUANG H, et al. Antioxidant and cytotoxic phenolic compounds of areca nut ( areca catechu ) [ J ]. Chemical research in Chinese universities, 2010, 26 ( 1 ): 161 - 164.
- [2] 许文武, 孟菁, 胡威, 等. 5 种酚类化合物对 3 种水生生物的毒性作用 [ J ]. 环境化学, 2011, 30 ( 10 ): 1751 - 1757.  
(XU Wenwu, MENG Jing, HU Wei, et al. The toxic effects of five phenolic compounds to three different aquatic organisms [ J ]. Environmental chemistry, 2011, 30 ( 10 ): 1751 - 1757.)
- [3] 周艳玲. 酚类化合物检测方法研究进展 [ J ]. 环境监测管理与技术, 2011 ( 增刊 1 ): 70 - 77.  
(ZHOU Yanling. Progress in research on detection of phenolic compounds [ J ]. The administration and technique of environmental monitoring, 2011 ( S1 ): 70 - 77.)
- [4] DELGADO R M, HIDALGO F J. ZAMORA R. Antagonism between lipid-derived reactive carbonyls and phenolic compounds in the strecker degradation of amino acids [ J ]. Food chemistry, 2016, 194: 1143 - 1150.
- [5] AVCI G K, CORUH N, BOLUKBASI U, et al. Oxidation of phenolic compounds by the bifunctional catalase-phenol oxidase ( CATPO ) from scytalidium thermophilum [ J ]. Applied microbiology and biotechnology, 2013, 97 ( 2 ): 661 - 72.
- [6] 唐赞, 岳黎, 彭超, 等. 不同金属离子对苯酚降解菌 XH - 10 的生长和苯酚降解的影响 [ J ]. 西华师范大学学报 ( 自然科学版 ), 2012, 33 ( 2 ): 146 - 153.  
(TANG Yun, YUE Li, PENG Chao, et al. The

- effect of growth and phenol degrading on phenol degrading strain XH-10 with different metal ions[J]. Journal of China west normal university(natural science edition), 2012, 33(2): 146 - 153. )
- [7] WONGSARIVEJ P, TONGPREM P. Adsorption and ozonation kinetic model for phenolic wastewater treatment[J]. The national science and technology development agency, 2011, 19(1): 76 - 82.
- [8] KANG S, DO J Y, JO S W, et al. Efficient removal of bisphenol a by an advanced photocatalytic oxidation-type UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe-loaded TiO<sub>2</sub> system[J]. Bulletin of the Korean chemical society, 2015, 36(8): 2006 - 2014.
- [9] 张瑛洁, 马军, 宋磊. 树脂负载 Fe<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup> 多相类芬顿降解染料橙黄[J]. 环境科学学报, 2009, 29(7): 1419 - 1425.  
( ZHANG Yingjie, MA Jun, SONG Lei. Degradation of orange IV dye solution catalyzed by Fe<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup> loaded resin in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. Acta scientiae circumstantiae, 2009, 29(7): 1419 - 1425. )
- [10] 陈娴, 叶招莲, 李蔚. 分子筛固载双金属 Fenton 催化剂的制备及其反应性能[J]. 水处理技术, 2013, 39(2): 65 - 68.  
( CHEN Xian, YE Zhaolian, LI Wei. Preparation of bimetallic fenton catalyst supported on zeolite and its reaction efficiency[J]. Technology of water treatment, 2013, 39(2): 65 - 68. )
- [11] 白妮, 王爱民, 孙志勇. 粉煤灰负载 Fe<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> 非均相催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解甲基橙研究[J]. 非金属矿, 2016, 39(5): 38 - 40.  
( BAI Ni, WANG Aimin, SUN Zhiyong. Research on heterogeneous catalysis H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradation of methyl orange by fly ash loaded with Fe<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> [J]. Non-metallic mines, 2016, 39(5): 38 - 40. )
- [12] 陈燕勤, 陈德军, 景伟文. 非均相 UV/Fe - Y/Fenton 法氧化处理邻苯二甲酸二乙酯废水[J]. 水处理技术, 2011, 37(6): 64 - 67.  
( CHEN Yanqin, CHEN Dejun, JING Weiwen. Heterogeneous UV/Fe-Y/Fenton catalyst catalytic degradation of dep[J]. Technology of water treatment, 2011, 37(6): 64 - 67. )
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.  
( State Environmental Protection Administration. The analysis method of the water and waste water[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002. )
- [14] 洪新, 唐克. NaY 分子筛的改性及吸附脱氮功能[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(2): 214 - 220.  
( HONG Xin, TANG Ke. Modification and adsorptive denitrification of NaY molecular sieve [J]. Journal of fuel chemistry and technology, 2015, 43(2): 214 - 220. )
- [15] 赵吉. 双金属芬顿体系氧化水中有机物的效能与机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.  
( ZHAO Ji. Performance and mechanism of the oxidation of organic pollutants by bimetallic fenton reactions [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014. )
- [16] YU M, KAKEHASHI Y. Finite-temperature magnetism in amorphous Fe-Y alloys[J]. Journal of physics condensed matter, 1996, 8(27): 5071 - 5087.
- [17] NING W, SUN Z J, WANG Y Z. Preparation of bimetallic Ni-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and its activity for co methanation[J]. Journal of fuel chemistry & technology, 2011, 39(3): 219 - 223.
- [18] 胡玲, 高乃云. Fenton 试剂降解内分泌干扰物双 A 的研究[J]. 中国给水排水, 2011, 27(7): 80 - 82.  
( HU Ling, GAO Naiyun. Degradation of bisphenol a in water by Fenton reagent[J]. China water & wastewater, 2011, 27(7): 80 - 82. )
- [19] CHANG Q, JIANG G, TANG H, et al. Enzymatic removal of chlorophenols using horseradish peroxidase immobilized on superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene oxide nanocomposite [J]. Chinese journal of catalysis, 2015, 36(7): 961 - 968.
- [20] MING C L, JONG N C, HSIN D L. The influence of metal ions on the photocatalytic oxidation of 2-chlorophenol in aqueous titanium dioxide suspen[J]. Journal of environmental science & health part B, 1999, 34(1): 17 - 32.
- [21] 韩果萍, 董社男, 何至仙. 柚皮素与过度金属铜(II)离子的配位反应[J]. 西安科技大学学报, 2013, 33(6): 759 - 764.  
( HANG Guoping, DONG Shenan, HE Zhixian. Coordination reactions of transition metal copper(II) ions with naringenin[J]. Journal of Xi'an university of science and technology, 2013, 33(6): 759 - 764. )