

DOI:10.11918/202212015

# 微气泡 $O_3/H_2O_2$ 深度处理某化工园区 二级出水效能与机制

郭金虎, 王树涛

(城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090)

**摘要:** 化工园区废水经过二级处理后, 仍含有多种有毒污染物, 依然对生态环境存在较大风险, 为此, 建立微气泡 $O_3/H_2O_2$ 深度处理工艺, 研究某工业园区二级出水处理效能, 确定最佳工艺参数, 探究污染物降解机制, 并对处理出水进行毒性评价。结果表明: 在 pH 为 7.3、臭氧投加量为 60 mg/L、 $H_2O_2$  初始投加量为 114 mg/L、反应时间为 15 min 条件下, 微气泡 $O_3/H_2O_2$  对二级出水中有毒污染物具有良好的降解效果, COD 和 TOC 去除率分别达到 47.41% 和 46.61%; 微气泡 $O_3$  能够显著提高臭氧利用效率, 缩短反应时间; 与普通 $O_3$  曝气相比, 臭氧利用率提高 10%, 反应时间缩短 2/3; 微气泡 $O_3/H_2O_2$  工艺过程中, 有机物去除过程遵循表观二级反应动力学; 电子顺磁共振(EPR) 技术证明羟基自由基( $\cdot OH$ ) 参与有机物的降解过程,  $H_2O_2$  促进 $\cdot OH$  的生成, 微气泡曝气强化 $O_3/H_2O_2$  产生更多的 $\cdot OH$ ; 二级出水中溶解性有机物(DOM) 在深度处理过程中存在大分子物质向小分子物质转化的趋势;  $H_2O_2$  能够增强臭氧对疏水中性组分的去除能力, 改变臭氧对污染物的降解途径。添加 $H_2O_2$  后, 发光抑制率由 100% (微气泡 $O_3$ ) 降低至 20% (微气泡 $O_3/H_2O_2$ ), 表明 $H_2O_2$  能够有效抑制臭氧氧化深度处理过程中急性毒性的升高。

**关键词:** 微气泡 $O_3$ ; 化工园区废水; 废水深度处理; 急性毒性; 溶解性有机物

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2024)02-0132-09

## Efficiency and mechanism of microbubble $O_3/H_2O_2$ advanced treatment of secondary effluent from a chemical park

GUO Jinhu, WANG Shutao

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China)

**Abstract:** The secondary effluent of the chemical industry park contains a variety of toxic pollutants, which still poses a great risk to the ecological environment. In this study, the microbubble  $O_3/H_2O_2$  process was established for advanced treatment of secondary effluent from a chemical industry park, and the operation parameters, pollutant degradation mechanism and toxicity evaluation were studied. The best operating parameters were pH 7.3, ozone dosage 60 mg/L,  $H_2O_2$  initial dosage 114 mg/L, reaction time 15 min. Under this condition, the removal rates of COD and TOC were 47.41% and 46.61% respectively in microbubble  $O_3/H_2O_2$  process. The microbubble  $O_3$  can significantly improve the ozone utilization efficiency and shorten the reaction time. Compared with ordinary  $O_3$  aeration, the ozone utilization rate increased by 10% and the reaction time shortened by two thirds. The removal process of organics by microbubble  $O_3/H_2O_2$  process followed the apparent second-order reaction kinetics; the electron paramagnetic resonance (EPR) technology proved that hydroxyl radical ( $\cdot OH$ ) played a role in the degradation of organic substances,  $H_2O_2$  promoted the formation of  $\cdot OH$  and microbubbles aeration promoted the production of more  $\cdot OH$  by  $O_3/H_2O_2$  through the process. Dissolved organic matter had the tendency of transforming macromolecular substances into small molecular substances in the process of advanced treatment.  $H_2O_2$  can enhance the removal ability of ozone to hydrophobic neutral components and change the degradation path of ozone to pollutants. Compared with 100% luminescence inhibition rate of microbubble  $O_3$ , the luminescence inhibition rate of microbubble  $O_3/H_2O_2$  was less than 20%, suggesting that the addition of  $H_2O_2$  can effectively inhibit the increase of acute toxicity.

**Keywords:** microbubble ozone; wastewater from chemical industry park; wastewater advanced treatment; acute toxicity; dissolved organic matter

收稿日期: 2022-12-06; 录用日期: 2023-01-04; 网络首发日期: 2023-05-16

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/23.1235.T.20230513.1420.002.html>

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(HSF20200036)

作者简介: 郭金虎(1998—), 男, 博士研究生

通信作者: 王树涛, wshutao@hit.edu.cn

工业园区废水具有浓度高、毒性大和成分复杂等特点,经二级生化处理后,仍存在一些毒性较大的有机物<sup>[1]</sup>,如苯系物<sup>[2-3]</sup>等,直接排放至自然水体会对生态环境造成严重威胁。因此,必须对工业园区二级出水进行深度处理,以降低其环境风险。

臭氧高级氧化技术被广泛应用于水中难降解、有毒污染物的降解去除,其中, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>工艺能够产生氧化性极强且选择性较低的羟基自由基(·OH)<sup>[4]</sup>,在水处理领域得到广泛关注<sup>[5-6]</sup>。魏祥甲等<sup>[7]</sup>采用 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>技术处理石化废水时发现, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>能够加快臭氧分解速率及·OH的产生速率,促进污染物的降解,反应时间为40 min时COD去除率提高至90%以上。Gu等<sup>[8]</sup>采用 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>工艺处理二硝基二氮酚(DDNP)工业废水时发现,在 O<sub>3</sub>投加量为18.9 mg/min、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>初始投加量为18 mmol/L、初始pH为10条件下,COD和色度去除率分别为93.8%和90.1%。然而,臭氧高级氧化技术在实际应用中存在运行成本较高等问题。提高水中臭氧传质效率,减小臭氧投量,是降低臭氧工艺运行成本的有效手段。

微纳米气泡技术能够通过压力作用使气体快速、高效地溶于水,产生一种直径在0.1~50.0 μm的微小气泡<sup>[9]</sup>。相比传统曝气方式,微气泡曝气方式具有传质效率高、比表面积大等优点<sup>[10]</sup>,与臭氧高级氧化技术联用能够有效提高臭氧传质效率<sup>[11]</sup>。张静等<sup>[12]</sup>采用臭氧微气泡处理酸性大红3R废水,在微气泡曝气条件下,臭氧传质系数为传统曝气方式的3.6倍,TOC去除率约为传统曝气的2倍;Zheng等<sup>[13]</sup>对比了微气泡臭氧化与普通气泡臭氧化处理腈纶废水的效果,发现相同臭氧剂量下,微气泡臭氧化比普通气泡臭氧化 COD<sub>Cr</sub>和UV<sub>254</sub>去除率分别高25%和35%,同时,臭氧总传质系数和平均臭氧利用效率分别是普通气泡臭氧化的2.2和1.5倍。

本研究建立了微气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>深度处理工艺,研究了该工艺对某工业园区二级出水的处理效果,探究了污染物降解机制及DOM变化特征,并对出水进行了急性毒性评价,以期对工业园区深度处理工艺的选择提供一定理论依据。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂

双氧水(30%)购于哈尔滨新达化工厂,重铬酸钾(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)购于天津基准化学试剂有限公司,硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)购于上海试剂一厂,草酸钛钾(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>K<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Ti)、无水亚硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)、氢氧化钠(NaOH)、硫酸银(Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、硫酸汞(HgSO<sub>4</sub>)购于上

海市阿拉丁化学试剂有限公司,甲醇、正己烷购于上海麦克林生化科技有限公司。上述试剂除双氧水、甲醇、正己烷外均为分析纯。

### 1.2 实验用水水质

本研究所用二级出水取自安庆市某工业园区二级生化处理出水,该工业园区内以纺织印染类企业和化工新材料类企业为主。该二级出水BOD/COD低、可生化性差,具体水质指标如表1所示。

表1 二级出水水质特征

Tab. 1 Characteristics of secondary effluent water quality

COD <sub>Cr</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	BOD/COD	TOC/(mg·L <sup>-1</sup> )	pH	UV <sub>254</sub> /cm <sup>-1</sup>
45~65	<0.15	19~21	7~8	0.25~0.30

### 1.3 实验仪器

实验仪器包括臭氧发生器(COM-AD-01, ANSEROS, Germany)、臭氧气相浓度分析仪(GM-6000-OEM, ANSEROS, Germany)、微纳米气泡机(MF-5000, 上海行恒科技, 中国)、TOC/TN测定仪(Multi N/C 3100, Analytikjena, Germany)、高效液相色谱仪(2695, Water, USA)、荧光光谱仪(FP-6500, JASCO, Japan)、傅里叶红外光谱仪(Spectrum One, Perkin-Elme, USA)、电子自旋共振波谱仪(A200S-95/12, BRUKER, Germany)。

### 1.4 分析测试方法

UV<sub>254</sub>采用紫外可见分光光度计测定;COD采用重铬酸钾回流滴定法;TOC采用TOC分析仪(德国MultiN/C);气相臭氧质量浓度采用臭氧在线检测仪;液相臭氧质量浓度采用碘量法测定;生物毒性采用青海弧菌Q67作为指示生物,以发光抑制率评价毒性大小;采用电子自旋共振波谱仪(A200S-95/12, BRUKER公司)对深度处理过程中·OH的产生情况进行检测分析;废水中DOM组分采用XAD-8、XAD-4大孔吸附树脂进行分级,将DOM分为亲水中性(HPI)、疏水酸性(HPO-A)、半亲水酸性(TPI-A)、疏水中性(HPO-N)、半亲水中性(TPI-N)组分。臭氧转移率及臭氧利用率计算公式如下:

$$R_1 = (\rho_0 - \rho) / \rho_0 \quad (1)$$

$$R_2 = (\rho_0 - \rho_1 - \rho) / \rho_0 \quad (2)$$

式中: R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>分别为臭氧转移率、臭氧利用率,%; ρ<sub>0</sub>为反应体系臭氧输入量,mg/L; ρ为尾气臭氧质量浓度,mg/L; ρ<sub>1</sub>为液相中臭氧溶解量,mg/L。

### 1.5 实验装置

实验装置如图1所示。反应器为内径50 mm的圆柱体有机玻璃容器,高1.0 m,有效容积为1.8 L。臭氧发生器以氧气为气源。普通O<sub>3</sub>曝气是通过曝气头将臭氧直接通入反应器底部,将臭氧与实验用

水通入微气泡机产生微气泡  $O_3$ , 然后进入反应器; 微气泡机运行过程产热较大, 需在微气泡机出水端添加冷却装置, 将水温控制在  $20 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 尾气通过碘化钾溶液吸收。样品经  $N_2$  充分吹脱臭氧后, 用  $0.22 \text{ } \mu\text{m}$  滤膜过滤, 密封于  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  保存待测。普通曝气方式采用微孔曝气头, 所产气泡直径  $1 \sim 3 \text{ mm}$ ; 微气泡机所制气泡直径为  $0.1 \sim 1.0 \text{ } \mu\text{m}$ , 一般气泡发生直径低于  $50 \text{ } \mu\text{m}$  时称为微纳米气泡。

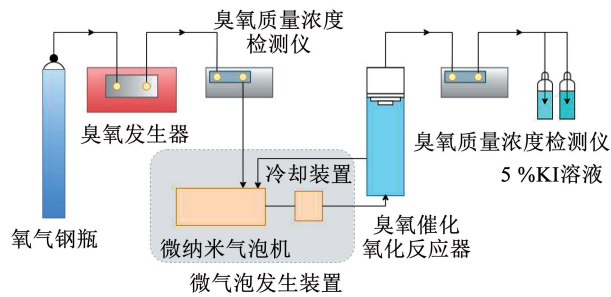


图 1 实验装置示意

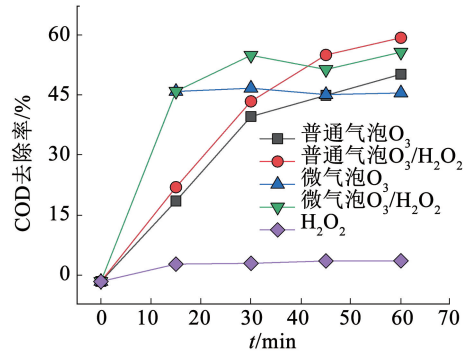
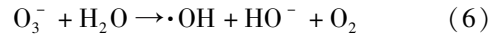
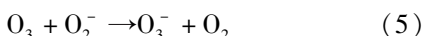
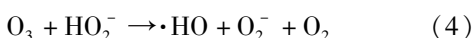
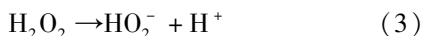
Fig. 1 Experimental device

## 2 结果与讨论

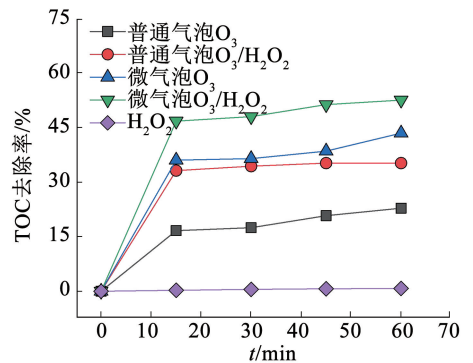
### 2.1 微气泡 $O_3/H_2O_2$ 工艺处理二级出水效能

对比普通气泡  $O_3$ 、普通气泡  $O_3/H_2O_2$ 、微气泡  $O_3$ 、微气泡  $O_3/H_2O_2$  及  $H_2O_2$  5 种工艺对该工业园区二级出水的处理效果, 结果如图 2 所示。在反应时间为  $15 \text{ min}$  时, 微气泡  $O_3/H_2O_2$  工艺对有机污染物的去除效果达到稳定, COD 去除率不再随反应时间的延长而升高, 此时 COD 和 TOC 去除率分别为  $47.44\%$ 、 $46.61\%$ 。微气泡  $O_3$  工艺  $15 \text{ min}$  时的 COD 去除率 ( $47.41\%$ ) 与普通气泡  $O_3$  工艺  $45 \text{ min}$  时的 COD 去除率 ( $46.42\%$ ) 相当, 表明微气泡曝气能够使反应时间缩短  $2/3$ , 显著加快污染物降解速率。

反应时间为  $15 \text{ min}$  时, 微气泡  $O_3/H_2O_2$  工艺对二级出水的 TOC 去除率为  $46.61\%$ , 与普通气泡  $O_3/H_2O_2$  工艺相比, TOC 去除率提高约  $15\%$ , 表明微气泡曝气对  $O_3/H_2O_2$  具有一定的强化作用, 该现象在反应时间为  $60 \text{ min}$  时仍然存在, 该强化作用并非简单地加快反应速率, 可能是微气泡曝气方式加速了  $O_3$  与  $H_2O_2$  的反应, 产生了更多的  $\cdot OH$ <sup>[14]</sup>, 促进污染物的进一步矿化; 与微气泡  $O_3$  工艺相比, TOC 去除率提高  $9.05\%$ , 而单独  $H_2O_2$  工艺 TOC 去除率不足  $1\%$ , 表明  $H_2O_2$  与  $O_3$  之间存在一定的协同作用, 其机制如式 (3) ~ (6)<sup>[15]</sup> 所示:



(a) COD 去除率



(b) TOC 去除率

图 2 不同体系对二级出水 COD 和 TOC 的去除效率

Fig. 2 Removal efficiency of COD and TOC of secondary effluent

### 2.2 处理效果影响因素分析

#### 2.2.1 臭氧投加量的影响

考察了臭氧投加量对该工业园区二级出水处理效果的影响, 结果如图 3(a) 所示。当臭氧投加量小于  $60 \text{ mg/L}$  时, 废水的 COD 去除率随臭氧投加量的增加而增大, 此时速率限制条件是臭氧质量浓度; 臭氧投加量为  $60 \text{ mg/L}$  时, COD 去除率为  $49.33\%$ ; 当臭氧投加量继续增大时, COD 去除率变化不明显。因此, 后续选择  $60 \text{ mg/L}$  臭氧投加量进行研究。

#### 2.2.2 $H_2O_2$ 初始投量的影响

考察了  $H_2O_2$  初始投加量对该工业园区二级出水处理效果的影响, 结果如图 3(b) 所示。随着  $H_2O_2$  初始投加量由  $0 \text{ mg/L}$  增大到  $114 \text{ mg/L}$ , COD 去除率不断增大; 当初始投加量大于  $114 \text{ mg/L}$  时, COD 去除率逐渐降低。  $H_2O_2$  初始投加量为  $170 \text{ mg/L}$  时的 COD 去除率低于  $0 \text{ mg/L}$  时的 COD 去除率, 出现明显抑制现象。这是因为水中臭氧质量浓度一定时, 适量的  $H_2O_2$  能够与  $O_3$  产生  $\cdot OH$ <sup>[16]</sup>, 从而强化臭氧去除污染物; 当  $H_2O_2$  过量时,  $H_2O_2$  作为弱酸, 产生的共轭碱  $HO_2^-$  或自身都会与  $\cdot OH$  产生反应, 导致污染物去除效率的降低<sup>[17-18]</sup>。

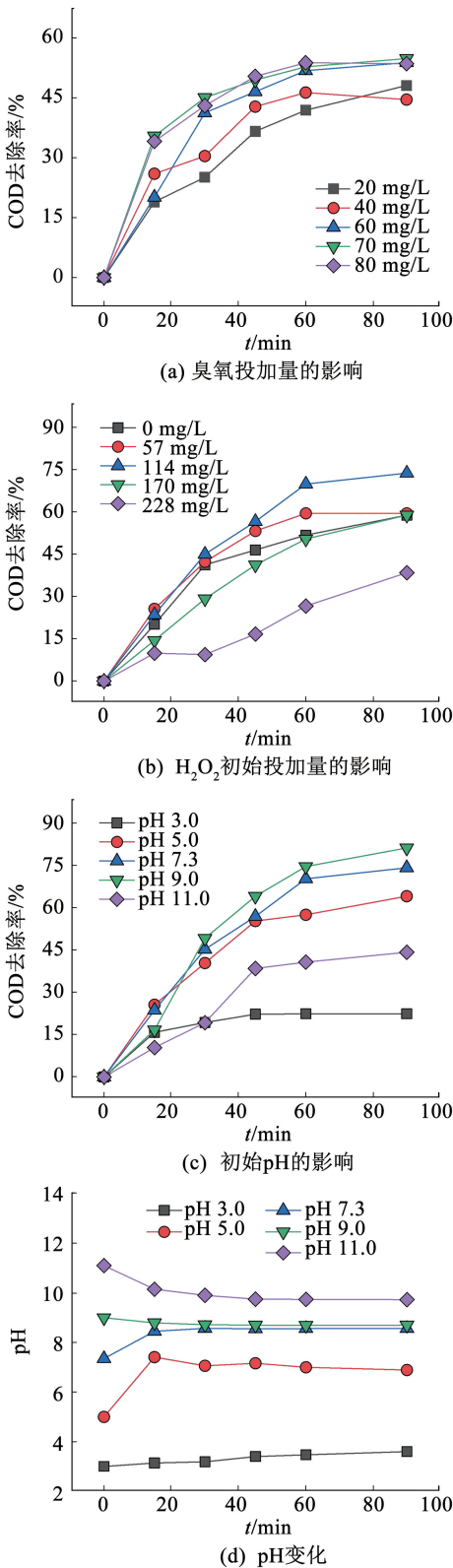


图3 臭氧投加量、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 初始投加量、初始 pH 对 COD 去除的影响及 pH 变化

Fig.3 Effect of ozone dosage, initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage, initial pH on COD removal and pH change trend

2.2.3 初始 pH 的影响

考察了初始 pH 对该园区二级出水处理效果的影响, 结果如图 3(c) 所示。当初始 pH 为 5.0 ~ 9.0

时, COD 去除率达到 50% 以上; 当初始 pH 为 3.0 或 11.0 时, COD 去除率较低。这是因为 pH 会影响臭氧/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系产生 ·OH 的效率, 在酸性条件下, 臭氧分子的选择性氧化占主导地位<sup>[19-20]</sup>; 在碱性条件下, 由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 不稳定会发生解离, 进一步与臭氧分子反应产生氧化能力更强的 ·OH<sup>[6]</sup>, 但是在强碱条件下, 大量存在的 OH<sup>-</sup> 会淬灭已经产生的 ·OH<sup>[21]</sup>, 从而导致污染物去除率的降低。研究了反应过程中的 pH 变化情况, 发现在反应过程中整个反应体系 pH 向弱碱性方向 (pH 为 8.0 ~ 9.0) 变化 (图 3(d)), 因此, 初始 pH 为 5.0、7.3、9.0 时的 COD 去除率变化不大。原水 pH 为 7.0 ~ 8.0, 处于中性范围, 考虑经济效益选择 7.3 为最佳初始 pH 进行后续研究。

2.3 污染物降解动力学与机制分析

2.3.1 降解动力学

对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、普通气泡 O<sub>3</sub>、普通气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、微气泡 O<sub>3</sub>、微气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺深度处理二级出水时的有机物降解过程进行动力学拟合, 结果如表 2 和图 4 所示。根据二级出水 TOC 去除率 - 时间曲线将拟合曲线分为两段 (0 ~ 15 min、> 15 ~ 60 min): 第一阶段表征污染物快速矿化阶段, 随着反应持续进行, 污染物的矿化进程被搁置; 进入第二阶段, 反应速率大大降低, 后续的研究中仅针对第一阶段的反应动力学进行详细分析。

表 2 不同工艺条件下有机物降解动力学模拟参数结果

Tab.2 Results of kinetics fitting of organic degradation under different processes

处理工艺	反应级数	反应速率常数 <i>k</i>	相关系数 <i>R</i> <sup>2</sup>
普通气泡 O <sub>3</sub>	表观一级	1.314 × 10 <sup>-2</sup>	0.712 6
普通气泡 O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	表观二级	1.820 × 10 <sup>-3</sup>	0.828 1
微气泡 O <sub>3</sub>	表观一级	3.190 × 10 <sup>-2</sup>	0.921 7
微气泡 O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	表观二级	2.920 × 10 <sup>-3</sup>	0.793 5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	表观二级	9.030 × 10 <sup>-6</sup>	0.515 0

注: 计算中 TOC 的质量浓度单位以 mg/L 测定, 且无法转化为 mol/L, 故反应速率常数的单位: 一级反应时为 min<sup>-1</sup>, 二级反应时为 mg<sup>-1</sup>·L·min<sup>-1</sup>。

普通气泡 O<sub>3</sub>、微气泡 O<sub>3</sub> 工艺处理二级出水时, 有机污染物的降解过程可以用表观一级反应动力学方程描述, 一级反应速率常数分别为 1.31 × 10<sup>-2</sup>、3.19 × 10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>; 普通气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、微气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺处理二级出水时, 有机污染物的降解过程可以用表观二级反应动力学方程描述, 二级反应速率常数分别为 1.82 × 10<sup>-3</sup>、2.92 × 10<sup>-3</sup> mg<sup>-1</sup>·L·min<sup>-1</sup>。由于单独使用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对二级出水 TOC 去除率几乎可

以忽略不计,其动力学拟合结果不具有参考意义。上述结果表明,微气泡曝气使得普通气泡  $O_3$  工艺和普通气泡  $O_3/H_2O_2$  工艺对污染物的降解速率分别提高了 243.5% 和 60.4%,能够显著提高污染物去除速率。

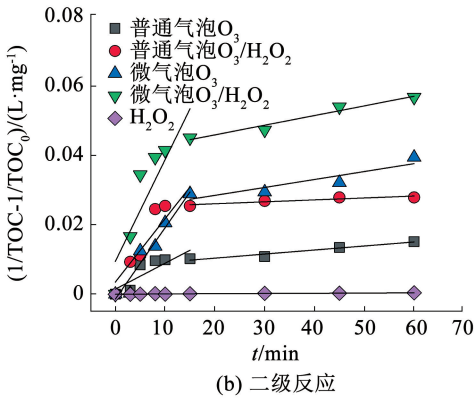
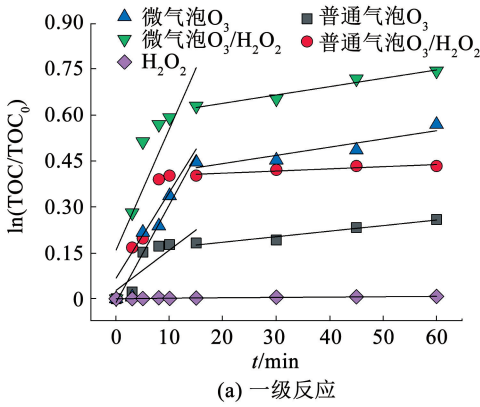


图 4 不同工艺条件下有机物降解动力学拟合图

Fig.4 Kinetics fitting of organic degradation under different processes

### 2.3.2 羟基自由基理论

以 DMPO 为捕获剂,利用电子顺磁共振技术(EPR)测定有机物降解过程中  $\cdot OH$  与 DMPO 加成化合物的响应信号,测定结果如图 5 所示。普通气泡  $O_3$  及微气泡  $O_3$  工艺深度处理二级出水过程中并未发现明显的  $DMPO - \cdot OH$  信号峰;在微气泡  $O_3/H_2O_2$  与普通气泡  $O_3/H_2O_2$  工艺深度处理过程中,出现明显的 1:2:2:1 的  $DMPO - \cdot OH$  信号峰。根据前人的研究<sup>[22-23]</sup>,仅仅通过  $H_2O_2$  自分解产生  $\cdot OH$  一般不会发生,表明添加  $H_2O_2$  后,臭氧/ $H_2O_2$  体系(普通气泡  $O_3/H_2O_2$ 、微气泡  $O_3/H_2O_2$  工艺)深度处理过程中有机污染物的降解遵循  $\cdot OH$  机制。此外,微气泡  $O_3/H_2O_2$  的信号峰强度明显高于普通气泡  $O_3/H_2O_2$ ,表明微气泡  $O_3/H_2O_2$  工艺处理二级出水过程中产生了更多的  $\cdot OH$ ,证实了微气泡曝气对  $O_3/H_2O_2$  的强化作用是通过加快  $O_3$  与  $H_2O_2$  的反应进而产生更多的  $\cdot OH$ 。

### 2.3.3 臭氧利用率

研究了普通气泡  $O_3$ 、普通气泡  $O_3/H_2O_2$ 、微气

泡  $O_3$ 、微气泡  $O_3/H_2O_2$  工艺深度处理二级出水过程中的臭氧利用率及臭氧转移率,结果如图 6 所示。

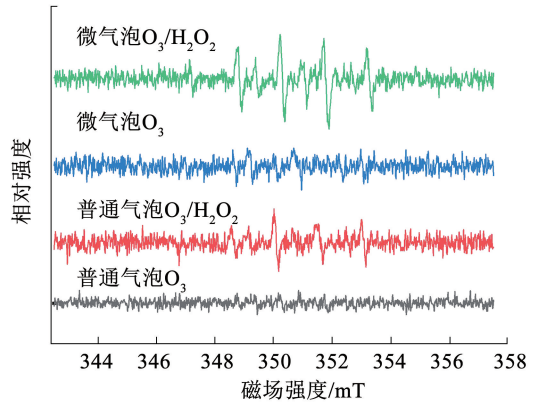
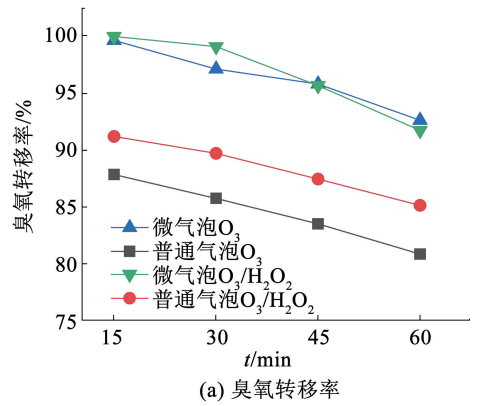
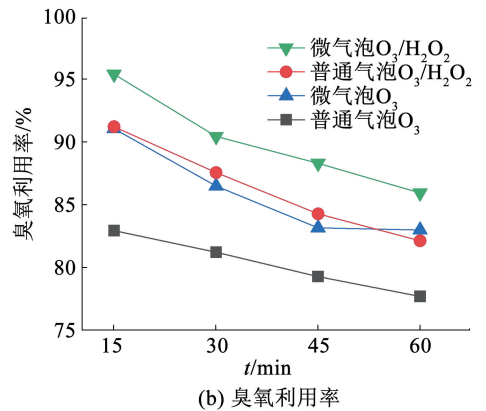


图 5 不同工艺处理过程中的 EPR 谱图

Fig.5 EPR spectra under different processes



(a) 臭氧转移率



(b) 臭氧利用率

图 6 不同工艺深度处理过程中臭氧转移率和臭氧利用率

Fig.6 Ozone transfer rate and ozone utilization rate in advanced treatment processes

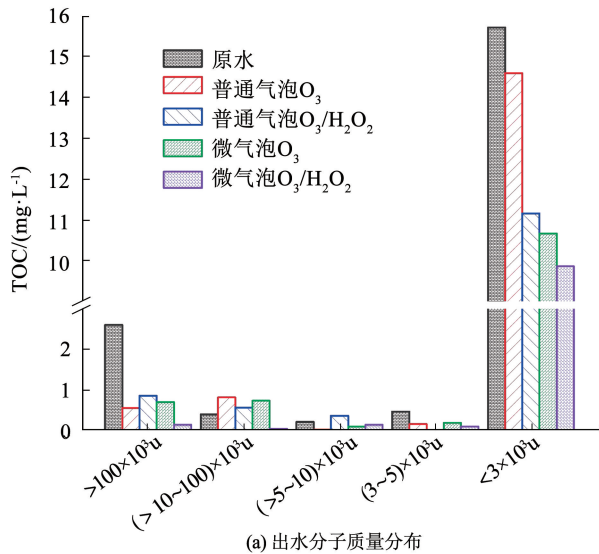
反应时间为 15 min 时,微气泡  $O_3$  工艺深度处理过程中臭氧转移率与臭氧利用率分别为 0.99、0.91,比普通气泡  $O_3$  工艺提升约 13%、9%;微气泡  $O_3/H_2O_2$  工艺深度处理过程中臭氧转移率与臭氧利用率分别为 0.99、0.95,比普通气泡  $O_3/H_2O_2$  工艺提升约 10%、4%。这是因为微气泡曝气能够增大气液传质界面面积,从而增大臭氧利用率和臭氧转移率<sup>[24]</sup>;  $H_2O_2$  能够消耗臭氧产生  $\cdot OH$ ,臭氧利用率和

转移率得到提升。

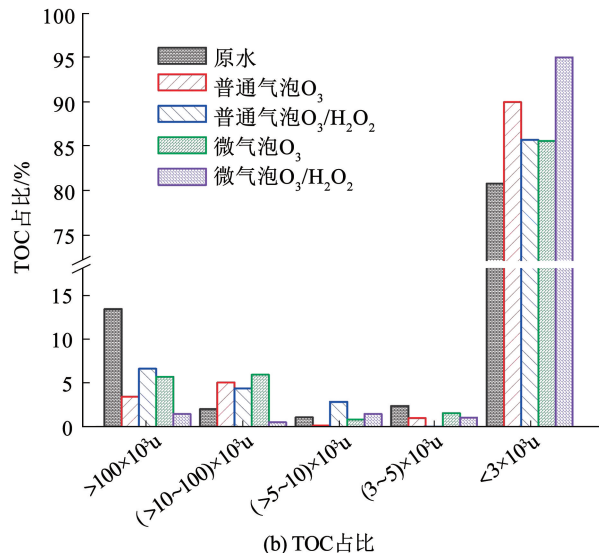
## 2.4 深度处理过程中 DOM 变化特征

### 2.4.1 DOM 分子质量分布变化特征

研究了原水中 DOM 分子质量 ( $M_w$ ) 分布情况,结果如图 7 所示。原水中小分子物质 ( $M_w < 3 \times 10^3 u$ ) 占主体地位,占比为 80.7%;大分子有机物 ( $M_w > 100 \times 10^3 u$ ) 占比为 13.4%; $M_w$  在  $(3 \sim 5) \times 10^3 u$ 、 $(> 5 \sim 10) \times 10^3 u$ 、 $(> 10 \sim 100) \times 10^3 u$  的有机物总占比小于 6% (分别为 2.5%、1.2%、2.2%),后续研究不予讨论。



(a) 出水分子质量分布



(b) TOC 占比

图 7 不同工艺处理出水分子质量分布及 TOC 占比

Fig. 7 Molecular weight distribution of effluent from different processes TOC content proportion

微气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺深度处理 15 min 后,  $M_w > 100 \times 10^3 u$  和  $< 3 \times 10^3 u$  的溶解性有机物质量浓度由进水时的 2.60、15.70 mg/L 降低至 0.17、9.86 mg/L, 去除率分别达到 93.46%、37.20%, 比普通气泡 O<sub>3</sub> 工艺去除率提高了 15.76%、30.10%。表明微气泡

O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 深度处理工艺对该分子质量区间的溶解性有机物具有更佳的去除效果。

此外,经不同深度处理工艺处理后,  $M_w > 100 \times 10^3 u$  和  $< 3 \times 10^3 u$  的溶解性有机物均得到不同程度的去除效果。其中,  $M_w > 100 \times 10^3 u$  的溶解性有机物质量浓度及占比减小,  $M_w < 3 \times 10^3 u$  的溶解性有机物质量浓度减少但是占比大幅度提高。表明单独臭氧化、臭氧/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系可提高出水中小分子有机物的比例,溶解性有机物存在由大分子质量向较小分子质量转化的趋势。

### 2.4.2 DOM 组分变化特征

研究了该工业园区二级出水经普通气泡 O<sub>3</sub>、微气泡 O<sub>3</sub>、普通气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、微气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺深度处理前后 DOM 各组分 TOC 质量浓度及 UV<sub>254</sub>, 结果如图 8 所示。原水 DOM 疏水组分 (HPO-N 及 HPO-A) TOC 质量浓度整体高于非疏水组分 (亲水及半亲水组分), UV<sub>254</sub> 占比达到总 UV<sub>254</sub> 的 61.6%, 但其 SUVA 值 (UV<sub>254</sub>/DOC) 为非疏水组分的 0.62 倍, 表明原水中疏水性物质含量高, 且为 UV<sub>254</sub> 的主要来源, 但其不饱和度较低。

深度处理 15 min 后, 普通气泡 O<sub>3</sub>、微气泡 O<sub>3</sub>、普通气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、微气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对疏水性物质的 TOC 去除率分别为 49.65%、51.20%、73.67%、64.76%, 其中, 单独臭氧化体系 (普通气泡 O<sub>3</sub>、微气泡 O<sub>3</sub> 工艺) 对 HPO-N 组分的 TOC 去除效果明显低于臭氧/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系, 表明 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入增强了单独臭氧化体系对 HPO-N 组分的去除能力。

普通气泡 O<sub>3</sub>、微气泡 O<sub>3</sub>、普通气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、微气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 种工艺对疏水组分的 UV<sub>254</sub> 的去除率分别为 3.81%、70.53%、29.80%、73.83%。其中, HPO-N 经过普通气泡 O<sub>3</sub>、普通气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺处理后 UV<sub>254</sub> 升高, 表明 HPO-N 的去除过程中生成了不饱和度更高的产物; 经普通气泡 O<sub>3</sub>、普通气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺处理后, HPO-N 组分的 SUVA 值由原来的 0.067 cm<sup>-1</sup> · L · mg<sup>-1</sup> 分别升高至 0.16、0.25 cm<sup>-1</sup> · L · mg<sup>-1</sup>, 表明 HPO-N 组分不饱和度显著增强也是导致其 UV<sub>254</sub> 升高的原因之一。

微气泡 O<sub>3</sub> 比普通气泡 O<sub>3</sub> 工艺对 HPI、TPI-N、TPI-A 组分的 TOC 去除率分别提高 39.52%、34.72%、51.78%; 微气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 比普通气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺对 HPI、TPI-N、TPI-A 组分的 TOC 去除率分别高 95.68%、39.93%、10.46%, 表明微气泡曝气明显增强了单独臭氧化体系及臭氧/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系对 HPI、TPI-N、TPI-A 组分的去除效率, 可能原因是微气泡曝气强化了臭氧气液传质效率, 加快了污染物的降解速率, 从而提高了污染物的去除效果<sup>[11]</sup>。

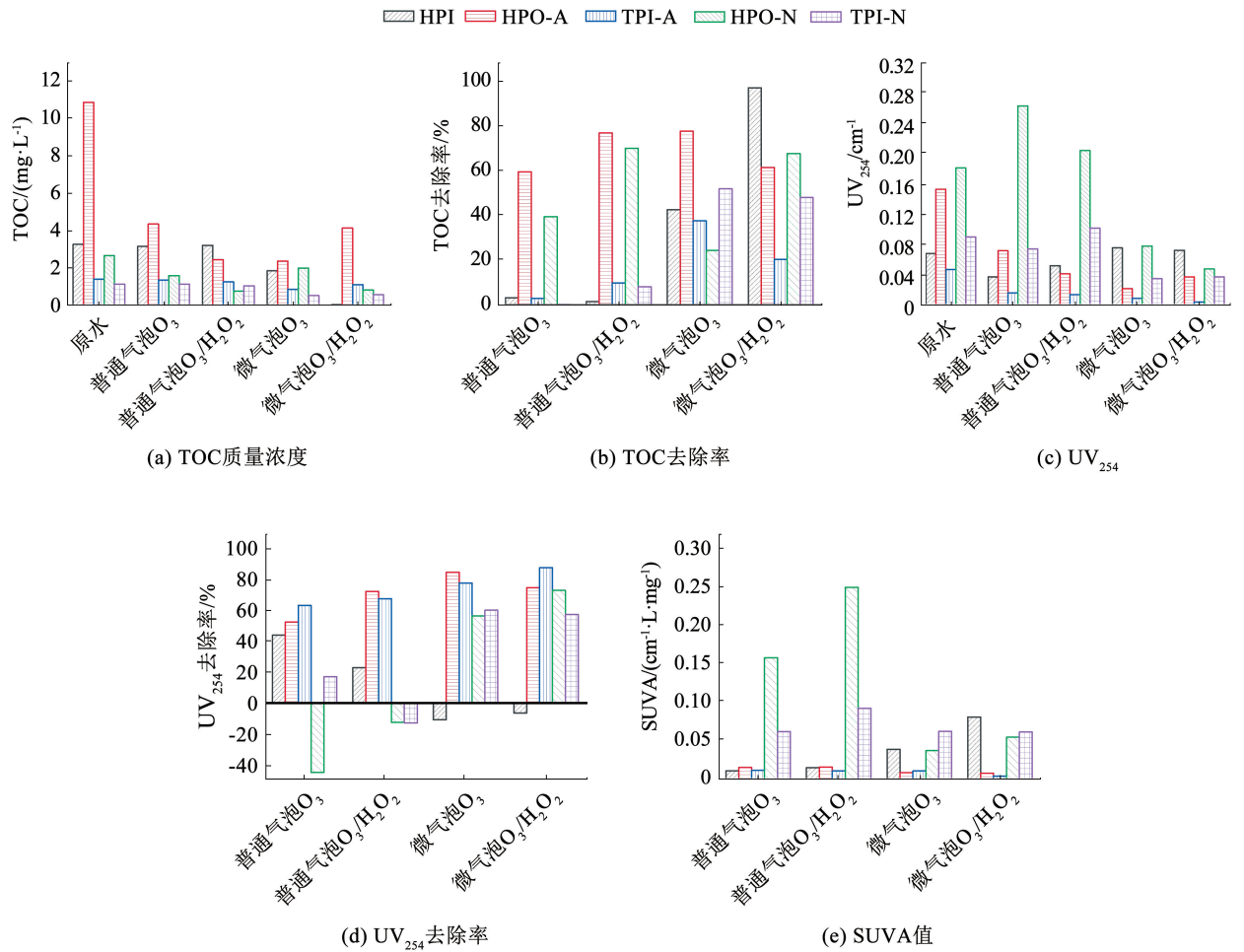


图 8 各 DOM 组分 TOC 质量浓度及去除率、UV<sub>254</sub> 及去除率和 SUVA 值

Fig. 8 TOC and TOC removal rate, UV<sub>254</sub> and UV<sub>254</sub> removal rate, SUVA value of each DOM component

### 2.4.3 DOM 三维荧光特征

图 9 为原水及不同工艺深度处理出水的三维荧光光谱图,根据激发波长和发射波长范围将整个荧光区域分为芳香类蛋白 I 区、芳香类蛋白 II 区、富里酸区、类溶解性微生物产物 (SMP) 区和类腐殖酸区 5 部分:芳香类蛋白 I (I 区 220 nm < E<sub>x</sub> < 250 nm, 280 nm < E<sub>m</sub> < 330 nm)、芳香类蛋白 II (II 区 220 nm < E<sub>x</sub> < 250 nm, 330 nm < E<sub>m</sub> < 380 nm)、富里酸区 (III 区 220 nm < E<sub>x</sub> < 250 nm, E<sub>m</sub> > 380 nm)、类微生物代谢产物区 (IV 区 E<sub>x</sub> > 250 nm, 280 nm < E<sub>m</sub> < 380 nm)、类腐殖酸 (V 区 E<sub>x</sub> > 250 nm, E<sub>m</sub> > 380 nm),并根据分区进行区域积分 (FRI) 计算<sup>[25]</sup>,结果如图 9(f) 所示。

由图 9 可知,原水三维荧光光谱图中分别在 I、II、IV、V 区出现明显的特征峰,表明原水中含有类芳香族蛋白、类微生物溶解性代谢产物及类腐殖酸物质。经普通气泡 O<sub>3</sub>、微气泡 O<sub>3</sub>、普通气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、微气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 种工艺深度处理后,各分区特征峰强度明显减小。根据 FRI 计算结果,经普通气泡 O<sub>3</sub>、微气泡 O<sub>3</sub>、普通气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、微气泡 O<sub>3</sub>/

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 种工艺处理后,出水 I、II 区标准积分体积之和比为 8.35:1.70:5.44:1.00, V 区标准积分体积比为 0.92:1.48:0.70:1.00。经单独臭氧氧化体系处理后,在 V 区吸收强度明显弱于臭氧/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系,而在 I、II 及 IV 区吸收强度明显强于臭氧/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系。表明臭氧氧化对类腐殖酸类物质具有良好的降解效果,对类芳香族蛋白、类微生物溶解性代谢产物有一定的去除效果,但其中仍然存在一部分物质不易与臭氧直接发生反应,而 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入后强化了臭氧对类芳香族蛋白及类微生物溶解性代谢产物的降解,可能是由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入后产生了一定量的 ·OH<sup>[4]</sup>,改变了污染物的降解路径。臭氧/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系深度处理过程中,类芳香族蛋白及类微生物溶解性代谢产物有向类腐殖酸类物质转化的趋势。

如图 9(f) 所示,普通气泡 O<sub>3</sub>、微气泡 O<sub>3</sub>、普通气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、微气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 种工艺深度处理出水 FRI 标准积分体积分别为 61.20 × 10<sup>5</sup>、18.21 × 10<sup>5</sup>、41.68 × 10<sup>5</sup>、11.42 × 10<sup>5</sup> a. u. · nm<sup>2</sup>,其中,微气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺处理出水 FRI 积分体积最小,对各类型污染物的去除效果最佳。

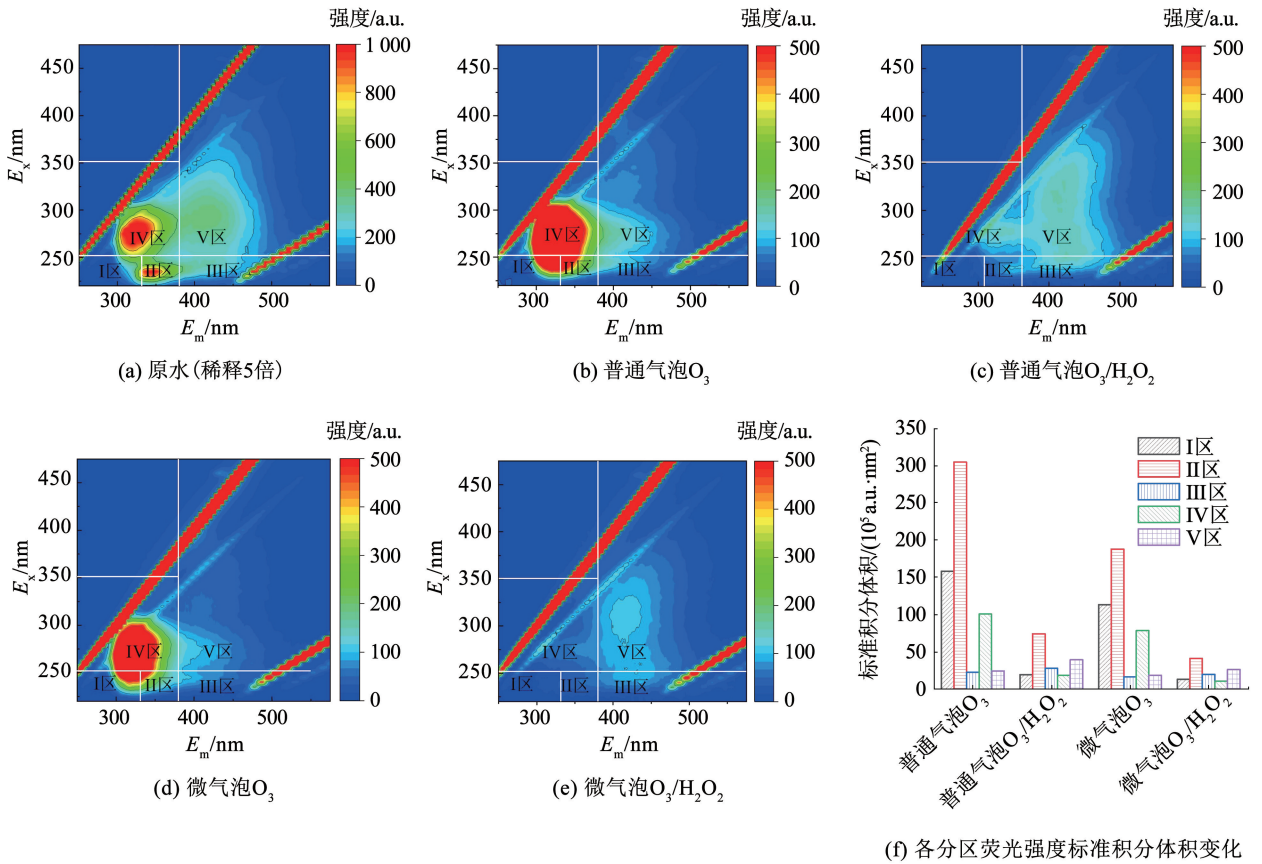


图 9 原水、深度处理出水三维荧光光谱图及各分区荧光强度标准积分体积变化

Fig. 9 3D-EEM of raw water and effluent and fluorescence intensity standard volume of each partition

### 2.5 毒性评价

研究了不同工艺深度处理过程水质急性毒性变化情况,结果如图 10 所示。原水急性毒性不高,对发光菌的发光抑制率仅为 14.89%。但是经普通气泡 O<sub>3</sub>、微气泡 O<sub>3</sub> 工艺处理后,发光抑制率在 5 min 内急剧升高至 100%;采用普通气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、微气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系处理后,水质急性毒性未出现急剧升高现象,发光抑制率始终稳定在 20% 以下。此现象的原因可能是:单独臭氧化体系对有机物产生的降解效果主要来源于臭氧直接氧化,臭氧直接氧化具有一定选择性,母体化合物被选择性降解,产生的中间产物不能被臭氧直接氧化而导致中间产物不断累积,由于某些中间产物毒性会高于母体化合物<sup>[26]</sup>,出现毒性升高的现象;在添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 后,反应体系内产生的 ·OH 无选择性攻击中间产物,使得中间产物含量降低,从而表现为整个反应体系毒性的降低。结果表明,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入能够明显抑制单独臭氧化体系深度处理过程中急性毒性的升高。这与前述 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入改变了污染物降解途径相一致。

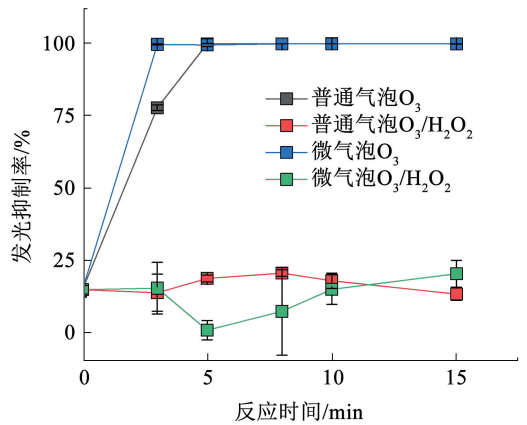


图 10 深度处理出水水质急性毒性变化

Fig. 10 Acute toxicity change of effluent water quality

### 3 结论

- 1) 建立了微气泡 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 深度处理工艺,在 pH 为 7.3、O<sub>3</sub> 投加量为 60 mg/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 初始投加量为 114 mg/L、反应时间为 15 min 条件下,COD、TOC 去除率分别达到 47.41%、46.61%。
- 2) 微气泡技术在本研究中显著提高了臭氧利用率,使反应时间缩短 2/3,并且强化 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生更多的 ·OH;此外,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入促进了单独臭氧化

体系产生·OH,并显著提高了 TOC 去除率,抑制了单独臭氧氧化体系处理过程中水质急性毒性的升高,并将其稳定在较低毒性水平。

3)该二级出水中 DOM 在深度处理过程中存在大分子物质向小分子物质转化的趋势;疏水性组分为 UV<sub>254</sub>的主要来源,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>能够增强臭氧对 HPO-N 组分的去除能力;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的加入能够改变臭氧对污染物的降解途径,在臭氧/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系下,类芳香族蛋白及类微生物溶解性代谢产物有向类腐殖酸类物质转化的趋势。

## 参考文献

[1]刘旭,崔康平,汪翠萍,等.高级氧化-生化深度处理工业园区生化尾水[J].环境工程学报,2016,10(8):3993  
LIU Xu, CUI Kangping, WANG Cuiping, et al. High efficiently advanced treatment of secondary effluent from wastewater treatment plant in industrial park by advanced oxidation-biochemical process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(8): 3993. DOI:10.12030/j.cej.201503017

[2]戴鸿军,李红丽,周国旺,等.GC-MS 分析印染废水处理中有机污染物的降解特性[J].浙江大学学报(理学版),2014,41(1):72  
DAI Hongjun, LI Hongli, ZHOU Guowang, et al. Analysis on the degradation of organic pollutants in textile wastewater treatment process by GC-MS [J]. Journal of Zhejiang University (Science Edition), 2014, 41(1): 72. DOI:10.3785/j.issn.1008-9497.2014.01.017

[3]HIDAYAH E N, CAHYONUGROHO O H. Tracking of dissolved effluent organic matter (dEOM) in wastewater treatment plant by using fluorescence method [J]. International Conference Research Collaboration of Environmental Science, 2019, 245(1): 012018. DOI:10.1088/1755-1315/245/1/012018

[4]CUERDA C, MANUEL E, FRANCO A, et al. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water: an overview [J]. Water, 2020, 12(1021). DOI:10.3390/W12010102

[5]YANG Yongyuan, DEMEESTERE K, VAN HULLE S. Ozone-based advanced oxidation of biologically treated landfill leachate: oxidation efficiency, mechanisms, and surrogate-based monitoring for bulk organics [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6). DOI:10.1016/j.jece.2021.106459

[6]CHEN Hai, WANG Jianlong. Degradation and mineralization of ofloxacin by ozonation and peroxone (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) process [J]. Chemosphere, 2021, 269: 128775. DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.128775

[7]魏祥甲,王兰,乔瑞平,等.O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>深度氧化处理石化废水的研究[J].工业用水与废水,2014,45(6):23  
WEI Xiangjia, WANG Lan, QIAO Ruiping, et al. Study on advanced treatment of petrochemical wastewater by O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combined oxidation [J]. Industrial Water & Wastewater, 2014, 45(6): 23. DOI:10.3969/j.issn.1009-2455.2014.06.007

[8]GU Zhepei, WANG Ying, FENG Ke, et al. A comparative study of dinitrodiazophenol industrial wastewater treatment: ozone/hydrogen peroxide versus microwave/persulfate [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 130: 39. DOI:10.1016/j.psep.2019.07.019

[9]王永磊,王文浩,代莎莎,等.微纳米气泡发生机制及其应用研究进展[J].山东建筑大学学报,2017,32(5):474  
WANG Yonglei, WANG Wenhao, DAI Shasha, et al. Research progress of mechanism and application of micro and nano bubble [J]. Journal of Shandong Jianzhu University, 2017, 32(5): 474. DOI: 10.12077/sdjz.2017.05.011

[10]熊永磊,杨小丽,宋海亮.微纳米气泡在水处理中的应用及其发生装置研究[J].环境工程,2016,34(6):23  
XIONG Yonglei, YANG Xiaoli, SONG Hailiang. Review on application of micro-nano bubble in water treatment and its generator [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(6): 23. DOI:10.13205/j.hjgc.201606006

[11]ZHANG Jing, HUANG Guoqing, LIU Chun, et al. Synergistic effect of microbubbles and activated carbon on the ozonation treatment

of synthetic dyeing wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 201: 10. DOI:10.1016/j.seppur.2018.02.003

[12]张静,杜亚威,刘晓静,等.臭氧微气泡处理酸性大红 3R 废水特性研究[J].环境科学,2015,36(2):584  
ZHANG Jing, DU Yawei, LIU Xiaojing, et al. Characteristics of acid red 3R wastewater treatment by ozone microbubbles [J]. Environmental Science, 2015, 36(2): 584. DOI:10.13227/j.hjkX.2015.02.028

[13]ZHENG Tianlong, WANG Qunhui, ZHANG Tao, et al. Microbubble enhanced ozonation process for advanced treatment of wastewater produced in acrylic fiber manufacturing industry [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 287: 412. DOI:10.1016/j.jhazmat.2015.01.069

[14]YASUI F, SEKIGUCHI K, YOSHIDA T, et al. Complete decomposition of 2-Propanol using TiO<sub>2</sub> immobilized on a nonwoven fabric under UV light irradiation by adding H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> microbubbles [J]. Water Air and Soil Pollution, 2021, 232(5): 175. DOI:10.1007/s11270-021-05106-2

[15]OH B, SEO Y, SUDHAKAR D, et al. Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> & UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 279: 105. DOI:10.1016/j.jhazmat.2014.06.065

[16]LANAO M, ORMAD M P, IBARZ C, et al. Bactericidal effectiveness of O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> on clostridium perfringens [J]. Ozone-Science & Engineering, 2008, 30(6): 431. DOI:10.1080/01919510802488003

[17]程莹,臧纪,宋骏杰,等.基于臭氧微纳米气泡的 O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解有机污染物的效能与影响因素 [J]. 环境工程技术学报, 2022, 12(4): 1317  
CHENG Ying, ZANG Ji, SONG Junjie, et al. Degradation efficiency and influencing factors of organic contaminants in O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system based on ozone micro-nanobubbles [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2022, 12(4): 1317

[18]CHEN Hai, ZHANG Zhonglei, YANG Zhilin, et al. Heterogeneous fenton-like catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 273: 481. DOI:10.1016/j.cej.2015.03.079

[19]BHAD R M, DAS A, KODAPE S M. Ozonation of procion blue reactive dye and its kinetics study [J]. Pollution, 2022, 8(2): 529. DOI:10.22059/POLL.2021.330871.1191

[20]TAK H, CHUNG Y, KIM G, et al. Catalytic ozonation with vanadium oxide-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the removal of di-2-ethylhexyl phthalate [J]. Chemosphere, 2022, 306: 135646. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135646

[21]SUH J H, MOHSENI M. A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide [J]. Water Research, 2004, 38(10): 2596. DOI:10.1016/j.watres.2004.03.002

[22]MAEZONO T, TOKUMURA M, SEKINE M, et al. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye orange II [J]. Chemosphere, 2011, 82(10): 1422. DOI:10.1016/j.chemosphere.2010.11.052

[23]LI Qing, HU Baoshan, YANG Qian, et al. Interaction mechanism between multi-layered MoS<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for self-generation of reactive oxygen species [J]. Environmental Research, 2020, 191: 110227. DOI:10.1016/j.envres.2020.110227

[24]曾尚升,杨宇成,张娜,等.旋转微气泡反应器强化臭氧降解水中对硝基苯酚 [J]. 化工进展, 2021, 40(7): 4091  
ZENG Shangsheng, YANG Yucheng, ZHANG Na, et al. Enhanced ozone degradation of the p-nitrophenol wastewater by rotating-microbubble reactor [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(7): 4091. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2020-1704

[25]HE Xiaosong, XI Beidou, WEI Zimin, et al. Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy with regional integration analysis for characterizing composition and transformation of dissolved organic matter in landfill leachates [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1/2/3): 293. DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.03.047

[26]ZHANG Jiali, XIONG Zhaokun, WEI Jian, et al. Catalytic ozonation of penicillin G using cerium-loaded natural zeolite (CZ): efficacy, mechanisms, pathways and toxicity assessment [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123144. DOI:10.1016/j.cej.2019.123144