响应面法优化 $O_3/H_2O_2/UV$ 工艺降解 1,2,4-三氯苯*

孙云娜[1,2] 陆桂英[3] 魏东洋[1**] 贾晓珊[4] 李 杰[2] 许振成[1]

(1. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州, 510655; 2. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州, 730070;
3. 东莞市环境保护局, 东莞, 523000; 4. 中山大学环境科学与工程学院, 广州, 510275)

摘 要 研究了 $O_3/H_2O_2/UV$ 臭氧光催化工艺对水中 TCB 的降解效果,考察了 TCB 初始浓度、O_3 转化率、H_2O_2 投加量及 pH 值对 TCB 降解效果的影响及其动力学分析,并通过响应面分析法对实验条件进行了优化组合. 结果表明,$O_3/H_2O_2/UV$ 对 TCB 的降解均遵循准一级反应动力学,其中条件优化组合后的反应动力学方程为 $y = 0.0219x - 0.0127$,准一级反应速率常数为 0.0219 min^{-1},所得线性相关系数为 0.983. 响应面分析结果表明,在 TCB 初始浓度 0.3 $mg \cdot L^{-1}$、pH = 10.1、H_2O_2 投加量 0.33 $mmol \cdot L^{-1}$、O_3 转化率 99.75% 的最优工艺组合条件下,TCB 的 3 次平均去除率为 94.2%,与预测值 95.0% 吻合度较高.

关键词 1,2,4-三氯苯, $O_3/H_2O_2/UV$, 响应面法, 动力学.

1,2,4-三氯苯(TCB)属于氯苯类化合物(Chlorobenzenes,简写 CBs),理化性质稳定,在金属零件加工、有机农药及染料等行业作为一种较好的有机溶剂和有机合成中间体而广泛应用[1]. TCB 作为典型的持久性有机污染物之一,具有较强的致癌、致畸、致突变效应,能在环境中随食物链富集在人体内而对健康造成严重危害[2-4]. 目前国内采用生物降解[5-6]、零价金属还原[7-8]技术降解 TCB 的研究较多.

臭氧光催化技术,利用其产生的 ·OH,在降解持久性有机污染物方面具有显著优势[9],本文采用 $O_3/H_2O_2/UV$ 技术开展实验模拟研究,分别进行了单因素实验和条件优化中心组合实验,优化了工艺参数,确定了实验的最佳反应条件,并进行了各工艺参数对 TCB 降解效果的讨论及其动力学分析.

1 材料与方法

1.1 实验仪器及试剂

仪器:吹扫捕集与气相色谱仪 GC-17A(岛津公司)、TRACE2000 GC/TRACE MS(美国热电)、贺利氏紫外单头紫外灯管(254 nm,14 W)、紫外分光光度计 DR5000(哈希公司)、臭氧发生器 OZ-3G(上海康特)、pH 酸度计(Thermo 公司)、超纯水系统(MILIPORE 公司).

试剂:1,2,4-三氯苯(TCB)、正己烷、丙酮、浓 H_2SO_4、NaOH、碘化钾、$Na_2S_2O_3$,无水 Na_2SO_4 置入马弗炉中 450 ℃干燥 4 h,冷却备用;所用试剂均为 AR 级.

1.2 实验装置及方法

实验装置如图 1 所示. 为避免反应器被氧化对实验结果产生干扰,反应器主体为不锈钢材质,连接部分为硅胶管. 反应柱为不锈钢圆柱,其直径 100 mm,高度 350 mm,有效体积为 2 L,反应柱外部为恒温水罩,可保证反应在恒温条件下进行. 布气装置为反应器底部的微孔管,所有气体和水的进出口外径均为 DN = 10 mm,为防止 O_3 泄露,整个反应器为密封装置. 反应器中部为长 330 mm,直径 33 mm 的石英套管,实验研究 $O_3/H_2O_2/UV$ 时,将紫外灯管置入石英套管中.

实验前,先用去离子水洗涤反应器 3 次,并通臭氧进行预处理,去除残留在反应器壁上的各种杂质. 实验间歇运行,实验中将 2 L 反应液注入反应器中,开启冷却水循环系统,待系统稳定之后,开启紫外灯管及臭氧发生器,调节 O_3 进气流量为 1.2 $L \cdot min^{-1}$,通过反应器底部的微孔曝气管布气形成微小的气泡

2012 年 1 月 15 日收稿.

* 国家"水体污染控制与治理"科技重大专项(2008ZX07211-003)资助.

** 通讯联系人, E-mail:waterwdy@ 163. com

与反应液进行充分接触. 实验时设置基准条件为采用连续通气方式通入 O_3流量为 1.2 L·min^{-1},转化率为 100% ;H_2O_2分 3 次投加,每 20 min 投加 1 次;每 10 min 采样并分析. 在考察每个单因素对实验效果的影响时,调节该因素为不同值,其它条件同基准条件. 取样时由反应器下部取样分析,取出的样品需迅速加入硫代硫酸钠溶液终止氧化反应. 臭氧尾气用碘化钾溶液吸收以确定臭氧向水中的转移率.

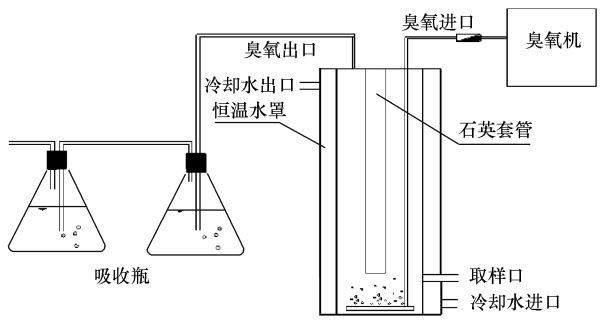

图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Experimental setup

TCB 浓度的测定:利用吹扫捕集与气相色谱仪 GC-17A 测定. 吹扫捕集条件:吹扫 11 min,解吸 4 min,焙烤 10 min;气相色谱条件:DB5 色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),柱温升温程序为:初始温度 80 ℃,以 6 ℃·min^{-1}速率升至 170 ℃,进样口温度为 230 ℃,电子捕获检测器(ECD)温度为 280 ℃,1,2,4-TCB保留时间为 7.102 min.

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 TCB 初始浓度

不同初始浓度的 TCB 对降解效果的影响如图 2 所示. 可以看出,随着初始浓度的增加,TCB 去除率逐渐降低. 这是因为有机物越多,所消耗的 O_3和 ·OH越多,同时在 TCB 降解过程中产生了大量的中间产物及其缩合物,也在消耗氧化剂,从而导致溶液中的 O_3、·OH相对浓度下降,TCB 所获得的氧化剂减少,从而使降解反应变慢,降解速率降低.

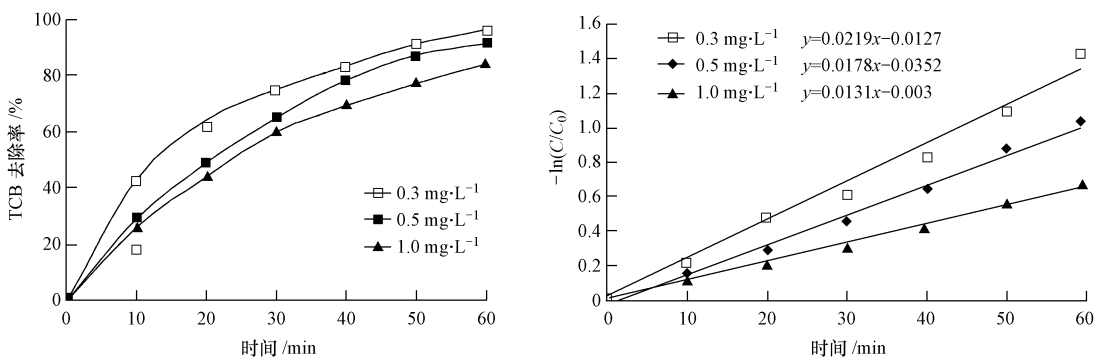

图 2 TCB 初始浓度对 TCB 降解的影响

Fig. 2 Effect of TCB initial concentration on the removal rate of TCB

由图 2 降解动力学方程可知,随着 TCB 初始浓度的增加,反应速率常数逐渐降低,反应速率减小. 另外,3 种不同 TCB 初始浓度下相关系数均较高,TCB 初始浓度分别为 0.3 mg·L^{-1}、0.5 mg·L^{-1}、1.0 mg·L^{-1}时所对应的线性方程相关系数分别为 0.983、0.991、0.992, $-\ln(C/C_0)$-t 线性方程显著性较高,降解符合准一级反应动力学.

2.1.2 O_3转化率

图 3 为 TCB 降解率随 O_3转化率和时间的变化曲线. 随着 O_3转化率的增加,TCB 的去除率也逐渐增

加,但 O_3利用率却逐渐降低. 这是因为 O_3投量很高时,虽然能产生更多的 ·OH,但 ·OH之间及 ·OH与 O_3之间的反应减少了 ·OH,使反应速率不能继续提高[10].

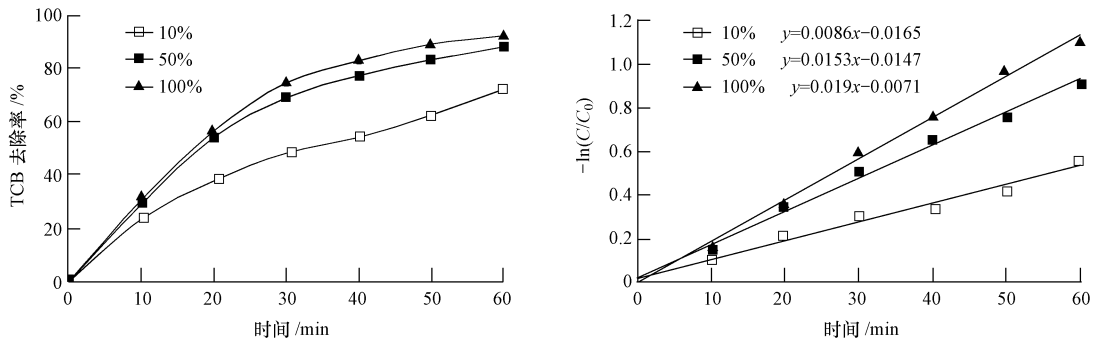

图 3　O_3转化率对 TCB 降解的影响

Fig. 3　Effect of ozone conversion rate on the removal rate of TCB

由图 3 还可看出,不同 O_3转化率时 TCB 的降解效果符合准一级反应拟合的方程. 发现提高 O_3转化率对 TCB 降解反应有着积极影响,随着 O_3转化率提高,其反应速率常数成正相关变化,反应速率增大,O_3转化率分别为 10%、50%、100%时所对应的线性方程相关系数分别为 0.990、0.996、0.996, $-\ln(C/C_0)$-t 线性方程显著性较高,降解符合准一级反应动力学.

2.1.3　H_2O_2投加量

在 $O_3/H_2O_2/UV$ 反应体系中, ·OH 的产生和淬灭可以归结为如下反应[11-14]:

$$O_3 + H_2O + hv \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2\cdot OH$$

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 3O_2 + 2\cdot OH$$

$$2\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

图 4 为 60 min 内 TCB 去除率随 H_2O_2投加量不断变化的趋势. 可以看出,随着 H_2O_2投加量的增加,TCB 去除率先增加后降低,这可能是因为在 H_2O_2浓度较低时,H_2O_2分解产生 ·OH,但随着 H_2O_2浓度的不断增加,过量的 H_2O_2能够与 ·OH发生反应[15]:

$$H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow H_2O + HO_2\cdot$$

因此 H_2O_2过量时能够消耗 ·OH,从而导致反应速率降低.

图 4 还给出了 $O_3/H_2O_2/UV$ 降解 TCB 在不同 H_2O_2投加量下的动力学方程曲线. 由图 4 可以看出,随着 H_2O_2投加量的不断增加,反应速率常数先增大后减小,在投加量为 0.39 $mmol\cdot L^{-1}$时达到最大值,在投加量为 0.7 $mmol\cdot L^{-1}$时,反应速率常数大幅下降,甚至低于投加量为 0.22 $mmol\cdot L^{-1}$时的水平. $-\ln(C/C_0)$-t 线性方程显著性较高,降解符合准一级反应动力学方程.

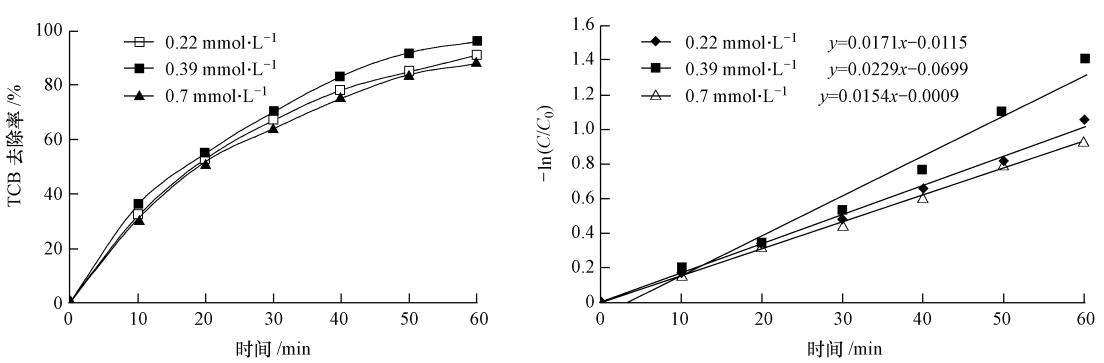

图 4　H_2O_2投加量值对 TCB 降解的影响

Fig. 4　Effect of H_2O_2 concentration on the removal rate of TCB

2.1.4 pH 值

pH 值对 TCB 降解的影响如图 5 所示,调节溶液 pH 值分别为 2.5、10.1 及原水进行实验,控制 H_2O_2 投加量为0.39 mmol·L^{-1}. 结果发现,随着 pH 值的升高,TCB 的降解率相应提高,当 pH = 10.1 时,TCB 去除率最高,达到 91.3%. 这是因为在酸性条件下 H_2O_2 分解缓慢,不利于 TCB 的降解,而碱性条件下有机物的降解过程为自由基反应控制,反应速率显著加快[16-17]. 能快速产生大量 ·OH,使 TCB 去除效率加快.

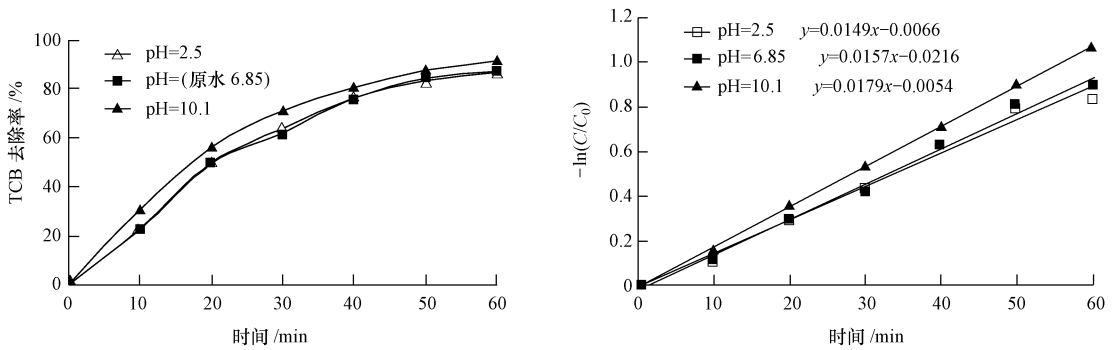

图 5 pH 值对 TCB 降解的影响

Fig. 5 Effect of pH on the removal rate of TCB

对不同 pH 值时 TCB 浓度随时间的变化进行 $-\ln(C/C_0)$-t 拟合的动力学方程如图 5 所示. 可以看出,反应速率常数随着 pH 值的升高而缓慢增大,说明反应在碱性条件下能快速产生大量 ·OH,使 TCB 去除效率加快. 另外,3 种不同初始 pH 值时的线性方程,其相关系数分别为 0.989、0.994、0.999,大于临界相关系数,有较高显著性,TCB 的 O_3/H_2O_2/UV 工艺降解遵循准一级反应动力学方程.

2.2 条件优化中心组合实验

通过单因素实验可知,TCB 初始浓度、pH 值、H_2O_2 投加量、O_3 转化率等 4 个因素对 TCB 的降解效果影响较大,因此分别在低(−1)、中(0)、高(1)3 个水平上对降解实验进行了中心组合设计,共有 29 个实验点. 轴向点代表每个独立变量的极值水平,中心点代表中心水平,重复 5 次使拟合方程具有旋转性和通用性,并估计实验误差,从而筛选出主效因子及因子的交互作用. 响应面分析因素和水平见表 1. 响应面设计结果如表 2.

表 1 实验因子水平表

Table 1 Factors and levels of the designed experiments

因素	编码	单位	编码水平		
			−1	0	1
TCB 初始浓度	X_1	mg·L^{-1}	0.3	0.5	1.0
pH 值	X_2	—	2.05	6.85	10.1
H_2O_2 投加量	X_3	mmol·L^{-1}	0.22	0.39	0.70
O_3 转化率	X_4	%	10	50	100

以 TCB 初始浓度、pH 值、H_2O_2 投加量、O_3 转化率为自变量,以 TCB 去除率为响应值建立模型,设 TCB 去除率的预测模型为:

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3 + B_4X_4 + B_{12}X_1X_2 + B_{13}X_1X_3 + B_{14}X_1X_4 + B_{23}X_2X_3 + B_{24}X_2X_4 + B_{34}X_3X_4 + B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 + B_{33}X_3^2 + B_{44}X_4^2$$

式中,Y 为 TCB 去除率的预测值;B_0 为常数项;B_1、B_2、B_3 为线性系数;B_{12}、B_{13}、B_{23} 为交互项系数,B_{11}、B_{22}、B_{33} 为二次项系数.

由 Design-Expert 软件对 29 个实验点的 TCB 去除率进行回归分析得出二次模型方差分析表,见表 3.

表 2　响应面设计与结果

Table 2　Program and test results of RSM

序号	X_1	X_2	X_3	X_4	TCB 去除率/%
1	0	1	0	-1	86.9
2	0	0	0	0	87.8
3	-1	0	-1	0	89.2
4	0	0	-1	-1	86.2
5	0	-1	0	1	91.2
6	0	0	0	0	89.2
7	0	1	1	0	85.4
8	0	0	0	0	88.1
9	1	-1	0	0	87.9
10	1	0	0	1	92.5
11	0	-1	1	0	87.6
12	-1	0	0	1	94.7
13	0	1	0	1	92.5
14	0	0	-1	1	93.2
15	0	0	1	-1	82.2
16	0	-1	0	-1	85.4
17	-1	1	0	0	92.6
18	-1	-1	0	0	90.4
19	1	0	-1	0	86.8
20	1	0	0	-1	79.3
21	0	-1	-1	0	85.8
22	1	1	0	0	83.3
23	0	0	0	0	91.3
24	0	0	0	0	90.2
25	-1	0	0	-1	85.7
26	0	1	-1	0	89.2
27	-1	0	1	0	91.5
28	0	0	1	1	93.3
29	1	0	1	0	88.8

表 3　方差分析表

Table 3　Analysis of variance

方差来源	平方和	自由度	方差	F 值	$P>F$	显著性
模型	317.8688956	14	22.70492	7.082412	0.0004	*
X_1	30.91579184	1	30.91579	9.643652	0.0077	*
X_2	3.195980388	1	3.19598	0.996931	0.3350	
X_3	0.700351494	1	0.700351	0.218463	0.6474	
X_4	210.3563037	1	210.3563	65.61705	<0.0001	**
X_1X_2	13.75015781	1	13.75016	4.289126	0.0573	
X_1X_3	2.483358523	1	2.483359	0.774641	0.3936	
X_1X_4	8.980072856	1	8.980073	2.80118	0.1164	
X_2X_3	6.827513104	1	6.827513	2.129726	0.1665	
X_2X_4	0.064967128	1	0.064967	0.020265	0.8888	
X_3X_4	4.351673359	1	4.351673	1.35743	0.2635	
X_1^2	2.909417115	1	2.909417	0.907543	0.3569	
X_2^2	3.452558463	1	3.452558	1.076967	0.3170	
X_3^2	2.174792148	1	2.174792	0.678389	0.4240	
X_4^2	2.389604397	1	2.389604	0.745396	0.4025	
残差	44.88144918	14	3.205818			
失拟度	36.37344918	10	3.637345	1.710082	0.3190	
纯误差	8.508	4	2.127			
总和	362.7503448	28				

注:** $P>F$ 值小于 0.0001 为高度显著;* $P>F$ 值小于 0.05 为显著.

利用 Design-Expert 软件设计并对表 3 中试验数据进行 Box-Behnken 拟合,得出的回归方程为:

$$Y = 88.87 - 1.71X_1 - 0.60X_2 + 0.27X_3 + 4.9X_4 - 1.74X_1X_2 + 0.72X_1X_3 + 1.41X_1X_4 - 1.26X_2X_3 + 0.13X_2X_4 + 1.01X_3X_4 + 0.86X_1^2 - 0.75X_2^2 + 0.65X_3^2 - 0.62X_4^2$$

由表 3 可以看出,用上述回归方程描述各因素与响应值之间的关系时,其因变量和全体自变量之间的线性关系有一定显著性($r = 317.87/362.75 = 0.714$),此时 Quadratic 回归方差模型是较为显著的.

另外,由表 3 可以看出,4 个因子中 TCB 降解的显著性影响顺序为 O_3转化率 > TCB 初始浓度 > pH 值 > H_2O_2投加量. 选择显著性较大的因子进一步做响应面实验,将其它因子固定在较好水平上,但考虑到 TCB 初始浓度虽然对 TCB 的降解率影响较大,而环境中 TCB 浓度很低,本实验中所采取 TCB 浓度均为模拟放大后的浓度,且由单因素实验分析知 TCB 浓度为 0.5 $mg \cdot L^{-1}$时,降解效率的线性相关性最佳,因此固定 TCB 初始浓度 0.5 $mg \cdot L^{-1}$,得到了 O_3转化率 50%、H_2O_2投加量为 0.39 $mmol \cdot L^{-1}$、pH 值为 6.85 时的响应面图(如图 6、7、8).

由图 6—8 可以看出 TCB 去除率随 O_3转化率、pH 值增加而增加,而随 H_2O_2投加量的增加先增加后减小,O_3转化率对 TCB 去除率的影响最为显著,表现为曲线较陡,pH 值、H_2O_2投加量次之,表现为曲线较为平滑. 响应值存在最大值,进一步通过软件分析计算,得到 TCB 去除率预测最大值时的条件为:TCB 初始浓度 0.3 $mg \cdot L^{-1}$,pH = 10.1,H_2O_2投加量 0.33 $mmol \cdot L^{-1}$,O_3转化率 99.75%,在此条件下,响应预测值为 95.0%. 此时 TCB 的降解遵循准一级反应动力学方程,反应动力学方程为 $y = 0.0219x - 0.0127$,反应速率常数为 0.0219 min^{-1},所得相关系数为 0.983.

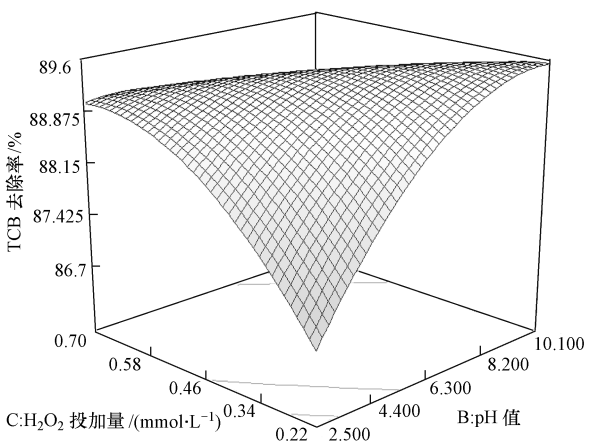

图 6 H_2O_2投加量和 pH 值对 TCB 去除率的影响

Fig. 6 Effect of H_2O_2 concentration and pH on the removal rate of TCB

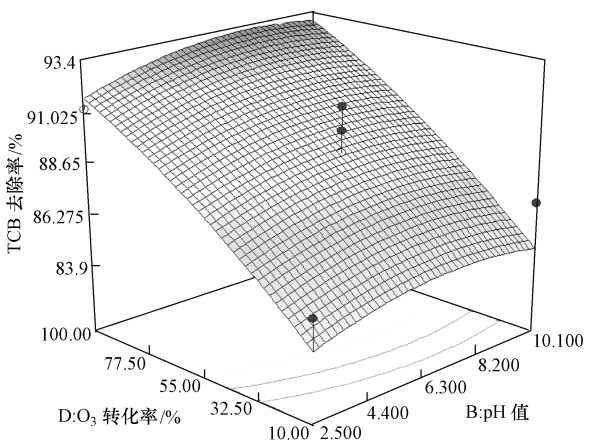

图 7 pH 值和 O_3转化率对 TCB 去除率的影响

Fig. 7 Effect of pH and ozone conversion rate on the removal rate of TCB

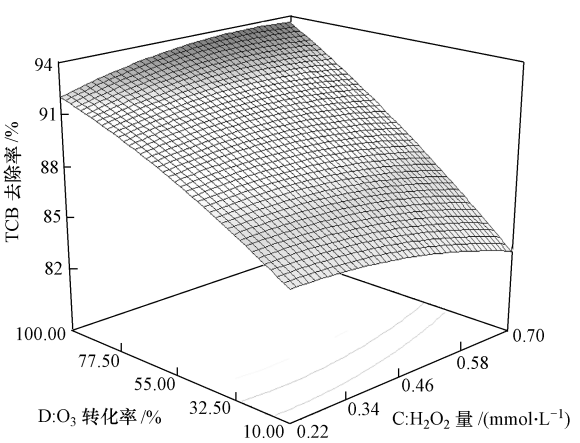

图 8 O_3转化率和 H_2O_2投加量对 TCB 去除率的影响

Fig. 8 Effect of ozone conversion rate and H_2O_2 concentration on the removal rate of TCB

为验证该模型预测的准确性,按照优化后的降解条件进行实验,所得 TCB 的 3 次平均去除率为 94.2%,与预测值 95.0% 较吻合,表明该模型能很好地预测实际情况.

3　结论

(1)TCB 去除率随 TCB 初始浓度的增加而减小,随 O_3 转化率、pH 值的增加而增加,而随 H_2O_2 投加量的增加先增加后减小,H_2O_2 投加量和 O_3 转化率对 TCB 去除率的影响最为显著,存在一个最佳值.

(2)$O_3/H_2O_2/UV$ 工艺降解 TCB 的最佳反应条件为:TCB 初始浓度 0.3 $mg\cdot L^{-1}$、pH = 10.1、H_2O_2 投加量 0.33 $mmol\cdot L^{-1}$、O_3 转化率 99.75%. 在此条件下,TCB 的 3 次平均去除率为 94.2%.

(3)TCB 的 $O_3/H_2O_2/UV$ 工艺降解遵循准一级反应动力学,所得线性相关系数为 0.983,其中斜率 k 为准一级反应速率常数,为 0.0219 min^{-1},反应动力学方程为 $y = 0.0219x - 0.0127$.

(4)各单因素在对 TCB 的降解效果影响中,O_3 转化率对 TCB 去除率的影响最为显著,TCB 初始浓度、pH 值、H_2O_2 投加量次之.

参　考　文　献

[1] Ruiz N, Seal S, Reinhart D. Surface chemical reactivity in selected zero-valent iron samples used in groundwater remediation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, B80 (1-3): 107-117

[2] Maymo-Gatell X, Nijenhuis I, Zinder S H. Reductive dechlorination of cis-1,2-dichloroethene and vinyl chloride by dehalococcoides ethenogenes[J]. Environ Sci Technol,2001,35 (3):516-521

[3] Slater G F, Sherwood Lollar B, Allen King R, et al. Isotopic fractionation during reductive dechlorination of trichloroethene by zero-valent iron: Influence of surface treatment[J]. Chemosphere, 2002,49(2):587-596

[4] Su Chunming, Plus R W. Kinetics of trichloroethylene reduction by zerovalent iron and tin: Pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products[J]. Environ Sci Technol,1999,33(1):163-168

[5] 甘平,樊耀波,王敏健. 氯苯类化合物的生物降解[J]. 环境科学,2001,22(3):48-51

[6] 王芳,DÖrfler U, Schmid M,等. 1,2,4-三氯苯矿化菌的鉴定与功能分析[J]. 环境科学,2007,28(5):1082-1087

[7] 谢凝子, 邱罡, 张二华, 等. Pd/Fe 双金属对 1,2,4-三氯苯的催化脱氯[J]. 广东化工,2005,11:54-56

[8] 邱罡,谢凝子,陈少瑾. Pd/Fe 双金属体系对 1,2,4-三氯苯脱氯机理探讨[J]. 江西化工,2007,4:82-84

[9] 李来胜,祝万鹏,李中和. 催化臭氧化—— 一种有前景的高级水处理氧化技术[J]. 给水排水,2001,27(16):26-29

[10] 徐新华,赵伟荣. 水与废水的臭氧处理[M]. 北京:化学工业出版社,2003

[11] Peyton G R, Glazewh. Mechanism of photolytic ozonation-photochemistry of enivironmental aquatic systems[J]. American Chemical Society Symposium-Series,1987,327:76-88

[12] Buxtongv, Greenstockw, Helman P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution[J]. Phys Chem Ref, 1988,17:513-886

[13] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide[J]. Environmental Science & Technology,1982,16:676-681

[14] Muruganandham M, Swaminathanm. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H_2O_2 process[J]. Dyes Pigments, 2004,62: 269-275

[15] 王代平, 胡海修, 胡立. 高级氧化技术处理有机废水探讨[J]. 云南环境科学, 2006, 25(增刊):151-155

[16] Aelia E M, Reagan K M, Lane J S, et al. Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE. Pilot scale evaluations[J]. Journal AWWA, 1998, 80(5): 64-72

[17] Elovitz M S, Gunten U V. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The RCT concept[J]. Ozone Science & Engineering, 1999,21:239-260

Optimizing the degradation of 1,2,4-trichlorobenzene by $O_3/H_2O_2/UV$ using the response surface methodology

SUN Yunna[1,2] *LU Guiying*[3] *WEI Dongyang*[1*] *JIA Xiaoshan*[4] *LI Jie*[2] *XU Zhencheng*[1]

(1. South China Institute of Environmental Science, Guangzhou, 510655, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou, 730070, China; 3. Environmental Protection Bureau of DongGuan; Dongguan, 523000, China; 4. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510275, China)

ABSTRACT

In this paper, the degradation of 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) in water was studied using ozone-hydrogen peroxide-photocatalytic technology ($O_3/H_2O_2/UV$), and the effects of pH, TCB initial concentration, O_3 conversion, H_2O_2 dosage on TCB degradation and its dynamics were examined and analysed. Response surface methodology was employed for the optimization of degradation conditions by $O_3/H_2O_2/UV$. The results showed that the degradation process was in line with pseudo-first order reaction kinetics and the kinetic equation was $y = 0.0219x - 0.0127$, pseudo-first order rate constant was $0.0219\ min^{-1}$, with a linear correlation coefficient of 0.983. The response surface methodology analysis results showed that the optimal operating conditions were as follows: TCB initial concentration of $0.3\ mg \cdot L^{-1}$, pH = 10.1, H_2O_2 dosage of $0.33\ mmol \cdot L^{-1}$ and O_3 conversion rate of 99.8%. Under these conditions, the average removal rate of TCB was 94.2%, which matched well with the predicted value of 95.0%.

Keywords: 1,2,4-trichlorobenzene, $O_3/H_2O_2/UV$, response surface methodology, dynamics.