

臭氧及深度氧化法去除水中污染物

张维佳 王宝贞 伍悦滨

提要 针对目前天然水中所含的污染物,研究了臭氧及其与其它氧化剂联用的深度氧化法(AOP)的去除机理与去除率,分析了副产物的产生原因与消除办法,并介绍了去除工艺。

关键词 臭氧 深度氧化法 机理 副产物

0 前言

在给水处理中,化学氧化法受到越来越广泛的关注。这种技术可将有害的有机化合物转变成诸如 H_2O 、 CO_2 和无机盐等无害的无机化合物,彻底实现水中污染物的完全去除和无害化。

氯氧化法是人类应用最早的水处理化学氧化工艺,至今仍广泛应用于给水、游泳池循环水和各种废水处理中。然而由于氯对于水中的许多污染物(如重金属离子、有机溶剂等)的分解作用很弱或者根本不起作用,氧化不完全还可能形成一些诸如三卤甲烷 THMs 等的三致物质,应用受到了限制。于是,人们将目光转到了其他的氧化工艺。现阶段常用的氧化剂有过氧化氢(H_2O_2)、臭氧(O_3)和二氧化氯(ClO_2)等。它们的共同点是利用氧化剂形成具有强氧化性的羟基自由基 $\cdot OH$ 作为氧化中间产物来实现氧化的。

近年来,以提高 $\cdot OH$ 生成量及生成速度为主要研究内容的深度氧化法(Advanced Oxidation Process,简称 AOP)得到了长足的发展,如过氧化氢和紫外线(H_2O_2/UV)联用,臭氧和紫外线联用(O_3/UV)等。

臭氧因其强氧化能力近年来被广泛地应用于饮用水处理中。但由于某些污染物的难降解特性,或者形成不能进一步氧化的消毒副产物,深度氧化法(AOP)将进一步取代常规氧化,用产生羟基自由基的方式进行更彻底的氧化。

通常,化学氧化加入点有预氧化、中间氧化和最后消毒。预氧化导致去除无机化合物、色度、浊度和悬浮固体、异臭味、部分降解天然有机物和使微生物灭活等,另外对混凝-絮凝-澄清过程还有强化作用。中间氧化的目的在于降解有毒害的微污染物,去除

三卤甲烷前质和增加可生物降解性;当然,为了完全去除有机物,还需依靠随后的砂滤或粒状活性炭(GAC)过滤。最后消毒则旨在去除所有剩余的微生物和使消毒副产物形成量最小。表1列出了饮用水处理中臭氧及其与其它氧化剂联用(如 O_3/H_2O_2 和 O_3/UV)的可能效应。

1 无机物去除

预臭氧化加过滤或混凝-絮凝-澄清步骤通过氧化形成不溶性的化合物,可有效去除无机物中的金属离子,如铁、锰等。同样,氨氮被臭氧缓慢地氧化成硝酸盐离子,然后在砂滤池或粒状活性炭滤池中生物硝化和代谢同化得以去除。在存在溴化物的情况下,氨可以经臭氧氧化降解为氮气。在这一过程中, Br^- 被臭氧迅速地氧化成 $HOBr$,然后再与氨反应,形成 N_2 和 Br^- ; Br^- 可再被臭氧氧化,直至将氨全部除去。

溴酸盐是由臭氧与水中溴离子反应生成。水中溴化物与臭氧反应时先形成次溴酸/次溴酸盐($HOBr/BrO^-$),然后经进一步的氧化后形成溴酸盐。这是一种潜在的致癌物质。世界卫生组织(WHO)最近确定的饮用水中溴酸盐的临界极限值为 $25\mu g/L$ 。通过优化溴化物的臭氧化条件来实现对产生溴酸盐的控制。氨的加入不仅降低了次溴酸盐的氧化,还可以与次溴酸反应形成溴胺。溴胺既可以在臭氧氧化下进一步硝化,又能抑制甲醛的生成。此外,臭氧与活性炭联用时,活性炭可使溴酸根还原。

深度氧化技术是限制形成溴酸盐的另一种有效的措施。应用高的 H_2O_2 与 O_3 比值,使得在 H_2O_2 的条件下由于形成 Br^- 而减少次溴酸/次溴酸盐的生成来抑制溴酸盐的形成。通过向臭氧中加催化剂 TiO_2 也可减少含溴化物的地表水中溴酸盐的形成,

催化剂可使分子臭氧与天然有机物的反应加快 ,从而限制了溴化物的氧化。

表 1 在天然水处理中臭氧及其与
其它氧化剂联用的效果^[1~4]

处理	水	氧化剂	产生的效果
预 氧 化	地表水	O ₃	THMFP 增加或减少 形成醛类和羧酸 ,THMFP 减少 GAC 过滤效果改善 ,除色度 ,DOC 小部分去除 TOC 和 DOC 去除 ,絮凝改善 醛类形成 ,BDOC 形成
		O ₃ /H ₂ O ₂	有助于混凝和絮凝
	地表水 (含溴酸盐)	O ₃	THMs 稍有减少 ,溴化 THMs 形成 除铁
	地下水	O ₃	Fe ,Mn ,Pb ,Cu ,As ,Cd ,Zn 等金属离子 的去除 ,嗅味去除 ,TOC 减少
		O ₃ /H ₂ O ₂	杀虫剂降解
	地表水和 地下水	O ₃	控制 DBPs ,醛类形成
		O ₃ /H ₂ O ₂	THMs 前质去除
	地表和地下水 (含溴酸盐)	O ₃	溴酸盐形成
中 间 氧 化	地表水 地表水 (含溴化物)	O ₃	色度减少(57%) ,浊度减少(40%) , AOXDP 减少(48%) ,THMFP 减 少 ,可生物降解性提高 色度去除 ,杀虫剂氧化 ,THMFP 减少 BDOC 形成 BDOC 增加 ,草酸盐、醛和丙酮酸形 成 BDOC 形成 ,THMFP 减少 ,溴酸盐 形成
		O ₃ /H ₂ O ₂	杀虫剂降解
		O ₃ ,O ₃ /H ₂ O ₂	杀虫剂降解
		O ₃	氯仿和溴酸盐形成 ,THMFP 减少
		O ₃ ,O ₃ /H ₂ O ₂	溴酸盐形成
	地下水	O ₃ /UV ,O ₃ /H ₂ O ₂	氯化烃去除
	地表和地下水	O ₃ ,O ₃ /H ₂ O ₂	醛类和酮酸形成
	地表和地下水 (含溴化物)	O ₃	溴酸盐形成
		O ₃ ,O ₃ /H ₂ O ₂	溴酸盐形成

2 天然有机物的氧化

2.1 天然有机物的去除

地表水和地下水含有大量的直接影响水质的有
 机物 ,例如使水产生色度和异嗅味等 ;腐殖质在最后
 氯化中可能形成三卤甲烷类化合物(THMs) ;配水

系统中由于天然有机物的存在会促使管网中细菌的
 再度繁殖。因此 ,在水处理过程中应使用效率更高
 的化学氧化法去除天然有机物。

2.2 色度和 UV 吸光率的去除

腐殖质的臭氧氧化 ,可使大多数情况下由于芳
 香性的损失而导致很快的脱色和 UV 吸光率的减
 少。这是由于腐殖质的解聚作用所致 ,Anderson 等
 人^[5]证明这一过程的确形成了小分子量的化合物。
 他们对含富里酸的水溶液进行了臭氧氧化的研究。
 结果表明 ,在恒定的臭氧剂量下 ,臭氧对富里酸上某
 些特定的部位(芳香部分或共轭双键)的作用是有
 效的。在最初阶段主要是由于臭氧的分子攻击 ,随着
 反应时间的延长发生自由基的链式反应(即使 pH
 值为 2.6)随着 pH 值的升高 ,在氧化中较早地出现
 自由基反应。乙醛和过氧化氢被确定是富里酸的副
 产物 ,并且被认为是延时氧化中发生的自由基链式
 反应的前质。

2.3 TOC 的去除

腐殖质经臭氧氧化后 ,TOC 或者减少 ,或者不
 变。实际上不同的腐殖质可能与臭氧发生不同的反
 应。不管反应结果如何 ,腐殖质的臭氧化都将导致
 小分子化合物的形成 ,以醛类(甲醛、乙醛、乙二醛、
 甲基乙二醛)和羧酸(甲酸、乙酸、草酸、乙二酸、丙
 酸和丙酮二酸)为主。由于它们对臭氧的抗性作为臭
 氧副产物而积累于溶液中。这些结果与健康有关 ,
 其中甲醛已被证明有致突变和致癌的作用 ,其它副
 产物可能具有相似的性质。

深度氧化法可使天然有机物达到较完全矿化。
 Sonozone 法(臭氧/超声波联用法)能使配制的富里
 酸水溶液中 TOC 的去除率高达 90%。Gracia 等
 人^[6]指出 ,在有金属催化剂的条件下 ,腐殖质的臭
 氧化也会达到较高的 TOC 去除率。

2.4 可生物降解性的提高

天然水的臭氧氧化既能导致产生一些易于活性
 炭吸附的小分子化合物 ,同时又使有机化合物的极
 性增加从而降低活性炭的吸附性能。不过最终结果
 证明采用 O₃/GAC 联用方法能非常有效地降低
 DOC。原因就是臭氧化增强了有机物的可生物降解
 性。例如 ,臭氧氧化形成的小分子量醛类和羧酸类
 通过有形成生物活性的介质(如 GAC 或慢砂滤池)

时,就能被容易地去除。通过对一些有臭氧氧化与 GAC 过滤联用工艺的水厂调研后指出,臭氧化步骤之后醛类含量增加,但大部分(60%~75%)通过其后的 GAC 过滤被去除。其它的一些研究证明,GAC 滤池接受经臭氧化的腐殖酸或富里酸溶液,其生物活性比接受非臭氧化溶液的 GAC 滤池要高。 O_3 /GAC 系统由于生物活性增强而极大地补偿了 DOC 在 GAC 上吸附性的损失,从而比单独 GAC 系统的处理效果更好。此外, O_3 /GAC 法(亦即 O_3 /BAC)导致产生生物稳定的水。通过对 GAC 滤池的长期(2年)运行效果的研究,Dussert 等人^[7]报道 GAC 滤池受到剩余臭氧的影响很小,因此肯定了这种方法在饮用水处理中的巨大潜力。最近的研究发现,用深度氧化技术,例如 O_3/H_2O_2 和 O_3/γ 辐射比单用臭氧会导致更大的可生物降解性的提高。

2.5 三卤甲烷前质(THMFP)的减少

三卤甲烷至今被认为是由最后氯化形成的主要消毒副产物,其中主要有氯仿、溴二氯甲烷、二溴氯甲烷和溴仿。富里酸和腐殖酸被认为是原水中的主要卤仿前质。此外,含有溴化物的富里酸水溶液的臭氧氧化将导致在最后氯化中形成溴酸化合物。

由于化学氧化法很难去除已经形成的 THMs,因此必须在最后消毒之前将其前质降解。有研究报道,经臭氧氧化处理后,THMFP 会有所减少。而深度氧化法,如 O_3/UV 和 O_3/H_2O_2 则更加有效。

2.6 截留化合物的释出

富里酸和腐殖酸的结构(即由氢键连接分子筛矩阵中的酚酸和苯羧酸)含有许多孔穴,它们能截留或固定有机分子。如腐殖质能与金属和杀虫剂相互作用。它们还可能含有被截留在聚合的网络中的挥发性芳香族化合物。这些化合物可能在化学氧化过程中释放出来,导致 TOC 的增加或毒性的增强。

天然有机物单一的氧化不可避免地会形成氧化副产物或释放出被捕获的截留化合物。化学氧化与 GAC 过滤吸附的联用可以尽量减少这些化合物的含量。

3 微量有机污染物的去除

原水中的总有机碳主要是由腐殖质构成的,还可能存在微污染物,特别是在地表水中。然而,这些微污染物的化学氧化却是一个复杂的过程。这主要

取决于微污染物的性质和水的质量。

在利用分子臭氧和 $\cdot OH$ 氧化(如 O_3/H_2O_2 联用法)的系统中,微污染物 M 的总降解可用如下动力学方程式来描述:

$$-dM/dt = k_{O_3}[O_3] \cdot [M] + k_{\cdot OH}[\cdot OH] \cdot [M]$$

式中, k_{O_3} 和 $k_{\cdot OH}$ 分别是 M 与分子臭氧或与 $\cdot OH$ 的动力学反应速率常数。由于 $\cdot OH$ 具有较高的氧化能力, k_{O_3} 值一般较低,约为 $5 \sim 100 M^{-1} s^{-1}$,而 $k_{\cdot OH}$ 高几个数量级,在 $10^7 \sim 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ 的范围内。因此上式中第一项往往可忽略不计。

(1)用分子臭氧在 pH 值为 2 时氧化氯苯类化合物会相当缓慢($k_{O_3} = 0.06 \sim 3 M^{-1} s^{-1}$)。对于 1,3,5-三氯苯的臭氧氧化表明,在较高的 pH 值时由于形成 $\cdot OH$,反应速率增加。应用深度氧化(AOP)系统如 O_3/H_2O_2 方法时,动力学反应速率常数的平均值为 $4.5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ 。

(2)多氯联苯类化合物与分子臭氧的反应速率值很低, $k_{O_3} < 0.9 M^{-1} s^{-1}$,这是由于其芳香环被氯取代而失去活性的缘故。

(3)Trapido 等人^[8]研究了 7 种多环芳烃的臭氧氧化,发现这 7 种化合物都能在几分钟和 pH 值在 3~6.5 时被臭氧有效地降解。同样有的研究观察到在与饮用水处理相同的试验条件下,茈被臭氧在 1min 内完全破坏。

(4)用臭氧氧化去除杀虫剂往往受到它们水溶性的影响。而应用深度氧化法,如 O_3/H_2O_2 或 O_3/UV ,往往会获得更快的降解。

由于大多数微污染物尤其是杀虫剂经化学氧化后不能完全矿化而形成副产物,且在多数情况下不了解其毒性,因此建议在化学氧化之后附加砂滤或 GAC 过滤,以便在最后消毒之前通过吸附或生物降解去除剩余的有机化合物。因此, O_3/H_2O_2 和砂滤池或 GAC 滤池(也可能两者兼有)联用(Ozocarb),已被应用于一些法国的水厂中。

参考文献

- 1 Rice R G. The use of ozone to control trihalomethanes in drinking water treatment. *Ozone Sci Eng*, 1980 2: 75~99
- 2 Odegard H et al. Advanced techniques for the removal. *J Am Wat*

- Works Assoc ,1986 ,71. 161 ~ 163
- 3 Casellas C ,et al. Particulate ,colloidal and dissolved organic matter in the Seine river water. Rev Fr Sci Eau ,1983 ,2. 281 ~ 296
- 4 Scheuer C ,et al. determination of anionic products by ion chromatography. J Chromatogr ,1995 ,A 706. 253 ~ 258
- 5 Anderson L J ,et al. Extent of ozone 's reaction with isolated aquatic fulvic Acid. Environ Sci Technol ,1986 ,20. 739 ~ 742
- 6 Gracia R ,et al. Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation by-products. Ozone Sci Eng ,1996 ,18. 195 ~ 208

- 7 Dussert B W ,et al. Impact of drinking water preozonation on granular activated carbon quality and performance. Proceedings of the 12th Ozone World Congress. Lille. France ,1995 ,1(5) :517 ~ 528
- 8 Trapido M ,et al. Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions-a kinetic study. Environ Technol ,1995 ,16. 729 ~ 740

○作者通讯处 :150001 哈尔滨建筑大学新区八系

电话 013603602771

收稿日期 :1999-12-16