

污水处理工程中的臭氧技术

刘 昆

(天津市市政工程设计研究院, 天津 300051)

摘要 臭氧技术已经广泛用于饮用水消毒, 近年来臭氧在污水和再生水处理中的研究及应用也开始崭露头角。对臭氧本身的性质, 氧化、消毒的机理、影响因素介绍, 为臭氧在污水、再生水处理领域的应用提供参考。

关键词 污水 再生水 氧化 消毒 臭氧

Ozonization process in wastewater treatment engineering application

Liu Kun

(Tianjin Municipal Engineering Design & Research Institute, Tianjin 300051, China)

Abstract: This article is literature review. Ozonization is widely applied in drinking water disinfection, in recent years it is studied and applied in the field of wastewater and reclaimed water. In this article, the nature of ozone, oxidation and disinfection mechanisms of ozone, influencing factors were reviewed. this article provides a review for ozonization process in wastewater and reclaimed water treatment.

Keywords: Wastewater; Reclaimed Water; Oxidation; Disinfection; Ozone

0 引言

随着天然水资源的短缺, 污水资源化已越来越受到社会的重视, 回用污水已逐步成为一种稳定的再生水资源^[1]。近年来, 污水回用的实例越来越多, 如绿地和植被的灌溉、蓄水、市政用水、冲厕水、工业回用和补给地下水和水库等。不论回用于哪个方面, 消毒都是必要的环节。目前常用的消毒剂是液氯。氯消毒的主要优点是消毒效果好、价格便宜, 缺点是在消毒过程中产生有机氯化物, 而可吸附有机卤化物已成为《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中适用于一切排污单位的水质控制指标。此外, 氯消毒会增加水中的氯离子, 有研究表明, 氯离子是输水管道和用水设施产生腐蚀的重要因素。臭氧为无色、有轻微气味的气体, 是一种强氧化剂, 有极强的消毒、杀菌功效, 消毒副产物少, 被称为“绿色消毒剂”^[2], 故笔者认为选用臭氧作为氯消毒剂、脱色剂的替代物是发展的必然。

1 臭氧的基本性质

1.1 臭氧的氧化能力

臭氧的氧化能力很强, 几乎是目前所知道的氧化剂中最强的, 这一点可以通过氧化还原电位中结果的比较上来实现, 在具体的氧化还原电位中, 氧气、氯气、二氧化氯、氧化锰所产生的标准电位都没法跟臭氧相比。同时臭氧在水中的分解速度很快, 在含有杂质的水溶液中能迅速回复到氧气的状态, 其衰期为 5.30 min, 若水温接近 0℃时能更稳定些。研究表明, 臭氧在水中的分解速度随水温和 pH 的提高而加快, 由于臭氧具有强氧化性, 因此能与除了金、铂外的所有金属发生反应, 能氧化许多有机物, 极易与—SH、=S、—NH、=NH、—OH 和—CHO 等反应; 与芳香族化合物也能反应, 但速度慢些, 对于脂肪族化合物几乎没有效果^[3,4]。

1.2 臭氧的易分解性

臭氧不但具有强氧化性的特点, 其化学性质也比较的活跃, 在常温下就可以分解为氧气, 并在分解

的过程中释放出 284 kJ/mol 的热量,具体用化学式来表示就是:



臭氧在空气中的分解速度跟温度和臭氧自身的浓度有关,研究证明,当外在空间的温度越高、臭氧的浓度越大,其分解的速度也就越快;而臭氧在水中分解的速度是跟水温与酸碱度(pH)有关,水温越高时臭氧的分解速度越高,而 pH 越高,也就是水的碱性越强,臭氧的分解也就越快^[3,4]。

1.3 臭氧的腐蚀性

由于臭氧具有很高的氧化性,所以除了铂和金以外,臭氧几乎可以氧化在空气中的所有金属,这也体现了臭氧的腐蚀性。而且臭氧对非金属材料也有强烈的腐蚀作用。基于这种原因,在实际的生产中常使用 25% 的铬铁合金来制造臭氧发生设备。而且在发生设备和计量设备中,不能用普遍的橡胶作密封材料,必须采用耐腐蚀的硅胶或者耐酸橡胶^[3,4]。

2 臭氧消毒的机理

一般认为,臭氧在水中灭菌有两种方式:一种是臭氧直接作用于细菌的细胞壁,将其破坏并导致细胞的死亡;另一种是臭氧在水中分解时释放出自由基态氧^[5]。

自由基态氧具有强氧化能力,可以穿透细胞壁,氧化分解细菌内部氧化葡萄糖所必须的葡萄糖氧化酶,也可以直接与细菌、病毒发生作用,破坏其细胞器和核糖核酸,分解 DNA、RNA、蛋白质、脂质类和多糖等大分子聚合物,使细菌的物质代谢和繁殖过程遭到破坏;还可以渗透细胞膜组织,侵入细胞膜内作用于外膜脂蛋白和内部的脂多糖,促进细胞的溶解死亡,并且将死亡菌体内的遗传基因、寄生菌种、寄生病毒粒子、噬菌体、支原体及热原(细菌病毒代谢产物、内毒素)等溶解变性灭亡。还有学者认为,臭氧作用于细胞的表面,改变了细胞膜的渗透特性,最终导致细胞组分泄露到中间介质中^[2]。

同时我们注意到,臭氧对细菌的灭活反应总是进行得很迅速。与其他杀菌剂不同的是,臭氧能与细菌细胞壁脂类双键反应,穿入菌体内部,作用于蛋白和脂多糖,改变细胞的通透性,从而导致细菌死亡。臭氧还作用于细胞内的核物质,如核酸中的嘌呤和嘧啶破坏 DNA。臭氧对病毒的作用首先是作

用于病毒衣体壳蛋白的四条多肽链,并使 RNA 受到损伤,特别是形成蛋白质。噬菌体被臭氧氧化后,电镜观察可见其表皮被破碎成许多碎片,从中释放出许多核糖核酸,干扰其吸附到寄存体上,臭氧杀菌彻底^[6]。

3 臭氧消毒效果的影响因素

臭氧在用于饮用水消毒时具有极高的杀菌效率,但在污水消毒时往往需要较大的臭氧投加量和较长的接触时间。影响消毒效果的主要因素总结如下。

3.1 原水 pH 的影响

通过动力学试验,在固定气体流量($Q=10\text{ L/h}$)的条件下,考查了在不同 pH 时,臭氧对试验用水的消毒效果。以 pH=6.7 和 pH=8.0 时为例^[7]。试验结果表明,时间相同的条件下,在水质呈酸性时臭氧的存在时间要长于水质偏碱性时的存在时间,故水质显酸性时的消毒效果优于碱性条件下的消毒效果。

3.2 水中其他物质的影响

主要是水中含 COD 、 NO_2^- —N、悬浮固体、色度等,这些物质会消耗水中的臭氧。有时还出现污水臭氧消毒后 COD 增加的现象,这主要是因为臭氧将水中难降解的惰性物质氧化为小分子物质或者将一些环状有机物开环,从而提高了原 BDOC^[8],在臭氧消毒之前对原水进行预处理,尽量彻底地去除有机物是十分必要的。

3.3 臭氧投加量和剩余臭氧量的影响

臭氧用于饮用水消毒的投加剂量比较低,当水中臭氧残余质量浓度为 0.4 mg/L,接触时间为 4 min 时即可满足消毒杀菌的要求^[9]。Absi 的试验表明^[12],当臭氧投加量为 17 mg/L 时,大肠杆菌数由 50 CFU/mL 降至 5 CFU/mL,臭氧投加量增至 20 mg/L 时,大肠杆菌数可降至 1 CFU/mL。

一般而言,不同水质所需的臭氧投加量不同,臭氧的投加剂量越大、接触时间越长,出水水质越好^[10,11]。Petala 对普通活性污泥法二级出水进行深度处理,再经臭氧消毒后出水达到美国 EPA 回用水质标准,但是当臭氧剂量达 26.7 mg/L 时,却表现出对发光细菌的生物毒性,这主要是由于反应过程中产生的消毒副产物所致。试验表明,当出水再放

置 24~48 h 时,生物毒性可大大降低。饮用水消毒通常采用 CT 值(其中 C 代表有效臭氧浓度, T 代表接触时间)作为臭氧工艺的设计参数, CT 值表示消毒过程的有效性。当臭氧用于污水的消毒时,用 CT 值作为设计参数不很准确,因为污水中含有大量消耗臭氧的物质,而这些物质消耗的臭氧并没有起到消毒作用^[13]。李涛等对大庆油田六厂采油污水进行臭氧灭菌试验研究表明,只要臭氧有效传入污水中,2 min 内就能杀死其中的细菌。可见,以转移的有效臭氧量作为控制参数更利于污水臭氧消毒效率的提高^[14]。

3.4 臭氧接触方式的影响

臭氧在水中分解迅速,根据气液传质原理,增加臭氧的传质效率可提高利用率,因此选用不同的投加方式,臭氧的利用率不同。常用的臭氧投加方式有鼓泡法、射流法、涡轮混合法、尼可尼混合法等。

4 臭氧技术在污水处理中的其他应用

臭氧在污水处理中除了作为消毒剂使用,其强氧化性也可用于降低 BOD、COD 脱色、除臭、除味、杀藻,除铁、锰、氰、酚等^[15]。目前臭氧氧化法主要用于印染废水处理、含氰废水处理、含酚废水处理等。其中以除臭脱色应用最为重要。

按照 2003 年 7 月 1 日正式实施的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)4.1.2.1 款规定,当污水处理厂出水引入稀释能力小的水体,并作为城镇景观用水和一般回用水等用途时,污水处理厂出水水质执行一级标准的 A 标准,色度 ≤ 30 倍。再生水厂进水先后经过混凝、沉淀、膜过滤处理。就色度指标而言,进水色度已经满足出水色度要求。但是为进一步脱除二级出水中的色度,改善再生水的感官效果,使再生水在推广初期更容易被用户接受,要求对再生水进行脱色、除臭、灭菌处理^[16]。

废水中的有机或无机物含有硫和氮是引起臭味的主要原因,当投入 1.2 mg/L 低浓度的臭氧于废水中时。就可氧化这些物质起到除臭效果。值得一提的是,臭氧除了脱除异味外,还可防止异味的再产生。这是由于臭氧发生器产生的气体中含有大量的氧气或空气,而产生臭味的物质易在缺氧环境下导致发臭,若采用臭氧处理时,在氧化除臭的同时,形成了富氧环境,可阻止臭味的再产生。臭氧对水体

中的着色有机物具有氧化分解作用微量的臭氧就能起到良好的效果。着色有机物一般是具有不饱和键的多环有机物,用臭氧进行处理时能够打开不饱和和化学键,使分子断键,从而使水变清。

5 结语

臭氧的氧化和矿化能力强,能杀灭一般消毒剂不能杀灭的细菌病毒。臭氧消毒具有高效性、适应性强等特点,出水无消毒剂残留和 THMs。臭氧作为一种高效的杀菌剂在多个领域有广阔的应用前景。但是,臭氧用于污水和再生水消毒还存在一些问题:

(1) 臭氧的制备成本较高、能耗较大、且缺乏有效的持续杀菌能力。

(2) 消毒效果受水质影响较大。

(3) 对于臭氧消毒副产物的研究较少,增加了使用臭氧消毒的风险。

随着污水深度处理技术和污水回用的普及,臭氧消毒的研究和应用将会越来越多,臭氧与其他消毒方法的复合消毒将是今后发展的趋势。

参考文献

- 1 杨基成,曾抗美,梁宏,等. 城市污水臭氧消毒宏观动力学探索. 四川环境,2003, 22(3): 23~25
- 2 王祥勇,陈洪斌,阮久丽. 污水和再生水臭氧消毒的研究和应用. 水处理技术,2010, 36(4): 19~23
- 3 谢文军. 臭氧在市政污水处理中的应用. 城市建设,2010 (5): 103
- 4 Xu P, Janexb L M, Savoyeb P, et al. Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. Water Research, 2002, 36 (4): 1043~1055
- 5 夏志清,杨君,丁从文. 臭氧消毒简介. 化学教育,2006, (10): 7~9
- 6 朱巧英. 臭氧消毒技术在舰船生活污水处理中的应用. 船海工程,2010, 39(6): 24~28
- 7 刘存礼,徐富春. 水的臭氧消毒数学模型和优化设计的研究. 环境科学与技术,1989, (3): 33~38
- 8 Baird, Smith R B, Keith R. Third Century of Biochemical Oxygen Demand. Virginia: Water Environment Federation (WEF), 2002
- 9 Camel V, Bermond A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. Water Research, 1998, 32 (11): 3208~3222
- 10 蒋以元. 城市污水再生利用中的消毒问题研究. 环境工程学报, 2008, 2(1): 16~18
- 11 陈真贤,张朝升,荣宏伟,等. 中水消毒技术研究. 中国农村水利水电,2008(4): 60~62

总磷检测的环境材料分析

姚勇华 石冰

(上海市水文总站, 上海 200232)

摘要 介绍了目前检测水中总磷含量最常用的两种方法。从环境材料的角度分析对比了两种方法对资源能源的消耗及废弃物的排放, 着重关注试剂和能源的使用情况, 并延伸探究各因子在产业链上可能的环境影响。最后总结了两种方法消耗环境材料的主要异同。

关键词 总磷 水质检测 钼酸铵分光光度法 流动注射法 环境材料

1 总磷概述

总磷指的是水样经消解后将各种形态的磷转变成正磷酸盐后测定的结果, 以每升水样含磷毫克数计量^[1]。水中磷可以元素磷、正磷酸盐、缩合磷酸盐、焦磷酸盐、偏磷酸盐和有机团结合的磷酸盐等形式存在。其主要来源为生活污水、化肥、有机磷农药及近代洗涤剂所用的磷酸盐增洁剂等。磷是生物生长必需的元素之一。但水体中磷含量过高(如超过0.2 mg/L), 可造成藻类的过度繁殖, 直至数量上达到有害的程度(称为富营养化), 造成湖泊、河流透明度降低, 水质变坏。磷是评价水质的重要指标。

2 总磷的检测方法

常用测定总磷的传统方法是《钼酸铵分光光度法》(GB 11893—1989), 原理为: 水中的含磷化合物, 在过硫酸钾的作用下, 转变为正磷酸盐。正磷酸盐在酸性介质中, 可同钼酸铵和酒石酸氧锑钾反应, 生成磷钼杂多

酸。磷钼酸能被抗坏血酸还原, 生成深色的磷钼蓝。在700nm波长下, 测定样品的吸光度^[1]。此方法是经典的手工操作法, 易于掌握, 结果可靠, 成本低廉。但相应的, 消解速度较慢较繁琐、误差大是它的缺点。

流动注射法是近来兴起的一种测定总磷的新方法。该方法利用流动注射仪在线连续消解水样, 有效地克服了传统方法的缺点。其原理从根本上与前者相似, 不同在于消解的方式。流动注射法的消解方式更便捷快速、安全稳定, 是目前着力完善的检测水中总磷含量的主力军^[2]。从实际应用上看, 流动注射法与钼酸铵分光光度法的比对结果令人满意, 不过其初期须投入相当的资金购置流动注射仪, 运行的维护费用也较高。

3 两种方法的环境材料分析

化学试验的过程消耗着资源与能量, 以检测实验室的角度出发, 输入的材料是化学试剂、能源以及

- 12 Petala M, Tsiridis V, Samaras P, et al. Wastewater reclamation by advanced treatment of secondary effluents. Desalination, 2006, 195(1-3): 109~118
- 13 李涛, 谭欣, 赵林. 臭氧消毒的控制参数选取和数学模型. 工业用水与废水, 2005, 36(1): 35~37
- 14 Buffle O M, Schumacher J, Salhi E, et al. Measurement of the initial phase of ozone decomposition in water and waste water by means of a continuous quench-flow system: application to disinfection and pharmaceutical oxidation. Water Research, 2006, 40(9): 1884~1894
- 15 高南飞. 臭氧技术在处理生活污水方面的应用研究:[学位论文]. 长春: 吉林大学环境与资源学院, 2004
- 16 张林生, 杨广平, 王薇. 臭氧化法在水处理中的应用. 净水技术, 2003, 22(1): 12~14, 34

- 17 刘运红, 李春国, 刘昆. 再生水厂臭氧系统的工艺设计. 供水技术, 2008, 4(2): 62~64
- 18 冉冉. 臭氧-生物活性炭技术在给水处理中的应用. 广西轻工业, 2011, (1): 79~80
- 19 Glaze W H. Evaluating the formation of brominated DBPs during ozonation. Journal of the American Water Works Association, 1993, 85(1): 96~104

✉ 通讯处: 300457 天津市经济技术开发区第三大街 51 号 W4-C-2 层

电话: 13920310349

E-mail: kliu811230@163.com

收稿日期: 2012-03-02