

臭氧在饮用水处理中的应用

李红兰^{1,2}, 张克峰², 王永磊²

(1. 济南大学土木建筑学院, 山东 济南 250022 2. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东 济南 250101)

摘要 阐述臭氧在水处理中的氧化消毒机理, 其强氧化性能破坏了有机物的分子结构, 将一部分有机物彻底分解, 同时将大分子有机物生成小分子有机物, 改变了有机物性质, 提高了其可生化性。介绍臭氧在水处理中的应用, 如预氧化对微污染水中有机物、无机物、藻类及颗粒物的去除, 以及对饮用水消毒杀菌。

关键词 臭氧氧化 水处理 消毒 饮用水

中图分类号 O661.1 **文献标识码** A **文章编号** 1004-6933(2006)03-0060-03

Application of ozone to drinking water treatment

LI Hong-lan^{1,2}, ZHANG Ke-feng², WANG Yong-lei²

(1. School of Civil Engineering & Architecture, Jinan University, Jinan 250022, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong University of Architecture, Jinan 250101, China)

Abstract The disinfection and oxidation mechanisms of ozone used in water treatment were discussed. By breaking the molecular structure, ozone with high oxidation can decompose some organic matters completely and change the organic matters of big molecules into those of small ones, thus the character of organics changes and the biodegradability are improved. The applications of ozone to water treatment were presented, including the pre-oxidation, the removal of organic and inorganic compounds, algae and suspended solids, and the disinfection and sterilization of drinking water.

Key words ozonation; water treatment; disinfection; drinking water

臭氧的氧化作用极强, 其氧化还原电位为 2.07V, 比氯(1.36V)高出 50% 以上, 因此它具有比氯更强的氧化力, 在碱性溶液中仅次于氟, 是自然界最强的氧化剂之一。臭氧具有良好的氧化和消毒杀菌作用, 常温下即可使金属及各种有机物氧化。1886 年法国最早进行臭氧技术研究, 20 世纪 60 年代末臭氧开始用于原水预氧化, 主要用途为改善感官指标、助凝、初步去除或转化污染物等^[1-2]。臭氧应用于水处理过程中, 其作用主要是氧化和消毒, 还有除臭、脱色、杀菌和防垢作用^[3-4]。臭氧在水中的分解产物羟基自由基具有强氧化作用, 因此臭氧在水中的氧化过程包括两种物质: 臭氧和羟基自由基。臭氧对细菌、病毒等微生物有较强的氧化作用, 但臭氧在水中不稳定, 往往与水中的基质反应, 容易分解, 使管网水没有剩余消毒水平^[1-3]。

1 臭氧在饮用水处理中的作用及机理

1.1 微污染水特点

随着工业的发展, 水体中增加了种类繁多的有机毒物, 其中的有机污染物可分为两类: 天然有机物(NOM)和人工合成有机物(SOCs)。天然有机物是指动植物在自然循环过程中经腐烂分解所产生的物质, 主要有腐质酸等。水中大分子天然有机物不仅是造成色度、异臭味, 配水管腐蚀和沉淀物的原因物质, 也是目前常规氯化消毒副产物的前体物。而人工合成的有机物大多为有毒有机污染物, 其中包括“三致”有机污染物。它们具有以下特点: 难于降解, 在环境中有一定的残留水平, 具有生物富集性和“三致”作用。相对于水体中的天然有机物, 它们种类多, 在水环境中存在很小的数量就可产生有害影响,

对公众的危害更大^[5]。检出的多环芳烃、卤代烃、呋喃类等物质是最难降解的“持久性有机污染物”。常规的混凝、沉淀、过滤和投氯消毒工艺以去除水中浊度、悬浮物、胶体、色度和病原菌等为目的,而它对水中有机物尤其是溶解性有机物不能有效地去除,水中的大分子物质如腐殖质、蛋白质和多糖等在水中易形成分子聚集体,有较好的稳定性^[6]。臭氧氧化法与常规水处理方法比较,具有显著的特点,如对于生物难降解物质氧化能力强、分解速度快、占地面积小、自动化程度高、无二次污染、浮渣和污泥产生量较少,同时具有杀菌、脱色、防垢等作用^[7]。

1.2 臭氧的氧化消毒机理

由于臭氧的强氧化能力,臭氧的氧化作用是破坏有机物的分子结构,可将一部分有机物彻底分解,同时可将大分子的、细菌不易利用的有机物,生成小分子的、细菌易氧化分解的有机物,降低了有机物的分子量,改变了有机物的性质,提高其可生化性。文献[8]认为原水经过臭氧氧化后,分子量在 1 000 ~ 3 000 的有机物含量增加了 13.5%,分子量在 10⁴ ~ 10⁵ 的有机物增加 9.7%,但其它区间的有机物含量都减少了,尤以分子量大于 10⁵ 的有机物含量减少得最多。溶于水中的臭氧可氧化、分解从而有效去除水中的有毒物质,如有机毒物、氰化物以及敌敌畏、氧化乐果等农药。同时臭氧用于水消毒可以大大降低自来水中卤代烃等有机致癌物^[1]。尽管臭氧的氧化能力很强,但主要是选择性地与水中有机污染物作用,破坏其不饱和键,导致有机物极性增加,可生化性提高,对总有机碳的影响很小。臭氧氧化很难将水中的有机污染物彻底无机化,主要以中间产物的形式存在于水中。

臭氧与水中污染物的反应极为复杂,主要通过两条途径,即臭氧的直接反应和臭氧分解产生的羟基自由基 HO· (E⁰ = 2.8V) 的间接反应。两者比较,直接反应有选择性,速度慢;间接反应无选择性、电位高、反应能力强、速度快,可引发链反应,使许多有机物彻底降解。

直接反应(D 反应): 污染物 + O₃ → 产物或中间物

间接反应(R 反应): 污染物 + HO· → 产物或中间物^[9-10]

因此在处理水时应注意控制臭氧反应途径,提高臭氧的有效利用率。有机物与臭氧的反应有以下几种形式:

- O₃ + 有机物 1 → 产物(直接反应)
- O₃ + 有机物 2 → 产物(瞬间反应)
- OH· + 有机物 3 → O₂· + 产物(促进反应)

OH· + 有机物 4 → 产物(消除反应)

臭氧在饮用水中(pH 值在 7 左右)的分解可分为以下的步骤^[11]:

- O₃ + H₂O → O₂ + 2OH·
- O₃ + OH· → O₂ + HO₂·
- O₃ + HO₂· → 2O₂ + OH·
- OH· + OH· → H₂O₂·
- OH· + OH· → H₂O + 1/2O₂·

2 臭氧在饮用水处理中的应用

臭氧氧化能力强,用于消毒杀菌杀伤力大,速度快;臭氧可氧化溶解性铁或锰,形成高价沉淀物,使之易于去除;可将氰化物、酚等有毒有害物质氧化为无害物质;可氧化致嗅和致色物质,从而减少嗅味,降低色度;可将生物难分解的大分子有机物氧化分解为中小分子有机物,使之易于生物降解;使用臭氧预处理,还可以起到微絮凝作用,提高出水水质;应用臭氧,不会在处理过程中产生有害的“三致”物质。饮用水处理中臭氧的投加方式包括预氧化、中间氧化和最后消毒。臭氧的预氧化可去除水中的无机物、色度、浊度、悬浮固体、异臭和味,可部分分解有机物并灭活微生物,从而提高混凝-絮凝-沉淀效果。中间氧化主要是分解有毒微污染物,去除三氯甲烷前体物,并提高有机污染物的可生化降解性。臭氧消毒可灭活水中所有残留的微生物,并使消毒产生的副产物减到最少^[12]。

2.1 臭氧预氧化

在饮用水处理中,臭氧氧化法处理的适宜对象主要包括杀菌、除嗅、除味、脱色、除铁、除锰、除去微量有机物等。

2.1.1 去除有机化合物

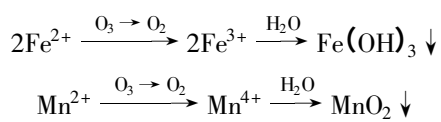
适量浓度的臭氧氧化对水中有机物总量去除不多,但是出水分子量变小、极性变强、可生物氧化性和可吸附性变强。水源水中含有的有机物来源于自然界和人类活动,在进入水处理厂前,由人为导致的污染物已经经历了生命或非生命的转化。这部分有机物同饮用水水质及人类健康密切相关,必须加以去除,降低它们在饮用水中的浓度。通过臭氧氧化反应可以降解多种有机微污染物,其中包括脂肪烃及其卤代物、酚类物质、有机胺化合物和有机农药等,也能产生一些臭氧化副产物,如有机酸,醛(甲醛)等。臭氧对这些有机微污染物的去除情况与有机物的结构及臭氧投量有关。

2.1.2 去除铁和锰

天然水体中都不同程度地含有铁和锰,它们以可溶性的还原态存在,饮用水中含有一定量的铁和

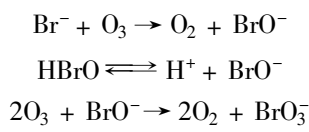
锰虽然对人体并无危害,但超过一定值时会使水产生异味和颜色,增加水垢,在服装等用品上产生锈斑,甚至堵塞水管和用水设备,应该控制饮用水中铁和锰的浓度。臭氧能有效地将水中溶解性铁、锰等转化成难溶解性氧化物。

铁和锰与臭氧的反应式



溶解性铁、锰变成固态物质后,可以通过深沉和过滤除去^[13]。

但当水中含有 Br^- 时,臭氧氧化将会生成溴酸根及溴代三卤甲烷等有害副产物。反应式



但是臭氧与活性炭联用可还原溴酸根,还原后的溴离子,依靠水流的扩散和输移带走。

2.1.3 减少有毒副产物的生成

有代表性的有害氯化消毒副产物(DBPs)主要为三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)等,世界各国均制定了严格的 DBPs 标准。预臭氧氧化通过两个途径控制 DBPs:一是直接去除 DBPs 的前驱物质;二是转化前驱物质,从而利于后续工艺的协同去除,后者在低臭氧投加量 $\rho(\text{O}_3)$ 为 0.5 mg/L 左右下起重要作用。预臭氧氧化去除 DBPs 前驱物质的效果取决于原水水质及预臭氧氧化条件,主要是 TOC 及 Br 含量、有机物性质、臭氧投加量及时间、水温、pH 值等。 HCO_3^- 的存在有利于 THMs 前体的去除。虽然目前对预臭氧氧化控制 DBPs 的效果说法不一,但以降低 DBPs 前驱物质含量的居多^[14-15]。

2.2 消毒

臭氧在水处理中的作用是从利用它的消毒作用开始的,目前臭氧仍是加药消毒法中最有效的消毒剂。臭氧的杀菌作用比氯快 15~30 倍,在灭活病毒方面,由于臭氧的高氧化电位和容易通过微生物细胞膜扩散,所以臭氧能氧化微生物细胞的有机物或破坏有机体链状结构而导致细胞死亡^[16]。从而臭氧对过滤性或其他病毒、芽孢等,具有强大的杀伤力,而氯对病毒作用很小或不起作用。用臭氧消毒时对细菌的灭活率都在 95% 以上,所以经臭氧消毒过的水,其中的病毒实际上已完全失去了活力^[1,13]。在水处理中,较传统的氯消毒方法,臭氧消毒还有如下优点:①在消毒的同时可改善水的性质,且较少产生附加的化学物质污染。②不会产生如氯酚那样的臭味。③不会产生三卤甲烷等氯消毒的消毒副产

物。④臭氧可就地制造,为了获得它只需要电能^[16]。

但臭氧作为消毒剂是有选择性的,绿霉菌、青霉菌之类对臭氧具有抗药性,需较长时间才能将其杀死。单独使用臭氧作为杀菌剂时,由于臭氧在较短时间内分解掉,残留效果小,甚至会出现细菌回升现象,为了改善这种状况,可以考虑辅助加氯。臭氧消毒也是各种消毒工艺中费用较高的一种。

2.3 臭氧的联用技术

臭氧虽然能氧化水中许多难降解有机物,但它与有机物的反应选择性差,且不易将有机物彻底分解为 CO_2 和 H_2O ,其产物常常为羧酸类易于生物降解有机物,如:一元醛、二元醛、醛酸、一元羧酸、二元羧酸类有机小分子。因此水处理一般是采用臭氧与其它处理方法联合的工艺来去除难以生物降解的有机物。目前国内外在臭氧氧化及联用技术的研究与应用中有两种趋势,一种是基于臭氧的高级氧化过程,与其它方法联用将臭氧催化转化为氧化性更强的、而反应选择性较低的羟基自由基,如臭氧的超声空化、紫外辐射与过氧化氢的联合作用等;另一种是采用固体颗粒,如二氧化钛、活性炭、金属氧化物为催化剂来加强臭氧氧化,这些方法不另需氧化剂或能源,如臭氧-生物活性炭方法,由于联用技术的协同作用,往往比单独使用臭氧氧化效果更好^[17-18]。

2.4 臭氧的其它作用

臭氧预氧化能够进一步提高常规给水处理的除藻效果,臭氧是强氧化剂,可以致死藻类或限制它们的生长,对动物性浮游生物的灭活效果好。臭氧氧化可提高后续絮凝、过滤对藻类的去除效果,减少絮凝剂的用量,有一定的助凝作用^[13]。臭氧同时具有除色作用,通过与不饱和官能团反应、破坏碳碳双键而去除真色,去除程度取决于臭氧投加量和接触条件;臭氧的微絮凝效应还有助于有机胶体和颗粒物的混凝,并通过颗粒过滤去除致色物。根据 CDM 公司的中试结果,常规处理可使东江原水色度从 68 度(均值)降到滤后水的 1~3 度,而投加 $\rho(\text{O}_3)$ 为 0.5~1.0 mg/L 进行预臭氧氧化和投加 1.5 mg/L 的 $\rho(\text{O}_3)$ 进行主臭氧氧化后,滤后水基本无色^[5,13]。

3 结 论

预臭氧氧化技术可用于脱色除臭、控制氯化消毒副产物、去除藻类和藻毒素、助凝和助滤、初步去除或转化污染物等,但臭氧化学性质的不稳定性使其对水质的改善程度取决于原水水质和臭氧氧化条件。预臭氧氧化过程中会产生一定的醛类、溴酸盐等有害副产物,使不能生物降解的有机化合物,(下转第 65 页)

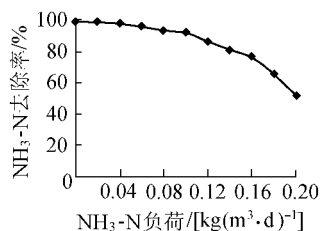


图4 NH₃-N 负荷对去除率的影响

NH₃-N质量浓度达到了国家一级排放标准(15 mg/L)。NH₃-N 负荷高于 0.12 kg/(m³·d)时,出水 NH₃-N 浓度升高较快,无法达标排放。因此,应控制进水 NH₃-N 负荷低于 0.12 kg/(m³·d)。

3 结 论

a. ADC 发泡剂废水属高浓度 NH₃-N 废水,含有机物浓度低,且可生化性低,预处理后需要加入有机碳(如生活污水等)稀释,提高废水可生化性和碳氮比 C/N,降低毒物抑制作用。

b. A/DAT-IAT 工艺是在 DAT-IAT 工艺基础上前置一个缺氧池,前置缺氧池起强化反硝化作用。试验结果表明,利用 A/DAT-IAT 工艺处理高浓度氨氮废水时能取得较好的脱氮效果,出水水质稳定。

(上接第 62 页)如富里酸、腐殖酸变得容易降解,为细菌生长提供营养基质,为后续生物处理环节提供了条件。臭氧预处理技术宜结合具体水质和经济条件统筹决定是否采用,臭氧投加量可根据具体水质净化目标,在投加 $\rho(\text{O}_3)$ 为 0.5 mg/L 的基础上适当调整。臭氧与过氧化氢联用等高级氧化技术以及臭氧化与后续处理环节的优化值得进一步研究。

参考文献:

- [1] 徐新华,赵伟荣.水与废水的臭氧处理[M].北京:化学工业出版社,2003:15.
- [2] 张慧.臭氧与生活饮用水[J].宁波职业技术学院学报,2002,2(4):89-90.
- [3] GUNTEN U. Ozonation of drinking water: Part I oxidation kinetics and product formation[J]. Water Research,2003,37:1443-1467.
- [4] BICKNELL D L, JAIN R K. Ozone disinfection of drinking water-technology transfer and policy issues[J]. Environ Eng Policy,2002(3):55-66.
- [5] 王占生,刘文君.微污染源饮用水处理[M].北京:中国建筑工业出版社,1999:188-189.
- [6] 王琳,王宝贞.饮用水深度处理技术[M].北京:化学工业出版社,2002:264.
- [7] 潘理黎,郑红艾,浮建军.臭氧及联用技术在水处理中的应用[J].环境技术,2003(1):29-31.

c. 在温度 28℃,pH 值为 7.4~7.8,C/N 为 5,R 为 200%,r 为 150% 时,NH₃-N 去除率达到 92.75%。NH₃-N 负荷对 NH₃-N 去除率有较大的影响,进水 NH₃-N 负荷不宜超过 0.12 kg/(m³·d)。

参考文献:

- [1] STADLER R H, PASCAL M, PHILIPPE G. Semicarbazide is a minor thermal decomposition pro-duct of azodicarbonamide used in the gaskets of cert-ain food jars[J]. Analyst,2004,28(3):276-281.
- [2] 张文雷,顾钧. ADC 发泡剂产需现状及发展建议[J]. 中国氯碱,2003(9):24-25.
- [3] 张大群,王秀朵. DAT-IAT 污水处理技术[M]. 北京:化工出版社,2003:20-25.
- [4] ANTHONISEN A C. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. JWPCF,1976,48(5):835-852.
- [5] 程晓如,杨开. 设计 A/O 生物脱氮工艺应注意的几个问题[J]. 环境与开发,1996,11(6):1-4.
- [6] 王洪臣. 城市污水处理厂运行控制与维护管理[M]. 北京:科学出版社,1997.

(收稿日期 2004-11-08 编辑 舒 建)

- [8] 纪荣平,吕锡武. 饮用水 BDOC、AOC 处理技术研究进展[J]. 净水技术,2004(1):22.
- [9] 庞会从,王振川,邓晓丽. 臭氧在水处理中的应用[J]. 河北科技大学学报,2003(2):81-85.
- [10] BELTRÁN F, ACEDO B, RIVAS J. Use of ozone to remove alachlor from surface water [J]. Environmental Contam Toxicology,1999(62):324-329.
- [11] 陈文,熊正为,姜金生,等. 臭氧在水处理中副产物的论述[J]. 怀化学院学报,2003,22(2):37-40.
- [12] 陈伟,徐兴忠. 臭氧及其联合氧化工艺在饮用水处理中的应用[J]. 城市管理与科技,1999(3):39-41.
- [13] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002:12.
- [14] 王晓昌. 臭氧用于给水处理的几个理论和应用问题[J]. 西安建筑科技大学学报,1998,30(4):307-311.
- [15] RICHARD J M. Disinfection by product formation and control by ozonation and biotreatment [J]. AWWA,1992,84(11):53-63.
- [16] 聂梅生. 水工业工程设计手册——水资源及给水处理[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2003:358.
- [17] 潘理黎,郑红艾,浮建军. 臭氧及联用技术在水处理中的应用[J]. 环境技术,2003(1):29-31.
- [18] 陈美娟. 臭氧技术及其在水处理应用中的探讨[J]. 机电设备,2002(4):28-31.

(收稿日期 2004-11-08 编辑 舒 建)