

文章编号: 1000-2375(2008)03-0305-04

O_3/H_2O_2 处理微污染水中试验研究

刘晓艳¹, 唐友尧²

(1. 武汉科技大学 城市建设学院, 湖北 武汉 430070;

2. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:介绍用臭氧、过氧化氢、 O_3/H_2O_2 联合处理微污染水,对比试验研究的结果,中试规模 $3.0\text{ m}^3/\text{h}$. 结果表明:2种预氧化剂处理微污染水均有较好的效果,滤后出水的浊度在0.50度左右,滤后水的UV254值平均下降约60%,相对常规处理而言,可节省矾耗和氯耗.

关键词:预氧化; 臭氧; 过氧化氢; UV254

中图分类号: TU991 **文献标志码:** A

1 前言

受到污染的江河湖泊水体中主要污染物为CODMn、SS、BOD₅、TP、TN和挥发性酚.水中污染物种类繁多,但浓度不高,特别是那些难以降解的有机物对人的身体健康毒害比较大,这些水体往往既是居民生活用水和工业用水的重要水源,又是生活污水、农业和工业的废水实际上的接纳水体.这样会对饮用水的常规处理造成混凝恶化,过滤周期缩短,消耗出厂水的余氯等问题.国外现行的某些处理技术能达到很好的效果,但考虑到投资大,运行成本高,难于在我国实际生产中推广应用.针对上述情况,探求经济有效的水处理技术尤为必要,因此,在常规处理之前增加化学预氧化是一种切实可行的方法.

臭氧是一种强氧化剂,易和水产生分解反应,受到水中氢氧根催化而进行分解,反应过程中产生的 $\cdot OH$ 及 $\cdot HO_2$ 等自由基皆含未配对电子,因此活性更大,氧化力更强.

过氧化氢由于氧化性强,安全易得,故为高级氧化技术中的常用氧化剂.在一定触媒(如Fe、UV254等)以及其他氧化剂(O_3)的作用下,可产生氧化性极强的羟基自由基 $\cdot OH$,使水中有机物得以氧化而降解,而且过氧化氢的分解产物是水和氧气,不会产生新的污染物,因此过氧化氢被称作绿色氧化剂,受到国内外专家学者极大关注.

H_2O_2 的高级氧化技术的反应体系主要包括:Fenton试剂、UV/ O_3 、 O_3/H_2O_2 、UV/ O_3/H_2O_2 ,其中 O_3/H_2O_2 是应用最广泛的高级氧化技术(Advanced Oxygen Technology).

为此,设计了一个中试装置,以汉江武汉段微污染水为水源,进行了臭氧和过氧化氢预氧化处理微污染水的对比试验,旨在探讨一种适合预氧化处理微污染水的方法.

2 预处理工艺中试试验研究

2.1 试验装置 试验装置见图1:由混合器、絮凝池、沉淀池、滤柱等单元组成.

中试装置的主要设计参数为:处理流量: $3.0\text{ m}^3/\text{h}$;混合:水力混合,混合时间7s;反应:孔室旋流反应池,反应时间20min;沉淀池:斜板沉淀池,停留时间16.2min;砂滤柱:3个直径150mm砂滤柱,滤速11m/h.

臭氧发生器和混合器:由浙江富源公司生产,以纯氧为气源,以自来水为冷却介质.

收稿日期:2007-11-19

基金项目:武汉科技大学基金2006XY5资助

作者简介:刘晓艳(1972-),女,硕士,讲师

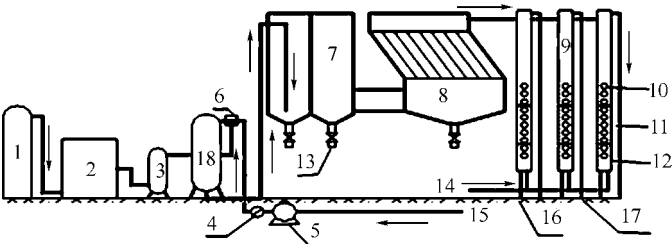
2.2 臭氧投加量 试验中臭氧投加量分别为:1.0 mg/L,1.5 mg/L,2.0 mg/L,2.5 mg/L.

2.3 矾投加量确定 试验采用的混凝剂是聚合氯化铝(PAC),PAC 的投加量一般在 25 mg/L 左右,但根据原水水质情况进行调节,这样才能保证过滤出水水质.

2.4 H₂O₂ 投加量 前期的研究工作表明:过氧化氢在投加聚合铝之前 1-2 min 投加,有助于混凝效果,但时间不宜过长,时间过长反而增加沉淀水的浊度.过氧化氢与聚合铝最佳投加时间间隔控制在 1-

2 min 左右为宜.从去除有机物和除浊、除藻的角度来看,经过反复的小试试验,选定 4.0 mg/L 作为本次中试试验过氧化氢的投加量.

2.5 中试试验 中试试验分别考察了单独投加过氧化氢、单独投加臭氧以及过氧化氢和臭氧联合预氧化处理微污染水的情况.



1- 氧气瓶 2- 臭氧发生器 3- 气水分离器 4- 水表 5- 潜水泵
6- 水射器 7- 孔室旋留反应器 8- 斜板沉淀池 9- 滤柱
10- 观察孔 11- 滤层 12- 承托层 13- 排泥管 14- 反冲洗水管
15- 原水管 16- 清水管 17- 反冲洗废水管 18- 混合器

图 1 中试装置工艺流程图

3 试验结果

3.1 臭氧处理微污染水的试验结果 在单独投加臭氧处理微污染水时,考察滤后水的浊度、UV254、高锰酸盐指标、细菌总数、大肠菌群等指标,结果见表 1.

表 1 臭氧和 PAC 联合投加时滤后水水质

2006 年

日期	9月3日	9月4日	9月8日	9月9日	9月10日	9月16日	9月17日	9月18日
O ₃ 投量/(mg·L ⁻¹)	1.0	1.5	2.0	2.0	2.5	2.5	2.0	1.0
原水浊度(NTU)	443	1 000	574	449	345	221	256	190
滤水浊度(NTU)	0.67	0.38	0.46	0.53	0.67	0.50	0.57	0.39
原水 COD _{Mn} (O ₂ mg/L)	4.1	4.1	6.2	5.6	4.1	3.2	4.2	4.1
滤水 COD _{Mn} (O ₂ mg/L)	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.7	0.8	0.4
原水 UV254	0.129	0.271	0.096	0.186	0.113	0.088	0.090	0.076
滤水 UV254	0.019	0.029	0.035	0.044	0.035	0.039	0.034	0.035
原水细菌总数/(个·mL ⁻¹)	78	100	150	180	160	70	100	70
滤水细菌总数/(个·mL ⁻¹)	0	0	0	0	5	12	7	1
原水大肠菌群/(个·L ⁻¹)	>16 000	>16 000	>16 000	16 000	16 000	9 200	9 200	>16 000
滤水大肠菌群/(个·L ⁻¹)	0	63	0	81	81	0	0	0

从表 1 得出:臭氧和 PAC 联合投加时,滤后出水的浊度在 0.50 度左右,浊度平均下降 99.8%,滤后水的 UV254 值下降明显,平均下降 69.4%,这意味着原水中大部分有机物得以去除,滤后出水高锰酸盐指标在 0.5 O₂ mg/L 左右,平均下降 89.3%,当原水中 COD_{Mn} 较高时,COD_{Mn} 去除率也较高,而滤后水高锰酸盐指标平均 1.4 O₂ mg/L 左右,臭氧预氧化处理后的滤后水远远低于直接过滤后水高锰酸盐指标,可见,臭氧对水中 COD_{Mn} 有较高的去除作用.

3.2 过氧化氢处理微污染水的试验结果 在单独投加过氧化氢预氧化处理微污染水时,考察了滤后水的浊度、UV254、和过氧化氢残余量对后续消毒的影响,结果见表 2.

表 2 过氧化氢和 PAC 联合投加时滤后水水质

2006 年

日期	8月25日	8月26日	8月27日	8月28日	8月29日	8月30日	8月31日	9月1日	9月2日	9月3日
原水浊度(NTU)	54.3	172	258	189	63.6	30.4	22.7	23.0	14.7	57.1
滤水浊度(NTU)	0.56	0.48	0.51	0.37	0.41	0.54	0.26	0.42	0.31	0.20
原水 UV254	0.076	0.084	0.097	0.112	0.101	0.101	0.106	0.101	0.089	0.168
滤水 UV254	0.031	0.035	0.043	0.046	0.040	0.033	0.040	0.042	0.032	0.059
H ₂ O ₂ 的残留量	0.56	0.70	0.68	0.64	0.49	0.24	0.05	0.17	0.79	0.41

H₂O₂ 的残留量的单位 10 mol/L

从表 2 分析:过氧化氢和 PAC 联合投加时,滤后水的浊度在 0.50 度左右,甚至更低,滤后水的 UV254 值下降很明显,平均下降 61%,可见原水中的大部分有机物得以去除,而且滤后水 H₂O₂ 的残留量近乎痕量。

再考察滤后水 H₂O₂ 的残留量是否对后续消毒的影响:取其滤后水,往其中加入一定浓度的次氯酸钠,再用余氯计测其含氯量,结果见表 3。结果发现:过氧化氢和 PAC 联合投加预氧化微污染水时,如果沉淀水经锰砂滤柱过滤,则滤后水中残留的痕量过氧化氢基本上不影响后续消毒。由此可知:过氧化氢和 PAC 联合处理微污染水时,能有效去除水中有机污染物和除浊,使其符合国家生活饮用水卫生标准。

3.3 O₃/ H₂O₂ 联合预氧化处理微污染水 O₃/ H₂O₂ 联合预氧化处理微污染水时,2006 年考察了过滤水的浊度、UV254,高锰酸盐指标、过氧化氢的残留量对后续消毒的影响,结果见表 4。

表 3 水中残留 H₂O₂ 对后续消毒的影响

项目	余氯量/(mg · L ⁻¹)
蒸馏水 + 一定浓度的 NaClO	0.42
未加 H ₂ O ₂ 预氧化的过滤水 + 一定浓度的 NaClO	0.37
加 H ₂ O ₂ 预氧化经均质滤料过滤 + 一定浓度的 NaClO	0.06
加 H ₂ O ₂ 预氧化经锰砂滤料过滤 + 一定浓度的 NaClO	0.41
加 H ₂ O ₂ 预氧化后的沉淀水 + 一定浓度的 NaClO	0.08

表 4 O₃/ H₂O₂ 联合预氧化后过滤水水质

项目		日期(月 - 日)				
		9 - 22	9 - 23	9 - 24	9 - 25	9 - 26
O ₃ 投量/(g · h ⁻¹)		3	6	6	6	6
H ₂ O ₂ 投量/(mg · L ⁻¹)		4	4	4	4	8
浊度	原水	207	258	208	182	137
	预氧化后沉淀水	2.07	0.71	1.22	5.08	1.29
	锰砂滤料	0.31	0.35	0.46	0.36	0.11
H ₂ O ₂ 残 留 量/(× 10 ⁻⁵ mol · L ⁻¹)	原水	0.75	0.93	0.81	0.67	0.69
	未预氧化时滤水	0.31	0.38	0.28	0.34	0.44
	预氧化沉淀水	1.39	2.16	0.39	1.78	6.00
	锰砂滤料	0.41	0.16	0.28	0.40	0.40
高锰酸盐 /(mg · L ⁻¹ O ₂)	均质滤料	1.29	1.92	0.34	1.58	5.25
	原水	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
	未预氧化时滤水	1.20	1.10	1.14	1.14	1.28
	预氧化沉淀水	0.80	0.78	0.80	0.68	0.74
UV254	锰砂滤料	0.40	0.40	0.40	0.48	0.32
	原水	0.079	0.082	0.083	0.095	0.091
	预氧化后沉淀水	0.049	0.043	0.047	0.048	0.050
	未预氧化滤水	0.052	0.044	0.041	0.057	0.050

O₃/ H₂O₂ 联合处理微污染水后,过滤水的浊度低于 0.5NTU,锰砂过滤后水中的 H₂O₂ 残留量几乎为痕量,高锰酸盐指标也远远低于常规处理的指标,UV254 下降的不多。由此可知:过氧化氢和臭氧联合处理微污染水时,能有效去除水中有机污染物和除浊,过滤水符合国家生活饮用水卫生标准。

4 讨论

比较一下 3 种情况,在除浊方面:单独投加臭氧,过氧化氢,还是臭氧和过氧化氢联合使用,效果都差不多,都有强化混凝的作用;在去除有机物方面,单独投加臭氧效果更优略一些,此时 UV254 下降 69.42%,单独投加 H₂O₂ 时 UV254 下降 60.88%,O₃/ H₂O₂ 联合预氧化 UV254 下降 44.79%;高锰酸盐去除率,单独投加臭氧时比 O₃/ H₂O₂ 联合预氧化低一些,单独投加臭氧时为 88.11%,O₃/ H₂O₂ 联合预氧化为 90.24%,高了两个百分点;过氧化氢的残留量,很显然,H₂O₂ 单独投加时比 O₃/ H₂O₂ 联合预氧化高 1.2 个百分点。究其原因,可能主要有以下几个方面的因素:

(1) H_2O_2 在水溶液中可离解成 HO_2^- , 可诱发产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 羟基自由基($\cdot\text{OH}$)一旦形成, 通过电子转移等途径会诱发一系列的自由基链反应, 攻击水体中的各种污染物, 直致降解为二氧化碳、水和其他矿物盐。因此, 可以说高级氧化技术主要是羟基自由基($\cdot\text{OH}$)在起作用。

(2) 因为过滤采用了锰砂滤柱, 锰砂作为触媒, 可催化过滤水中残留的过氧化氢, 使残留的过氧化氢最大限度的生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)来继续降解过滤水中的有机物。

(3) 由于过氧化氢高级氧化技术对有机污染物的非选择性、强氧化性, 对有机物有一定的去除作用。

(4) 臭氧氧化能使水中难以生物降解的有机物, 如天然有机物断链、开环, 氧化成短链的小分子物质或分子的某些基团被改变, 从而使原来不能被生物降解的有机物转化成可生物降解的有机物, 所以提高了处理水的可生化性。

(5) 臭氧用于水处理时, 受到 pH 值、投加方式、水中有机物的性质、浓度等种种因素的影响, 此外臭氧量投加不足, 臭氧氧化产生分子量较小的中间产物, 反而使水中有机物浓度升高。

两种预氧化剂过氧化氢和臭氧预氧化处理微污染水均有较好的效果, 滤后出水的浊度在 0.50 度左右, 滤后水的 UV254 值下降都很明显, 平均下降超过 60%, 相对常规处理而言, 可节省矾耗和氯耗。但就去除有机物而言, 单独投加过氧化氢和单独投加臭氧预氧化处理微污染水, 效果还不是十分理想。据有关方面的研究: H_2O_2 与 O_3 的联合使用可提高 O_3 进入水中的质量迁移(提高因子为 1.7), 而且对三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)的去除率 95% 时所需要的 O_3 量比单独用 O_3 处理少得多。与 UV 高级氧化法相比, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 法不需要 UV 使分子活化, 而且就是在浊度较高的水中仍然运行良好。事实上, 仅采用 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 预氧化并不能去除所有的前体物, 一方面去除了三致物的前体物, 另一方面又会形成新的前体物。研究发现三致物的形成更依赖于有机物被氧化的程度及氧化时的 pH 值。

参考文献:

- [1] 张金松, 王佳音, 王宝贞. 臭氧化-生物活性炭深度净化饮用水试验研究[J]. 中国给水排水, 1999(10): 17-20.
- [2] 刘春芳. 臭氧高级氧化技术在废水处理中的研究进展[J]. 石油技术与应用, 2002, 6(4): 278-281.
- [3] 夏军. 湖北省水问题与可持续发展研究[J]. 科技进步与对策, 2000, 17(10): 17-19.
- [4] 陈冠杰. 给水处理中的除藻、除臭技术[J]. 给水排水, 2000(5): 1-2.
- [5] 江举辉, 虞继舜, 李武, 等. 臭氧协同产生 $\cdot\text{OH}$ 的高级氧化过程研究进展及影响因素的探讨[J], 2001(12): 16-19.
- [6] 张绍园, 姜兆春. 饮用水消毒副产物控制研究现状与发展[J]. 水处理技术, 1998, 24(1): 7-12.

A study on treatment of micro-polluted water with ozone & hydrogen peroxide in pilot scale study

LIU Xiao-yan¹, TANG You-yao²

(1. College of Urban Construction, Wuhan University of Science & Technology, Wuhan 430070, China;

2. School of Environment Science & Engineering Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Introduced the contrast experiment research on treatment of micro-polluted water with ozone or hydrogen peroxide, the experiment scale was $3\text{ m}^3/\text{h}$. The experiment results indicate that the two methods both have quite good treatment performance. The treatment effect of O_3 and H_2O_2 are almost the same, but the cost of O_3 is higher than that of H_2O_2 . The turbidity of filtered water is also 0.5 NTU, the index of UV254 decrease greatly in the filtered water, it can reach an average decrease of 60%. The two pre-oxidation methods are better than the conventional process in removing the pollutants and can also save coagulant and chlorine.

Key words: pre-oxidation; ozone; hydrogen peroxide; UV254

(责任编辑 晏建章)