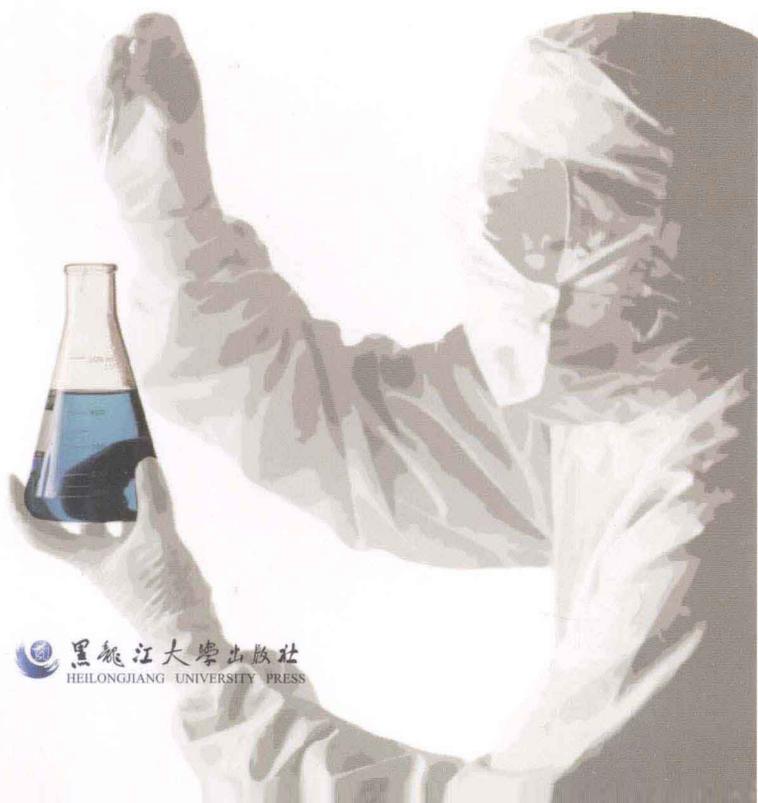


臭氧/金属氧化物  
催化降解水中有机物的研究



侯艳君◇著



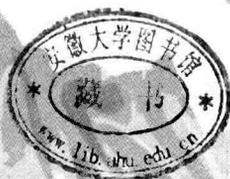
 黑龙江大学出版社  
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS



# 臭氧/金属氧化物 催化降解水中有机物的研究



侯艳君◇著



 黑龙江大学出版社  
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

臭氧/金属氧化物催化降解水中有机物的研究 / 侯艳君著. -- 哈尔滨 : 黑龙江大学出版社, 2013.6

ISBN 978 - 7 - 81129 - 609 - 9

I. ①臭… II. ①侯… III. ①臭氧 - 应用 - 水处理 - 有机物降解 - 研究②金属氧化物催化剂 - 应用 - 水处理 - 有机物降解 - 研究 IV. ①TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 104921 号

臭氧/金属氧化物催化降解水中有机物的研究

CHOUYANG/JINSHU YANGHUAWU CUIHUA JIANGJIE SHUI ZHONG YOUJIWU DE YANJIU

侯艳君 著

---

责任编辑 张永生 高 媛  
出版发行 黑龙江大学出版社  
地 址 哈尔滨市南岗区学府路 74 号  
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司  
开 本 720 × 1000 1/16  
印 张 15.25  
字 数 205 千  
版 次 2013 年 6 月第 1 版  
印 次 2013 年 6 月第 1 次印刷  
书 号 ISBN 978 - 7 - 81129 - 609 - 9  
定 价 35.00 元

---

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

# 前 言

我国是个缺水国家,然而水资源的污染又大大加剧了水资源短缺的局面。有机微污染是我国饮用水污染的主要问题,随着我国工农业的快速发展,污染问题日益严重。为了保证人民群众的身体健康,我国的生活饮用水卫生标准中化学指标不断提高。目前常规的制水工艺对受污染水中溶解性有机物的去除能力明显不足,开发应用水深度处理技术成为水处理领域研究的热点。本书以臭氧氧化技术为核心,围绕作者所在课题组的研究工作,介绍单独臭氧氧化、均相催化臭氧氧化、非均相催化臭氧氧化及相关化学反应过程中的机理,是一本应用、介绍各种臭氧氧化技术的专业书。

全书的主要内容是采用蜂窝陶瓷作为催化剂基体,制备新型的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载 $\text{Mn}-\text{Fe}-\text{K}$ 金属氧化物催化臭氧氧化分解水中有机物。采用浸渍法制备催化剂,通过半连续流动运行方式对该催化剂强化臭氧分解水中微量有机物的效能、催化机理、影响因素及在实际水体条件下的应用效果等进行深入研究。采用分子模拟方法探讨了非均相催化臭氧氧化过程中有机物在催化剂上的吸附情况,分别采用巨正则系综蒙特卡罗分子模拟方法研究了异丙醇在活性炭及苯酚在ITQ-1分子筛上的吸附情况。采用量子化学计算方法研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化过程中臭氧分解过程。研究了催化剂对2,4-D、甲草胺及对硝基甲苯去除的影响规律。采用松花江原水为目标物,考察不同催化臭氧氧化工艺对天然水体中微量有机物的降解效能。本书各部分的叙述,力求把理论、方法的介绍与获得的结果及实际应用有机地结合

起来,便于读者理解和进一步开展相关领域的研究。

本书由侯艳君执笔,孙志忠教授主审。书中涉及的部分研究工作是由史凡、赵雷、王丽波等同学协助完成的。在本书的撰写和出版过程中,我们得到了哈尔滨工业大学马军教授、黑龙江大学化学化工与材料学院闫鹏飞教授、李光明教授的支持、指导和帮助,在此一并致谢。

限于作者的水平,本书的错误和遗漏之处在所难免,敬请读者批评指正。

# 目 录

第 1 章 绪论 .....	1
1.1 我国水资源现状 .....	1
1.2 水中有机污染物及饮用水深度处理技术 .....	2
1.3 臭氧高级氧化技术 .....	12
1.4 臭氧氧化过程相关分子模拟理论 .....	25
1.5 课题的来源与研究内容 .....	33
第 2 章 试验方法、分析测试条件 .....	35
2.1 试验材料与仪器 .....	35
2.2 试验装置图 .....	38
2.3 试验方法 .....	39
第 3 章 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载 Mn - Fe - K 金属氧化物催化臭氧 降解水中二苯甲酮效能的研究 .....	49
3.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载 Mn - Fe - K 金属氧化物催化剂的制备与表征 .....	51
3.2 臭氧催化氧化降解二苯甲酮效能的研究 .....	58
3.3 本章小结 .....	78
第 4 章 分子模拟技术在非均相催化臭氧氧化机理 研究中的应用 .....	81
4.1 巨正则系综蒙特卡罗分子模拟方法研究异丙醇 在活性炭上的吸附特性 .....	84
4.2 苯酚在 ITQ - 1 分子筛中吸附特性的分子模拟研究 .....	94

4.3	平面型催化剂吸附特性的分子动力学研究 .....	99
4.4	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属氧化物催化臭氧分解机理的量子化学研究 .....	105
4.5	臭氧催化氧化反应机理的研究 .....	111
4.6	本章小结 .....	113
第5章	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载 Mn - Fe - K 金属氧化物催化臭氧氧化 去除水中其他内分泌干扰物质的效能研究 .....	115
5.1	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载 Mn - Fe - K 金属氧化物催化臭氧氧化对 2,4 - D、甲草胺及对硝基甲苯的去除效能 .....	116
5.2	不同 pH 值对 2,4 - D、甲草胺及对硝基甲苯催化降解 效能的影响 .....	118
5.3	不同温度对 2,4 - D、甲草胺及对硝基甲苯降解效能的 影响 .....	119
5.4	催化剂用量对 2,4 - D、甲草胺及对硝基甲苯降解效能的 影响 .....	120
5.5	叔丁醇对 2,4 - D、甲草胺及对硝基甲苯降解效能的影响 .....	122
5.6	混合体系对 2,4 - D、甲草胺及对硝基甲苯降解效能的影响 .....	123
5.7	本章小结 .....	124
第6章	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载 Mn - Fe - K 金属氧化物催化臭氧 氧化处理松花江水的小试研究 .....	126
6.1	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载 Mn - Fe - K 金属氧化物催化臭氧氧化对 松花江水中污染物的处理效果 .....	127
6.2	本章小结 .....	141
第7章	结论 .....	142
参考文献	.....	147
附录	.....	162

# 第1章 绪论

## 1.1 我国水资源现状

水是一种有限的资源,是生态系统中最活跃、影响最广泛的要素。它既是生命的源泉,也是工农业生产中不可替代的有限资源。水资源危机已经成为世界各国都普遍关注的问题。1987年,联合国向全世界发出了淡水资源短缺的警报,指出“缺水问题将严重制约下个世纪的经济和社会发展,并导致国家间的冲突,甚至爆发战争”。

我国是一个缺水大国,水资源相对贫乏,供求问题十分突出。我国平均水资源总量为  $28\ 124 \times 10^8 \text{ m}^3$ , 在世界上居于第6位。我国水资源绝对量虽然丰富,但由于人口多,人均水资源占有量不足  $2\ 200 \text{ m}^3$ , 仅为世界人均占有量的  $1/4$ , 列世界第88位。我国还是一个水资源结构十分不合理的国家,南北降水分布不均, $2/3$ 的国土处于干旱和半干旱状态,北方地区人均水资源占有量只有  $990 \text{ m}^3$ , 不到世界人均占有量的  $1/8$ 。由于我国地域广阔,南北跨度极大,远距离调水难度极高,故总的水资源可利用量有限。目前,全国669个城市中有400多个城市供水不足,136个城市严重缺水,且18个主要沿海城市中就有14个缺水。2001年11月水利部曾发出警告:到2030年,我国人口达到16亿峰值时,人均水资源占有量将仅为  $1\ 700 \text{ m}^3$ , 接近世界公认的缺水警戒线。地表水是人类用水的主要来源。我国的地表水资源主要集中在七大水系:长江、黄河、松花江、辽河、珠江、海河和淮河。由

于多年的发展利用,水资源使用率正在向水系承载极限逼近。

改革开放以来,中国的经济飞速发展,国家的工业化建设取得了举世瞩目的成就,人民生活水平得到了迅速提高,但与此同时水体污染问题也逐渐突出。各种生产废水和生活污水未达排放标准就排入水体,导致水源水质污染日益严重。2005年,全国废水排放总量为524.5亿吨(其中工业废水排放量为243.1亿吨,生活污水排放量为281.4亿吨);化学需氧量排放量为1414.2万吨(其中工业排放量为554.8万吨,生活排放量为859.4万吨);氨氮排放量为149.8万吨(其中工业排放量为52.5万吨,生活排放量为97.3万吨)。2005年,全国工业废水排放达标率为91.2%,比上年提高0.5个百分点。其中重点企业工业废水排放达标率为92.8%,比上年提高0.9个百分点;非重点企业工业废水排放达标率为80.6%,与上年持平。2005年国家环境监测网(简称国控网)七大水系的411个地表水监测断面中,I~Ⅲ类、Ⅳ~Ⅴ类和劣Ⅴ类水质的断面比例分别为41%、32%和27%。其中,珠江、长江水质较好,辽河、淮河、黄河、松花江水质较差,海河污染严重。2005年,28个国控重点湖(库)中,满足Ⅱ类水质的湖(库)2个,占7%;Ⅲ类水质的湖(库)6个,占21%;Ⅳ类水质的湖(库)3个,占11%;Ⅴ类水质的湖(库)5个,占18%;劣Ⅴ类水质的湖(库)12个,占43%。其中,太湖、滇池和巢湖水质均为劣Ⅴ类。虽然国家已经启动了许多相关的环保工程与措施,但是我国整体上仍面临着严重的水污染危机。<sup>[1,2]</sup>

## 1.2 水中有机污染物及饮用水深度处理技术

### 1.2.1 水中有机污染物

目前,水中主要的污染物是有机物,世界上已知有机物种类已达2000多万种,其中人工合成的有机物约有1000万种,而且每年以10

万种以上的合成速度增加。这些物质在生产使用过程中通过各种途径都可能流失到环境中,从而造成对水体的污染。早在1977年,美国EPA即提出了饮用水中129种优先控制污染物名单,其中114种为有机物。目前人工合成的有机物是工业废水中毒性最强和污染危害最严重的一类污染物,饮用水中已检出765种人工合成的有机化合物,其中117种属于致癌或有关致癌的物质,严重威胁着人们的身体健康。美国EPA通过水质调查发现供水系统中存在有机污染物2110种,饮用水中含765种,其中190种对人体有害,20种为未确认的致癌物,23种为可疑致癌物,18种为促癌物,56种为致突变物。我国制定的适合我国国情的饮用水中优先控制污染物名单中包括14类68种有毒化学污染物,其中有机毒物占58种。<sup>[3,4]</sup>

工业废水和生活污水排放带来的有机污染物是天然水体中有机物最主要的来源之一。此外还有天然有机物(如腐殖质)、水处理过程中产生的有机污染物(如消毒副产物三卤甲烷)、残留的有机聚合混凝剂的单体(如丙烯酰胺等)等。目前这些有机污染物中人们最关注的是水中的持久性有机污染物(persistent organic pollutants,简称POPs)及内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals,简称EDCs)。

持久性有机污染物又称难降解有机污染物,一般是指可长期存在于环境中,难以通过物理、化学或生物途径降解,易通过食物网在生物体内积聚,能长距离迁移并沉积,对人类健康及环境造成不利影响的天然或人工合成的半挥发性、有毒的有机化学物质。POPs的来源主要包括两个方面:一方面由于人类的需要而不断生产POPs,并将其施用于土壤、作物或其他环境中;另一方面,通过金属冶炼、垃圾焚烧以及五氯苯酚和多氯联苯的生产过程,将POPs带入环境中。

水体和沉积物是POPs聚集的主要场所之一,世界上绝大多数的城市污水、水库、江河和湖海都不同程度地受到POPs的污染。研究表明,德国的城市污水中都存在呋喃类POPs。我国西藏南迦巴瓦峰表层沉积物、东海岸三个出海口的沉积物、太湖湖区表层沉积物、广东大亚湾表层沉积物、大连湾表层沉积物、珠江三角洲地区河流表层沉积

物和珠江澳门河口沉积物均不同程度地受到 POPs 的污染。

POPs 公约的生效,标志着全球削减和淘汰 POPs 的行动全面展开。POPs 对人体和环境中其他生物体的危害是复杂多样的,有时可能是致命性的,潜在的危害可能是巨大的,因此,有效地治理排放到环境中的 POPs 是十分必要的。目前,对 POPs 的处理方法主要包括物理法、化学法、焚烧法和生物法等。<sup>[5,6]</sup>

环境内分泌干扰物是指一类干扰生物体的正常行为及与生殖、发育相关的正常激素的合成、贮存、分泌、体内运输、结合及清除等过程中的外来物质。根据 EDCs 作用功能,可将其分为环境雌激素、环境雄激素、环境甲状腺激素等,目前主要研究的大多是环境雌激素。根据其来源、化学结构,又可将其分为天然的与合成的雌激素,如雌二醇、雌酮、雌三醇、己烯雌酚、 $17\alpha$ -乙炔基雌二醇等;植物、真菌性雌激素,如异黄酮、玉米赤霉烯酮等;环境化学污染物,如烷基酚类(壬基苯酚、辛基苯酚等)、多氯联苯类、二噁英类、有机氯农药、邻苯二甲酸酯类、双酚 A 等,见表 1-1。

一般来说,人体暴露于农药、树脂添加剂等内分泌干扰物质中,接触除了食品的直接摄取以外,另一个重要的途径是来自自来水的摄取。自来水的污染物包括水源污染物质、自来水处理过程及管网中产生的有害物质。因此,不仅需要掌握化学物质的使用情况以及进入环境的数量等,还需要掌握这些物质在自来水及其水源中的存在状况(种类、残留量及污染源)与其在自来水处理过程中的环境化学行为。对我国某河流中的非离子表面活性剂以及壬基苯酚的调查结果表明,水体中的非离子表面活性剂浓度最高达  $30 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,壬基苯酚最高浓度为  $8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,可见是非常严重的。另外,某水库的水质调查结果表明,该水库水中含有高达  $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的阿特拉津。有研究表明,阿特拉津对两栖动物——青蛙的作用浓度较低,在  $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的浓度条件下,就出现了雌性化现象。因此,阿特拉津对人体的健康也存在潜在的危害性。目前对 EDCs 的去除也主要采取物理法、化学法、焚烧法和生物法等。<sup>[8]</sup>

表 1-1 内分泌干扰物质的化学清单<sup>[7]</sup>

中文名称	主要用途	英文名称或缩写
二噁英类	垃圾燃烧副产物	dioxin
多氯联苯类	热载体、变压器油、油漆	polychlorinated biphenyls
多溴联苯类	阻燃剂	polybrominated biphenyls
六氯苯	杀菌剂,有机中间体	hexachlorobenzene
五氯酚	防腐剂,除草剂,杀菌剂	penta - chlorophenol
2, 4, 5 - 三氯苯氧基乙酸	除草剂	2,4,5 - trichlorophenoxyacetic acid
2, 4 - 二氯苯氧基乙酸	除草剂	2,4 - dichlorophenoxyacetic acid
杀草强	除草剂	amitrole
莠去津	除草剂	atrazine
甲草胺	除草剂	alachlor
西玛津	除草剂	simazine
六氯化苯	杀虫剂	BHC
对硫磷	杀虫剂	parathion
甲萘威	杀虫剂	carbaryl
氯丹	杀虫剂	chlordan
羟基氯丹	氯丹代谢物	oxychlordan
反九氯	杀虫剂	trans - nonachlor
1, 2 - 二溴 - 3 - 氯丙烷	杀虫剂	1,2 - dibromo - 3 - chloropropane
滴滴涕	杀虫剂	DDT
滴滴伊	杀虫剂	DDE
滴滴滴	杀虫剂	DDD
三氯杀螨醇	杀螨剂	kelthane
艾氏剂	杀虫剂	aldrin
异狄氏剂	杀虫剂	endrin
狄氏剂	杀虫剂	dieldrin
硫丹	杀虫剂	endosulfan
七氯	杀虫剂	heptachlor

续表

中文名称	主要用途	英文名称或缩写
环氧七氯	杀虫剂	heptachlor epoxide
马拉硫磷	杀虫剂	malathion
灭多威	杀虫剂	methomyl
甲氧滴滴涕	杀虫剂	DMDT
除草醚	除草剂	nitrofen
毒杀芬	杀虫剂	toxaphene
三丁基氯化锡	涂料,防腐剂	tributyltin chloride
三苯基锡	涂料,防腐剂	triphenyltin
氟乐灵	除草剂	trifluralin
C <sub>5</sub> - C <sub>9</sub> 烷基苯酚	表面活性剂原料	C <sub>5</sub> - C <sub>9</sub> alkylphenol
壬基苯酚	表面活性剂原料	nonyl phenol
辛基苯酚	表面活性剂原料	octyl phenol
双酚 A	树脂原料	bisphenol A
邻苯二甲酸-双-(2-乙己基)酯	塑料增塑剂	bis(2-ethylhexyl) phthalate
钛酸丁酯	塑料增塑剂	butyl titanate
邻苯二甲酸二正丁酯	塑料增塑剂	di-n-butyl phthalate
邻苯二甲酸双环己酯	塑料增塑剂	dicyclohexyl phthalate
邻苯二甲酸二乙酯	塑料增塑剂	diethyl phthalate
3,4-苯并芘	副产物	3,4-benzopyrene
2,4-二氯苯酚	染料中间体	2,4-dichlorophenol
己二酸二(2-乙己基)酯	塑料增塑剂	di(2-ethylhexyl) adipate
二苯甲酮	杀虫剂	benzophenone
对硝基甲苯	有机中间体	para-nitrotoluene
八氯苯乙烯	副产物	octachlorostyrene
苯菌灵	杀菌剂	benomyl
西草净	除草剂	simetryne
开蓬	杀虫剂	chlordecone
代森锰锌	杀菌剂	mancozeb

续表

中文名称	主要用途	英文名称或缩写
代森锰	杀菌剂	maneb
噻草酮	除草剂	metribuzin
乙烯菌核利	杀菌剂	vinclozolin
代森锌	杀菌剂	zineb
福美锌	杀菌剂	ziram
邻苯二甲酸二戊酯	塑料增塑剂	diamyl phthalate
邻苯二甲酸二正己酯	塑料增塑剂	dihexyl phthalate
邻苯二甲酸二丙酯	塑料增塑剂	dipropyl phthalate
苯乙烯二(或三)聚体	反应残余物	2 - pro - styrene or 3 - pro - styrene
正丁基苯	有机中间体	n - butylbenzene
代森联	杀菌剂	metiram
苯氯菊酯	杀虫剂	permethrin
氯氰菊酯	杀虫剂	cypermethrin
灭蚁灵	杀虫剂	mirex
氰戊菊酯	杀虫剂	fenvalerate
高氰戊菊酯	杀虫剂	esfenvalerate

我国在2001年9月1日开始实施的《生活饮用水卫生规范》中的饮用水水质检测指标由原旧版国标的35项增加至96项,其中增加了较多的有机物检测指标。这表明,我国饮用水卫生标准已基本与世界接轨,对饮用水中微量有机污染物的深度处理要求进一步提高。

目前,由于饮用水中的难降解有机物具有含量低、难降解、易于通过食物链富集而放大其危害等特点,因此,水中难降解有机物污染问题和有效治理问题,已成为我国水环境工作面临的一个严峻问题。

### 1.2.2 饮用水深度处理技术

我国水厂现行的“混凝—沉淀—过滤—消毒”传统给水处理工艺

的主要功能是去除原水中的悬浮性、胶体性成分及杀菌、脱色,而对于受污染水源中的溶解性有机物,其去除能力明显不足,特别是加氯气消毒后形成的三致(致突变、致畸、致癌)物质及其前驱物(THMFP),更是常规处理方法所难以去除的。因此,在饮用水常规处理工艺基础上,出现了深度处理技术,以去除水中溶解性有机物和消毒副产物,有效地提高和保证了饮用水质量。目前饮用水深度处理技术,已取得了长足的进展,各种经济实用的深度处理技术正逐渐得到广泛的应用。

#### 1.2.2.1 强化混凝

强化混凝法是指在常规处理工艺流程下,加入超量的混凝剂以提高原水中 NOM 去除率的方法。强化混凝有两个目的:其一是达到 D/DBP 条例要求的总有机碳(TOC)去除率;其二是充分去除 DBP 的前驱物,使得当用氯气作为主消毒剂,且在配水系统中维持一定余氯时,各种 DBP 的 MCL 值不超出 D/DBP 条例第一实施阶段的标准。该法与活性炭吸附法和膜滤法相比,能同样有效地去除水中 NOM,达到控制饮用水 DBP 的目的,且投资省,简单易行,在国外应用已有多年。美国的法规协调咨询委员会最近要求 EPA 把强化混凝法列为在 D/DBP 条例第一实施阶段控制 NOM 的最佳方法。

该工艺的理论依据是在低 pH 值条件下,使离子态有机物减少、分子态有机物增多、有机物溶解度下降,使它们相对容易吸着到大量存在的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  或  $\text{Al}(\text{OH})_3$  等颗粒上,形成共沉淀,导致有机物去除率有较明显的上升。该工艺的主要缺点是处理水的 pH 值较低,要加强设备的防腐措施,以及由于加大了混凝剂量,增加了污泥排放和化学药剂费用;该工艺的明显优点是可在现有传统处理工艺基础上进行改造,达到较满意的有机物去除率。<sup>[9,10]</sup>

#### 1.2.2.2 活性炭吸附法

活性炭吸附技术是饮用水的深度处理技术中最成熟、最有效的方法之一,它能够完善水厂常规处理工艺,通过活性炭吸附达到去除水

中有机物的目的。活性炭是一种多孔性物质,内部具有发达的孔隙结构和巨大的比表面积。活性炭对有机物的去除主要依靠微孔吸附作用,因而活性炭的孔径特点决定了它对不同分子大小有机物的去除效果。活性炭的孔隙一般可分为大孔、过渡孔和微孔。大孔主要分布在活性炭表面,对有机物的吸附作用甚微。过渡孔是水中大分子有机物的吸附场所和小分子有机物进入微孔的通道。微孔则是活性炭吸附有机物的主要区域。按照立体效应,活性炭所能吸附的分子,直径是孔道直径的 $1/10$ 到 $1/2$ 。<sup>[11]</sup>

活性炭虽然对水中氯化产生的三致物质有去除作用,但并不能有效去除,特别是对 THMFP 和分子量大于 3 000 的有机物,去除效果更差。目前主要将  $O_3$  与活性炭联合使用,可达到良好的效果。进水先经  $O_3$  氧化,使水中大分子有机物分解为小分子,这就提高了有机物进入活性炭微孔内部的可能性,充分发挥了活性炭的吸附特性,延长了使用周期。同时后续的活性炭又能吸附  $O_3$  氧化过程中产生的大量中间产物,包括  $O_3$  无法去除的  $CHCl_3$  及其 THMFP,并保证了最后出水的生物稳定性。<sup>[12]</sup>

活性炭吸附处理工艺在工业上应用的最大问题是活性炭的再生,至今仍没有满意的再生方法(较好的再生方法也只能达到 60% ~ 70% 的再生率),从而使活性炭吸附处理的经济性变差。

### 1.2.2.3 膜技术

膜技术是当今水处理研究中最活跃的领域,其应用十分广泛。反渗透(RO)、纳滤(NF)、超滤(UF)、微滤(MF)都能不同程度地有效去除水中的味、色、消毒副产物前质及其他有机物和微生物。

微滤膜和超滤膜是低压驱动膜,能有效地去除水中的颗粒物、细菌和胞囊,但对有机物的去除能力较低。因此,必须与其他工艺相结合,如活性炭吸附、纳滤、反渗透等,才能保证出水水质。与微滤和超滤相比,纳滤和反渗透则能去除更广泛的微污染物。但反渗透膜分离技术在有效去除水中各种污染物的同时也将去除对人体有益的微量

元素和矿物质,长期饮用会引起人体新的“营养”失衡。因此,经反渗透处理的水必须进行再矿化,但即使这样,矿化水中的营养元素也无法和天然水相比。纳滤介于反渗透和超滤之间,是在反渗透的基础上发展起来的。纳滤所需的操作压力要比反渗透低得多,因此,可比反渗透节约能耗40%~50%。滤出的水在保留水中对人体有益的某些小分子物质的同时,还能有效地去除天然有机物、合成有机物(如表面活性剂、农药等)、三致物质、消毒副产物(三卤甲烷和卤甲烷)及其前驱物和挥发性有机物,保证出水的生物稳定性。纳滤技术在饮用水处理方面具有不可比拟的优越性,在美国、日本和欧洲等国家或地区已经受到水处理人士的广泛关注。

膜技术的致命弱点是要求对进水进行严格的各种预处理,否则膜易遭受污染和损伤。此外,膜的投资和运行费用较高,这些都限制了它们在水处理中更广泛的应用。<sup>[13,14]</sup>

#### 1.2.2.4 高级氧化技术

饮用水处理中传统的氧化剂包括液氯、臭氧、过氧化氢、高锰酸钾、高铁酸盐、二氧化氯等,其作用主要是去除或强化去除水中的有机物。但是由于氧化能力有限,其应用受到了诸多限制。为提高工艺的处理效果,近年来发展出一系列高级氧化工艺,如 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 体系(芬顿反应)、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ 体系(类芬顿反应)、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 体系、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ 体系(光芬顿反应)、 $\text{UV}/\text{金属氧化物}$ 体系<sup>[15-17]</sup>、臭氧高级氧化体系、超声波空化工艺<sup>[18]</sup>、高能辐射工艺<sup>[19,20]</sup>、高压脉冲放电技术<sup>[21]</sup>等,是以生成羟基自由基为特征的一类高级水处理技术,在反应过程中产生大量强氧化性的羟基自由基来氧化分解水中的有机物从而达到净化水质的目的,可有效地分解水中有机污染物。

与其他传统水处理方法相比,高级氧化方法具有以下几个特点<sup>[22,23]</sup>:

(1)产生大量非常活泼的羟基自由基,其氧化能力(2.80 V)仅次于氟(2.87 V),羟基自由基是反应的中间产物,可诱发后面的链反应,