

# 高级氧化技术在微污染源水处理中的应用

战友<sup>1</sup>, 罗海斌<sup>2</sup>, 李立欣<sup>1\*</sup>, 任广萌<sup>1</sup>

(1. 黑龙江科技大学环境与化工学院, 黑龙江哈尔滨 150022; 2. 哈尔滨石油学院, 黑龙江哈尔滨 150027)

**摘要** [目的] 为了提高高级氧化技术对微污染源水的处理效果。[方法] 采用臭氧、紫外和臭氧/紫外3种高级氧化技术, 处理微污染源水。[结果] 每种处理方法都对江水中氨氮和高锰酸盐指数有一定的去除效果, 其中臭氧紫外混合投加使用效果最好。在臭氧投加量为 3.9 mg/L、紫外灯开启 35 盏(光照强度为 124  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )、pH 为 7.6 的条件下, 水中氨氮和高锰酸盐指数的去除率分别为 62.96% 和 62.85%。[结论] UV/O<sub>3</sub> 技术的氧化能力和污染物去除率均好于单独 UV 或 O<sub>3</sub> 高级氧化技术。

**关键词** 微污染源水; 高级氧化技术; 应用

**中图分类号** S273; X522 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)31-004-03

## Application of Advanced Oxidation Technology in Micropolluted Source Water Treatment

ZHAN You<sup>1</sup>, LUO Hai-bin<sup>2</sup>, LI Li-xin<sup>1\*</sup> et al (1. Environmental and Chemistry Engineering College, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang 150022; 2. Harbin Institute of Petroleum, Harbin, Heilongjiang 150027)

**Abstract** [Objective] The research aimed to improve the efficiency of advanced oxidation technology in micro-polluted source water treatment. [Method] Separately using ozone, ultraviolet(UV) and ozone/UV, micro-polluted source water was treated. [Result] Each approach had some removal effect on the ammonia nitrogen index and permanganate index of water, and the effect of ozone/UV technology was the best. In the conditions of ozone 3.9 mg/L, 35 lamps turned on (124  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) and pH 7.6, removal rate of ammonia nitrogen and permanganate index was 62.96% and 62.85%. [Conclusion] The oxidation ability of and the removal rate of pollutants of UV/O<sub>3</sub> technology are better than those of UV or O<sub>3</sub> advanced oxidation technology.

**Key words** Micro-polluted source water; Advanced oxidation technology; Application

高级氧化技术的定义在 1987 年被首先提出, 即以反应中产生的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )为主要氧化剂, 氧化分解和矿化水中的有机污染物的氧化方法<sup>[1]</sup>。高级氧化也被称为深度氧化。与传统的氧化技术相比, 高级氧化技术具有以下特点<sup>[2]</sup>: ①在反应过程中可以产生大量自由基, 且具有强氧化性; ②反应速度快; ③适用范围广, 具有较高氧化电位的自由基几乎可将所有有机物氧化直至完全分解; ④反应条件温和; ⑤诱发链反应; ⑥与其他水处理技术联用; ⑦易操作和管理。国内主要高级氧化技术为臭氧氧化、紫外消毒、臭氧紫外相结合技术。笔者通过这 3 种处理方法对松花江哈尔滨段江水中的 COD<sub>m</sub> 和 NH<sub>3</sub>-N 处理效果的对比, 选择最优方案, 为后期以松花江水为哈尔滨市饮用水源地的应用研究提供依据。

## 1 材料与方法

**1.1 试验水质** 试验用水取自黑龙江科技大学主校区旁的松花江水源水, 原水水质见表 1。

表 1 原水水质

指标	浊度 NTU	高锰酸盐 指数//mg/L	氨氮 mg/L
范围	45~68	3.16~6.83	0.529~1.219
平均值	55	4.90	0.87

**1.2 工艺流程** 松花江水通过江水泵以流量 3 t/h 打入混凝水箱和二级过滤罐, 滤后水以 1.5 t/h 的流量进入 3 组并联的高级氧化反应器, 最后将处理水用消毒后的取样瓶取

样, 带回实验室分析。具体工艺流程见图 1。

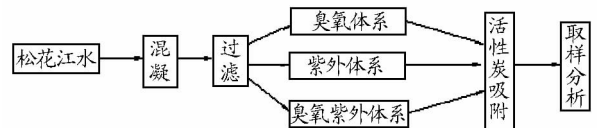


图 1 工艺流程

**1.3 分析方法** 氨氮的测定采用《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535-2009)<sup>[3]</sup>。高锰酸盐指数的测定采用《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB11892-89)<sup>[4]</sup>。

## 2 结果与分析

**2.1 臭氧投加量对江水中氨氮和高锰酸盐指数去除率的影响** 在温度 16 °C、pH 7.6、水力停留时间 20 min 的条件下, 以对松花江水中 COD<sub>m</sub> 和 NH<sub>3</sub>-N 的去除效果为依据, 通过观察不同 O<sub>3</sub> 投加量对水质处理效果, 最终确定系统的 O<sub>3</sub> 投加浓度。具体 O<sub>3</sub> 投加量为 3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1 和 4.2 mg/L, 投加不同浓度的臭氧, 测定氨氮和高锰酸盐指数。

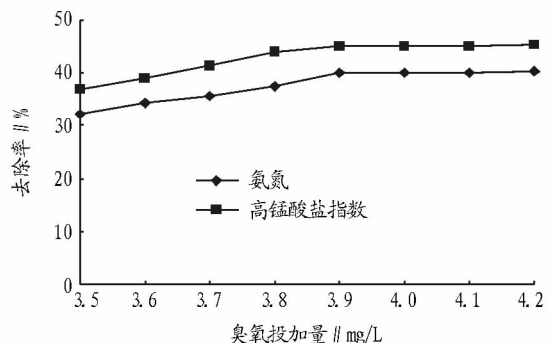


图 2 臭氧对氨氮和高锰酸盐指数的去除率影响

从图 2 可以看出, 当单独使用臭氧对松花江水处理时,

**基金项目** 黑龙江省教育厅科学技术方面的研究项目(12541701)。  
**作者简介** 战友(1968-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授, 从事环境管理及水处理技术方面的研究。\* 通讯作者, 讲师, 博士, 从事水处理技术方面的研究。  
**收稿日期** 2015-09-23

随着臭氧投加量的升高,去除率随之提高。这是因为  $O_3$  溶于水直接氧化有机物,得到最终降解产物—— $CO_2$ 、水及其他矿物质<sup>[5-6]</sup>。但是,当臭氧投加量超过  $3.9 \text{ mg/L}$  时,去除率提高缓慢。原因是臭氧氧化有机微污染物时,只对含有氨基活化芳香族体系或双键化合物有明显的效果<sup>[7]</sup>。所以,当臭氧投加量达到一定时,去除率提升缓慢。采用臭氧投加浓度为  $3.9 \text{ mg/L}$ ,此时氨氮、高锰酸盐指数去除率最大,分别达到  $40.11\%$  和  $45.00\%$ 。

**2.2 紫外灯光照强度对江水中氨氮和高锰酸盐指数去除率的影响** 在温度  $16 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH } 7.6$ 、水力停留时间  $20 \text{ min}$  的条件下,以对松花江水中  $COD_{Mn}$  和  $NH_3\text{-N}$  的去除效果为主要依据,通过观察不同的紫外光照强度对水质处理效果,最终确定系统的光照强度。采用的紫外灯光照强度为  $124 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ,波长为  $253.7 \text{ nm}$ ,初始功率与额定功率之差为  $9\%$ 。最终确定试验阶段设计的紫外光照强度分别为  $1\ 736 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  (14 盏)、 $2\ 604 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  (21 盏)、 $2\ 976 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  (24 盏)、 $4\ 340 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  (35 盏)、 $4\ 712 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  (38 盏)。

从图 3 可以看出,随着紫外灯开启数量的逐渐增多,氨氮和高锰酸盐指数的去除率随之增加。这是因为有机污染物受到 UV 辐射后,接受光子的能量而处于激发态,并通过均裂、异裂以及光化电离等方式分解。此外,水中其他共存物质也可能吸收紫外光,生成一些活性物质,如  $\cdot\text{OH}$ 、超氧自由基以及单线态氧( $^1O_2$ )等。这些活性物质也可与有机污染物反应,造成有机污染物的间接光降解<sup>[8]</sup>。但是,到 35 盏灯以后,继续加大紫外光照强度,氨氮和高锰酸盐指数的去除率上升十分缓慢。原因是有机污染物受到 UV 辐射是有一定限度的,超越期限不会增加其接受光子的能量。采用开启 35 盏 ( $4\ 340 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) 紫外灯,此时氨氮去除率为  $43.05\%$ ,高锰酸盐指数的去除率为  $46.07\%$ 。

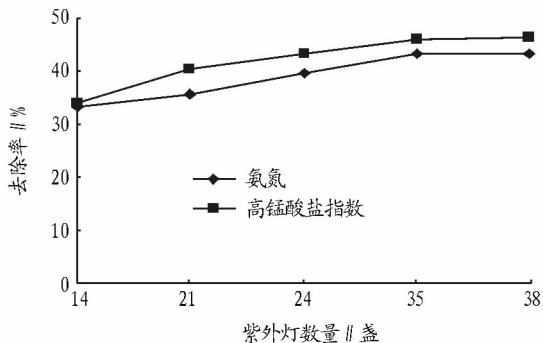


图 3 紫外照射强度对氨氮和高锰酸盐指数的去除率影响

**2.3 臭氧与紫外混合对江水中氨氮和高锰酸盐指数去除率的影响** 在温度  $16 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH } 7.6$ 、水力停留时间  $20 \text{ min}$  的条件下,投加不同浓度的臭氧,与开启不同强度的紫外灯相结合,测定氨氮和高锰酸盐指数。

从图 4 可以看出,在开启 14 盏紫外灯的情况下,随着臭氧投加量的逐渐增多,氨氮和高锰酸盐指数的去除率随之增加,当臭氧投加浓度为  $4.0 \text{ mg/L}$  时,对氨氮和高锰酸盐指数的去除率达到最大值,继续加大臭氧的投加量,对氨氮和高

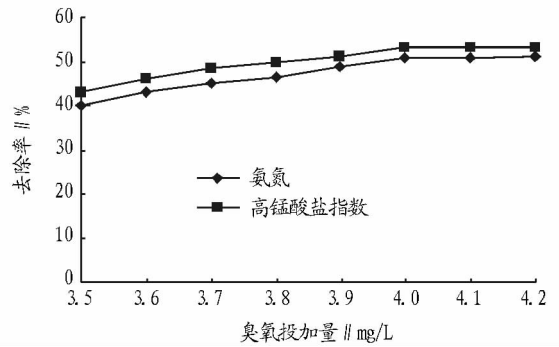


图 4 紫外灯 14 盏时臭氧对氨氮和高锰酸盐指数的去除率影响 高锰酸盐指数的去除率提升较缓慢。采用开启 14 盏紫外灯,同时投加  $4.0 \text{ mg/L}$  臭氧,此时氨氮的去除率为  $50.94\%$ ,高锰酸盐指数的去除率为  $53.06\%$ 。

从图 5 可以看出,在开启 21 盏紫外灯的情况下,随着臭氧投加量的逐渐增多,氨氮和高锰酸盐指数的去除率随之增加,当臭氧投加浓度为  $4.1 \text{ mg/L}$  时,对氨氮和高锰酸盐指数的去除率达到最大值,继续加大臭氧的投加量,对氨氮和高锰酸盐指数的去除率不再升高。采用开启 21 盏紫外灯,同时投加  $4.1 \text{ mg/L}$  臭氧,此时氨氮的去除率为  $52.94\%$ ,高锰酸盐指数的去除率为  $55.96\%$ 。

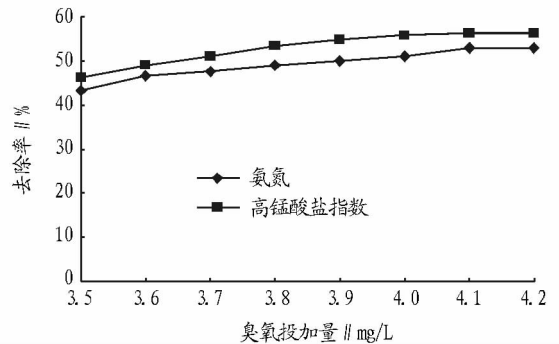


图 5 紫外灯 21 盏时臭氧对氨氮和高锰酸盐指数的去除率影响

从图 6 可以看出,在开启 24 盏紫外灯的情况下,随着臭氧投加量的逐渐增多,氨氮和高锰酸盐指数的去除率随之增加,当臭氧投加浓度为  $4.1 \text{ mg/L}$  时,对氨氮和高锰酸盐指数的去除率达到最大值,继续加大臭氧的投加量,对氨氮和高锰酸盐指数的去除率不再升高。当投加  $4.1 \text{ mg/L}$  臭氧时,氨氮、高锰酸盐指数去除率均达到最大,氨氮的去除率为  $54.01\%$ ,高锰酸盐指数的去除率为  $58.04\%$ 。

从图 7 可以看出,在开启 35 盏紫外灯的情况下,随着臭氧投加量的逐渐增多,氨氮和高锰酸盐指数的去除率随之增加,当臭氧投加浓度为  $3.9 \text{ mg/L}$  时,对氨氮和高锰酸盐指数的去除率达到最大值,继续加大臭氧的投加量,对氨氮和高锰酸盐指数的去除率不再提高。当投加  $3.9 \text{ mg/L}$  臭氧,此时氨氮、高锰酸盐指数去除率最大,分别达到  $60.03\%$  和  $63.04\%$ 。

从图 8 可以看出,在开启 38 盏紫外灯的情况下,随着臭氧投加量的逐渐增多,氨氮和高锰酸盐指数的去除率随之增加,当臭氧投加浓度为  $3.9 \text{ mg/L}$  时,对氨氮和高锰酸盐指数

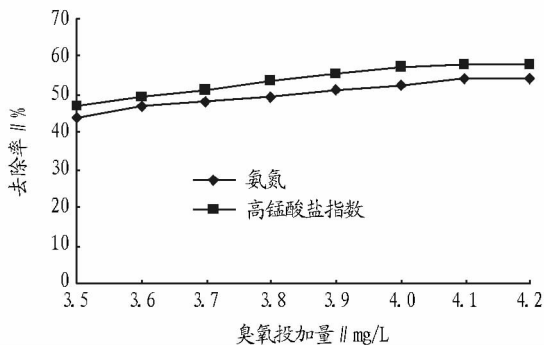


图6 紫外灯24盏时臭氧对氨氮和高锰酸盐指数的去除率影响

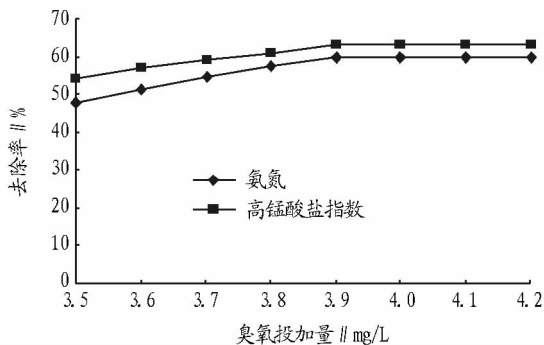


图7 紫外灯35盏时臭氧对氨氮和高锰酸盐指数的去除率影响  
的去除率达到最大,继续加大臭氧的投加量,对氨氮和高锰酸盐指数的去除率不再提高。采用开启38盏紫外灯同时投加3.9 mg/L臭氧,此时氨氮的去除率为60.13%,高锰酸盐指数的去除率为63.21%。

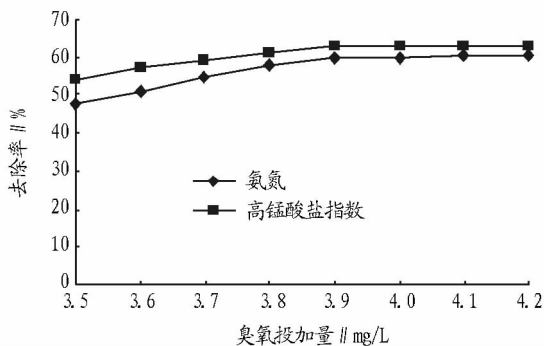
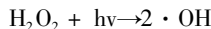
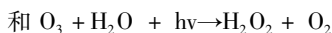
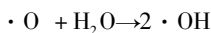
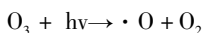


图8 紫外灯38盏时臭氧对氨氮和高锰酸盐指数的去除率影响

从图4~8可以看出,当臭氧与紫外混合使用处理松花江水时,在紫外光照强度一定的条件下,随着臭氧的投加量增加,去除率随之提高。臭氧在紫外光的照射下,分解产生活泼的次生氧化剂来氧化有机物<sup>[9]</sup>。它不是利用O<sub>3</sub>与有机物直接反应,而是以自由基型的反应为主,即液相O<sub>3</sub>在紫外光辐射作用下发生分解产生·OH,由·OH与水中的溶解性有机物进行反应<sup>[10]</sup>。

目前,对于在光催化作用下O<sub>3</sub>产生自由基的机理存在2种解释<sup>[11]</sup>,即



无论哪一种都产生·OH,·OH还可诱发一系列的链反应,产生其他基态物质和自由基,强化氧化作用,使污染物的降解变得快速且充分<sup>[12]</sup>。但是,当臭氧投加量到达某一数值后,继续投加臭氧,污染物去除率提高缓慢。这是因为O<sub>3</sub>/UV技术受臭氧浓度的影响,臭氧浓度过高不利于其在紫外照射下分解产生活泼的次生氧化剂来氧化有机物。所以,采用臭氧浓度3.9 mg/L,同时开启35盏(4 340 μW/cm<sup>2</sup>)紫外灯,此时氨氮和高锰酸盐指数的去除率分别为60.03%和63.04%。

### 3 结论

(1)单独使用臭氧氧化技术,随着臭氧投加量的升高,去除率也随之提高,但当臭氧投加量超过3.9 mg/L时,去除率提高缓慢。采用臭氧投加浓度为3.9 mg/L,此时氨氮的去除率为40.11%,高锰酸盐指数的去除率为45%。

(2)单独使用紫外消毒技术,随着紫外灯开启数量的逐渐增多,氨氮和高锰酸盐指数的去除率也增加,但是到35盏灯(4 340 μW/cm<sup>2</sup>)以后,继续加大紫外光照强度,氨氮和高锰酸盐指数的去除率提高缓慢。采用开启35盏(4 340 μW/cm<sup>2</sup>)紫外灯,此时氨氮去除率为43.05%,高锰酸盐指数的去除率为46.07%。

(3)当臭氧与紫外联用处理松花江水时,在紫外光照强度一定的条件下,随着臭氧投加量的增加,去除率也提高。但是,当臭氧投加量到达某一数值后,继续投加臭氧,污染物去除率提高缓慢。采用臭氧浓度3.9 mg/L,35盏(4 340 μW/cm<sup>2</sup>)紫外灯时,该处理组在所有处理技术试验组中,氨氮和高锰酸盐指数的去除率达到最大,分别为60.03%和63.04%。

(4)3种高级氧化技术都对松花江水有一定的处理效果。对比3种高级氧化的处理效果,得出UV/O<sub>3</sub>技术的氧化能力和去除率超过单独使用UV或O<sub>3</sub>工艺,处理后水中氨氮和高锰酸盐指数指标满足《生活饮用水标准》(GB5749-2012)限值要求。

### 参考文献

- [1] 罗海斌,战友,任广萌,等.高级氧化技术的现状及发展[J].河南化工,2013(19):24-26.
- [2] 黄洪勋,孙亚全,陈明发.高级氧化技术在水处理中的应用[J].黑龙江环境通报,2012,36(3):60-63.
- [3] 张丽.浅淡水中总氮、氨氮测定中的问题[J].中国化工贸易,2013(4):291.
- [4] 付晓,张强华,高青环.高锰酸盐指数测定准确度的影响因素研究[J].河南化工,2013,30(9):52-53.
- [5] RAMIREZ I M, VEL SQUEZ M T O. Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline and fill eachates by coagulation-ozonation coupling processes[J]. Water research, 2004, 38: 2359-2367.
- [6] BRILLAS E, CABOT P L, RODRÍGUEZ R M, et al. Degradation of the herbicide 2,4-DP by catalyzed ozonation using the O<sub>3</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UVA system[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2004, 51: 117-127.
- [7] 赵金辉,陈卫,林涛.臭氧高级氧化技术在饮用水安全保障中的作用[J].给水排水,2007,33(6):117-121.
- [8] 刘超,强志民,张涛,等.光紫外光和基于紫外光的高级氧化工艺降解农药的研究进展[J].环境科学学报,2011,31(2):192-195.

(下转第9页)

表 6 古林箐自然保护区景观格局指数

年份	斑块数(NP)	平均斑块面积(MPS)
2000	486	117.13
2005	479	126.18
2010	486	117.13

从表 7 和表 8 可以看出,2000~2010 年,古林箐自然保护区一级生态系统呈先完整化后破碎化的变化,最终在评估后期变为评估初期的景观特征状态。一级生态系统中以森林生态系统为主体景观特征,二级生态系统中以阔叶林为主体景观特征,其次是针叶林、园地。二级生态系统中仅阔叶林在 2000~2005 年,2005~2010 年发生变化,但是与 2000 年相比,2010 年阔叶林景观未发生变化。

表 7 云南古林箐自然保护区一级生态系统类斑块平均面积

年份	森林	草地	耕地
2000	160.6	2.3	41.9
2005	175.4	2.3	41.9
2010	160.6	2.3	41.9

表 8 云南古林箐自然保护区二级生态系统类斑块平均面积

年份	阔叶林	针叶林	阔叶灌木	草地	耕地	园地
2000	335.0	121.9	7.9	2.3	1.1	42.8
2005	381.5	121.9	7.9	2.3	1.1	42.8
2010	335.0	121.9	7.9	2.3	1.1	42.8

从图 1 可以看出,古林箐自然保护区的景观连接度在 10 年间保持不变。景观多样性维持在一个稳定的水平,有效地保护生态系统的稳定性。

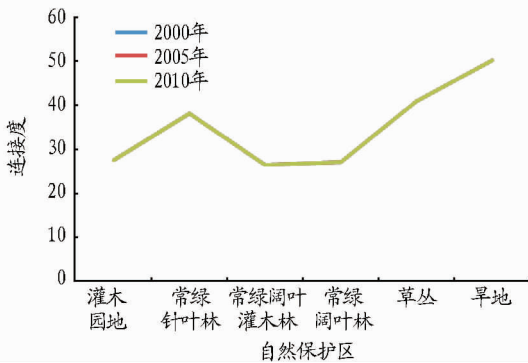


图 1 古林箐自然保护区景观连接度变化

### 3 结论与讨论

利用地理信息系统和遥感技术相结合的方法,以林箐自然保护区在 2000、2005、2010 年一级、二级生态系统分类数据为基础,借助于 ARCGIS 和 Fragstats 软件,研究保护区内一级、二级生态系统的动态变化特征和规律。在该研究的基础上,对研究区的景观特征进行分析评价。

在 2000~2010 年间,古林箐自然保护区一级、二级生态系统都表现出先呈完整化后破碎化的变化,最终在评估后期都变为评估初期的景观特征状态。一级生态系统中以森林生态系统为主体景观特征,二级生态系统中以阔叶林为主体景观特征,其次是针叶林、园地。二级生态系统中仅阔叶林在 2000~2005 以及 2005~2010 年发生变化,但是与 2000 年相比,2010 年的阔叶林景观未发生变化。这表明古林箐自然保护区取得较好的保护效果。

### 参考文献

- [1] 杨晓俊,卢玮.自然保护区的生态旅游发展现状及对策[J].防护林科技,2015(3):78-79.
- [2] 范泽孟,张轩,李婧,等.国家级自然保护区土地覆盖类型转换趋势[J].地理学报,2012,67(12):1623-1633.
- [3] ERVIN J. Protected area assessments in perspective[J]. Bio Science,2003,53(9):819-822.
- [4] BRUNER A G,GULLISON R E,RICE R E,et al. Effectiveness of parks in protecting tropical biodiversity[J]. Science,2001,291:125-128.
- [5] JAMISON E. Protected area assessments in perspective[J]. Bio Science,2003,53(9):819-822.
- [6] VASCONCELOS M J P,MUSSÁBIAI J C,ARA ÚJO A,et al. Land cover change in two protected areas of Guinea-Bissau(1956-1998)[J]. Applied geography,2002,22:139-156.
- [7] ARA ÚJO M B,ALAGADOR D,CABEZA M,et al. Climate change threatens European conservation areas[J]. Ecology letters,2011,14:484-492.
- [8] 谭爱军,余玲江.糯扎渡自然保护区生物多样性保护管理现状与对策探讨[J].防护林科技,2015(6):112-114.
- [9] 廖芳均,陈志明,刘宗君,等.南岭自然保护区各功能区景观格局研究[J].中南林业科技大学学报,2015,35(9):113-138.
- [10] 赵伟,谢德体,刘洪斌.重庆市景观格局动态变化分析[J].长江流域资源与环境,2008,17(1):47-50.
- [11] 陈利顶,傅伯杰.黄河三角洲地区人类活动对景观结构的影响分析:以山东省东营市为例[J].生态学报,1996,16(4):337-344.
- [12] 朱丽,李金霞,秦富仓,等.鄂托克旗风蚀荒漠化景观格局动态变化研究[J].中国沙漠,2009,29(6):1063-1068.
- [13] BURROUGH P A. GIS and geostatistics:Essential partners for spatial analysis[J]. Environmental and ecological statistics,2001,8(4):361-377.
- [14] 傅伯杰,陈利顶,马克明,等.景观生态学原理及应用[M].北京:科学出版社,2002.
- [15] 吴昌广,周志翔,王鹏程,等.景观连接度的概念、度量及其应用[J].生态学报,2010,30(7):1903-1910.
- [11] 欧阳秀欢.Fenton 试剂法和光催化法处理有机废水的研究[D].青岛:中国海洋大学,2005.
- [12] PARAGE R G,ANIRUDDHA B P. A review of imperative technologies for wastewater treatment II:Hybrid methods[J]. Advanced in environmental research,2004,8:553-597.

(上接第 6 页)

[9] 胡军,周集体,张爱丽,等.光催化-臭氧联用技术协同处理硝基苯废水[J].化工环保,2004(S1):192-195.

[10] 刘金泉,李天增,王发珍,等. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 及 UV/O<sub>3</sub> 在焦化废水深度处理中的应用[J].环境工程学报,2009,3(3):501-505.