

马 军, 韩帮军, 张 涛, 等. 2006 臭氧多相催化氧化处理微污染水中试研究 [J]. 环境科学学报, 26 (9): 1412 - 1419

Ma J, Han B G, Zhang T, et al. 2006. Pilot study on heterogeneous catalyzed oxidation for micro-polluted drinking water treatment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26 (9): 1412 - 1419

[免审稿件] 责任编辑提示: 本刊欢迎广大读者针对免审稿件提出各种意见

臭氧多相催化氧化处理微污染水中试研究

马 军^{1,*}, 韩帮军¹, 张 涛¹, 陈忠林¹, 何文杰², 韩宏大²

1 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150090

2 天津自来水集团有限公司, 天津 300040

收稿日期: 2006-02-10 录用日期: 2006-05-17

摘要: 通过中试系统初步比较了非均相催化剂催化臭氧氧化与传统中间臭氧氧化在饮用水深度处理中的净化效能。结果表明, 对有机物污染宏观指标 COD_{Mn} 、TOC 的控制, 催化臭氧氧化具有明显优势, 降低了后续处理工艺的有机物负荷; 催化臭氧氧化与中间臭氧氧化对 UV_{254} 的去除率相当; 催化剂能够强化臭氧氧化, 使其进一步去除水中持久性有毒有害有机物, 并且显著地提高了臭氧氧化氨氮生成硝酸盐氮的能力, 催化剂也强化了臭氧的传质与利用。

关键词: 微污染; 多相催化臭氧氧化; 遗传毒性; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$; 传质

文章编号: 0253-2468 (2006) 09-1412-08

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

Pilot study on heterogeneous catalyzed oxidation for micro-polluted drinking water treatment

MA Jun^{1,*}, HAN Bangjun¹, ZHANG Tao¹, CHEN Zhonglin¹, HE Wenjie², HAN Hongda²

1 Harbin Institute of Technology, Harbin 150090

2 Tianjin Water Works Group Company LTD, Tianjin 300040

Received 10 February 2006;

accepted 17 May 2006

Abstract: A comparative pilot study of ozonation and ozone catalytic oxidation in the presence of a novel catalyst was conducted for purification of polluted water. It was demonstrated that both ozonation and catalytic ozonation could remove UV_{254} to the similar extent. However, catalytic ozonation has obvious advantage over the conventional ozonation in controlling COD_{Mn} and TOC so as to reduce the quantity of organic compounds to transfer into the next treatment process. The catalyst could both strengthen ozonation to degrade some stable micro-organic pollutants and convert $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ to $\text{NO}_3^- - \text{N}$ as well as enhance the mass transfer rate of ozone into water.

Keywords: organic pollutants; heterogeneous catalyzed ozonation; genotoxicity; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$; mass transfer of ozone

1 引言 (Introduction)

传统的中间臭氧氧化 (单纯臭氧氧化) 与活性炭联用工艺是成熟的给水深度处理技术 (刘军等, 2003; 张金松等, 2003), 在生产中得到较多的应用。但随着水体微污染的日益加剧、生活饮用水水质标准的不断提高 (建设部, 2005), 臭氧氧化技术自身在高稳定性有机污染物降解方面的局限性也更加突出, 人

们开始寻求强化臭氧氧化技术的高级氧化方法。

臭氧多相催化氧化是一种很有发展前景的新型高级氧化方法, 其特征是在中间臭氧氧化接触池内添加固体催化剂, 由于固体催化剂易于与水分离、便于连续操作, 臭氧多相催化是国际给水深度处理领域研究的热点方向 (Andreozzi et al., 1996; Legube et al., 1999; 童少平等, 2003; 李来胜等, 2002)。但较大规模地将催化臭氧氧化应用于饮

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 50578051); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (No. 2002AA601140)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50578051) and Hi-Tech Research and Development Program of China (No. 2002AA601140)

作者简介: 马 军 (1962—), 男, 教授; * 通讯作者 (责任作者)

Biography: MA Jun (1962—), male, professor; * Corresponding author

用水深度处理的试验研究,迄今尚不多见.本课题组多年来一直致力于适合水处理的催化臭氧化催化剂的研发工作,前期工作中取得了一些研究结果(蔡国庆等,2001;Ma *et al*,1999;石枫华等,2004a;2004b;马军等,2003;Ma *et al*,1997;张涛等,2004;马军等,2005),本文将进一步通过中试研究比较臭氧多相催化氧化对微污染水源的深度净化效果.

表 1 常规给水处理工艺出水水质状况

Table 1 The water quality of effluent from conventional treatment process

统计值	COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	TOC/(mg·L ⁻¹)	pH	水温/	碱度/(mg·L ⁻¹)
最大值	4.5	0.078	4.0	8.0	29	130
最小值	2.3	0.046	3.2	7.3	25	90
平均值	3.2	0.060	3.6	7.6	27	110

该厂常规处理工艺的出水中含有相当浓度的有机污染物.以COD_{Mn}为表征的有机物总量超出新颁布的城市供水水质标准中规定的小于3mg·L⁻¹限值(建设部,2005),同时水中也存在着有毒有害微量有机物,主要有苯系物、酚、邻苯二甲酸酯、农药(DDT、DDE、DDT、DDE、DDT、DDE)、萘类、腈类、卤代烃等.有机污染是该水源所面临的一大问题.

催化剂的主要成分为前期开发出的羟基氧化铁催化剂(马军等,2005;张涛等,2004),按一定比例负载于粒状载体上,填装于臭氧化反应器内.

2.2 实验装置

试验采用316型不锈钢材质制成的鼓泡塔式上向流臭氧化反应装置.主要设计参数:内径为600mm,高度为3180mm;采用孔径为20~40μm钛板布气;处理水量为60m³·d⁻¹;接触时间为12min;臭氧采用Ozonix公司的CFS-3A型臭氧发生器现场制备,以空气为气源、以自来水冷却.臭氧尾气热解破坏后排放大气.催化臭氧化反应器的构造与中间臭氧化相似,只是填装自制的多相催化剂.

2.3 实验方法

2.3.1 臭氧分析 气相中臭氧浓度的测定采用碘量法(中华人民共和国卫生部,2002);液相中臭氧浓度的测定采用靛蓝二磺酸钠分光光度法(张全忠等,2001).臭氧传质效率δ和臭氧利用效率η按式(1)、(2)计算:

$$\delta = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\%$$

(1)

$$\eta = \frac{W_0 - W_1 - W_2}{W_0} \times 100\%$$

(2)

式中,W₀为进气臭氧量,g·h⁻¹;W₁为尾气臭氧量,g·h⁻¹;W₂为按单位时间计算的水中剩余臭氧量,

2 试验材料与方法 (Materials and methods)

2.1 试验材料

水样:本试验在华北地区某水厂进行,其原水水质为:TOC平均为4.5mg·L⁻¹,COD_{Mn}平均为4.4mg·L⁻¹,平均浊度为8.6NTU,pH值为7.8,温度为29℃,总硬度为200mg·L⁻¹.本试验用水为常规处理工艺出水,其部分水质情况见表1.

g·h⁻¹.使用比臭氧投量([O₃]/[TOC])表征臭氧投加量,mg·mg⁻¹.

2.3.2 有机物分析 TOC的测定采用日本岛津公司产TOC5000A总有机碳分析仪;COD_{Mn}的测定:采用酸性高锰酸钾氧化法.GC/MS分析:实验水样经过滤、富集、干燥、洗脱、浓缩后进行GC/MS分析.测试条件:HP公司5890/5972色质联用仪;HP-5MS 30m×0.25mm×0.25μm石英毛细管柱.载气:He;载气流量:1mL·min⁻¹;柱前压:100kPa;分流比:10:1;进样口温度:250℃;柱温:70℃保持2min,以5℃·min⁻¹的速率程序升温至200℃,200℃保持5min,再以10℃·min⁻¹的速率程序升至250℃并保持2min.电离方式:EI;电子电量:70eV;电子倍增器电压:2400V;质量扫描范围:45~550amu;传输线温度:280℃.

3 实验结果 (Results)

3.1 臭氧多相催化氧化对有机物综合污染指标的控制

有机物综合污染指标主要有COD_{Mn}、UV₂₅₄、TOC等,根据所研究的水质情况,分别考察了臭氧投量与接触反应时间对其去除的影响.

3.1.1 臭氧投量的影响 臭氧投量对臭氧氧化去除COD_{Mn}的影响见图1.在臭氧化反应初期,水中易被氧化的有机物快速与臭氧反应而被去除,导致有机物去除率迅速提高;而随着臭氧投量的增加,臭氧化中间产物出现并逐渐积累,又导致臭氧对有机物的去除效率逐渐降低;在高臭氧投量时,臭氧的氧化能力得到加强,使得大量的有机物被降解为CO₂与H₂O,又提高了有机物的去除效率.

前期研究表明,本试验所用的催化剂能催化臭氧生成氧化能力更强的·OH(张涛等,2004;马军等,

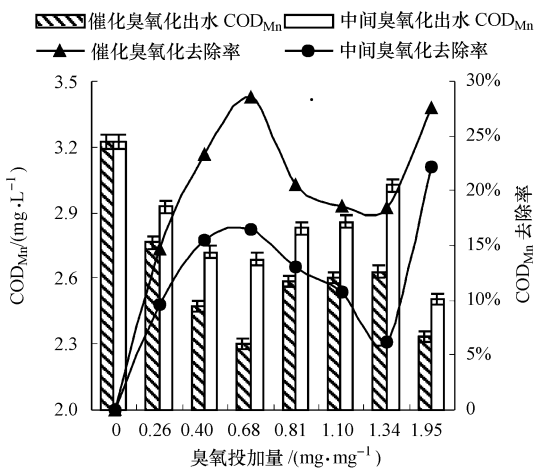


图 1 臭氧投量对催化氧化除 COD_{Mn}的影响 (此数据为 3 次平行样平均值)

Fig 1 The influence of ozone dose on the removal of COD_{Mn} by catalytic ozonation

2005). 本研究结果显示,在各臭氧投量时,催化臭氧氧化均可以实现有机物的无机化,比相同条件下中间臭氧氧化对 TOC 的去除效率高出 2% ~ 9% (见图 2). 臭氧投量为 0 ~ 0.26 mg·mg⁻¹ 时,前者就能去除 2% ~ 5% 的 TOC,而单纯臭氧氧化只有在臭氧投量高于 0.81mg·mg⁻¹ 时才会达到这个效果. 臭氧投量为 0.26 ~ 0.68 mg·mg⁻¹ 时,催化臭氧氧化对 COD_{Mn} 的去除率为 16% ~ 30%,而此时中间臭氧氧化对 COD_{Mn} 的去除率仅为 10% ~ 17%,约为前者的 1/2. 臭氧投量为 0.4 ~ 0.7 mg·mg⁻¹ 时,两者去除 TOC 能力差别最大. 随臭氧投量的进一步提高,臭氧分子直接反应逐渐成为主导,催化氧化对 COD_{Mn} 的去除优势降低,表现出与中间氧化相似的变化规律.

单纯臭氧氧化处理可使水中的 TOC 不变或增加

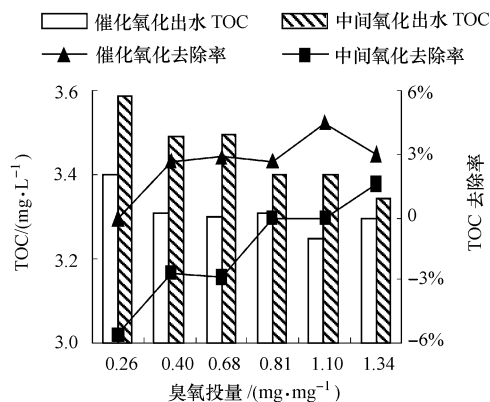


图 2 臭氧多相催化氧化出水 TOC 随臭氧投量的变化

Fig 2 The influence of ozone dose on the removal of TOC by catalytic ozonation

(王琳等, 2002). 在本试验中,也发现了臭氧氧化出水 TOC 升高的现象,只有在投量高于 0.81 mg·mg⁻¹ 时才开始发生有机物微弱的无机化 (TOC 的去除). 随臭氧投量的进一步提高,臭氧分子直接反应逐渐成为主导. 催化氧化对 COD_{Mn} 的去除表现出了与中间氧化相似的变化规律.

3.1.2 接触时间的影响 以上研究表明,臭氧投量小于 0.7 mg·mg⁻¹ 的低投量时,催化臭氧氧化反应中自由基反应更加突出,催化臭氧氧化具有更强的氧化能力. 从理论上讲,·OH 的生存时间小于 1μs,与有机物的反应速率为 10⁷ ~ 10¹⁰ L·mol⁻¹·s⁻¹,远远大于臭氧的 10⁰ ~ 10³ L·mol⁻¹·s⁻¹,在其它条件相同时,要达到相同的有机物去除率必然比中间臭氧氧化更节省反应时间. 图 3 清楚地表明 (臭氧投量 = 0.4 mg·mg⁻¹),在去除 COD_{Mn} 反应的初始阶段,催化臭氧氧化对有机物的去除效果明显优于中间臭氧氧化. 在整个反应过程中,催化臭氧氧化对 COD_{Mn} 的去除率为 24% ~ 30%,是相同条件下中间臭氧氧化对 COD_{Mn} 的去除效率的 2 倍左右.

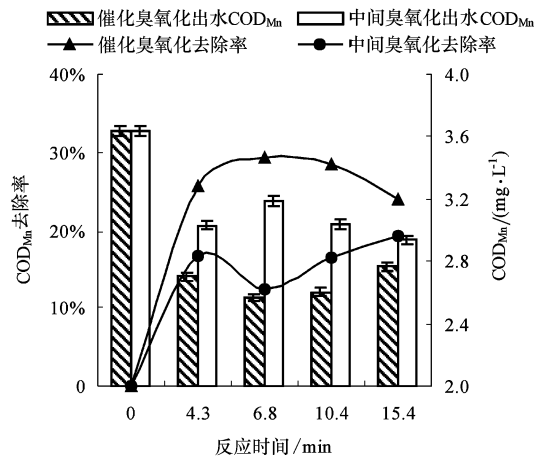


图 3 接触时间对催化氧化去除 COD_{Mn}的影响 (数据为 3 次平行样平均值)

Fig 3 The influence of contact time on the removal of COD_{Mn} by catalytic ozonation

但是,催化臭氧氧化与中间臭氧氧化对 UV₂₅₄ 的去除效果相当. 在进水 UV₂₅₄ 为 0.05cm⁻¹,臭氧投量为 0.4 mg·mg⁻¹、反应时间小于 5.0min 时,催化氧化与中间氧化对 UV₂₅₄ 的最大去除率分别达到 48% 与 45% 左右. 原因在于 UV₂₅₄ 表征含有不饱和芳香环、碳³碳共轭双键结构及含氮的有机物,这些官能团均有着很高的电子云密度. ·OH 的电子亲和能为 569.3kJ,极易攻击高电子云密度的有机分子部位.

而臭氧分子本身既是亲核试剂又是亲电试剂,易与有机物内不饱和键发生 1, 3偶极加成反应. 不论是以·OH为主还是以 O₃为主的氧化反应,都与不饱和有机物有很高的反应活性.

可见, COD_{Mn}、TOC、UV₂₅₄ 的去除均存在着最佳臭氧投量与接触时间. 对于这些指标的改善,或者适当增加臭氧的投量,或者适当延长反应时间,或者依靠·OH与有机物进行反应达到目的. 本研究结果初步表明,在达到相同处理效果时,催化臭氧化

有效地减少了臭氧的投量与反应时间,具有重要的应用价值,关于催化臭氧化应用的技术、经济比较还需作大量的研究.

3 2 臭氧催化氧化对持久性有毒有害微量有机物的去除

臭氧催化氧化对有机物综合污染的控制较中间臭氧化具有明显优势,同时二者对水中微污染有机物的去除也发挥了不同的效能,图 4 分别给出了原水经常规处理工艺、中间臭氧化工艺、催化臭氧

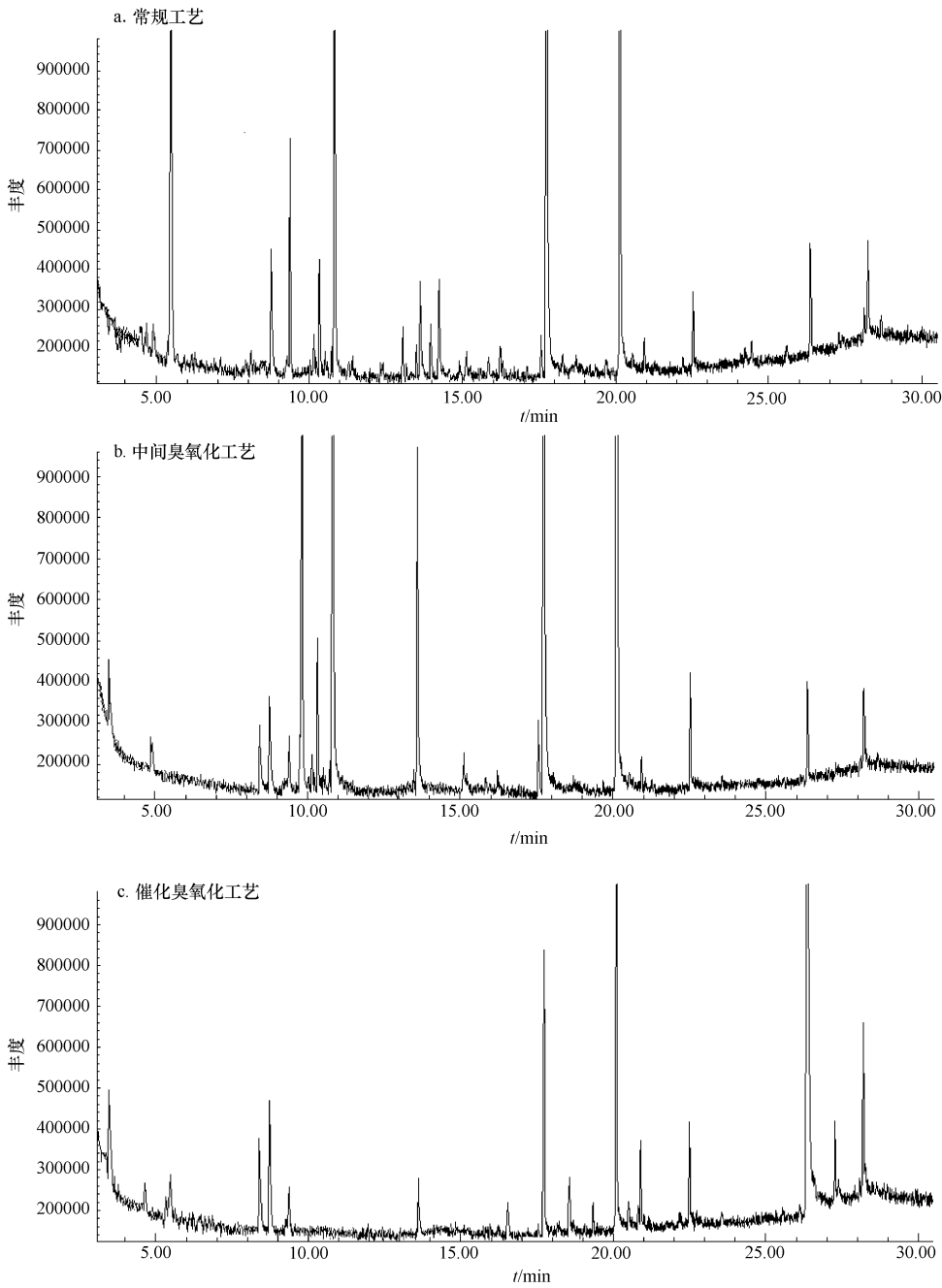


图 4 不同工艺出水有机物的总离子流质量色谱图

Fig 4 TC of organic compounds in effluent by different treatment processes

化工艺后 GC/MS分析的总离子流质量色谱图 (臭氧投量为 $0.6\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$).

由图 4a可知,常规给水处理工艺出水含有的有机物主要有 40 种,以酯类 (占 41.22%)、烯烃类 (25.7%)杂环类 (15.53%)、苯系物 (3.3%)为主,其中含有酚类 (2.1%)、邻苯二甲酸酯类 (1.3%)、农药 (DEMEPHDN,1%)、萘类 (2.5%)等有毒有害微量污染物.

图 4b显示,中间臭氧化出水的有机物由进水的 40种减少到 31种,对有机物的去除率为 17.9% (按峰面积算),其中含量较高的主要有酯类

(53.32%)、杂环类 (22.38%)、邻苯二甲酸酯类 (5.58%)、苯系物 (5.6%)等.

从图 4c可知,催化臭氧化使有机物减少到 25 种,对有机物的去除率为 40%,其中含量较高的主要有酯类 (83.3%)、酮类 (6.9%)、烯烃类 (2.8%)等.

虽然,2种臭氧化工艺对醇类、烯烃类、胺类、酚类、部分农药等有机物均有很强的去除能力,但催化臭氧化对苯系物、邻苯二甲酸酯、萘类、杂环类及其它有毒有害有机物有显著的分解作用,较中间臭氧化存在明显优势 (见表 2).

表 2 催化臭氧化去除微量有害有机污染物的半定量分析
Table 2 The removal of refractory micropollutants by ozonation and catalytic ozonation process

物质种类	常规工艺	中间臭氧化		催化臭氧化	
	峰面积	峰面积	去除率	峰面积	去除率
腈类	0	3643687	***	4007975	***
酚类	14353677	2613645	81.8%	5661345	60.56%
卤代烃类	0	654709	***	0	0
苯系物	22707158	31955205	-40.7%	0	100%
邻苯二甲酸酯	8785284	31582378	-259%	0	100%
萘类	17267053	6567007	62%	411579	98%
农药	6608260	0	100%	0	100%
总计	69721432	77016631	-10.5%	10080899	85.5%

注:“***”表示新生成的物质.

表 2中所列出的均是对人体有较大危害的物质.其中,邻苯二甲酸酯类有机物是内分泌干扰物质 (建设部,2005),萘是 EPA 与中国国家环保局公布的优先控制污染物之一.这些物质在受微污染的饮用水源中有一定的代表性 (刘军等,2003).催化臭氧化对于微量有毒有害有机物的总去除率达到了 85.5%,其出水苯系物、邻苯二甲酸酯、农药 (Demephion)均检测不出,对萘类、酚类有机物的去除率分别为 98%与 60.56%,说明催化臭氧化工艺在改善有机物综合污染的同时,优先控制了水中有毒有害等微量有机污染物.

然而,以上数据也表明中间臭氧化出水中有毒有害有机物的总量却较进水增加了 10.5%.北京大学环境学院对本试验相同水质进行的多次遗传毒性评价结果表明,中间臭氧氧化有时可以增强水的毒性强度,间接地验证了一定条件下臭氧氧化能导致有害有机物增加的事实,与本研究结果吻合.另外,其他研究人员 (张东等,2001)也发现单纯臭氧

化后萘与邻苯二甲酸酯含量会增加,这些都说明单纯臭氧氧化对持久性有害有机物的去除能力有明显的局限性.

事实上,很多文献已经报道,富里酸和腐殖酸结构 (由氢键连接分子筛矩阵中的酚酸和苯羧酸) 含有许多孔穴,它们能截留或固定有机分子.这些化合物可能在化学氧化过程中释放出来,比如挥发性物质、酞酸盐和脂肪酸酯等的释放,从而导致 TOC的增加和/或毒性的增强 (阎志刚,2004;王琳等,2002).在本试验中,进水的 SUVA 为 $2.5\sim 4.6\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$,显然,其中疏水性的腐殖质类物质偏多,发现经过单纯臭氧化之后,不但 TOC 含量有时高于进水,而且酞酸酯 (邻苯二甲酸酯类)、脂肪酸酯及苯系物含量也较进水分别增加了 259%、6.2%、40.7%,遗传毒性强度升高了 27%.推测低臭氧投量时,单纯臭氧化出水中显著增加的那部分有毒物质来自腐殖质的氧化释放,它们对单独臭氧有限的氧化能力产生抗性从而在水体中存留积累.然

而,催化臭氧化却能进一步消减这些有害的中间产物,说明其对有机物的去除具有广谱性.

此外,以上 2 种臭氧化工艺对有机物分布的影响差异也较大. 经过催化臭氧化后,水中有机物的分布同时向较高分子量及较低分子量区间偏移,中小分子量有机物所占的比例在下降. 而中间臭氧化出水小分子量有机物的比例有所减少,中等分子量的比例在升高,较高分子量的比例未发生变化. 以上这些差异均体现了两种氧化技术在控制水中有机物污染方面发挥了不同的作用,也遵循着不同的反应机理.

3.3 臭氧催化氧化对氨氮的去除

试验所用原水与常规处理工艺出水的氨氮含量,均不超标(建设部,2005). 常规处理工艺出水的氨氮含量基本在 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右. 但是,为考察催化臭氧化与中间臭氧化对这部分物质的去除规律,连续 10 次取样,测定结果见图 5.

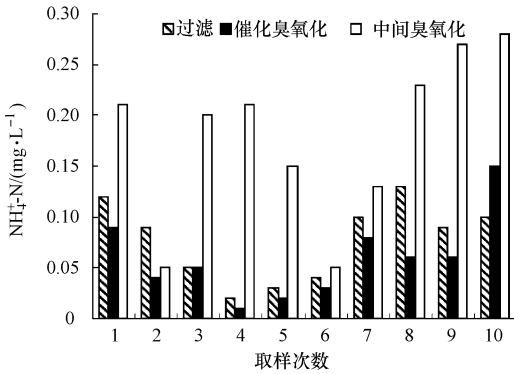


图 5 催化臭氧化与中间臭氧化对氨氮的去除效果

Fig 5 The removal of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ by ozonation and catalytic ozonation

经过中间臭氧化处理后,水中氨氮含量会有所增加. 然而,催化臭氧化对氨氮的去除规律明显不同于中间臭氧化, O_3 投量为 $2.3\sim 4.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对其去除率为 $50\%\sim 56\%$,平均去除率为 32.9% .

催化臭氧化与中间臭氧化对氨氮去除能力的差异主要是由于 2 种氧化系统中发生了不同的氧化作用所致. 在氨氮的中间臭氧化过程中,溶液 pH 值低于其 pKa ($\text{pKa}\approx 9.3$) 时,单纯臭氧氧化对氨的作用遵循一级反应,一方面水中氨氮被臭氧缓慢地氧化成硝酸盐,反应速率约为 $20\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,同时部分有机氮化合物经过臭氧氧化后转变成氨氮,氨氮的积累导致其出水氨氮浓度升高. 不过,催化臭氧化过程中 $\cdot\text{OH}$ 与 NH_4^+ 的反应速率高达 9.7×10^7

$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,是单独 O_3 氧化 NH_4^+ 的 4.8×10^6 倍,大大地提高了其对氨氮的去除能力 (Langlais *et al* , 1991; Kuo *et al* , 1997).

然而,2 种氧化工艺出水的亚硝酸盐氮浓度相当, $\cdot\text{OH}$ 与 O_3 同 NO_2^- 的反应速率分别为 $3.7\times 10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 与 $6\times 10^9\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,二者对亚硝酸盐氮都具有很强的氧化速率,所以生成的亚硝酸盐氮会快速地转变为硝酸盐氮. 经过催化臭氧化后,水中硝酸盐氮的浓度较进水平均升高了 15% ,而中间臭氧化出水则较进水平均升高了 6% .

所以,臭氧直接氧化去除氨氮并不实用,在其它反应条件相同时,催化臭氧化对促进氨氮的硝化进程具有更大优势.

3.4 臭氧的传质效率与利用效率

催化臭氧化与中间臭氧化在控制氨氮与有机物污染方面均发挥了不同的效能,这些差别既缘于催化剂的加入改变了臭氧化反应的途径,同时催化剂的使用也增强了臭氧的传质与利用.

3.4.1 臭氧的传质效率 考察了不同臭氧投量时的催化臭氧化与中间臭氧化的尾气臭氧量及臭氧传质效率的变化规律,见图 6 (平均进水浊度为 0.3 NTU).

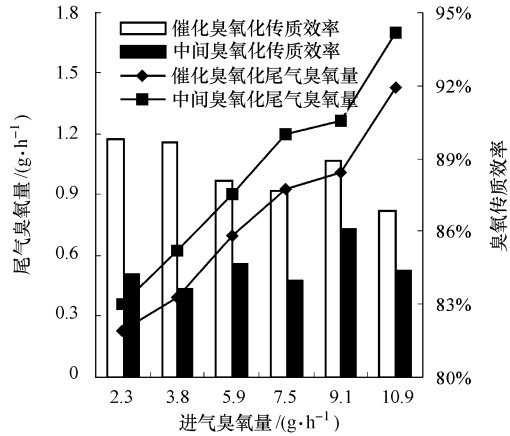


图 6 催化氧化与中间氧化的臭氧传质效率

Fig 6 The ozone mass transfer rate of ozonation and catalytic ozonation

当臭氧进气量为 $2.3\sim 10.9\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,催化氧化的臭氧传质效率为 $85\%\sim 91\%$,比相应臭氧进气量没有催化剂单纯依靠臭氧释放器的情况 (中间氧化) 高出 2% . 在这个过程中,无论催化臭氧化还是中间臭氧化其尾气臭氧量也是相应增加的,而且中间臭氧化的尾气臭氧量总要比催化臭氧化的情况高出 $0.1\sim 0.3\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$. 这说明,相对于中间氧化而

言,催化剂的存在使得 $0.1 \sim 0.3 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ 的臭氧被吸收在水中,表明了催化氧化比中间氧化具有更高的臭氧传质效率.

3.4.2 臭氧的利用效率 臭氧的消耗量直接反映了水处理过程中实际参与液相反应臭氧量的多寡,它与臭氧的利用效率密切相关.图 7 给出了臭氧投加量与臭氧利用效率之间的变化关系(平均进水浊度为 0.3 NTU).

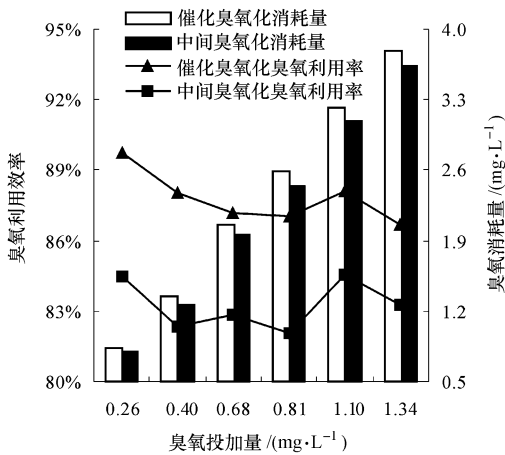


图 7 催化氧化与中间氧化的臭氧利用效率

Fig 7 The ozone utilization rate of ozonation and catalytic ozonation

随着臭氧投量的增加,催化氧化与中间氧化对臭氧的消耗量均在相应增加.对于各种臭氧投量,催化氧化的臭氧消耗量始终比没有催化剂单纯依靠臭氧释放器的(中间氧化)多 $0.1 \sim 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,并且前者的臭氧利用效率为 $87\% \sim 90\%$,而后者的为 $81\% \sim 85\%$.

因此,为解决单纯应用臭氧释放器导致的臭氧传输能力低下的问题,多相催化剂的应用是进一步强化臭氧的传质与利用的有效手段,不过高效臭氧分解催化剂及合适催化剂载体(载体也可以强化臭氧的吸收)的研制才是催化氧化强化臭氧吸收利用的重中之重.

4 结论 (Conclusions)

1)使用自制催化剂的催化臭氧化较传统的中间臭氧化对 COD_{Mn} 、 TOC 等有机物综合污染指标的控制更具优势.尤其在低臭氧投量 ($0.7 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$) 时,催化臭氧化 $\cdot\text{OH}$ 反应更突出,这种优势更明显.

2)对于实验采用的各种 O_3 投量,催化臭氧化均能部分实现有机物的无机化,而中间氧化只有在高

臭氧投加量时才具有这个能力.有机物的无机化可以减小后续处理工艺进水的有机物负荷.

3) O_3 与 $\cdot\text{OH}$ 均有很强亲电性,自制催化剂催化氧化对 UV_{254} 指标的改善能力稍优于单纯臭氧中间氧化.

4) 2种氧化工艺对醇类、烯烃类、胺类、酚类、部分农药等微污染有机物均有良好的去除能力.除此之外,催化臭氧化还能优先控制苯系物、邻苯二甲酸酯、萘类、杂环类及其它有毒有害有机物.催化臭氧化在保持对水中有机物总量去除优势的同时,对水中微量有害有机物的去除也更具广谱性与优先性.

5)中间臭氧化对水中大量物质氧化能力有限,低臭氧投量时,其出水有毒有害有机物含量大幅增加,遗传毒性上升.

6)臭氧直接氧化去除氨氮效果很低,催化臭氧化对促进氨氮的硝化进程具有更大潜力,可显著提高氨氮去除效率.

7)自制多相催化剂的使用明显增强了臭氧在水中的传质效率与利用效率,在达到一定量有机物的去除效果时,节省了臭氧的投量并缩短了反应时间.

致谢:感谢哈尔滨工业大学市政环境工程学院实验中心、天津自来水集团有限公司水质监测中心及南开大学等单位在分析水样中所给予的帮助.

责任作者简介:马 军 (1962—),“长江学者奖励计划”特聘教授,哈尔滨工业大学博士生导师.教育部“长江学者奖励计划”特聘教授、国际水质协会会员.国家级有突出贡献的中青年专家,建设部有突出贡献的科技人员,入选教育部“跨世纪优秀人才培养计划”,获国家杰出青年科学基金.主要从事给水处理工艺理论与技术、污染水净化处理技术等方面的研究工作,曾获国家科技进步奖、建设部科技进步奖、中国青年科技进步奖、中国优秀青年科技创新奖.

References:

- Andreozi R, Caprio V, Insola A, et al 1996 The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution [J]. Appl Catal A-Gen, 138: 75—81
- Cai G Q, Ma J. 2001 Degradation of Atrazine by Catalyzed Ozonation in Water [J]. China Water & Wastewater, 17 (9): 72—74 (in Chinese)
- Kuo C H, Yuan F, Hill D O. 1997 Kinetic of Oxidation of Ammonia in solutions Containing Ozone With or Without Hydrogen peroxide [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 36 (10): 4108—4113

- Langlais B, David A, Reckhow R, *et al* 1991. Ozone in Water Treatment : Application and Engineering[M]. Lewis Publishers
- Legube B, Kapel N, Leinter V. 1999. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. Catalysis Today, 53: 61—72
- Li L S, Zhu W P, Li Z H. 2002. Removal of Chloroacetic Acid in Water by Catalytic Ozonation [J]. Shanghai Environmental Sciences, 21 (5): 282—284 (in Chinese)
- Liu J, Wang K, Jia R B, *et al* 2003. Removal of Phthalate Esters from Drinking Water Using Ozone GAC Process [J]. Environmental Science, 24 (4): 77 (in Chinese)
- Ma J, Gao J S, YU Y H, *et al* 2003. Study on the efficiency and mechanism of degradation of benzo phenone in water by O_3/H_2O_2 system [J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 20 (1): 86—91 (in Chinese)
- Ma J, Zhang T, Chen Z L, *et al* 2005. Pathway of Aqueous Ferric Hydroxide Catalyzed Ozone Decomposition and Ozonation of Trace Nitrobenzene [J]. Environmental Science, 26 (2): 78—82 (in Chinese)
- Ma Jun, Graham N J D. 1997. Preliminary investigation of manganese catalysed ozonation for the destruction of atrazine [J] Ozone: Sci Eng, 19 (3): 227—240
- Ma Jun, Nigel J D Graham. 1999. Degradation of Atrazine by Manganese Catalysed Ozonation : Influence of humic Substances [J]. Wat Res, 33 (3): 785—793
- Ministry of construction. 2005. CJ/T 206 - 2005 Water quality standards for urban water supply [S]. China, Beijing: Ministry of construction P. R. CHNA (in Chinese)
- Ministry of Health. 2002. Technical Standard for Disinfection [S]. Beijing: Ministry of Health P. R. China (in Chinese)
- Shi F H, Ma J. 2004. Organics Removal Efficiency of Ozonation and Ozone Catalytic Oxidation Process [J]. China Water & Wastewater, 20 (3): 1—4 (in Chinese)
- Shi F H, Ma J. 2004. Comparative Study on O_3/H_2O_2 and O_3/Mn Processes for Removal of Refractor Organics in Water [J]. Environmental Science, 25 (1): 72—77 (in Chinese)
- Tong S P, Liu W P, Du G R, *et al* 2003. Mechanism of catalytic ozonation degrading sulfosalicylic acid [J]. China Environmental Science, 23 (3): 255—258 (in Chinese)
- Wang L, Wang B Z. 2002. Advanced Treatment Technology for Drinking Water [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 109, 111 (in Chinese)
- Yan Z G, Cao Z H. 2004. Ozonation in Drinking Water Treatment and Relevant Oxidization Techniques [J]. Sci/tech in formation development & economy, 14 (1): 157 (in Chinese)
- Zhang D, Xu J H, Liu H. 2001. Comparison of Pollution Removal Effect of O_3/BAC and BAC Following Biopretreatment [J]. Water Purification Technology, 20 (1): 35 (in Chinese)
- Zhang J S, Dong W Y, Zhong H L. 2003. Study on Drinking Water Safety of Advanced Purification by Ozonation and Biological Activated Carbon Process [J]. Water & Wastewater Engineering, 29 (9): 1—4 (in Chinese)
- Zhang Q Z, Wu P, Liang B, *et al* 2001. Determination of the concentration of ozone in liquid phase [J]. Industrial Water Treatment, 21 (4): 30—32 (in Chinese)
- Zhang T, Chen Z L, Ma J, *et al* 2004. Catalytic Ozonation of Trace Nitrobenzene in Water by Iron Hydroxide [J]. Environmental Science, 25 (4): 43—47 (in Chinese)

中文参考文献:

- 蔡国庆, 马 军. 2001. 臭氧催化氧化去除水中微量莠去津 [J]. 中国给水排水, 17 (9): 72—74
- 建设部. 2005. CJ/T 206—2005城市供水水质标准 [S]. 北京: 中华人民共和国建设部
- 李来胜, 祝万鹏. 2002. 催化臭氧氧化去除水中氯乙酸的研究 [J]. 上海环境科学, 21 (5): 282—284
- 刘 军, 王 珂, 贾瑞宝等. 2003. 臭氧 活性炭工艺对饮用水中邻苯二甲酸酯的去除 [J]. 环境科学, 24 (4): 77
- 马 军, 高金胜, 于颖慧, 等. 2003. O_3/H_2O_2 系统对水中二苯甲酮的去除效能及其机理探讨 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 20 (1): 86—91
- 马 军, 张 涛, 陈忠林, 等. 2005. 水中羟基氧化铁催化臭氧分解和氧化痕量硝基苯的机理探讨 [J]. 环境科学, 26 (2): 78—82
- 石枫华, 马 军. 2004a. 臭氧化和臭氧催化氧化工艺的除污效能 [J]. 中国给水排水, 20 (3): 1—4
- 石枫华, 马 军. 2004b. O_3/H_2O_2 与 O_3/Mn 氧化工艺去除水中难降解有机污染物的对比研究 [J]. 环境科学, 25 (1): 72—77
- 童少平, 刘维屏, 杜桂荣, 等. 2003. 催化臭氧氧化降解硝基水杨酸的机理 [J]. 中国环境科学, 23 (3): 255—258
- 王 琳, 王宝贞. 2002. 饮用水深度处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 109
- 阎志刚. 2004. 饮用水处理中的臭氧氧化及其相关氧化工艺 [J]. 科技情报开发与经济, 14 (1): 157
- 张 东, 许建华, 刘 辉. 2001. 经生物预处理的臭氧化生物活性炭和生物活性炭除污染效果对比 [J]. 净水技术, 20 (1): 35
- 中华人民共和国卫生部. 2002. 消毒技术规范 [S]. 北京: 中华人民共和国卫生部
- 张金松, 董文艺, 张红亮, 等. 2003. 臭氧化 生物活性炭深度处理工艺安全性研究 [J]. 给水排水, 29 (9): 1—4
- 张全忠, 吴 潘, 梁 斌, 等. 2001. 液相中臭氧浓度的检测 [J]. 工业水处理, 21 (4): 30—32
- 张 涛, 陈忠林, 马 军, 等. 2004. 水合氧化铁催化臭氧氧化去除水中痕量硝基苯 [J]. 环境科学, 25 (4): 43—47