

文章编号: 1006-4729(2006)03-0249-05

## 臭氧处理工业废水新进展\*

郑红艾<sup>1</sup>, 张大全<sup>1</sup>, 潘理黎<sup>2</sup>

(1. 上海电力学院 能源与环境工程学院, 上海 200090;

2. 浙江工业大学 生物与环境工程学院, 浙江杭州 310032)

**摘要:** 介绍了臭氧处理工业废水技术的国内外研究状况及最新进展, 以及超声波、紫外线、 $H_2O_2$  和活性炭等与臭氧联用等强化技术, 充分展示了臭氧及其联用技术在水处理工业中具有操作简单、处理效果好、无二次污染等优点, 说明了该技术在水处理领域具有广阔的应用前景。

**关键词:** 臭氧; 超声波; 活性炭

中图分类号: TQ 085.4; TQ123.2

文献标识码: A

## New Technology Study on Ozone Methods Applied to Industrial Wastewater Treatment

ZHENG Hong-ai<sup>1</sup>, ZHANG Da-quan<sup>1</sup>, PAN Li-li<sup>2</sup>

(1. School of Thermal Power &amp; Environmental Engineering, Shanghai University of Electric Power,

Shanghai 200090, China; 2. College of Biology &amp; Environmental Engineering,

Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

**Abstract:** Research and development about ionization methods applied to industrial wastewater treatment in foreign countries are reviewed in this paper. On the other hand, the technologies of Ozone combined with ultrasound, UV,  $H_2O_2$  and activated carbon applied in water treatment are introduced in this paper. The method can dispose of waste water without pollution and can be operated conveniently. It indicates that ionization technology has wide application prospects in water treatment.

**Key words:** Ozone; ultrasound; activated carbon

据2006年国家环境保护总局公布的2005年中国环境公报显示, 我国水体环境恶化趋势有所遏制, 但总体形势仍然严峻。探索废水处理的新技术, 减少废水的排放仍然是重要的研究课题。目前, 工业废水处理方法有多种<sup>[1]</sup>, 主要采用生化处理法, 因微生物的生长繁殖需在严格控制的条件下进行, 对于pH变化较大、含有毒有害物质及难降解物质的废水, 传统的生化处理法难以适应。

另外, 混凝沉淀、吸附、萃取、化学氧化与离子交换等方法因消耗较多的化学药品和原材料, 费用较高, 操作复杂, 并存在二次污染等问题, 也未能受到普遍的应用<sup>[2]</sup>。随着科学技术的发展, 研究开发高效处理工业废水的方法十分必要<sup>[3]</sup>。到目前为止, 区别于生化处理方法的各种氧化法已越来越多地应用于废水处理中。

臭氧氧化法具有一般常规水处理方法所不具

收稿日期: 2006-08-23

基金项目: 上海市重点学科建设项目(P1304)。

有的优点, 如处理效果好, 占地面积小, 自动化程度高, 无二次污染, 并且克服了传统处理方法操作复杂, 浮渣和污泥产生量较多等缺点<sup>[3]</sup>, 同时还具有杀菌、脱色、防垢等作用<sup>[4~6]</sup>。

### 1 臭氧氧化法

#### 1.1 臭氧氧化法原理

臭氧具有极强的氧化能力和杀菌能力。臭氧与水中有有机物的反应有两条途径, 即臭氧直接反应(D反应)和臭氧分解产生羟基自由基( $\cdot OH$ )的间接反应(R反应)。D反应速度较慢且有选择性, 是去除水中污染物的主要反应; R反应产生的羟基自由基氧化能力更强, 且无选择性。因此在处理废水时应注意控制臭氧反应途径<sup>[7,8]</sup>, 使臭氧能有效利用。臭氧的产生方法有化学法、电解法、紫外线法和电极放电法, 应用最多的是电极放电法。

#### 1.2 臭氧氧化法水处理的现状

臭氧在工业废水的处理中应用比较普遍, 常见的有对含酚、含氯及印染废水的处理等。臭氧对脱除染料废水、印染废水的色度有很好的效果<sup>[9,10]</sup>, 能将大分子发色基团降解成小分子<sup>[11]</sup>, 乃至最后完全去除。近年来该技术得到了广泛的应用。

造纸废水最大的特点是高BOD和COD, 高浓度及臭味, 还含有高浓度的氯代酚、氯代丙酮、三氯甲烷等。应用臭氧对牛皮纸厂漂白废水进行脱色, 将浓度为32.4 mg/L的臭氧通入连续运行的柱反应器, 停留时间为3 min时, 废水色度可被完全去除<sup>[12]</sup>。脱色的机理是臭氧及其产生的活泼自由基( $\cdot OH$ )使染料发色基团中的不饱和键断裂生成小分子量的酸和醛, 从而达到脱色和降解有机物的目的。

臭氧对各种染料的作用方式有所不同, 对亲水性染料脱色速度快、效果好; 对疏水性染料脱色速度慢、效果差。王煜等人将高频陶瓷沿面放电臭氧新技术应用于印染废水处理, 当反应接触时间为10 h, pH值为7~8时, COD去除率达86.6%, 脱色率达98.4%<sup>[13]</sup>。臭氧用于脱色处理时, 应控制pH≤7, 此条件下可以减弱 $O_3$ 的分解速度和提高 $\cdot OH$ 的生成率, 从而提高臭氧的利用率<sup>[14]</sup>。

#### 2.2 $O_3/UV$ 高级氧化技术

$O_3/UV$ 高级氧化技术是一种在可见光或紫外光作用下进行的光化学氧化过程, 因其反应条件温和(常温、常压), 氧化能力强而迅速发展。 $O_3/UV$ 法是20世纪70年代发展起来的, 主要用于处理废水中有毒有害且无法生物降解的物质。自80年代以来,  $O_3/UV$ 法研究范围扩展到饮用水的深度处理, 并已成功地应用于处理工业废水中的铁氰酸盐、有机化合物、氨基酸、醇类、农药、含氮、硫或磷的有机化合物, 以及氯代有机物等污染物。

研究证明,  $O_3/UV$ 氧化法比单独臭氧处理更有效, 而且能氧化臭氧难以降解的有机物。臭氧被紫外辐射所催化, 形成包括羟基自由基在内的各种自由基, 使大多数有机物生成 $CO_2$ 和水。利用这一高级氧化技术, 可以处理高氯含量、B/C小垃圾渗滤液、含有复杂烃的石油化工废水等。薛向东等人对用 $O_3/UV$ 处理TNT炸药废水进行了研究<sup>[21]</sup>。TNT的生物毒性大、化学稳定性高, 用常规生化法难以奏效, 相对于单纯用臭氧或紫外光照射, 在254 nm的紫外光配合臭氧的情况下,  $O_3/UV$ 技术的TNT去除率最高。因为臭氧在紫外光的协同作用下, 形成更多的羟基自由基, 有效地破坏了有机物的分子结构并最终使之矿化。实验还证明了反应条件pH值和温度对TNT去除率的影响。

据金腊华等人采用臭氧对雷诺汽车制造公司法国某分厂的综合废水进行氧化处理的实验表明: 臭氧可用来改善汽车制造厂综合废水的可生化性<sup>[15]</sup>。当产气量被控制在16 L/h左右、臭氧供给量接近1 kg/h, pH为10时, 经过2 h的臭氧氧化处理, 出水的COD去除率达到60%。

日本开发的微细臭氧气泡污水处理装置, 已得到了成功的应用。该装置产生的微细臭氧气泡的粒径极其微小, 直径只有10~100 μm, 气泡和废水的接触面积提高了2 000~4 000倍, 溶解度提高了5倍, 臭氧得到充分利用, 同时起到了很好的搅拌作用。由于提高了效率, 降低了成本, 该装置现已用于食品、畜产和水产等加工厂的污水处理中<sup>[16]</sup>。随着臭氧技术应用的发展, 臭氧技术的研究及应用在国际上已经形成独立的产业, 应用前景十分广阔<sup>[17]</sup>。

现阶段将臭氧广泛应用于废水处理还存在着一些问题, 如臭氧的发生成本高、利用率偏低、臭氧处理的费用高等。另外, 臭氧与有机物的反应选择性较强, 在低剂量和短时间内臭氧不可能使污染物完全矿化, 且分解生成的中间产物会阻止臭氧的进一步氧化<sup>[18]</sup>。因此, 提高臭氧利用率和氧化能力成为臭氧高级氧化技术的研究热点。臭氧的高级氧化技术(AOTs), 也称高级氧化过程(AOPs), 即通过臭氧氧化与各种水处理技术联用, 形成氧化性更强、反应选择性较低的羟基自由基(其氧化还原电位为2.80 V)。

### 2 臭氧与其他方法联用技术的发展状况

近年来, 以 $O_3$ 作为主要氧化剂与UV、 $H_2O_2$ 、 $Fe^{3+}$ 等的联用技术得到了快速发展<sup>[19]</sup>。下面对近年来臭氧的各种联用技术在废水处理中的应用进行介绍。

#### 2.1 超声强化臭氧氧化技术

超声可以强化臭氧氧化, 产生强氧化性的自由基<sup>[20]</sup>。该技术已经应用于印染废水的处理。印染废水大多含有芳香族偶氮化合物, 性质稳定, 用传统方法很难处理。胡文容用超声强化臭氧氧化技术对偶氮染料——偶氮胂Ⅰ的脱色效能进行了研究<sup>[21]</sup>。结果表明: 单独超声处理并不能降解偶氮胂Ⅰ, 但超声对臭氧氧化偶氮胂Ⅰ有明显的强化

作用。钟理、吕扬效、李小莹<sup>[22]</sup>。废水中有机污染物高级氧化过程的降解<sup>[23]</sup>。化工进展, 1998, 17(4): 51~53。

Zhong Li. Degradation of Organic Pollutants by the Advanced Oxidation Processes [J]. China Journal of Engineering, 1999, 7(2): 110~115.

Alisafarzadeh.  $O_3/H_2O_2$  Treatment of Methyl-tert-Butyl-Ether (MTBE) in Contaminated Waters [J]. Waste Research, 2001, 35(15): 706~714.

赵伟容. 臭氧深度氧化去除非水溶性有机污染物的应用[J]. 国外环境科学, 1997, (2): 32~34.

王煜、傅振宏、唐明. 新型臭氧发生法处理印染废水的研究[J]. 环境保护, 1999, 20(10): 16~17.

许正、毛本将、赵君科. 臭氧氧化法处理印染废水[J]. 四川环境, 1999, 18(1): 13~15.

郑红艾等: 臭氧处理工业废水新进展

[15] 金腊华, 杜美珍. 臭氧氧化法处理汽车制造厂综合废水的试验研究[J]. 环境开发, 2000, 15(2): 18~19.

[16] 洪蔚. 利用微臭氧气泡处理污水[J]. 化工环保, 2001, 21(5): 310.

[17] 徐新华, 赵伟容. 水与废水的臭氧处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 11.

[18] 王凯雄. 水化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 248.

[19] 赖斯 R G, 润泽尔 A. 臭氧技术及应用手册[M]. 朱庆爽等译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1991. 81.

[20] 钟理. 水体中污染物降解过程的强化技术[J]. 现代化工, 2000, 20(9): 58~60.

[21] 胡文容, 钱梦, 马景等. 超声强化臭氧偶氮染料的脱色效能[J]. 中国给排水, 1999, 15(11): 1~4.

[22] Henderson. Method of Applying Ozone and Sonic Energy to Sterilize and Oxidize Water [P]. US, 1977, 40(3): 32.

[23] 薛向东. 紫外光助氧化法处理TNT废水研究[J]. 给水排水, 2001, 27(10): 53~56.

[24] 钟理、严益群、吕扬效. 高级氧化过程的研究与进展[J]. 现代化工, 1997, (12): 16~19.

[25] 钟理、吕扬效、李小莹. 废水中有机污染物高级氧化过程的降解[J]. 化工进展, 1998, 17(4): 51~53.

[26] Zhong Li. Degradation of Organic Pollutants by the Advanced Oxidation Processes [J]. China Journal of Engineering, 1999, 7(2): 110~115.

[27] Alisafarzadeh.  $O_3/H_2O_2$  Treatment of Methyl-tert-Butyl-Ether (MTBE) in Contaminated Waters [J]. Waste Research, 2001, 35(15): 706~714.

[28] 赵伟容. 臭氧深度氧化去除非水溶性有机污染物的应用[J]. 国外环境科学, 1997, (2): 32~34.

[29] 王煜、傅振宏、唐明. 新型臭氧发生法处理印染废水的研究[J]. 环境保护, 1999, 20(10): 16~17.

[30] Jans, Urszonne, Jurg. Activated Carbon Black Catalyzed Transformation of Aqueous Ozone into OH-radicals [J]. Ozone, Science and Engineering, 1998, 20(1): 67~89.

[31] Steven T, Summerfelt. Ozonation and UV Irradiation an Introduction and Examples of Current Applications [J]. Aquaculture, 2003, 28: 21~36.

郑红艾等: 臭氧处理工业废水新进展

[15] 金腊华, 杜美珍. 臭氧氧化法处理汽车制造厂综合废水的试验研究[J]. 环境开发, 2000, 15(2): 18~19.

[16] 洪蔚. 利用微臭氧气泡处理污水[J]. 化工环保, 2001, 21(5): 310.

[17] 徐新华, 赵伟容. 水与废水的臭氧处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 11.

[18] 王凯雄. 水化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 248.

[19] 赖斯 R G, 润泽尔 A. 臭氧技术及应用手册[M]. 朱庆爽等译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1991. 81.

[20] 钟理. 水体中污染物降解过程的强化技术[J]. 现代化工, 2000, 20(9): 58~60.

[21] 胡文容, 钱梦, 马景等. 超声强化臭氧偶氮染料的脱色效能[J]. 中国给排水, 1999, 15(11): 1~4.

[22] Henderson. Method of Applying Ozone and Sonic Energy to Sterilize and Oxidize Water [P]. US, 1977, 40(3): 32.

[23] 薛向东. 紫外光助氧化法处理TNT废水研究[J]. 给水排水, 2001, 27(10): 53~56.

[24] 钟理、严益群、吕扬效. 高级氧化过程的研究与进展[J]. 现代化工, 1997, (12): 16~19.

[25] 钟理、吕扬效、李小莹. 废水中有机污染物高级氧化过程的降解[J]. 化工进展, 1998, 17(4): 51~53.

[26] Zhong Li. Degradation of Organic Pollutants by the Advanced Oxidation Processes [J]. China Journal of Engineering, 1999, 7(2): 110~115.

[27] Alisafarzadeh.  $O_3/H_2O_2$  Treatment of Methyl-tert-Butyl-Ether (MTBE) in Contaminated Waters [J]. Waste Research, 2001, 35(15): 706~714.

[28] 赵伟容. 臭氧深度氧化去除非水溶性有机污染物的应用[J]. 国外环境科学, 1997, (2): 32~34.

[29] 王煜、傅振宏、唐明. 新型臭氧发生法处理印染废水的研究[J]. 环境保护, 1999, 20(10): 16~17.

[30] Jans, Urszonne, Jurg. Activated Carbon Black Catalyzed Transformation of Aqueous Ozone into OH-radicals [J]. Ozone, Science and Engineering, 1998, 20(1): 67~89.

[31] Steven T, Summerfelt. Ozonation and UV Irradiation an Introduction and Examples of Current Applications [J]. Aquaculture, 2003, 28: 21~36.

郑红艾等: 臭氧处理工业废水新进展