

臭氧技术在饮用水处理中的应用和研究现状

张红专¹ 高乃云² 张永明³

(1 上海师范大学建筑工程学院, 上海 201418; 2 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092;

3 上海师范大学生命与环境科学学院, 上海 200234)

摘要 讨论了臭氧的理化特性及其应用于饮用水处理过程中各个阶段在去除无机物、提高混凝絮凝效率、氧化天然有机物、氧化微污染有机物、消毒、控制藻类等方面所起的作用; 全面综述了臭氧技术在饮用水处理中的国内外研究和应用现状。

关键词 饮用水 水处理 臭氧

0 引言

饮用水水源污染日益严重和人们对水质要求的不断提高, 尤其是氯化消毒副产物的发现, 使得传统的常规给水处理工艺已经不能满足要求, 寻找并采用切实可行的水处理新工艺已迫在眉睫。臭氧化技术因为具有氧化能力强、反应速度快、不产生污泥、无二次污染等优点, 逐渐成为人们研究的热点。而且, 随着近几年来臭氧发生仪器设备性能的提高, 在饮用水处理中开始逐渐呈现出广阔的应用前景。

1 臭氧的理化特性

臭氧是氧的同分异构体, 是一种淡蓝色带鱼腥气味的不稳定气体, 它的密度为氧的 1.5 倍, 空气的 1.6 倍, 在水中的溶解度比氧高 10 倍, 比空气高 25 倍。臭氧在常温下可自行分解为氧, 而在 270 ℃ 高温下则立即转化为氧。1% (质量百分数) 的臭氧水溶液常温大气中半衰期约 16 min, 3 mg/L 的臭氧在水中半衰期仅 30 min, 所以臭氧不能像其他常用工业气那样用瓶装贮存^[1,2]。

臭氧是一种强氧化剂, 在水中的氧化还原电位 ($E_0 = 2.07$ V) 仅次于氟 ($E_0 = 2.87$ V)。当它作为电子传递受体(金属氧化剂)、亲电子试剂(酚和其它活性芳香化合物的氧化剂)、偶极添加剂(加入碳-碳多极棒)时反应最佳, 而遇到某些有机化合物时氧化过程明显受抑, 如臭氧与大多数脂肪族有机卤化物反应较差^[2,3]。

2 臭氧技术在饮用水处理中的应用

臭氧作为强氧化剂用在净水过程中的各阶段, 主要为预臭氧化、中间臭氧化和最终的消毒。预臭氧化可部分降解天然有机物和非活性微生物, 以提高絮凝、沉淀等后续工艺去除浊度和除色、去异味、去臭的效率; 中间臭氧化主要为降解有机微污染物, 去除三卤甲烷前体物和提高可生物降解性能; 而臭氧用于最终的消毒可去除净水过程中的残余微生物及减少消毒副产物的形成。

2.1 去除无机物

大多数情况下, 在预臭氧化阶段可去除原水中无机物质, 如锌、镍、铜、铬、镉五类重金属物质和铁、锰等。通常预臭氧后需接过滤或絮凝-沉淀工序, 这样, 金属离子可由于氧化作用形成难溶物而去除。同理, 氨型氮可被臭氧缓慢氧化为硝酸根离子而通过后续的生物硝化去除; 而当有溴离子存在时, 氮可被臭氧分解为氮气, 由此得以将氮迅速去除。

2.2 提高混凝絮凝效率

低剂量臭氧可有效提高混凝絮凝工序的效率, 这是因为在用臭氧氧化有机物的过程中, 有机物分子中许多碳原子的位置由氧原子占据, 形成羧酸、醛、酮和醇, 所有这些产物比未经臭氧处理的化合物具有更高的极性。这些极性化合物能够与氢结合, 这样能有效提高它们的相对分子质量, 如接触到铁、铝这类多价金属阳离子, 就导致氧化后的产物出现絮凝现象。所以, 用臭氧处理含有溶解性有机化合物的清水会引起浊度的升高。这一过程被水化学家称为“微絮凝作用”^[4~6]。

上海师范大学一般科研项目(SK200751)。

美国洛杉矶新水厂的中试结果表明,应用臭氧预处理可大大提高原水的过滤性能,缩短沉淀和过滤的时间,节省其他絮凝剂的投配量。

2.3 氧化天然有机物

2.3.1 去除色度

饮用水的色度通常来自天然腐殖物质中的腐殖酸、富里酸与鞣酸的发色基团。臭氧对色基具有特别活性,能将其中的碳-碳双键破坏,产生相应的含氧有机化合物达到脱色的目的。据相关文献报道,在臭氧脱色之后,再经活性炭吸附则效果更佳。天然水体的色度较低,一般在 20~60 度,每去除 1 度色度,需要 0.1~0.3 mg/L 臭氧。

2.3.2 去除异味、臭味

土臭味素和 2-甲基异冰片(2-MIB)这两种化合物,即使浓度极低,只有几 ng/L,也能闻到。而且抗化学氧化性能很强,氯气和高锰酸钾都不能消除这两种化合物产生的气味。美国有文献报道,由于臭氧的强氧化性以及减少氯的投加量,水中产生臭味的土臭味素和 2-甲基异冰片可以明显地被去除^[7,8]。

2.3.3 提高有机物的生物可降解性能

臭氧可以将一些大分子难降解有机物氧化成易被细菌降解利用的小分子有机物,提高有机物的生物可降解性,因此一般臭氧化后 AOC 增加^[9]。

2.3.4 减少 TOC 和 DOC

据有关文献报道^[6,10],单独使用臭氧并不能有效去除 TOC 和 DOC。因此需采用强化臭氧化方法,如臭氧/超声波技术,能使水溶液中 TOC 的去除率达 90%,而在一些特定场合(如碳酸盐存在时),臭氧化之前应进行预处理,否则将降低 TOC 的去除效果;采用固体催化剂 TiO_2 ,或臭氧-生物活性炭联用技术可有效去除 DOC。

臭氧投加量的增加有利于对水中 TOC 的去除。在通常给水处理中所采用的混凝剂范围内,臭氧氧化不利于 TOC 的去除,Edwards 研究发现在 Al/TOC 比值较低(< 2)或较高(> 36)条件下,臭氧投加量的增加才有利于对水中 TOC 的去除^[4,11]。

2.3.5 控制氯化消毒副产物

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。

有研究表明,预加臭氧不会产生三卤甲烷,并能有效去除原水中大量的三卤甲烷前体物,使滤后水再经氯化(消毒)时生成三卤甲烷的几率大大减少^[12]。

预臭氧化去除 DBPs 前体物质的效果取决于原水水质及预臭氧化条件,主要是 TOC 及 Br 含量、有机物性质、臭氧投加量及时间、水温、pH 等。

2.4 氧化微污染有机物

原水中同时存在微污染有机物,而其氧化-降解过程更为复杂,它既取决于微污染物的性质,也取决于原水水质,如水中天然有机物和碳酸盐的含量。通常,如只采用专一的臭氧氧化,不能有效去除其中的微污染物,而需用强化臭氧氧化技术或与其他技术联用的办法。

2.5 消毒作用

臭氧具有很强的杀菌消毒能力,不易引起二次污染,因此,作为饮用水的消毒杀菌剂在欧洲许多国家得到了广泛的应用。臭氧的杀菌机理是臭氧对细菌直接作用,氧化分解葡萄糖氧化所必需的酶,消毒常用的臭氧剂量在 1.5~2.0 mg/L。同时,臭氧作为消毒剂也是有选择性的,绿霉菌、青霉菌之类对臭氧具有抗药性,需较长的接触时间才能将其杀死。另外,臭氧在水中分解速度较快,故会引起配水管网中细菌再生,为改善这一情况,可再投加低浓度的氯或二氧化氯、次氯酸钠进行处理,以防止配水管网中细菌再生。

2.6 控制藻类

藻类问题普遍存在于世界各国的水处理实践中。藻类含量高时会影响混凝和沉淀,增加混凝剂量;堵塞滤池,缩短滤池过滤周期;致臭并产生藻毒素,和氯作用形成氯化消毒副产物,降低饮用水安全性。预臭氧化作用之一是溶裂藻细胞,二是杀藻,使死亡的藻类易于被后续工艺去除。

藻毒素正成为藻类污染问题的另一重点,在一定条件下臭氧化可有效去除某些藻毒素,具体去除率主要取决于臭氧投加量,其次取决于原水水质(藻毒素类型、有机物性质及浓度、碱度等)。J Rositano 等^[13]报道,在藻毒素含量为 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时,只要保证接触 5 min 水中存在残余臭氧,即可将 LR, LA 型藻毒素 100% 去除。

3 臭氧技术研究和应用现状

自 1785 年德国物理学家 Van Mamm 发现 O_3 以来, O_3 因其具有极强的氧化性而得到广泛的研究和应用。 O_3 在水处理领域中的研究始于 1886 年, 但由于设备和运行费用昂贵当时并未得到应用^[1, 14, 15]。

直到 1906 年, 在法国尼斯(Nice) 市建起的一座臭氧处理水厂(Bon Voyage 水厂) 成功运行后, 才得到日益广泛的应用。目前, 世界上已有 1 000 余座水厂应用臭氧处理, 主要集中在法国、德国、瑞士等西欧国家, 德国 85% 的水厂采用了臭氧处理技术。北美应用臭氧处理饮用水起步较晚, 1977 年美国只有 5 座水厂应用臭氧处理, 加拿大也仅有 23 座。1984 年, 美国和加拿大已分别增加到 20 座和 50 座。美国虽然起步晚、数量少, 但于 1987 年在洛杉矶建成了世界上最大的臭氧处理装置, 日处理水量近 230 万 m^3 ^[1~3]。

洛杉矶 A.F. 水厂^[1, 16, 17] 10 多年的运行经验充分证实: 与预加氯工艺相比, 臭氧有助于加速絮凝, 并加快过滤速度, 过滤速度由 22 m/h 提高到 33 m/h, 使滤池的数量减少了 1/3; 凝聚剂用量降低 33%; 臭氧可有效控制味与色; 臭氧不产生三卤甲烷, 并可减少三卤甲烷的前体物质; 若建设费用和运行费用均计算在内, 臭氧比氯或二氧化氯成本低, 效用高。

法国巴黎附近 Choisy-Le Roi 水厂的运行实践表明, 臭氧处理有机物可使水的需氯量降低 50%, 并且 THMs 的生成量从 30 $\mu g/L$ 降至 5 $\mu g/L$ 。

英国 Thames 水厂采用预臭氧化工艺, 其流程为: 原水 $\rightarrow$ 预臭氧接触池 $\rightarrow$ 絮凝池 $\rightarrow$ 气浮池 $\rightarrow$ 后臭氧接触池 $\rightarrow$ GAC 滤池 $\rightarrow$ 出水。

1986 年, Rachwal 等^[18] 对英国 Thames 河水用 5 mg/L 的 O_3 预处理后, 发现 TOC 变化甚微, 只降低 2%, 但具有双链的脂肪烃和芳烃则降低 60%, 产生色度的有机物减少 80%。

1997 年, Ormad 等^[19] 研究了臭氧降解有机氯的作用, 结果表明臭氧在清除三氯杀螨醇、四氯二苯砷的同时, 还可清除水中氯苯、DDTs、二氯苯酚、三氯苯。

1998 年, Andreozzi 等^[20] 在臭氧化过程中加 MnO_2 作催化剂对弱酸溶液中有机化合物处理效果进行了比较, 单独用 MnO_2 或臭氧不发生反应, 而

MnO_2 -臭氧系统联合使用时其氧化率明显提高。

我国臭氧技术的研究和应用近年来也取得迅猛发展, 已被用于食品加工业、医疗卫生、污水处理、饮用水处理等各个行业中。瓶装水在我国近年来发展迅速, 粗略估计, 矿泉水、纯净水水厂就有一千多家, 其中约 60% 以上均采用臭氧消毒。臭氧作为水的预处理和深度处理手段, 已被广泛用于水处理工艺的各个环节。20 世纪 80 年代, 上海市相关单位开始研究臭氧技术, 并在周家渡水厂进行试验, 目前国内昆明五水厂、北京九水厂、上海周家渡水厂、以及深圳、大庆、常州等地的水厂已应用运行。

1993 年, 北京市政设计研究院阮如新等^[21] 对预加臭氧对饮用水净化中的作用进行了系统研究, 结果表明: 预加臭氧与预氯化相比, 可使过滤出水浊度更低、产水量增加、嗅阈值降低一个等级、有机物总量减少、THMs 生成量极微、Ames 试验为阴性。

1995 年, 武汉水利电力大学热动系楼台芳等^[22] 进行了臭氧氧化法去除地表水有机物试验研究, 结果表明: 臭氧氧化有机物的总氧化速率受活化控制, 影响氧化率的最高显著因素是温度, 其次是 pH、接触时间等, 臭氧很容易氧化腐殖酸, 在 30 $^{\circ}C$, pH 9~10, 7 min 内, COD_{Mn} 去除率可达 60% 以上。

2001 年, 宁波自来水公司任基成等^[23] 研究了臭氧活性炭工艺去除 COD_{Mn} 的效果, 结果表明臭氧活性炭工艺能有效去除水中有机物, 但对 COD_{Mn} 的去除率不是随着臭氧投加量的增加而增加, 对于不同的水质, 存在不同的最佳经济投加范围。

2003 年, 深圳自来水公司张金松等^[24] 研究了臭氧化-生物活性炭处理的饮用水生物稳定性, 同时对水的致突变性和消毒副产物前质等问题进行分析。结果表明, 臭氧化对三卤甲烷前质和卤乙酸前质均具有很好的去除效果。

2005 年, 同济大学高乃云、张红专等^[12] 进行了给水预臭氧化与预氯化对比试验研究, 发现: 预臭氧化工艺对有机物的去除效果明显优于预氯化工艺, 其对 COD_{Mn} 的总去除率达 53.4%, 比预氯化工艺提高 10.2 个百分点; 预臭氧化工艺滤后水 Ames 试验为阴性, 而预氯化工艺滤后水 Ames 试验为阳性, 说明在致突变活性方面, 预臭氧化工艺滤后水更安全。

2006 年, 上海师范大学张红专等^[25] 研究了预臭

氧化去除水中有机卤代物的效果,发现:预臭氧化工艺对四氯化碳的去除率为25%,明显优于预氯化工艺;原水经预氯化工艺,三卤甲烷明显增加,增加率达62%,而预加臭氧不仅不产生三卤甲烷,还去除了水中大量的三卤甲烷前体物;预氯化工艺极易产生卤乙酸,其出水卤乙酸浓度是原水中卤乙酸浓度的23倍,而预臭氧化工艺不仅不会增加卤乙酸浓度,并能去除水中卤乙酸的含量。

4 结语

臭氧技术在饮用水处理中的应用和研究结果表明:臭氧能消除矿物质、浊度和悬浮物、除色、去臭、去异味,可部分降解天然有机微污染物和非活性微生物,以提高后续工序(如絮凝、沉淀等)的效率,可去除三卤甲烷(THMs)及其前体物,减少氯消毒副产物(DBPs)的形成,降低致癌风险性和致突变活性。因此不少研究者认为:臭氧技术能有效提高水处理的效果。但对于不同的原水,具体的投加量、投加点以及其出水水质安全性尚需进行认真试验研究,另臭氧技术与其他技术(比如活性炭)的联用也是今后研究的趋势。

参考文献

- 储金宇,吴春笃,陈万金,等. 臭氧技术及应用. 北京:化学工业出版社,2002
- 陈小玲,蔡祖根. 臭氧在饮水处理中应用研究进展及展望. 中国公共卫生,2000,16(1):88~89
- 张永吉. 臭氧在饮水处理中的应用. 上海环境科学,1989,8(2):22~24
- Chang D, Singer P C. The impact of ozonation particle stability and the removal of TOC and THM precursors. J AWWA, 1991, 83(3):71~73
- Dowbiggin W B, Singer P C. Effects of natural organic matter and calcium on ozone induced particle destabilization. J AWWA, 1989, 81(6):77~80
- 袁波祥,陈莎,杨圣杰,等. 臭氧化技术在水处理中的应用. 北方交通大学学报,2001,25(6):54~56
- 邹俊良. 臭氧处理技术在给水深度处理的应用. 公用科技,1998,14(1):22~24
- 王执,张宏. 臭氧除臭技术在水厂的试验. 污染防治技术,1996,9(6):77~78
- 黄晓东,王占生. 微污染水源水净化新技术. 环境污染与防治,1998,20(3):35~38
- 邓慧萍,严煦世. 饮用水中臭氧化产物的评述. 同济大学学报,1997,25(8):465~458
- Edwards M, Benjamin M M. Effect of preozonation on coagulant NOM interactions. J AWWA, 1992, 83(8):63~67
- 张红专,高乃云,王海亮,等. 给水预臭氧化与预氯化对比试验研究. 给水排水,2005,31(4):34~37
- Rositano J, Newcombe G, Nicholson B, et al. Ozonation of NOM and algal toxins in four treated waters. Water Research, 2001, 35(1):23~32
- [苏]M·A 谢甫钦柯, B·B 利荣诺夫合著. 臭氧化法水处理工艺学. 刘存礼译. 北京:清华大学出版社,1987
- 孙昕,张金松. 饮用水预臭氧化技术的进展. 中国给水排水,2002,28(4):7~9
- 费征云. 美国洛杉矶 A. F. 水厂. 中国给水排水,2000,16(4):55~57
- 张金松,黄红杉. 美国臭氧化技术在给水处理中的应用. 城镇供水,2001,(3):42~45
- Rachwal A, Rodman d, West J, et al. Upgrading and upgrading slow sand filters by pre ozonation. EWTJ, 1986, 26(5/6):143~149
- Ormad P, Cortes S, Puig A, et al. Degradation of Organochloride compounds by O_3 and O_3/H_2O_2 . Water Research, 1997, 31(9):2387~2391
- Andreozzi R, Caprio V, Insola A, et al. The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended and dissolved manganese. Water Research, 1998, 32(5):1492~1496
- 阮如新,徐袁春. 预加臭氧对饮用水净化的作用. 给水排水,1993,(10):15~18
- 楼台芳,吴玲,陈云华,等. 臭氧氧化法除地表水有机物试验研究. 水处理技术,1995,21(4):219~222
- 任基成,费杰. 臭氧活性炭工艺去除饮用水中 COD_{Mn} 的应用试验. 给水排水,2001,27(4):21~24
- 张金松,董文艺,张红亮,等. 臭氧化—生物活性炭深度处理工艺安全性研究. 给水排水,2003,29(9):1~4
- 张红专,高乃云,汪晶,等. 预臭氧化去除水中有机卤代物的效果研究. 上海师范大学学报(自然科学版),2006,35(5):6~10

○ 通讯处:201418 上海市奉贤区海湾路100号上海师范大学建筑工程学院126#信箱

E-mail: lisazhang08@sina.com

电话:(021) 64321933

收稿日期:2009 09 24

修回日期:2009 12 11