

文章栏目: 大气污染防治

DOI: 10.12030/j.cjee.201808174

中图分类号 X511

文献标识码 A

刘春, 庞晓克, 高立涛, 等. 水介质中微气泡臭氧氧化处理高浓度甲苯气体 [J]. 环境工程学报, 2019, 13(1): 116-124.

LIU Chun, PANG Xiaoke, GAO Litao, et al. High-concentration toluene gas treatment by microbubble ozonation in water medium [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(1): 116-124.

水介质中微气泡臭氧氧化处理高浓度甲苯气体

刘春^{1,2,*}, 庞晓克^{1,2}, 高立涛^{1,2}, 张静^{1,2}, 陈晓轩^{1,2}, 张磊^{1,2}, 张瑞娜^{1,2}

1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050018

2. 河北省污染防治生物技术重点实验室, 石家庄 050018

第一作者: 刘春(1976—), 男, 博士, 教授。研究方向: 臭氧高级氧化理论与技术。E-mail: liuchun@hebust.edu.cn

*通信作者

摘要 高浓度挥发性有机物(VOC)气体高效处理技术是大气污染控制领域关注的重点。采用微气泡臭氧氧化在水介质中通过吸收-氧化过程对高浓度甲苯气体进行处理, 考察微气泡臭氧氧化强化甲苯吸收-氧化去除性能、机理以及水介质pH对该工艺处理效果的影响。结果表明, 微气泡能够强化甲苯气体在水介质中的吸收过程, 氮气/甲苯微气泡在水介质中的甲苯去除率和吸收量均显著高于氮气/甲苯传统气泡, 同时氮气/甲苯微气泡通过产生·OH氧化反应, 使得平均甲苯氧化矿化率达到40.97%。微气泡臭氧氧化在水介质中对甲苯气体具有更高效的去除性能, 臭氧/甲苯微气泡处理中甲苯平均去除率为97.08%, 甲苯可被完全矿化而几乎无中间产物积累, 其平均氧化矿化率为88.56%、平均臭氧利用率为82.54%、臭氧投加量与甲苯矿化量比值为1.26, 处理性能显著优于臭氧/甲苯传统气泡处理。水介质pH对臭氧/甲苯微气泡处理甲苯气体具有一定影响, 不同pH条件下甲苯气体去除率基本相当, 但中性条件下甲苯氧化矿化率最高; 碱性和酸性条件下甲苯氧化矿化率有所下降。微气泡臭氧氧化为高浓度VOC气体高效处理提供了新的解决途径。

关键词 挥发性有机物处理技术; 甲苯气体; 微气泡臭氧氧化; 水反应介质

挥发性有机物(VOC)气体排放不仅直接危害人体健康, 而且导致城市光化学烟雾和霾的形成, 影响区域大气环境质量。因此, VOC气体处理技术已成为大气污染防治领域的研究热点^[1-3]。目前, 催化燃烧法^[4-5]、吸附法^[6-7]和生物法^[8-9]是应用较多的VOC气体处理技术。但上述处理技术仍存在一些问題, 如催化燃烧所用催化剂价格昂贵且易失活、吸附法和生物处理难以处理高浓度VOC气体等。

臭氧化技术在VOC气体处理中的应用亦有报道, 主要包括吸附-臭氧化和催化-臭氧化工艺^[10-12], 其机理是通过吸附-氧化过程去除VOC气体。由于吸附速率、吸附容量以及氧化能力的限制, 臭氧化技术通常应用于低浓度VOC气体处理^[13-14]。而且, 臭氧化技术处理VOC气体一般需要较高的反应温度^[15]。此外, 因臭氧本身也是一种气体污染物, 故处理过程中臭氧的利用效率也需要关注。

微气泡臭氧化技术具有臭氧传质速率快、臭氧化能力强、臭氧利用率高等优势, 在废水处理中受到广泛关注^[16-17]。臭氧微气泡技术具有强化气液传质和臭氧氧化能力的作用, 为其通过吸收-氧化过程处理高浓度VOC气体提供了可能性。因此, 可利用微气泡技术产生臭氧/VOC混合气体微气泡, 并在液相反应介质中进行快速吸收和快速氧化反应, 从而有效处理高浓度VOC气体。

本研究以水为反应介质, 以弱水溶性甲苯作为模型VOC气体, 采用微气泡臭氧氧化处理高浓度甲苯气

收稿日期: 2018-08-28; 录用日期: 2018-11-06

基金项目: 河北科技大学科学治霾及大气污染防治重点攻关预研专项课题

体。研究考察了微气泡对甲苯气体吸收和氧化过程的强化作用及机理,比较了不同处理条件下甲苯气体的去除率和氧化矿化率,并分析了水介质pH对处理效果的影响。

1 材料与方法

1.1 实验原料及装置

甲苯(分析纯AR, 99.5%)、氧气(高纯, >99.99%)、氮气(高纯, >99.999 9%)、纯水(电阻率为 $15 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)。实验装置如图1所示,包括甲苯废气产生装置、臭氧发生器、微气泡发生器和臭氧化反应器。采用氮气在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温下以稳定流量鼓吹甲苯液体,制得稳定浓度的甲苯气体,模拟高浓度甲苯废气。以高纯氧为气源,通过臭氧发生器(石家庄冠宇环保科技有限公司)产生臭氧气体。臭氧气体与甲苯气体进入微气泡发生器(北京晟峰恒泰科技有限公司),产生臭氧/甲苯微气泡,由底部进入臭氧化反应器(总容积 25 L , 含有 22 L 纯水)进行反应。反应后,尾气从臭氧化反应器顶部排出,进入尾气吸收装置。作为对照,在臭氧化反应器底部设置微孔曝气头,臭氧气体与甲苯气体混合后通过微孔曝气头产生臭氧/甲苯气泡,进入臭氧化反应器内反应。

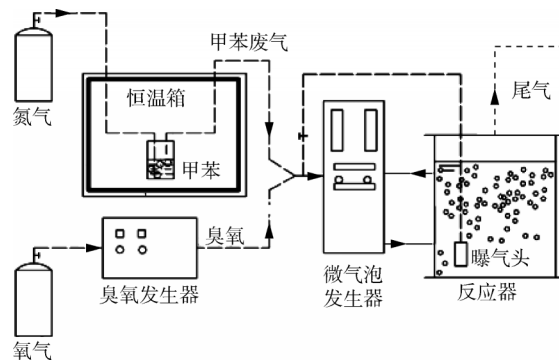


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

1.2 实验方法

在实验中,将氮气以 $0.35 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的稳定流速鼓吹甲苯液体,可得到约 $11\ 500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的稳定甲苯气体^[8]。控制氮气流量为 $0.15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,与甲苯气体混合后,流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,此时甲苯质量流量为 $4.1 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$,以氮气/甲苯微气泡或传统气泡形式进入反应器水介质中,考察氮气/甲苯微气泡(MN)和传统气泡(CN)形式下吸收作用对甲苯气体的去除效果。

控制臭氧气体流量为 $0.15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,与甲苯气体混合后气体流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在此条件下,甲苯质量流量为 $4.1 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$,臭氧质量流量为 $4.6 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ 。臭氧/甲苯气体以微气泡或传统气泡形式进入臭氧化反应器水介质中,进行微气泡臭氧化(MO)和传统气泡臭氧化(CO)处理,考察臭氧化作用对甲苯气体的去除效果。改变水介质pH以及投加浓度为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂叔丁醇(t-butanol, tBA),考察其对处理过程的影响。

测定不同处理过程中尾气甲苯和臭氧质量流量随时间的变化,同时测定水介质pH、TOC浓度和溶解臭氧浓度。根据式(1)计算甲苯去除率,根据式(2)计算甲苯氧化矿化率,根据式(3)计算臭氧利用率,根据式(4)计算臭氧投加量和甲苯矿化去除量的比值。

$$\varepsilon = \frac{w_0 t - \int_0^t w_i dt}{w_0 t} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta = \frac{W_0 t - \left(\int_0^t W_i dt + W \right)}{W_0 t} \times 100\% \quad (2)$$

$$\beta = \frac{m_0 t - \int_0^t m_i dt}{m_0 t} \times 100\% \quad (3)$$

$$R = \frac{m_0 t}{\eta W_0 t} \times 100\% \quad (4)$$

式中： ε 为甲苯去除率，%； w_0 为进气甲苯质量流量， $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ； w_t 为 t 时刻尾气甲苯质量流量， $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ； t 为处理时间，min； η 为甲苯氧化矿化率，%； W_0 为进气甲苯对应TOC质量流量， $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ； W_t 为 t 时刻尾气甲苯对应TOC质量流量， $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ； W 为 t 时刻水介质中TOC累积量，mg； β 为臭氧利用率，%； m_0 为进气臭氧质量流量， $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ； m_t 为 t 时刻尾气臭氧质量流量， $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ； R 为累积臭氧投加量与累积甲苯矿化量之比。

1.3 分析方法

反应器进口和出口气体甲苯浓度采用气相色谱仪(GC-7900, 中国天美)测定；液相臭氧浓度采用靛蓝法^[19]测定；气相臭氧浓度采用碘量法^[20]测定；水介质pH采用pH测定仪(PHS-3C, 上海雷磁)测定；水介质TOC浓度采用TOC测定仪(TOC-VCPH, 日本岛津)测定；以环己烷为萃取剂，采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, Thermo DSQ II, 美国)对水介质中有机物进行GC-MS分析^[21]。

2 结果与讨论

2.1 微气泡对甲苯气体吸收的强化作用

在MN和CN处理氮气/甲苯混合气体的过程中，进气和尾气甲苯质量流量和甲苯去除率随时间变化如图2所示。可以看出，在进气甲苯质量流量为 $4.1\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 时，MN吸收40 min内尾气甲苯质量流量始终保持在较低水平，仅在吸收后期升高至 $0.47\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ，平均值为 $0.18\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ；前期甲苯去除率高于95%，后期下降至88.70%，平均去除率为95.62%；CN吸收40 min内尾气甲苯质量流量快速升高，25 min时即升高至 $3.22\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ，甲苯去除率亦显著下降，由初始时的71.33%下降至40 min时的12.63%。

同时，CN处理开始数秒后，即观察到尾气溢出，表明传统大气泡在水介质中停留时间极短；而MN处理开始约90 s后，才观察到尾气溢出，微气泡在水介质中停留时间远远高于传统大气泡。可见，气泡在水介质中的停留时间是造成MN和CN处理中甲苯吸收速率差异的重要因素。

在MN和CN吸收甲苯气体的过程中，测定水介质中的TOC累积量，以反映甲苯吸收量，其随时间变化如图3所示。可以看出，MN吸收40 min后，水介质中TOC累积量达到72.48 mg；而CN吸收40 min后水介质中TOC累积量为52.01 mg。可见，传统气泡形式下水介质对甲苯的吸收去除能力有限；而微气泡形式下水介质对甲苯的吸收去除率和吸收量均显著高于传统气泡形式，说明微气泡对甲苯在水介质中的吸收过程具有强化作用。同时，随着水介质中甲苯吸收量的增加，微气泡中甲苯的吸收效率有所下降，尾气中甲苯质量流量略有升高。

值得注意的是，对MN和CN处理甲苯气体过程中甲苯对应TOC总量进行衡算，发现CN处理中去除甲苯对应TOC量与水介质中TOC累积量基本一致，表明CN处理通过吸收过程去除甲苯。而MN处理中去除甲苯对应TOC

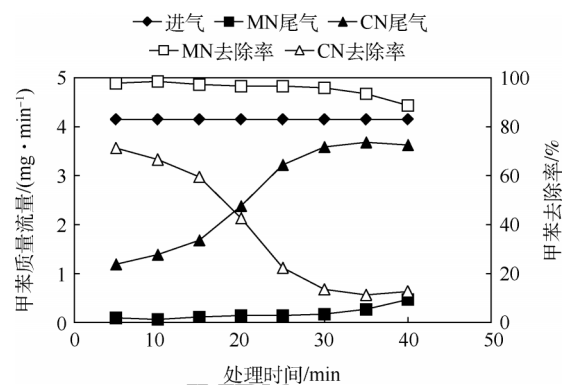


图2 氮气/甲苯微气泡(MN)和传统气泡(CN)处理去除甲苯性能

Fig.2 Toluene removal performances of nitrogen/toluene microbubble (MN) and conventional bubble (CN) treatment

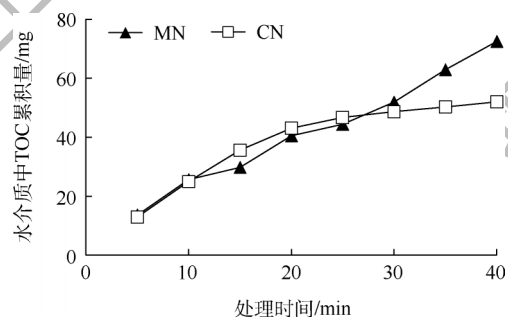


图3 氮气/甲苯微气泡(MN)和传统气泡(CN)处理中水介质TOC累积量

Fig.3 TOC accumulation amount in water medium for nitrogen/toluene microbubble (MN) and conventional bubble (CN) treatment

量明显高于水介质中TOC累积量,这意味着,吸收于水介质中的甲苯可能通过氧化作用去除。计算MN处理中甲苯氧化矿化率,结果如图4所示。可以看出,15 min之后,甲苯氧化矿化率基本稳定,平均甲苯氧化矿化率为40.97%。同时,在水介质中投加 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂tBA后,甲苯氧化矿化作用显著下降(图4),平均甲苯氧化矿化率降至10.84%。此结果亦证实,MN处理可产生 $\cdot\text{OH}$,并对甲苯氧化矿化具有关键作用。微气泡收缩破裂造成微气泡界面电荷和离子浓度的急剧升高,是其产生 $\cdot\text{OH}$ 的可能机制^[22-23]。尽管MN处理对甲苯气体具有吸收及氧化矿化的作用,但因其氧化矿化能力不足,使得水介质中甲苯吸收量持续升高,难以长时间保持甲苯气体的高效去除效果。因此,需要采用臭氧气体以增强对吸收后甲苯的氧化矿化能力。

2.2 臭氧微气泡强化甲苯气体氧化去除

在MO和CO处理臭氧/甲苯混合气体的过程中,进气和尾气甲苯质量流量和甲苯去除率随时间变化如图5所示。可以看出,在进气甲苯质量流量为 $4.1\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,MO处理40 min内,尾气甲苯质量流量始终低于 $0.2\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$,平均值为 $0.12\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$;甲苯去除率始终高于95%,平均值为97.08%。CO处理40 min内,尾气甲苯质量流量由 $1.20\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 持续升高至 $3.50\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$,甲苯去除率由69.42%下降至10.70%。

在MO和CO处理甲苯气体的过程中,测定水介质中的TOC累积量,其随时间变化如图6所示。可以看出,MO处理过程中,水介质中TOC累积量在极低水平下缓慢增加,40 min时仅为7.59 mg,远低于MN处理中的72.48 mg。这表明甲苯气体在水介质中吸收后,即通过臭氧微气泡高效氧化矿化去除。在CO处理过程中,水介质中TOC累积速率和累积量亦低于CN处理过程,表明臭氧传统气泡对水介质中吸收甲苯亦有氧化矿化去除作用,但其效率低于臭氧微气泡。

对MO和CO处理中甲苯氧化矿化率进行计算,结果如图7所示。可以看出,MO中平均甲苯氧化矿化率可以达到88.56%,而CO中平均甲苯氧化矿化率仅为24.60%,MO对甲苯的氧化矿化能力约为CO的3.6倍。在水介质中添加 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂tBA后,MO中甲苯氧化矿化作用显著下降(图7),平均甲苯氧化矿化率降至43.75%。

同时,MO处理中甲苯氧化矿化率高于MN处理过程,从而减少甲苯在水介质中的积累。与MN处理过程相比,臭氧直接氧化是MO处理中甲苯氧化矿化率提高的原因之一;此外,氧化反应活性越强的气体,其微气泡破裂产生 $\cdot\text{OH}$ 的能力越强^[23]。故臭氧微气泡比氮气微气泡具有更强的 $\cdot\text{OH}$ 产生能力,这是MO处理中甲苯氧化矿化率提高的另一个重要原因。

检测MO和CO处理中尾气臭氧质量流量变化,并

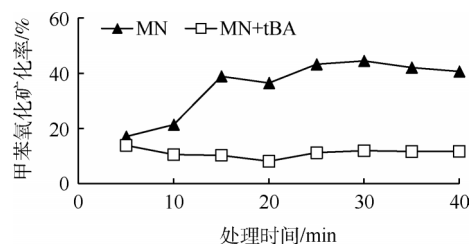


图4 氮气/甲苯微气泡(MN)处理中甲苯氧化矿化率
Fig.4 Oxidation mineralization efficiency of toluene with nitrogen/toluene microbubble (MN) treatment

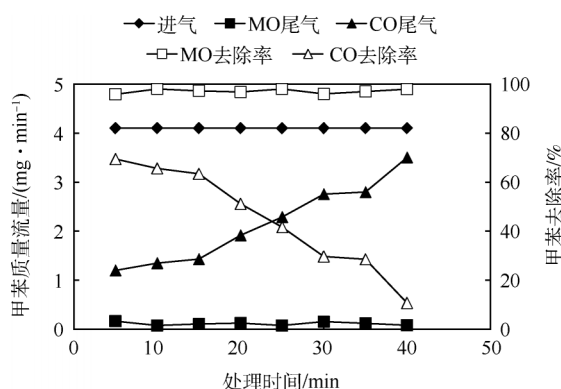


图5 臭氧/甲苯微气泡(MO)和传统气泡(CO)处理去除甲苯性能
Fig.5 Toluene removal performances of ozone/toluene microbubble (MO) and conventional bubble (CO) treatment

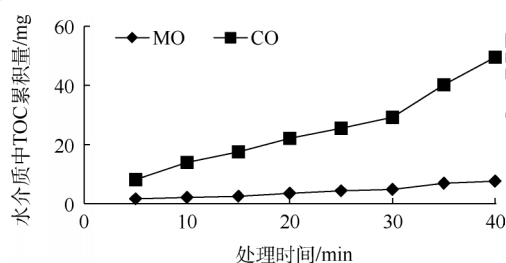


图6 臭氧/甲苯微气泡(MO)和传统气泡(CO)处理中水介质TOC累积量
Fig.6 TOC accumulation amount in water medium for ozone/toluene microbubble (MO) and conventional bubble (CO) treatment

计算臭氧利用率,结果如图8所示。可以看出,MO中尾气平均质量流量为 $0.80 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$,平均臭氧利用率可以达到82.54%;而CO中尾气平均质量流量为 $2.37 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$,平均臭氧利用率为48.14%。进一步计算累积臭氧投加量与累积甲苯氧化矿化量的比例(R)以评价臭氧反应效率,可以得到MO中 R 值为1.26,CO中 R 值为5.58。可见,由于臭氧微气泡具有强化气液传质和臭氧氧化能力的作用,所以在水介质中处理甲苯气体具有极高臭氧利用率和反应效率。同时,MO处理中的高臭氧利用率也可以有效抑制散逸臭氧产生的二次污染。

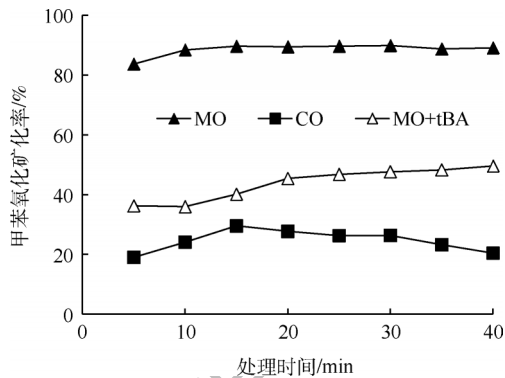


图7 臭氧/甲苯微气泡(MN)和传统气泡(CO)处理中甲苯氧化矿化率

Fig.7 Oxidation mineralization efficiency of toluene with ozone/toluene microbubble (MN) and conventional bubble (CO) treatment

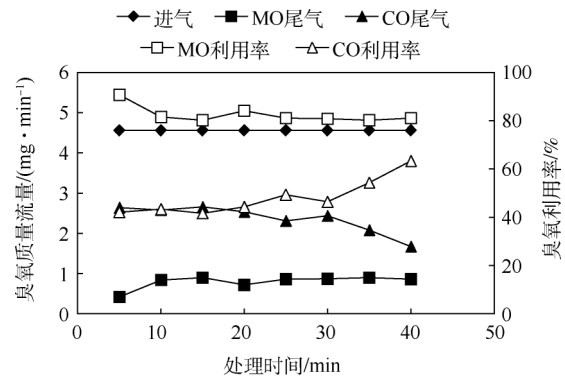


图8 臭氧/甲苯微气泡(MO)和传统气泡(CO)处理中臭氧利用率

Fig.8 Ozone utilization efficiency in ozone/toluene microbubble (MO) and conventional bubble (CO) treatment

2.3 臭氧微气泡氧化去除甲苯机理

对MO处理过程中水介质进行GC-MS检测分析,其处理10 min和40 min时GC图谱如图9所示。可以看出,在MO处理过程中,水介质中主要有有机物为保留时间4.33 min的物质峰,经MS分析为甲苯(其他物质峰为萃取剂环己烷),亦是水介质TOC(有机物)的主要来源。和处理10 min时相比,处理40 min时甲苯物质峰显著增强,表明此时甲苯在水介质中有明显积累,与水介质中TOC累积量变化一致。因此,MO处理中甲苯可被彻底氧化矿化,几乎无氧化降解中间产物积累。

值得注意的是,MO处理中水介质pH有所下降,由初始时的8.20持续下降至40 min时的7.34。甲苯完全矿化产生 CO_2 溶于水介质中,可能是造成水介质pH下降的主要原因。

2.4 水介质pH对微气泡臭氧氧化处理甲苯气体的影响

水介质pH为4、7和9时,在MO处理甲苯气体过程中,甲苯去除率随时间变化如图10所示。可以看出,在进气甲苯质量流量为 $4.1 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,不同水介质pH下MO处理40 min内,甲苯去除率均保持在较高水平。水介质pH为4、7和9时,甲苯平均去除率分别为98.17%、97.08%和98.60%。

在水介质pH为4、7和9时,MO处理甲苯气体过程中,水介质中TOC累积量随时间变化如图11所示。可以看出,不同水介质pH下MO处理过程中,水介质中TOC累积量均逐渐增加,水介质pH为4、7和9时,处理40 min后TOC累积量分别为35.33、7.59和27.18 mg。可见,在pH中性条件下,微气泡臭氧氧化对水介质中吸收的甲苯氧化矿化去除能力最强,其次是碱性条件,酸性条件下最弱。

水介质pH为4、7和9时,在MO处理中甲苯氧化矿化率的计算结果如图12所示。可以看出,pH中性条件下,MO处理中甲苯氧化矿化率基本稳定,平均氧化矿化率为88.56%。在碱性和酸性条件下,甲苯氧化矿化率均有下降趋势,其平均氧化矿化率分别为85.37%和79.28%。

水介质 pH 对微气泡臭氧化 $\cdot\text{OH}$ 产生过程及甲苯分子氧化过程具有影响, 进而影响甲苯氧化矿化效率。微气泡臭氧化产生 $\cdot\text{OH}$ 途径包括臭氧微气泡收缩破裂和溶解臭氧分解^[24]。在酸性条件下, 溶解臭氧易与 H^+ 反应生成 H_2O^{25} , 其分解产生 $\cdot\text{OH}$ 及直接氧化甲苯反应均受到抑制, 仅通过臭氧微气泡收缩破裂产生 $\cdot\text{OH}$ 氧化反应, 因而与中性条件相比, 平均甲苯氧化矿化率下降 9.28%。在碱性条件下, 尽管臭氧分解作用有所增强^[26], 但甲苯氧化主要中间产物苯甲酸^[27], 其在碱性条件下解离并呈负电荷, 与

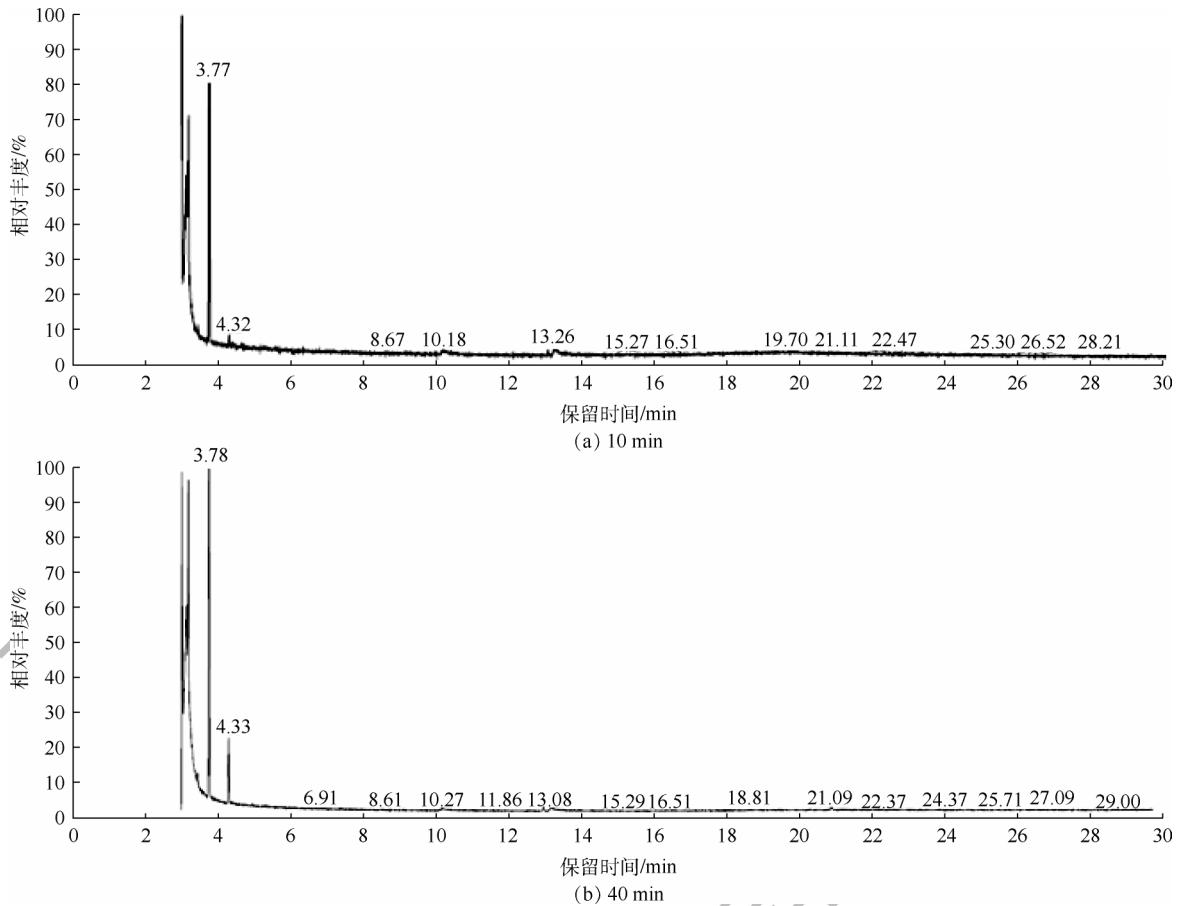


图9 臭氧/甲苯微气泡(MO)处理 10 min 和 40 min 时水介质气相色谱图

Fig. 9 Gas chromatograms of water medium for ozone/toluene microbubble (MO) treatment at 10 min and 40 min

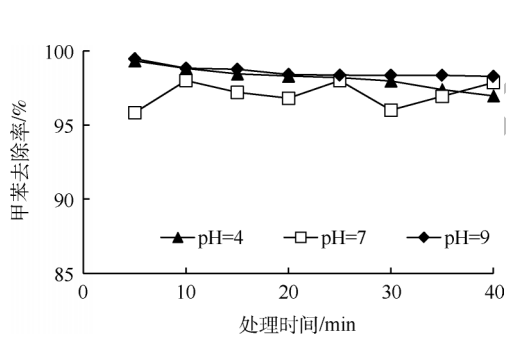


图10 不同水介质 pH 下臭氧/甲苯微气泡(MO)处理去除甲苯性能

Fig.10 Toluene removal performance of ozone/toluene microbubble (MO) treatment at different water medium pH

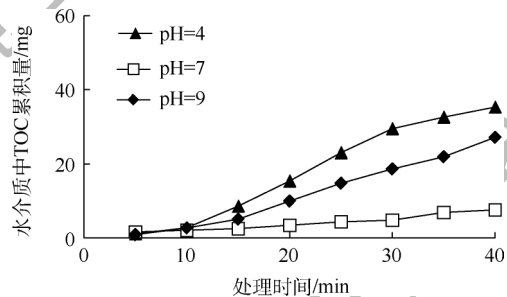


图11 不同水介质 pH 下臭氧/甲苯微气泡(MO)处理中水介质 TOC 累积量

Fig.11 TOC accumulation amount in water medium for ozone/toluene microbubble (MO) treatment at different water medium pH

碱性条件下臭氧微气泡表面负电荷存在静电排斥作用^[28],可能在臭氧微气泡邻近区域影响苯甲酸与臭氧微气泡收缩破裂产生·OH的进一步氧化反应,使得平均甲苯氧化矿化率有所降低。

3 结论

1) 氮气/甲苯微气泡能够强化甲苯气体在水介质中的吸收,吸收速率和吸收量均显著高于氮气/甲苯传统气泡,且通过微气泡产生·OH氧化反应,使得平均甲苯氧化矿化率达到40.97%。

2) 臭氧/甲苯微气泡处理中甲苯气体平均去除率为97.08%,甲苯可被完全矿化而几乎无中间产物积累,其平均氧化矿化率为88.56%,平均臭氧利用率为82.54%,臭氧反应效率 R 值为1.26,处理性能显著优于臭氧/甲苯传统气泡处理。

3) 水介质pH对臭氧/甲苯微气泡处理甲苯气体具有一定影响,酸性、中性和碱性条件下甲苯气体的去除率基本相当。但中性条件下,甲苯氧化矿化率最高,其次是碱性条件,酸性条件下最低。

参 考 文 献

- [1] BERENJIAN A, CHAN N, MALMIRI H J. Volatile organic compounds removal methods: A review [J]. American Journal of Biochemistry and Biotechnology, 2012, 4(8): 220-229.
- [2] 席劲瑛, 武俊良, 胡洪营, 等. 工业 VOCs 气体处理技术应用状况调查分析[J]. 中国环境科学, 2012, 32(11): 1955-1960.
- [3] 栾志强, 郝郑平, 王喜芹. 工业固定源 VOCs 治理技术分析评估[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3476-3486.
- [4] 黄海凤, 宁星杰, 蒋孝佳, 等. V-M/TiO₂(M=Cu, Cr, Ce, Mn, Mo)催化燃烧含氯有机废气[J]. 中国环科学, 2014, 34(9): 2179-2185.
- [5] 黄学敏, 乔南利, 曹利, 等. Cu₃Ce_(1-x)O₂/γ-Al₂O₃催化剂催化燃烧甲苯性能的研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(5): 1177-1182.
- [6] GUPTA K N, RAO N J, AGARWAL G K. Gaseous phase adsorption of volatile organic compounds on granular activated carbon [J]. Chemical Engineering Communications, 2015, 202(3): 384-401.
- [7] BAUR G B, BESWICK O, SPRING J, et al. Activated carbon fibers for efficient VOC removal from diluted streams: The role of surface functionalities [J]. Adsorption, 2015, 21(4): 255-264.
- [8] SPIGNO G, PAGELLA C, FUMI M D, et al. VOCs removal from waste gases: Gas-phase bioreactor for the abatement of hexane by *Aspergillus niger* [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(3): 739-746.
- [9] GUIEYSSE B, HORT C, PLATEL V, et al. Biological treatment of indoor air for VOC removal: Potential and challenges [J]. Biotechnology Advances, 2008, 26(5): 398-410.
- [10] KWONG C W, CHAO C Y H, HUI K S, et al. Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(10): 2300-2311.

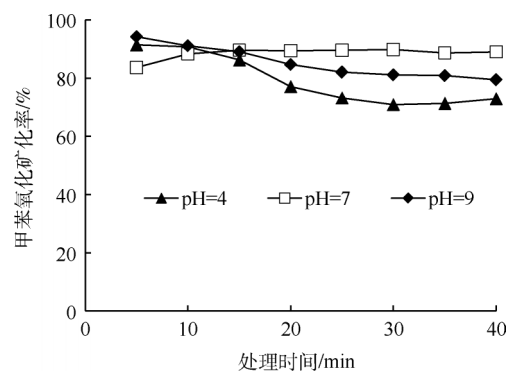


图12 不同水介质pH下臭氧/甲苯微气泡(MO)处理中甲苯氧化矿化率

Fig.12 Oxidation mineralization efficiency of toluene for ozone/toluene microbubble (MO) treatment at different water medium pH

- [11] BRODU N, ZAITAN H, MANERO M H, et al. Removal of volatile organic compounds by heterogeneous ozonation on microporous synthetic alumina silicate [J]. *Water Science and Technology*, 2012, 66(9): 2020-2026.
- [12] IKHLAQ A, KASPRZYK-HORDERN B. Catalytic ozonation of chlorinated VOCs on ZSM-5 zeolites and alumina: Formation of chlorides [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200(1): 274-282.
- [13] ZHONG L, HAGHIGHAT F. Ozonation air purification technology in HVAC applications [J]. *Ashrae Transactions*, 2014, 120(1): 1-8.
- [14] MOUSSAVI G R, KHAVANIN A, MOKARAMI H. Removal of xylene from waste air stream using catalytic ozonation process [J]. *Iranian Journal of Health and Environment*, 2010, 3(3): 239-250.
- [15] STOYANOVA M, KONOVA P, NIKOLOV P, et al. Alumina-supported nickel oxide for ozone decomposition and catalytic ozonation of CO and VOCs [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 122(1): 41-46.
- [16] CHU L B, XING X H, YU A F, et al. Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(10): 1854-1860.
- [17] 张静, 杜亚威, 刘晓静, 等. 臭氧微气泡处理酸性大红3R废水特性研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(2): 584-589.
- [18] 曹原原. 炼油厂废气的排放与防治[J]. *中外能源*, 2018, 23(4): 91-97.
- [19] BADER H, HOIGNÉ J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. *Water Research*, 1981, 15(4): 449-456.
- [20] 宋仁元, 张亚杰, 王唯一, 等. 水和废水标准检验法[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985: 368-370.
- [21] 任源, 韦朝海, 吴超飞, 等. 生物流化床A/O₂工艺处理焦化废水过程中有机组分的GC/MS分析[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(11): 1785-1791.
- [22] TAKAHASHI M, CHIBA K, LI P. Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(6): 1343-1347.
- [23] LI P, TAKAHASHI M, CHIBA K. Degradation of phenol by the collapse of microbubbles [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(10): 1371-1375.
- [24] KHUNTIA S, MAJUMDER S K, GHOSH P. Quantitative prediction of generation of hydroxyl radicals from ozone microbubbles [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 98(6): 231-239.
- [25] SHAHIDI D, ROY R, AZZOUZ A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants-prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174-175(21): 277-292.
- [26] STAEHELIN J, HOIGNÉ J. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide [J]. *Environmental Science and Technology*, 1982, 16(10): 676-681.
- [27] CHOI K, BAE S, LEE W. Degradation of off-gas toluene in continuous pyrite Fenton system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 280(4): 31-37.
- [28] TAKAHASHI M. ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: Electrical properties of the gas-water interface [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(46): 21858-21864.

(本文编辑:金曙光,郑晓梅,张利田)

High-concentration toluene gas treatment by microbubble ozonation in water medium

LIU Chun^{1,2,*}, PANG Xiaoke^{1,2}, GAO Litao^{1,2}, ZHANG Jing^{1,2}, CHEN Xiaoxuan^{1,2}, ZHANG Lei^{1,2}, ZHANG Ruina^{1,2}

1. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China

2. Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, Shijiazhuang 050018, China

* Corresponding author, E-mail: liuchun@hebust.edu.cn

Abstract The effective technology for high concentration volatile organic compound (VOC) gas treatment is a focus of air pollution control. The microbubble ozonation was used to treat high concentration toluene gas in water medium through absorption-oxidation process. The performance and mechanism of toluene removal through an enhanced absorption-oxidation process with microbubble ozonation, as well as the effect of water medium pH, were studied. The results showed that microbubbles could enhance absorption process of toluene gas in water medium. The removal efficiency and absorption amount of toluene in water medium using nitrogen/toluene microbubbles were much higher than those using nitrogen/toluene conventional bubbles. In addition, $\cdot\text{OH}$ oxidation occurred when using nitrogen/toluene microbubbles, which resulted in an average oxidation mineralization efficiency of 40.97% for toluene. The higher efficient removal of toluene gas was achieved with microbubble ozonation in water medium. In this case, the average toluene removal efficiency using ozone/toluene microbubbles was 97.08%. The toluene could be mineralized completely without intermediate product accumulation. The average toluene oxidation mineralization efficiency was 88.56% and the average ozone utilization efficiency was 82.54%. The ratio of ozone dosage to toluene mineralization amount was 1.26. The removal performance of toluene gas using ozone/toluene microbubbles was much better than that using ozone/toluene conventional bubbles. The pH of water medium had some effects on the toluene gas treatment with microbubble ozonation. The toluene removal efficiency was almost same at different pHs of water medium. However, the toluene oxidation mineralization efficiency reached maximum under neutral pH, and presented a little decrease under alkaline and acid conditions. Microbubble ozonation provides a new solution for an efficient treatment of high concentration VOC gas.

Keywords VOC treatment technology; toluene gas; microbubble ozonation; water medium for reaction