

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2026.04.009

## 臭氧微纳米气泡强化石化废水中 硫氰酸根去除机制的研究

孙铭材<sup>1,2</sup>, 王进<sup>1,2</sup>, 汪舒<sup>1,2</sup>, 詹欣源<sup>1,2</sup>, 岳正波<sup>1,2</sup>, 马丁<sup>1,2</sup>

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽省工业废水处理与资源化工程研究中心, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**文章利用臭氧(O<sub>3</sub>)微纳米气泡(micro-nano bubbles, MNBs)技术去除水中的硫氰酸根(SCN<sup>-</sup>),通过改进 O<sub>3</sub>-MNBs 的产生方式强化目标物的去除,探究不同反应条件对 SCN<sup>-</sup> 去除效率的影响和一级反应动力学特征,并初步揭示 SCN<sup>-</sup> 的去除机理。结果表明:当 O<sub>3</sub> 流量为 250 mL/min、SCN<sup>-</sup> 溶液初始质量浓度为 100 mg/L 且 pH=3 时,SCN<sup>-</sup> 反应速率最快且去除率为 100%;水中低质量浓度的共存离子不会对 SCN<sup>-</sup> 去除效果产生显著影响。SCN<sup>-</sup> 的去除机理表明,羟基自由基是 O<sub>3</sub>-MNBs 反应体系中起主要作用的自由基,SCN<sup>-</sup> 中的氮在该体系中一部分转化为 N<sub>2</sub>,另一部分转变为氨氮。O<sub>3</sub>-MNBs 技术可有效去除石化废水中的 SCN<sup>-</sup>,研究结果可为实际石化废水处理提供参考。

**关键词:**臭氧(O<sub>3</sub>);微纳米气泡(MNBs);硫氰酸根(SCN<sup>-</sup>);羟基自由基;石化废水

**中图分类号:**X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2026)04-0498-07

### Study on removal mechanism of thiocyanate in petrochemical wastewater enhanced by ozone micro-nano bubbles

SUN Mingcai<sup>1,2</sup>, WANG Jin<sup>1,2</sup>, WANG Shu<sup>1,2</sup>, ZHAN Xinyuan<sup>1,2</sup>, YUE Zhengbo<sup>1,2</sup>, MA Ding<sup>1,2</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Engineering Research Center of Industrial Wastewater Treatment and Resource Recovery, Hefei 230009, China)

**Abstract:** This paper utilized ozone(O<sub>3</sub>) micro-nano bubbles(MNBs) technology to remove thiocyanate (SCN<sup>-</sup>) from water, enhanced the removal of the target by improving the generation of O<sub>3</sub>-MNBs, explored the effects of different reaction conditions on the removal efficiency of SCN<sup>-</sup> and the kinetic characteristics of the first-stage reaction, and preliminarily revealed the removal mechanism of SCN<sup>-</sup>. The results showed that when the O<sub>3</sub> flow rate was 250 mL/min, the initial mass concentration of SCN<sup>-</sup> solution was 100 mg/L and the pH value was 3, the reaction rate of SCN<sup>-</sup> removal was the fastest and the removal rate was 100%. The low concentration of coexisting ions in the water did not have a significant effect on the removal of SCN<sup>-</sup>. The removal mechanism of SCN<sup>-</sup> showed that the hydroxyl radical was the main radical in the O<sub>3</sub>-MNBs reaction system, and the nitrogen in SCN<sup>-</sup> was partly converted to N<sub>2</sub> and partly converted to ammonia nitrogen in the system. SCN<sup>-</sup> can be effectively removed from petrochemical wastewater by using the O<sub>3</sub>-MNBs technology, and the study can provide a reference for the treatment of petrochemical wastewater.

**Key words:** ozone(O<sub>3</sub>); micro-nano bubbles(MNBs); thiocyanate(SCN<sup>-</sup>); hydroxyl radical; petrochemical wastewater

收稿日期:2023-12-19;修回日期:2024-02-26

基金项目:国家自然科学基金联合基金资助项目(U19A20108);安徽省自然科学基金资助项目(2308085QE187)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JZ2022HGQB0214)

作者简介:孙铭材(1997—),男,山东临沂人,合肥工业大学硕士生;

王进(1978—),女,安徽淮南人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师,通信作者,E-mail:sophiawj@hfut.edu.cn;

岳正波(1980—),男,河南济源人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师。

硫氰酸根( $\text{SCN}^-$ )是石化废水中的主要污染物,具有严重的危害性。当 $\text{SCN}^-$ 在环境中的浓度超过一定范围时,会导致水体毒性增强,造成水生生物死亡和生态系统崩溃<sup>[1]</sup>,并通过食物链传播和皮肤接触等途径威胁人体健康。因此,开发去除石化废水中 $\text{SCN}^-$ 的新方法十分必要。

臭氧( $\text{O}_3$ )是一种高效的绿色氧化剂,可氧化多种污染物,常用于去除 $\text{SCN}^-$ ,而传统的臭氧化主要是通过气体扩散器曝气,这种方法具有一定的缺点,如气泡直径大、 $\text{O}_3$ 吸附利用率低。微纳米气泡(micro-nano bubbles, MNBs)是直径为几十微米的气泡,在废水处理中具有一定的应用优势<sup>[2]</sup>。与普通气泡相比, MNBs具有更大的界面面积、更高的气泡密度和更低的气泡上升速度,这可以提供更高的气液传质速率<sup>[3]</sup>。近年来,微气泡曝气已被广泛用于通过促进 $\text{O}_3$ 转移和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )形成来增强 $\text{O}_3$ 净化性能<sup>[4]</sup>。臭氧微纳米气泡( $\text{O}_3$ -MNBs)技术在停留时间、传质速率和气体溶解度方面均较高,已成功用于氧化难降解污染物,如阿特拉津<sup>[5]</sup>等,具有广泛的应用前景,但 $\text{O}_3$ 在水中的分解效率仍需进一步提高。因此,本文对 $\text{O}_3$ -MNBs的产生方式进行相应改进,使未完全溶解在水中的 $\text{O}_3$ 可以得到重复利用,进一步提高水中的自由基浓度;利用改进的工艺产生 $\text{O}_3$ -MNBs,应用于去除石化废水中的 $\text{SCN}^-$ ,并分析 $\text{O}_3$ -MNBs对于石化废水的适用性,优化处理工艺,为后续石化废水的处理提供参考。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验试剂与材料

硫氰酸钠、叔丁醇(TBA)、对苯醌(p-BQ)、硝酸钾、无水碳酸钠、氯化钠、无水硫酸钠等均为分析纯;实验用水均为超纯水。实际废水取自某石化公司的腈纶回收工艺段,初始 $\text{pH}=7.6$ , $\rho(\text{SCN}^-)=86.9\text{ mg/L}$ , $\rho(\text{Cl}^-)=78.2\text{ mg/L}$ , $\rho(\text{SO}_4^{2-})=413.1\text{ mg/L}$ , $\rho(\text{NO}_3^-)=28.3\text{ mg/L}$ , $\rho(\text{CO}_3^{2-})=12.6\text{ mg/L}$ 。

### 1.2 实验仪器与装置

分析仪器包括722N可见分光光度计(上海佑科仪器仪表有限公司)、ICS-900离子色谱仪(赛默飞世尔科技(中国)有限公司)、PHS-3E型pH计(上海仪电科学仪器股份有限公司)、DK-M3G臭氧发生器(上海登皋机电设备有限公司)、ZJC-NM微纳米气泡发生器(上海众净环保科技有限公司)等。

$\text{O}_3$ -MNBs实验装置如图1所示。实验中由臭

氧发生器产生 $\text{O}_3$ ,通过转子流量计控制流速,待 $\text{O}_3$ 流量稳定后,将其从进气口C通入微纳米气泡发生器中;为提高 $\text{O}_3$ 在水中分解效率,与常规的 $\text{O}_3$ 进气方式不同,本文装置中 $\text{O}_3$ 先与从进水口B进入的液体混合,再进入溶气罐进一步混合并加压,随后从出水口A进入密闭反应器,由于压力骤减,水中溶解的气体析出,产生大量微米级和纳米级气泡,此时,反应器内的溶液会从进水口B循环流回微纳米气泡发生器;最后,反应器内产生的 $\text{O}_3$ 废气进入装有 $0.5\text{ mmol/L}$ 碘化钾溶液的尾气吸收瓶D内。

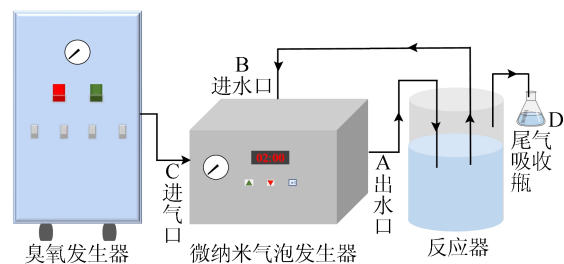


图1 反应装置及流程图

### 1.3 $\text{SCN}^-$ 去除实验

$\text{O}_3$ -MNBs去除 $\text{SCN}^-$ 的实验在容量2L的密闭反应器内进行,反应开始前取配制的1L $\text{SCN}^-$ 溶液,通过加入酸或碱调节其 $\text{pH}$ 值,将溶液倒入反应器中,然后向水中通入 $\text{O}_3$ -MNBs进行连续反应,控制 $\text{O}_3$ 流量,用尾气吸收瓶回收 $\text{O}_3$ 废气。反应时间为120min,每间隔10min取样1次,取样量为3mL,定量分析水样中 $\rho(\text{SCN}^-)$ 。

根据在不同 $\text{O}_3$ 流量、 $\text{SCN}^-$ 溶液初始质量浓度 $\rho_0$ 、 $\text{pH}$ 值下的实验结果,得到优化后的 $\text{O}_3$ -MNBs反应条件如下: $\text{O}_3$ 流量为 $250\text{ mL/min}$ , $\rho_0=100\text{ mg/L}$ , $\text{pH}=3$ 。

### 1.4 分析测试方法

$\rho(\text{SCN}^-)$ 采用分光光度法测定,取50mL $\text{SCN}^-$ 溶液与10mL质量分数25%的硝酸铁反应20min后,于460nm波长处进行检测。 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 的质量浓度采用离子色谱仪测量,色谱柱为Dionex IonPac AS9-HC(4×250mm),流速为 $1\text{ mL/min}$ ,柱温为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,淋洗液为 $9.539\text{ g/L}$   $\text{NaCO}_3$ 溶液。反应溶液 $\text{pH}$ 值由pH计测定, $\text{O}_3$ 流量使用转子流量计控制, $\cdot\text{OH}$ 和超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )通过分光光度法定量<sup>[6]</sup>。分别采用异烟酸-巴比妥酸分光光度法测定氰根( $\text{CN}^-$ )、纳氏试剂分光光度法测定氨氮、碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法测定总氮。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 $O_3$ -MNBs 体系去除 $SCN^-$ 的影响因素分析

#### 2.1.1 $O_3$ 流量的影响

不同  $O_3$  流量下  $SCN^-$  的去除效率和反应速率如图 2 所示。

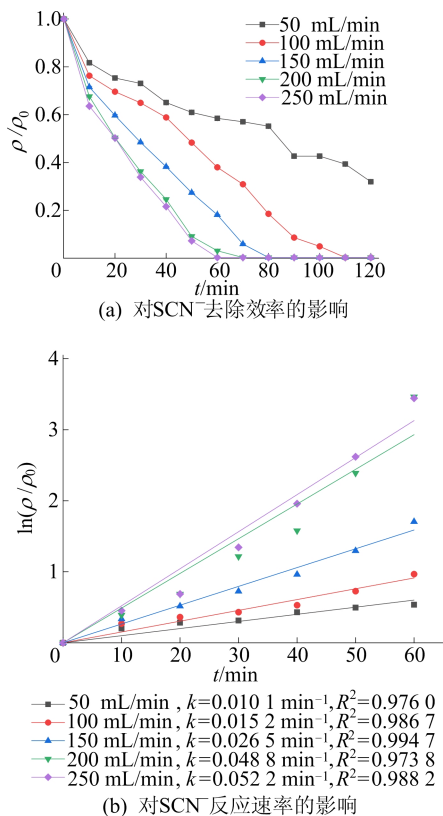


图 2 不同  $O_3$  流量对  $SCN^-$  去除的影响

从图 2a 可以看出,随着  $O_3$  流量增加, $SCN^-$  的去除率显著提高。当  $O_3$  流量为 50 mL/min 时, $SCN^-$  在 120 min 时最终去除率为 68%,随着  $O_3$  流量增加,去除 100 mg/L  $SCN^-$  所需时间越来越短,当  $O_3$  流量提高到 250 mL/min 时,完全去除  $SCN^-$  仅需 60 min。 $O_3$  流量会对  $SCN^-$  的反应速率产生影响,以  $\ln(\rho/\rho_0)$  为反应时间的函数绘制反应速率曲线, $k$  值为反应速率常数,从图 2b 可以看出, $O_3$  流量为 250 mL/min 时, $k=0.052 2 min^{-1}$ ,是 50 mL/min 时反应速率的 5 倍。上述结果表明, $SCN^-$  在较高的  $O_3$  流量下反应速率更快。该结果与文献[7]的结论一致: $O_3$  流量的提高使水中的  $O_3$  浓度增加,增大了  $O_3$ -MNBs 与污染物接触的面积,使得  $O_3$ -MNBs 更容易与污染物接触和反应,提高了去除污染物的效率。此外,增大  $O_3$  流量同时增强了水中氧化自由基的产生, $\cdot OH$  数量增多,提高了  $SCN^-$

的矿化效率,使  $SCN^-$  的反应速率更快。

#### 2.1.2 $SCN^-$ 初始质量浓度的影响

为探究不同  $SCN^-$  溶液初始质量浓度  $\rho_0$  对  $SCN^-$  去除效率和反应速率的影响,分别配制  $\rho_0$  为 50、100、150、200 mg/L 的  $SCN^-$  溶液,通入  $O_3$ -MNBs, $O_3$  流量为 250 mL/min,结果如图 3 所示。

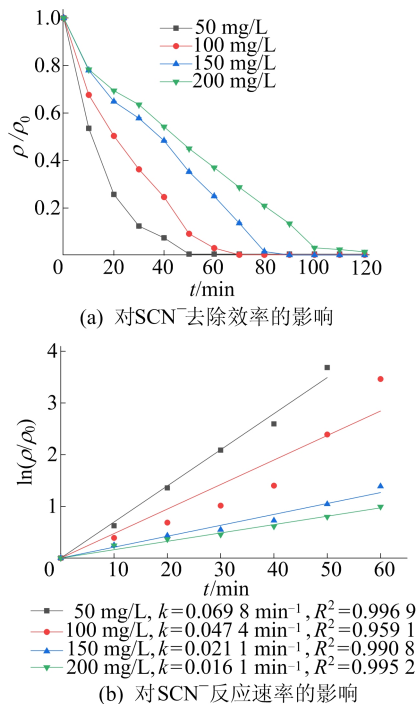


图 3  $O_3$ -MNBs 条件下不同  $\rho_0$  对  $SCN^-$  去除的影响

由图 3a 可知,完全去除  $SCN^-$  所需时间随  $\rho_0$  降低而缩短,当  $\rho_0$  由 200 mg/L 降低到 50 mg/L 时,完全去除所需时间由 120 min 减少为 50 min。随着  $\rho_0$  增加,去除效率逐渐降低,其原因可能是:溶液  $\rho_0$  增大会增加污染物分子的数量,而总生成的  $\cdot OH$  数量保持不变,这最终降低了  $SCN^-$  的去除效率。由图 3b 可知, $\rho_0$  越低,反应速率越快。当  $\rho_0=50$  mg/L 时, $k=0.069 8 min^{-1}$ ;当  $\rho_0=200$  mg/L 时, $k=0.016 1 min^{-1}$ 。这主要是由于  $\rho_0$  减小,反应后存留在水中的  $O_3$  与 MNBs 含量增加,此时 MNBs 会进一步提高  $O_3$  的传质效率和  $\cdot OH$  的产量,使反应速率加快<sup>[7]</sup>。

#### 2.1.3 反应溶液 pH 值的影响

当反应溶液 pH 值不同时, $SCN^-$  完全去除所需的时间和去除效率也有所不同,如图 4 所示。

由图 4a 可知,当 pH=3 时, $SCN^-$  的去除效率最高,在 60 min 时去除率为 99.67%,当 pH=11 时, $SCN^-$  在 60 min 的去除率下降至 81.22%。由图 4b 可知,当 pH=3 时, $k=0.059 5 min^{-1}$ ,而

当 pH=11 时,  $k=0.0227 \text{ min}^{-1}$ 。造成此现象的一个原因可能是 pH 值大小对 MNBs 的界面  $\zeta$  电位会产生影响,  $\zeta$  电位随 pH 值上升由正到负变换,  $\zeta$  电位降低会增强气泡表面的吸附性能<sup>[8]</sup>; 另一个原因可能是  $\text{SCN}^-$  的中间产物在酸性条件下更容易氧化<sup>[9]</sup>。由于 pH 值下降对反应略有影响, 但影响有限<sup>[10]</sup>, 为考虑工艺成本, 若废水  $\text{pH}<9$ , 则反应开始前可不调节 pH 值。

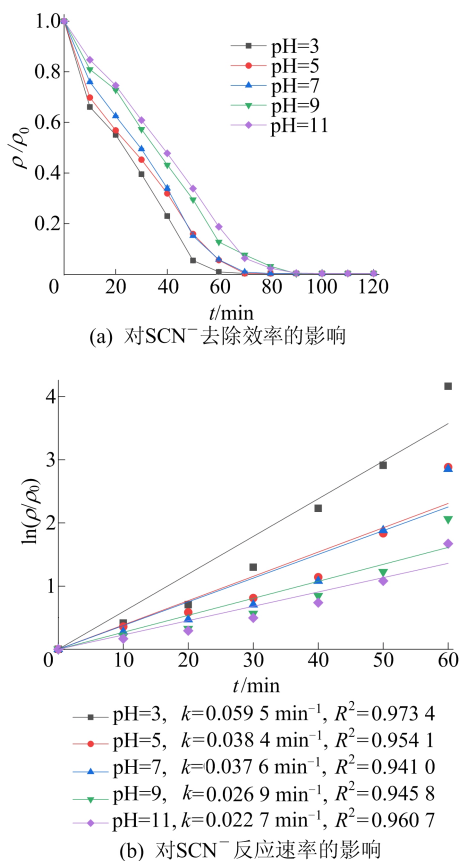


图 4  $\text{O}_3$ -MNBS 条件下不同 pH 值对  $\text{SCN}^-$  去除的影响

### 2.1.4 共存离子的影响

为探究水中不同阴离子可能对  $\text{SCN}^-$  去除产生的影响, 本研究向反应溶液中分别加入不同质量浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$ 。在  $\text{O}_3$  流量为  $250 \text{ mL/min}$ 、 $\text{SCN}^-$  溶液  $\rho_0 = 100 \text{ mg/L}$ 、 $\text{pH}=3$  的反应条件下, 4 种阴离子在质量浓度不超过  $500 \text{ mg/L}$  时, 对  $\text{O}_3$ -MNBS 反应体系几乎不产生影响; 然而, 当其质量浓度持续增大, 4 种阴离子对反应体系逐渐表现出抑制作用, 其中  $\text{Cl}^-$  的抑制作用最弱,  $\text{CO}_3^{2-}$  的抑制作用最强。  $\text{Cl}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  对  $\text{SCN}^-$  去除效率的影响如图 5 所示。

当 4 种阴离子质量浓度为  $0 \text{ mg/L}$  时,  $\text{SCN}^-$  在  $60 \text{ min}$  时可被完全去除,  $k=0.0473 \text{ min}^{-1}$ 。由图 5a

可知, 当  $\rho(\text{Cl}^-) = 2000 \text{ mg/L}$  时, 反应  $120 \text{ min}$   $\text{SCN}^-$  可被完全去除, 此时  $k=0.0131 \text{ min}^{-1}$ ; 由图 5b 可知, 当  $\rho(\text{CO}_3^{2-}) = 2000 \text{ mg/L}$  时,  $\text{SCN}^-$  在  $120 \text{ min}$  内没有被完全去除, 最终去除率为  $88.80\%$ ,  $k=0.0139 \text{ min}^{-1}$ 。

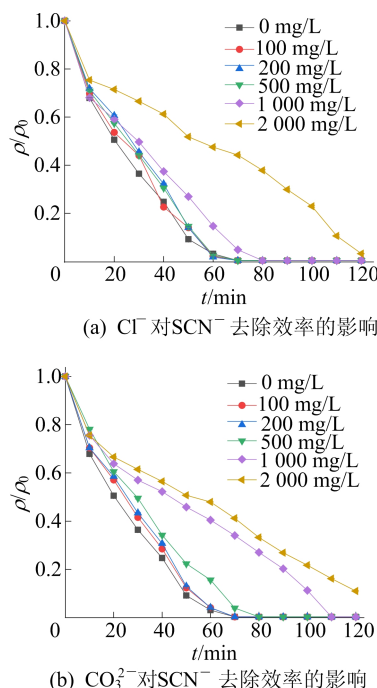
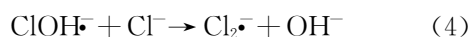
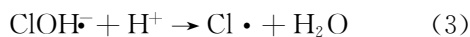


图 5  $\text{Cl}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  对  $\text{SCN}^-$  去除的影响

产生这种现象的原因主要是阴离子与  $\cdot\text{OH}$  发生反应。特别是  $\text{CO}_3^{2-}$  为自由基抑制剂, 能消耗  $\text{O}_3$  产生的  $\cdot\text{OH}$ <sup>[11]</sup>, 生成惰性的  $\text{CO}_3\cdot^-$ , 反应式<sup>[10]</sup>为:



$\text{Cl}^-$  会消耗水中部分  $\cdot\text{OH}$ <sup>[12]</sup>, 反应过程为:



尽管阴离子是自由基抑制剂, 但其在水中质量浓度较低时对反应体系的影响不大, 不过较高质量浓度的阴离子会抑制  $\cdot\text{OH}$  的氧化, 使  $\text{SCN}^-$  的去除效率受到影响。

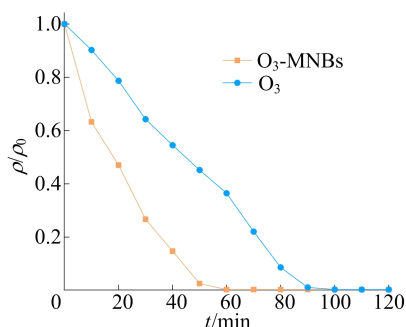
### 2.2 $\text{O}_3$ -MNBS 与 $\text{O}_3$ 氧化对去除 $\text{SCN}^-$ 的效果

设置  $\text{SCN}^-$  溶液  $\rho_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=3$ ,  $\text{O}_3$  流量为  $250 \text{ mL/min}$ , 分别通入  $\text{O}_3$ -MNBS 和  $\text{O}_3$ , 结果如图 6 所示。

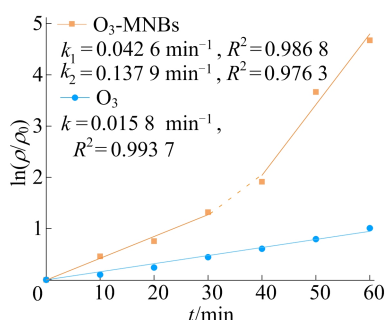
从图 6a 可以看出, 在通入  $\text{O}_3$ -MNBS 条件下  $\text{SCN}^-$  在  $60 \text{ min}$  时可实现完全去除, 而在仅通入  $\text{O}_3$  的条件下,  $\text{SCN}^-$  被完全去除需要  $90 \text{ min}$ 。尽

管 2 种处理方法的最终去除率都为 100%，但其去除  $\text{SCN}^-$  的速率有较大差距。由图 6b 可知： $\text{O}_3$ -MNBs 反应体系的  $k$  值比仅通入  $\text{O}_3$  的反应体系高，在  $\text{O}_3$ -MNBs 体系中，前 30 min 的反应速率比后 30 min 的反应速率慢， $k_1=0.0426 \text{ min}^{-1}$ ， $k_2=0.1379 \text{ min}^{-1}$ ，这主要是由于随着反应进行，污染物质量浓度下降，提高了反应速率，同时水中的  $\text{O}_3$  增多，也加快了反应速率；而仅通入  $\text{O}_3$  条件下  $k=0.0158 \text{ min}^{-1}$ 。

造成此结果的原因是  $\text{O}_3$ -MNBs 反应体系中产生了更多的  $\cdot\text{OH}$ <sup>[13]</sup>， $\text{O}_3$  可以使大多数污染物有效地氧化，而 MNBs 曝气又可以进一步提高  $\text{O}_3$  在水中的传质效率，促进水中溶解性  $\text{O}_3$  分解产生  $\cdot\text{OH}$ <sup>[14]</sup>，从而提高其氧化性能。因此， $\text{O}_3$ -MNBs 产生了更多的非选择性  $\cdot\text{OH}$ ，使  $\text{SCN}^-$  能够实现更高的去除效率和更活跃的氧化降解<sup>[15]</sup>。



(a) 对  $\text{SCN}^-$  去除效率的影响



(b) 对  $\text{SCN}^-$  反应速率的影响

图 6 2 种反应体系下  $\text{SCN}^-$  去除效率与反应速率

## 2.3 $\text{SCN}^-$ 去除机理

### 2.3.1 活性物质的测定

为确定  $\text{SCN}^-$  去除过程中涉及的活性物质，进行活性物质的猝灭实验，共设置 3 组， $\text{SCN}^-$  溶液  $\rho_0=100 \text{ mg/L}$ ， $\text{O}_3$  流量为  $250 \text{ mL/min}$ ，初始  $\text{pH}=3$ ，其中：1 组投加  $100 \text{ mmol/L}$  TBA，用以消灭  $\cdot\text{OH}$ ；1 组投加  $10 \text{ mmol/L}$  p-BQ，用以消灭  $\cdot\text{O}_2^-$ ；1 组不投加(空白)。分别通入  $\text{O}_3$ -MNBs 曝气，反应 60 min，间隔 10 min 取样 1 次，最终测

定溶液中  $\text{SCN}^-$  质量浓度  $\rho$ ，结果如图 7 所示。

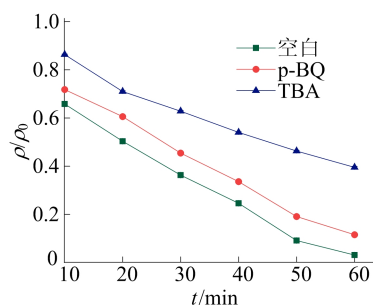


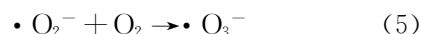
图 7 TBA、p-BQ 对  $\text{SCN}^-$  去除的影响

由图 7 可知：添加 TBA 对  $\text{O}_3$ -MNBs 反应体系影响最大，在 60 min 时  $\text{SCN}^-$  去除率由 96.86% 减少为 58.31%；而添加 p-BQ 后对该反应体系的影响相对较小，在 60 min 时  $\text{SCN}^-$  去除率减少为 88.63%。

此现象表明，在  $\text{O}_3$ -MNBs 反应体系中，起主要作用的自由基类型为  $\text{O}_3$  分解产生的  $\cdot\text{OH}$ ， $\cdot\text{O}_2^-$  只是轻微促进反应的进行。这主要是由于在 MNBs 促进  $\text{O}_3$  氧化过程中添加了 TBA，TBA 清除几乎所有的初级  $\cdot\text{OH}$  而不产生  $\cdot\text{O}_2^-$ ，从而阻止自由基链式反应的发生。因此，在 TBA 存在的条件下，不只是清除  $\cdot\text{OH}$ ， $\text{O}_3$  的分解和各种自由基的形成也受到相当大的抑制，导致在 TBA 存在下  $\text{O}_3$  消耗动力学较慢<sup>[16]</sup>。

### 2.3.2 自由基定量

为进一步探究  $\text{O}_3$ -MNBs 体系中活性物质的含量，本研究对 2 种体系中的自由基进行定量测定，结果如图 8 所示。由图 8 可知，在  $\text{O}_3$ -MNBs 体系中， $\cdot\text{OH}$  浓度高于  $\cdot\text{O}_2^-$ ，而且在本研究体系中产生的自由基浓度要略高于其他体系<sup>[17]</sup>，其中的原因可以解释为  $\cdot\text{O}_2^-$  与  $\text{O}_3$  快速反应， $\cdot\text{O}_2^-$  在促进  $\text{O}_3$  分解为  $\cdot\text{OH}$  的自由基链反应中迅速消耗，导致臭氧化过程中  $\cdot\text{O}_2^-$  浓度非常低<sup>[18]</sup>，反应式为：



而  $\text{O}_3$ -MNBs 体系的自由基浓度比仅通入  $\text{O}_3$  体系中的自由基浓度高，一方面是由于 MNBs 在水中爆破会产生一部分自由基<sup>[19]</sup>，另一方面是由于 MNBs 对  $\text{O}_3$  具有协同机制，MNBs 可显著提高  $\text{O}_3$  的氧化能力，进一步印证了 MNBs 在该反应体系中主要是提高  $\text{O}_3$  在水中分解自由基的效率和传质效率，提高  $\text{O}_3$  的氧化能力<sup>[20]</sup>。

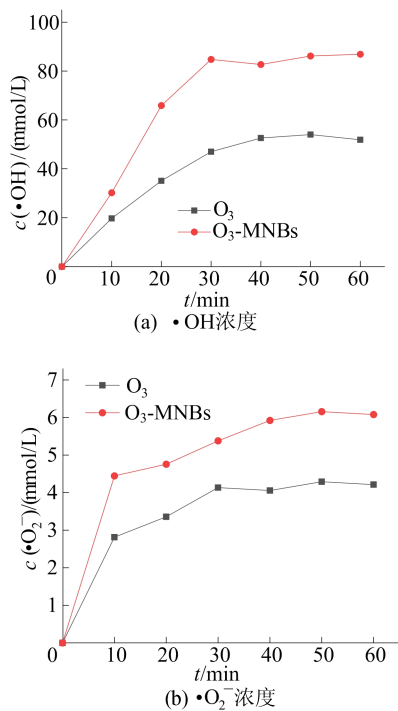


图 8 2 种体系中自由基浓度

2.3.3 SCN<sup>-</sup> 中氮的转化

为了研究 SCN<sup>-</sup> 在 MNBs 中的转化过程,测定在不同反应时间下,溶液中氮的存在形式及其质量分数变化,结果如图 9 所示。反应开始时,溶液中有氨氮和 CN<sup>-</sup> 生成,并有 N<sub>2</sub> 溢出,随着反应进行,CN<sup>-</sup> 在水中的质量分数先增加后降低,最后减少为 0;氨氮质量分数逐渐增加,主要原因是 CN<sup>-</sup> 质量分数受 SCN<sup>-</sup> 质量分数的影响<sup>[21]</sup>,SCN<sup>-</sup> 去除过程中会先转化为 CN<sup>-</sup>,一部分 CN<sup>-</sup> 会经过一系列反应转化为 N<sub>2</sub> 溢出,另一部分转化为氰酸根(CNO<sup>-</sup>)后进一步反应变成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 离子和少量 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sup>[22]</sup>,反应式为:

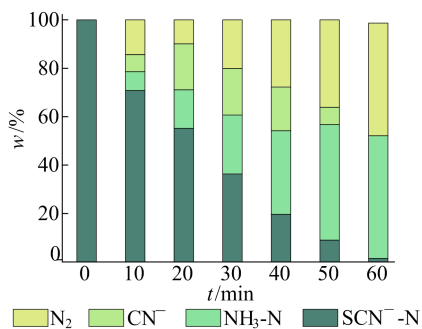
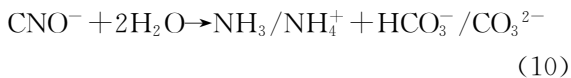
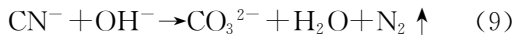
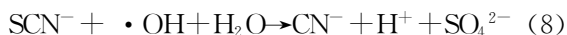


图 9 SCN<sup>-</sup> 溶液中氮的存在形式及其质量分数变化

2.4 实际废水中 SCN<sup>-</sup> 的去除

将 O<sub>3</sub>-MNBs 技术应用到真实石化废水中去除 SCN<sup>-</sup>,O<sub>3</sub> 流量为 250 mL/min,结果如图 10 所示。

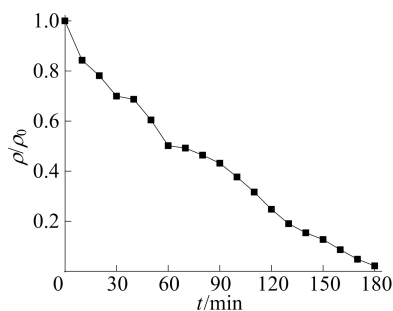


图 10 实际废水中 SCN<sup>-</sup> 去除效果

废水中 SCN<sup>-</sup> 初始质量浓度 ρ<sub>0</sub> = 86.9 mg/L, 反应 120 min 后废水中 SCN<sup>-</sup> 的质量浓度 ρ = 36.85 mg/L,去除率为 75.22%,反应 180 min 后,SCN<sup>-</sup> 去除率为 97.81%,k = 0.015 2 min<sup>-1</sup>。由此可以看出,实际废水中 SCN<sup>-</sup> 的去除效率相较于纯溶液有所降低,所需的反应时间更长。推测原因,可能有以下 4 个方面:① 石化废水成分复杂,含有其他有机污染物,如石油烃类、苯、酚、醇类化合物等,具体信息见表 1 所列,这些有机物会与 SCN<sup>-</sup> 争夺 ·OH;② 实际废水 pH = 7.6,与 SCN<sup>-</sup> 最佳去除效果时的 pH 值有偏差;③ 石化废水中存在悬浮物,实测悬浮物质量浓度为 19.56 mg/L,这也会影响 O<sub>3</sub>-MNBs 的效果;④ 水中普遍存在的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 等共存阴离子会消耗一定量的 ·OH<sup>[10]</sup>,从而影响水中 SCN<sup>-</sup> 的去除。

表 1 实际废水中其他有机物质量浓度

有机污染物	分子式	ρ/(mg/L)
磷酸三丁酯	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	2.0
丙基丁基醚	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	1.8
乙烯二乙酯	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	2.0
棕榈酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	1.1
油酸酰胺	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO	1.5
2,3-二甲基-2-丙基丁酸	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	1.2

3 结 论

1) 对 O<sub>3</sub>-MNBs 反应体系有较大影响的因素是 O<sub>3</sub> 流量、SCN<sup>-</sup> 溶液初始质量浓度和 pH 值。O<sub>3</sub> 流量越大,对 SCN<sup>-</sup> 的去除效率越高;SCN<sup>-</sup> 溶液初始质量浓度越低,去除 SCN<sup>-</sup> 所需时间越短;在酸性条件下 SCN<sup>-</sup> 的去除效率要略高于在碱性

条件下。溶液中较高质量浓度的共存阴离子也会对  $\text{SCN}^-$  的去除产生影响,其中  $\text{Cl}^-$  的影响最小,  $\text{CO}_3^{2-}$  影响最大。

2)  $\text{O}_3$ -MNBs 体系比仅通入  $\text{O}_3$  体系的反应效率更高,MNBs 可有效提升  $\text{O}_3$  在水中的分解效率和传质效率。

3)  $\text{O}_3$ -MNBs 体系中的活性物质主要是  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$ ,其中  $\cdot\text{OH}$  占主导作用。在  $\text{SCN}^-$  去除过程中,一部分氮转化为  $\text{N}_2$  从溶液中逸出,另一部分氮先转化为  $\text{CN}^-$  后再转化为氨氮。

4)  $\text{O}_3$ -MNBs 对实际废水仍然有较高去除率,但所需的去除时间比模拟  $\text{SCN}^-$  溶液更长。

### [参 考 文 献]

- [1] JAWALE R H, GOGATE P R. Novel approaches based on hydrodynamic cavitation for treatment of wastewater containing potassium thiocyanate[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 52: 214-223.
- [2] JOHN A, CARRA I, JEFFERSON B, et al. Are microbubbles magic or just small? A direct comparison of hydroxyl radical generation between microbubble and conventional bubble ozonation under typical operational conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134854.
- [3] WU C, LI P, XIA S J, et al. The role of interface in microbubble ozonation of aromatic compounds[J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 1067-1074.
- [4] JOHN A, BROOKES A, CARRA I, et al. Microbubbles and their application to ozonation in water treatment; a critical review exploring their benefit and future application[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, 52(9): 1561-1603.
- [5] LIU T, ZHANG B, LI W Q, et al. The catalytic oxidation process of atrazine by ozone microbubbles: bubble formation, ozone mass transfer and hydroxyl radical generation[J]. *Chemosphere*, 2023, 325: 138361.
- [6] 萧华山, 何文锦, 傅文庆, 等. 一种用分光光度计检测氧自由基的新方法[J]. *生物化学与生物物理进展*, 1999(2): 180-181.
- [7] HAN W R, WANG W L, QIAO T J, et al. Ozone microbubble aeration using the ceramic ultrafiltration membrane with superior oxidation performance for 2, 4-D elimination[J]. *Water Reserch*, 2023, 237: 119952.
- [8] LI P, TAKAHASHI M, CHIBA K. Degradation of phenol by the collapse of microbubbles [J]. *Chemosphere*, 2009, 75: 1371-1375.
- [9] JABESA A, GHOSH P. A comparative study on the removal of dimethyl sulfoxide from water using microbubbles and millibubbles of ozone[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40: 101937.
- [10] ZHU X W, WANG B Y, KANG J, et al. Interfacial mechanism of the synergy of biochar adsorption and catalytic ozone micro-nano-bubbles for the removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 299: 121777.
- [11] 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.
- [12] QIN W L, LIU Z X, LIN Z, et al. Unraveling the multiple roles of VUV mediated hydroxyl radical in VUV/UV/chlorine process: kinetic simulation, mechanistic consideration and byproducts formation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137066.
- [13] ASSADI A A, BOUZAZA A, MERABET S, et al. Modeling and simulation of VOCs removal by nonthermal plasma discharge with photocatalysis in a continuous reactor; synergistic effect and mass transfer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 258: 119-127.
- [14] CENTURIÃO A P S L, BALDISSARELLI V Z, SCARATTI G, et al. Enhanced ozonation degradation of petroleum refinery wastewater in the presence of oxide nanocatalysts[J]. *Environmental Technology*, 2019, 40(10): 1239-1249.
- [15] XIAO W, ZHANG H, WANG X H, et al. Interaction mechanisms and application of ozone micro/nanobubbles and nanoparticles; a review and perspective[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2022, 12(12): 1958.
- [16] GUO Y, ZHANG Y X, YU G, et al. Revisiting the role of reactive oxygen species for pollutant abatement during catalytic ozonation; the probe approach versus the scavenger approach[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119418.
- [17] 魏在山, 徐晓军, 宁平, 等. 气浮法处理废水的研究及其进展[J]. *安全与环境学报*, 2001, 1(4): 14-18.
- [18] VON SONNTAG C, VON GUNTEN U. Chemistry of ozone in water and wastewater treatment; from basic principles to applications[M]. London: IWA Publishing, 2012: 374.
- [19] 杨童, 谭嘉怡, 王燕, 等. 臭氧微纳气泡对大肠杆菌的消毒效果及灭活机制[J]. *中国给水排水*, 2022, 38(7): 1-10.
- [20] SHEN D S, XIE Z M, SHENTU J L, et al. Enhanced oxidation of aromatic hydrocarbons by ozone micro-nano bubble water; mechanism and influencing factors[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11: 110281.
- [21] JENSEN J N, TUAN Y J. Chemical oxidation of thiocyanate ion by ozone [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 1993, 15: 343-360.
- [22] TIAN L, YIN M Y, ZHENG L L, et al. Extremely efficient mineralizing  $\text{CN}^-$  into  $\text{N}_2$  via a newly developed system of generating sufficient  $\text{ClO}^\cdot/\text{Cl}_2^{\cdot-}$  and self-decreasing pH [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 309: 123021.

(责任编辑 张淑艳)