# 强化臭氧化在处理有机废水中的典型反应与应用

曲久辉

(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京　100085)

摘要　采用 $O_3$ 与其它物理化学过程联用的强化方法, 可以显著提高臭氧化处理废水的功能与效率, 降低臭氧消耗, 在多种高浓度有机污染废水的处理中表现出了明显的优越性.

关键词　强化臭氧化, 有机废水处理, 反应, 应用.

臭氧($O_3$)及其相关的深度氧化过程(AOPs), 如 $O_3$/UV 等, 在废水处理中具有重要的应用潜力. 尽管 $O_3$是一种强力化学氧化剂($E_0$ = 2.07V), 但分子态的臭氧对废水中的许多难降解有机污染物不能氧化去除或作用速度缓慢. 对这类有机物, 采取催化 $O_3$化产生羟基自由基(•OH)或其它强化臭氧化的方法可以显著提高对废水的处理效果[1].

## 1　典型的催化臭氧化方法

将 $O_3$与其它物理化学过程联用, 可以加强臭氧化的作用效率. 目前, 除 UV 催化臭氧化外, 主要还有以下几种强化臭氧化方法.

(1) 生物臭氧化[2]　生物处理可以在臭氧化前, 也可在其后. 由于生物处理对去除易生化降解有机物非常有效, 因而在臭氧化前进行生物处理可以减轻后续 $O_3$处理负荷, 降低 $O_3$消耗. 而在臭氧化后进行生物处理, 可以去除 $O_3$作用过程产生的可生物降解的有机副产物.

(2) 催化臭氧化[3]　采用 $TiO_2$催化臭氧化, 将显著提高 $O_3$对废水中有机污染物的去除效果. 比如, 经 $O_3$/$TiO_2$处理, 可将废水中酸类有机污染物完全降解为 $CO_2$, 并去除水中94%的COD, 分别比单独使用 $O_3$和以 $O_3$/$H_2O_2$处理效率提高了44%和64%.

(3) 生态净化臭氧化[4]　通过土壤催化加速 $O_3$分解, 可以有效提高臭氧化过程对工业废水的处理效率. 这种强化臭氧化过程发生在土壤表面, 因而不影响其它深度处理过程对水中有机物的去除, 具有催化和生态臭氧化的双重效果.

(4) γ-射线臭氧化[5]　可以应用 $O_3^-$ 电子射线处理实现这一过程. 这种方法可以使水中有机氯化物去除率高达95%. 尽管产生电子射线需要较高的能量, 但它仅用相当于 $O_3$/UV 过程高压汞灯所需的1/4能耗即可产生比后者多得多的羟基自由基.

(5) 絮凝臭氧化　$O_3$与化学絮凝联使用, 可以通过氧化、絮凝和吸附的协同作用提高对废水的综合处理效果.

## 2　$O_3$及 $O_3$/UV 与废水中有机污染物的典型反应

由于其强氧化性, $O_3$及 $O_3$/UV 可与废水中的许多有机污染物发生反应[1]. 这些反应的最主要特征是在光催化下产生•OH, 因而许多有机污染物可以被完全降解成为 $CO_2$.

### 2.1　与酚类有机物的反应

研究表明[6], 在水溶液条件下, $O_3$可按式(1)所示的典型反应历程对废水中酚类有机污染物进行氧化降解. 由于羟基在苯环中为电子给予体, 所以 $O_3$更容易进攻这一位置而产生不同的中间体和氧化还原形态.

$$ArOH \xrightarrow{O_3} [ArO^{\bullet} \longleftrightarrow \underset{\bullet}{Ar}=O \longleftrightarrow \underset{\bullet}{Ar}=O + \underset{\bullet}{O}H] + O_2 \quad (1)$$

式中 Ar 代表苯环. 整个反应历程表明, 酚氧自由基和羟基自由基的产生与作用是 $O_3$对酚类物质氧化降解的最关键历程. 氧化反应的最终产物将取决于酚的种类、废水性质及其作用条件, 当然在水处理中最理想的情况是能够将其中的有机物完全降解为 $CO_2$. 如2,4-二硝基甲基苯酚(DNMP)具有与 $O_3$很高的反应活性, 因而在水中能被完全氧化降解为 $CO_2$和无毒无害的低级酸[7]:

$$(NO_2)_2(CH_2)ArOH + O_3 = CO_2 + 2HNO_3 + HCOOH + H_2O + O_2 \quad (2)$$

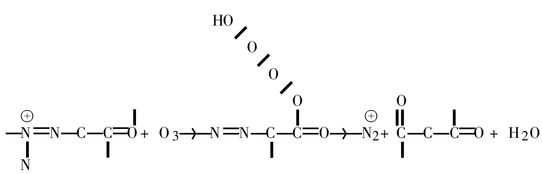
$O_3$与酚的反应速率与酚所带基团及其在苯环中的位置

收稿日期: 1996-11-01

有重要关系[1], 比如 $CH_3$的诱导效应在 O-、M-和 P-位的比率为2.7∶1∶6.3. 在紫外光照射下, $O_3$对酚的降解效率显著提高, 如水中的4–氯苯酚可以被 $O_3$/UV 迅速完全降解为二氧化碳和盐酸, 反应的动力学常数为一级[8]. 另外, 水质不同对酚的氧化降解机理与效果也将产生一定的影响.

### 2.2 与染料类有机物的反应

研究表明, 臭氧及催化臭氧化过程在去除废水中有机染料污染物方面具有很好的效果[9–12]. $O_3$可以部分或完全将水中的有机染料氧化降解, 其反应的简单历程可由 $O_3$与杂氮类有机染料的作用表达[13]:



(3)

式(3) 所示反应为动力学一级, 而且大多数人工合成的染料均可被 $O_3$迅速降解, 降解产物主要为低级脂肪酸或 $CO_2$, 这同样取决于染料性质、水的成分和作用条件. 但经适当催化臭氧处理后, 废水中的染料基本可以被去除, 水质达到排放标准[14]. 在染料废水中含有膏化剂将大大降低臭氧化效率, 如水中含有200mg/L 瓜耳胶使臭氧化速率降低35%, 而480mg/L 则降低了58%[14]. 这一问题是否可以通过某些催化过程得以解决, 尚未见报道.

### 2.3 与农药类有机物的反应

研究表明, 废水中的许多农药类有机污染物可与 $O_3$迅速反应, 这些反应涉及若干种类的农药, 包括有机氯农药[15,16], 如艾氏剂、狄氏剂、七氯、林丹等; 有机磷农药[15,17], 如 DDT, 甲氟磷、杀螟松、倍硫磷、马拉硫磷、对硫磷、伏杀磷等; 苯氧酸衍生物, 如2, 4–D、2, 4, 5–T 等; 有机氮农药[18–20], 如西维因、苯工草、残杀威、扑草灭、威百亩等; 酚类化合物[7,20], 如五氯苯酚、二硝基苯芬等. 这说明, 采用 $O_3$或催化臭氧化技术可以有效去除废水中多种有机农药的污染。但某些化合物的臭氧化速度慢、效率低, 不宜以臭氧化过程降解[21]. 如 DDT 虽然可以通过臭氧化降解94%, 但由于其作用速度缓慢, 需要很长的时间才能达到这一效果, 因而没有实际的应用价值.

不同种类的农药有不同的臭氧化历程, 因而具有不同的臭氧化产物, 这主要取决于农药的结构和性质, 而对同一种农药则取决于臭氧化条件, 如催化和非催化臭氧化对西维因的降解历程和产物均明显不同[22].

## 3 $O_3$及其强化过程在有机废水处理中的典型作用

由于 $O_3$及其强化过程的高效水处理功能, 它在造纸废水[2,23,24]、二次废水[24,25]、页岩油加工废水[26]、农药生产废水[27–29]、农药应用水污染[30–33]、染料生产废水[34,35]、纺织印染废水[36–38]、防氧化橡胶生产废水[39]、木屑漂洗废水[40]、制药废水[41]、生活污水[42,43]、含二烷的工业废水[44]处理中, 均获得了重要应用.

### 3.1 在纺织印染废水处理中的应用

在纺织印染废水中含有高浓度人工合成的可溶性有机染料, 虽然采用一般的物理化学或生物方法很难满足处理要求, 但应用强化臭氧化过程可取得良好的处理效果[45].

(1) $O_3$单独使用 从70年代起, 有关臭氧在纺织废水处理中的应用问题便开始了广泛的研究. 尽管一开始 $O_3$是作为脱色之用, 但在应用中发现它可以在其它许多方面改善水质[9]. 比如, 首先以臭氧化降解纺织废水中的聚合物然后用生物方法处理, 废水得到了有效的净化. Saunders 等研究证明[46], 在有多种可溶性染料共存的废水中, 染料之间的臭氧化具有竞争作用. 因此, 为达到对某种染料的期望去除效果, 必须增加 $O_3$的投加量. 进一步的研究表明[47], 纺织废水的臭氧化效果不仅取决于 $O_3$的氧化能力, 而且取决于废水的臭氧化速率. 30min 的氧化接触时间足以将水中3–4mmol/L 的染料去除50%, 而且最佳的纺织废水臭氧化处理条件是在水温30℃和 pH=4[13].

(2) $O_3$与化学絮凝联用 研究证明[48,49], 对含低浓度染料的纺织废水, 臭氧化可以有效去除水中的色度和浑浊度. 但对含中等和高浓度染料的纺织废水, 仅使用 $O_3$虽然可以有效去除水的色度, 但却不足以去除水中的浑浊物质. 在这种情况下, 应用臭氧化加 PAC 絮凝处理则可以强化臭氧化处理效果, 达到同时脱色除浊的目的. 在去除废水中的 COD 方面, 仅使用 $O_3$效果极差(一般去除率低于30%), 但与絮凝过程联用则可以将去除效率提高到70%, 降低化学除色药剂费用30%.

(3) $O_3$与 UV/$H_2O_2$联用 $O_3$/UV/$H_2O_2$方法可以非常有效地改善臭氧化过程对纺织废水的处理效果. 对单独使用 $O_3$、UV/$H_2O_2$和 $O_3$UV/$H_2O_2$对纺织废水处理结果的比较证明[50], $O_3$/UV/$H_2O_2$是最有效的处理方法. 它可以去除水中几乎全部的色度, 并将 COD 浓度降至 EPA 规定的 BPT 极限指标以下. 主要结果如表1所示.

**表1 含黑22染料废水色度和 COD 的处理效果**

| 方　法 | 色度去除率/% | TOC 去除率% |
|---|---|---|
| $O_3$ | 75 | 32 |
| $UV/H_2O_2$ | 47 | 85 |
| $O_3/UV/H_2O_2$ | 99 | 88 |

**3.2**　在造纸废水处理中的应用

采用常规的处理工艺无法去除造纸废水中的色度和有机氯化物,而单独臭氧化虽然能在一定程度上解决这一问题,但由于其造价昂贵难以在实际中推广应用.采用 $O_3/UV$ 过程处理漂白废水的试验证明,在 pH = 2.2和紫外光的照射条件下,以15mg/L 臭氧化无任何脱色效果,即使用32mg/L 的 $O_3$进行 UV 光催化氧化,也仅能去除水中极少量的色度[32].采用 $O_3/H_2O_2$强化处理,对碱性废液中色度去除率可达85%,对酸性废液色度可去除94%,而对最终废水的色度去除率可达50%.[5]试验进一步发现[25],虽然单独的生物处理不能满足造纸废水的处理要求,但生物处理与臭氧化联用,可以在保证处理水质达标的前提下降低 $O_3$消耗,减少处理费用.采用化学絮凝与臭氧化技术联用也可以提高废水的处理效率[27].当用 $O_3$处理从生化处理厂排出的废水时,在臭氧化之前以铝盐或石灰进行絮凝处理,明显改善了对 COD 和色度的去除效果.比如用铝盐絮凝后臭氧化,可降低水中50%的 COD,并去除全部色度.用强化臭氧化处理二次造纸废水也非常成功[1].

**3.3**　在处理农药废水中的应用

将臭氧化与活性污泥联用处理含4种农药的有机废水,可将其中的阿特拉津、氨基吡啶、米吐尔和对草快分别去除96%、99%、98%和80%,$O_3$与生物处理联用在实际废水处理中表现出了优异效能[51].$O_3/UV$ 比单独臭氧化和 UV 过程更能有效地去除废水中的有机农药污染物.经60min 的 $O_3/UV$ 处理,可将含农药废水的 COD 去除99%以上[52].虽然 $O_3/UV$ 受水质、温度、TOC 初始浓度的影响,但对农药废水中 COD 去除率一般在90%以上.

## 参　考　文　献


1　Masten S J et al.. Environ. Sci. Technol., 1994, **28**(4): 181A
2　Haberl R et al.. Water Sci. Tech., 1991, **25**(1): 229
3　Paillard H et al.. IOA Ozone News, 1991, **19**(1): 21
4　Campen J P. In Ozone in Water and Wastewater Treatment, Vol. 2 Proceedings of the 11th Ozone World Congress (Aug./Sept, 1993) San Francisco, CA: 1993: S-16-1-S-16-12
5　Gehringer P et al.. Appl. Radiat. Isot, 1988, **39**(6): 1227
6　Bailey P S. Chem. Rev., 1958, **58**(2): 926
7　Yamamoto N E et al.. Org. Chem., 1979, **44**(13): 2137
8　Esplugas S et al.. Water Res., 1994, **28**(6): 1323
9　Beszedits S. Am. Dyestuff Rep., 1980, **69**(8): 38
10　Green J M et al.. Am. Dyestuff Rep., 1985, **74**(6): 67
11　Kuo W G. Water Res., 1992, **26**(6): 881
12　Li Z et al.. Inorg. Chem., 1991, **17**(1): 10
13　Sotelo J L et al.. Ozone Sci. Eng., 1989, **11**(4): 319
14　Carriere J et al.. Ozone Sci. Eng., 1993, **15**(3): 189
15　Dequidt J et al.. T S M Leau, 1979, **74**(3): 168
16　Ross W R et al.. Water S.A., 1976, **2**(1): 25
17　Richard Y et al.. Nowald, C T: Intl, Ozone Assoc., 1978, 169
18　Benit-Guyed J L et al.. Water. Res., 1986, **20**(1): 67
19　Legube B et al.. Ozone Sci Eng., 1987, **9**(3): 232
20　Vakulenko V F et al.. Water. Chem. Technol., 1985A, **7**(1): 73
21　Mauk C E et al.. Natl. Tech. Info. Service Report AD AO28306
22　Martin G et al.. Paris, France: Intl. Ozone Assoc., 1983, 379
23　Heinzle E et al.. Biotechnol. Prog., 1992, **8**(1): 67
24　Price M L et al.. Ozone Sci. Eng., 1993, **15**(2): 95
25　Rakness K L et al.. Ozone Sci. Eng., 1993, **15**(6): 497
26　Munter R et al.. In Ozone in Water and Wastewater Treatment (Vol. 1) Proceedings of the 11th Ozone World Congress (Aug./Sept. 1993). San Francisco, CA: 1993: S-10-38-S-10-53
27　Ormad P et al.. In Ozone in Water and Wastewater Treatment (Vol. 2). Proceedings of the 11th Ozone World Congress (Aug./Sept. 1993). San Francisco, CA: 1993: S-16-87-16-10
28　Munz C et al.. In Chemical Oxidation, Technology for the Nineties; Proceedings of the Second International Symposium, Nashville, TN: Feb. 1992
29　Egli S et al.. In Chemical Oxidation., Technology for the Nineties; Proceedings of the Second International Symposium. Nashville, TN: Feb. 1992
30　Kooij V D et al.. Ozone Sci. Eng., 1989. **11**(3): 297
31　Kearney P C et al.. Chemosphere, 1987, **16**(9): 2321
32　Somich C J et al.. Environ. Sci. Technol., 1990, **24**(5): 745
33　Duguet J P et al.. Ozone Sci. Eng., 1990, **12**(1): 281
34　Sarasa J et al.. In Ozone in Water and Watewater Treatment (Vol. 1). Proceedings of the 11th Ozone World Congress (Aug./Sept. 1993). San Francisco, CA: 1993: S-7-91-S-7-105
35　Rakoczki F.. Ozone Sci. Eng., 1991, **13**(1): 11
36　Lin S H et al.. In Ozone in Water and Wastewater Treatment (Vol. 1) Proceedings of the 11th Ozone World Congress (Aug./Sept. 1993). San Francisco, CA: 1993: S-10-84-S-10-97
37　Gregor K H. In Chemical Oxidation, Technology for the Nineties; Proceedings of the Second International Symposium. Nashville, TN: Feb. 1992
38　Powell W W et al.. In Chemical Oxidation, Technology for the Nineties; Proceedings of the Second International Symposium. Nashville, TN: Feb. 1992
39　Puig A et al.. In Ozone in Water and Wastewater Treatment (Vol. 1). Proceedings of the 11th Ozone World Congress (Aug./Sept. 1993). San Francisco, CA: 1993. S-7-1-S-7-15


(下转第82页)

Xinghui, Chen Jingsheng (Urban & Environment Science Department, Peking University, Beijing 100871): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18** (3), 1997, pp. 73_ 77

The remediation methods of soil heavy metal contaminated were introduced and evaluated based on the international literature in the 1990's, which include solidification/stabilization, electrodynamics, thermal desorption, extraction and bioremediation etc..

**Key words**: soil contamination, remediation methods, heavy metal.

**The Typical Reactions and Applications of Strengthened Ozonation for Treating Organic Polluted Wastewater**. Qu Jiuhui (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 77 _ 79

Ozone and strengthened ozonation technology have been studied and applied in wastewater treatment widely and successfully. Based on the summery on the current strengthened ozonation methods, this paper discusses the typical reactions and applications of strengthened ozonation to degrade organic contaminants in wastewater. It has been proved that the coupling of ozonation and other chemical physical processes can effectively improve the ability and efficiency of ozonation for wastewater treatment, and the consumption of $O_3$ will also be reduced. The process of strengthened ozonation does performance a very obvious advantage and good future in treating the wastewater containing concentrated organic contaminants.

**Key words**: strengthened ozonation, organic wastewater treatment, reactions, application.

**Estimation of Aluminum Concentration in Natural Water**. Li Jinhui, Tang Hongxiao (State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 80—82

The geochemistry behaviors of aluminum in natural water are introduced. The approaches for predicting concentration of the $Al^{3+}$ and organic aluminum in natural water are summarized. According to the solubility product of minerals, experience formulas, and organic aluminum models with pH value, thermo-constants, and concentration of ligands, the estimation approaches of all species aluminum in natural water are put forward.

**Key words**: aluminum, organic aluminum, species, prediction, aquatic chemistry of acid rain.

**Advances in Biological Treatmemt Processes of Antibiotic Production Wastewater**. Yang Jun, Lu Zhengyu et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. sci.*, **18** (3), 1997, pp. 83—85

The characteristics of ten kinds of antibiotic production wastewater and the aerobic and anaerobic processes for treating these effluents were reviewed. A combined process of the pretreatment-anaerobic-aerobic treatment with reliability and economy of operation were then suggested, and the function and available technology used in each process were analyzed. Finally, the focal points of the research such as hybrid reactors with high efficiency and low cost, biodesulphurization-denitrification process and anaerobic toxicity assay were proposed.

**Key words**: antibiotic production wastewater, biological treatment, pretreatment, anaerobic process, aerobic process.

**Carbon Cycle in Natural Ecosystem in Russia**. Zhang Chuanqing (College of Resource and Environment, China Agricultural University, Beijing 100094): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18** (3), 1997, pp. 86_ 87

Carbon cycle in natural ecosystem in Russia was summarized. Forest, tundra, peat-bog and soil organic matter are main carbon stocks. Green plant is a main $CO_2$ absorber, soil is a fundamental $CO_2$ source in natural ecosystem of Russia. Russian natural ecosystem is one of biggest $CO_2$ absorber & source on the Earth.

**Key words**: Russia, natural ecosystem, carbon cycle.