文章编号:1006-544X(2002)03-0366-03

臭氧在水处理中的制约因素及缓解措施

莫德清,韦平英,周 檀

(桂林电子工业学院 电子工程系,广西 桂林 541004)

摘 要:臭氧作为一种强氧化剂,在水处理中的应用日益广泛.随着对臭氧技术的不断探索和应用,也发现了其应用过程中的一些抑制因素.根据臭氧在水中的反应动力学原理和水质情况,在给水处理中产生的副产物可用臭氧与活性炭联用或适当加入氨氮的方法加以缓解;对循环冷却水中的腐蚀问题要注意臭氧停留时间和加入金属阻蚀剂;在废水处理中可选用不同的联用技术来提高臭氧的效能.

关键词:臭氧;水处理;联用技术;措施

中图分类号:X52;X703 文献标识码:B

臭氧(O_3)常温常压下是一种不稳定的具有特殊刺激性气味的浅蓝色气体,具有极强的氧化能力,在水中的氧化还原电位($\varphi^{\ominus}=2.07$ V)仅次于氟($\varphi^{\ominus}=2.87$ V)[1].臭氧在低浓度下可以进行反应,具有反应快、投量少、氧化能力强、在水中不产生持久性残余和无污染等优点.由于臭氧本身的局限性,反应过程中伴随着一些制约因素产生,影响了臭氧技术在水处理中的应用.如何缓解这些制约因素,成为当前臭氧技术在水处理应用中的重要研究课题.

1 臭氧氧化法水处理技术现状

1.1 饮用水处理

饮用水处理主要关注2个问题,即有效地杀菌消毒和去除微污染物质.臭氧具有很强的杀菌消毒和氧化去除微污染物质的作用,其杀菌能力为氯的数百倍,氧化能力为氯的2倍.由于氯消毒会产生副产物(大约300余种),而这些副产物大多数能诱导哺乳动物产生肿瘤并已被证实[2],臭氧作为其替代品已被世界上很多自来水厂应用.

1.2 冷却水处理

工业用水中70%是作为冷却水,现在循环冷却水方面的问题是循环冷却水浓缩倍数提高,加剧了冷却系统的腐蚀、结垢及微生物生长等危害,以致影响设备的传热效率,威胁设备的寿命.用未杀菌的化学法处理冷却水发现了一种对人体有害的革兰氏阴性病原菌,对环境会造成污染.而臭氧具有杀菌、灭藻、缓蚀和阻垢的功效,可代替传统的化学药剂处理循环冷却水,可以使冷却水在零排放条件下进行,不会对环境造成污染[3].

1.3 废水处理[4~7]

臭氧不仅能氧化水中的无机物,如CN^-,NH_3,Fe^{2+},Mn^{2+},Hg,H_2S等,而且可以氧化难以用生物降解的有机物,如芳烃化合物等.目前臭氧技术已应用于:①处理含酚废水(2~2.5 mgO_3/mg 酚);②处理含油废水(1.0~1.5 mgO_3/mg 油);③处理表面活性剂废水(1.0~1.2 mgO_3/mg 烷烃苯磺酸钠);④处理造纸废水(投加150~170 mgO_3/L时色度降低90%);⑤处理城市污水.当臭氧投加量为20 mg/L时,可使COD降低40%,BOD降低70%,SS降低60%,氨氮降低20%,致癌物降低80%,色度降低60%等.

收稿日期:2002-02-26;修订日期:2002-04-08

作者简介:莫德清(1965-),女,广西桂林人,经济师,工程师,主要从事环境工程方面的教学与研究.

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2　水处理中的制约因素

2.1　给水处理中的臭氧副产物

臭氧在处理微污染水源水时，会因水质不同产生一些不利于人体的有机和无机副产物[8].

2.1.1　*有机副产物*　臭氧可氧化水中多数有机物，如：蛋白质、氨基酸、木质素、腐殖酸、链式不饱和化合物、芳香烃、缩环化合物等等．在臭氧的作用下，不饱和化合物形成臭氧化物，臭氧化物水解，不饱和烃断裂，就会形成较小的有机分子，这些生成物有：甲醛、丙酮酸、丙酮醛、和乙酸等，其产量一般与原水中有机物浓度成正比．有机副产物中，酸类对人体无大的危害，而醛类是致癌和致突变物质．

2.1.2　*无机副产物*　在给水处理中，臭氧氧化生成的副产物最受关注的是溴酸根，它是一种可能致癌物．溴酸根是臭氧与水中溴离子反应生成：

$$Br^- + O_3 \rightarrow O_2 + BrO^-$$

$$HBrO \rightleftharpoons H^+ + BrO^-$$

$$BrO^- + 2O_3 \rightarrow 2O_2 + BrO_3^-$$

当原水中溴化物含量高，pH 值越低时，生成溴酸根的量越大．

2.2　冷却水中的腐蚀问题

利用臭氧处理的冷却水系统已经在化工、炼油、发电等领域中得到应用．这些冷却系统中所采用的材质各不相同，有碳钢、不锈钢、铜、水泥等．臭氧对碳钢、不锈钢因其钝化作用没有什么不利影响，如果采用铜材，则过高的游离臭氧(超过 0.1 mg/L)，使稳定的一价铜氧化物有可能被氧化为二价铜氧化物，铜材会受到腐蚀[9].

2.3　臭氧技术单独使用其效能不佳

臭氧发生器能耗高、臭氧产率低，臭氧浓度一般为 10～33 g/m^3，对于高浓度的有机废水使用单独的臭氧氧化技术，耗时较长．如在含 TOC 为 550 mg/L 的刚果红废水中，刚果红要经过 4～5 h 的臭氧氧化才能达到最佳效果[10].

3　缓解制约因素的措施

可以采用臭氧与其它方法的联用、控制臭氧浓度和反应时间等来加以缓解臭氧技术在水处理中的制约因素.

3.1　降低给水处理中副产物的方法[8]

3.1.1　*氨氮的抑制作用*　在原水中投加少量的氨氮，可抑制溴酸根和醛类的生成，反应机理如下：

$$HBrO + NH_3 \rightarrow NH_2Br + H_2O$$

$$NH_2Br + 3O_3 \rightarrow NO_3^- + Br^- + 3O_2 + 2H^+$$

$$3HBrO + 2NH_3 \rightarrow N_2 + 3HBr + 3H_2O$$

$$CH_3CHO + NH_2Br \rightarrow CH_3CN + HBr + H_2O$$

$$CH_3CN + 2HBrO \rightarrow CHBr_2CN + 2H_2O$$

溴化物与臭氧反应过程中产生的次溴酸根和氨氮反应很快，能抑制溴酸根的生成，生成的溴胺在臭氧氧化下将硝酸化，而且溴胺还可以与水中的醛类发生反应，从而减少了醛类的生成量.

3.1.2　*臭氧与活性炭联用*　臭氧与活性炭(PAC，GAC，BAC)联用：①可以吸附有机物和微生物，使活性炭表面形成生物膜，增加了有机物的可降解性，降解物在臭氧的氧化作用下转化成酸类，从而降低了醛类的生成．②可以还原生成的溴酸根副产物，若将活性炭表面的碳元素用 C^* 表示，表面氧化剂用 CO_2^* 表示，溴酸根被表面碳元素还原，发生如下反应：

$$C^* + BrO_3^- \rightarrow BrO^- + CO_2^*$$

$$C^* + 2BrO^- \rightarrow 2Br^- + CO_2^*$$

还原后的溴离子，依靠水的扩散和输移带走．根据 M. Siddiqui 等人[11] 的试验结果，当进水中 BrO_3^- 为 25～100 μg/L，DOC 为 0.2～5.1 mg/L 时，GAC 接触时间 3～10 min，出水中 BrO_3^- 可降至检测限以下.

3.2　臭氧冷却水系统的缓蚀措施

降低冷却水系统的腐蚀，可通过控制臭氧的浓度和停留时间或联合使用缓蚀剂和阻垢剂．O. Leitzke 采用臭氧连续注加法[12]，即加入少量特种金属阻蚀剂．在水泵的出水口设置一个臭氧投入点，臭氧量控制在 0.1～0.15 mg/L，停留时间在 10～60 min，铜的腐蚀速率低于 0.01 mm/a.

3.3　臭氧联用技术可使臭氧的效能提高

研究表明[13]，臭氧氧化污染物的途径有 2 种，①臭氧通过亲核或亲电作用直接与污染物反应，如：

$$O_3 + CN^- \rightarrow OCN^- + O_2$$

$$OCN^- + O_3 \rightarrow CO_2 + N_2 + O_2$$

②臭氧在一些介质作用下，与 OH^- 和 H_2O 反应，生成强氧化性的自由基：

$$O_3 + OH^- \rightarrow O_2 + HO_2^\cdot$$

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$$O_3 + HO_2^{\cdot} \rightarrow 2O_2 + OH^{\cdot}$$

$$O_3 + H_2O \rightarrow OH + HO_3^{\cdot}$$

$$OH + HO_3^{\cdot} \rightarrow 2HO_2^{\cdot}$$

$$H_2O^{\cdot} + O_3 \rightarrow 2O_2 + OH^{\cdot}$$

通过活泼的自由基（主要是 $OH^{\cdot}$）与污染物反应.

G V Buxon 等人[14]研究发现，臭氧与有机物反应和羟基自由基与有机物反应的反应速率常数相差甚大（表 1）. 可见，要提高臭氧的效能，重点应提高水中羟基自由基的量，而臭氧与活性炭(BAC 法)、臭氧与双氧水(O_3/H_2O_2 法)、臭氧与紫外光(O_3/ UV 法)等方法联用均能产生大量的强氧化性的羟基自由基[15, 16]. 张彭义等人[17]的实验也表明，臭氧/活性炭对苯甲酸、对氯苯甲酸、乙酸钠的降解速率比单独臭氧作用时的速率都有所提高，其中乙酸钠的降解速率常数提高了 5 倍.

表 **1** 不同反应流程中 **3** 种有机物的降解速率常数

Table 1 Degradation rate of 3 organic compounds in various processes

有机物	与臭氧反应速率常数/ s^{-1}	与羟基自由基反应速率常数/ s^{-1}
苯甲酸	1.2±0.2	5.9×10^9
对氯苯甲酸	<1	5×10^9
乙酸钠	$<10^{-4}$	0.08×10^9

除此之外，也可以对污水进行前期处理后，再臭氧化，来提高臭氧的利用效率. 如当 SS 含量较高时采用絮凝沉淀处理后，再进行臭氧化，可以降低臭氧的使用量，降低费用.

4 结 语

臭氧氧化技术在水处理中日益普及，针对实际应用中出现的制约因素，采用何种臭氧联用技术、对不同的水质如何确定臭氧的加入量、反应条件、停留时间和选择不同的反应流程等，还有待于进一步探索和研究.

参考文献：

[1] 武汉大学. 无机化学 [M]. 北京：高等教育出版社，2000. 496～498.

[2] 林 辉. 氯消毒饮用水的毒性及其流行病学研究进展 [J]. 中国消毒学杂志，2000，17（2）：89.

[3] 王业耀. 臭氧处理循环冷却水的研究与应用 [J]. 现代化工，1995，（8）：9～12.

[4] 张嘉义，祝万鹏. 臭氧水处理技术的进展 [J]. 环境科学进展，1995，3（6）：18～24.

[5] 许 正，毛本将，赵君科. 臭氧氧化法处理印染废水 [J]. 四川环境，1999，18（1）：13～15.

[6] 龚 勇，秦冬梅. 臭氧在消解水中残留农药的试验研究 [J]. 农药科学与管理，1999，20（2）：16～17.

[7] 刘全校，安郁琴. 臭氧用于治理制浆造纸废水 [J]. 纸和造纸，2000，（4）：44.

[8] 周 云，梅 胜. 给水处理中的臭氧副产物 [J]. 中国给水排水，1999，15（2）：27～28.

[9] 赖万东，杨卓如，陈焕钦. 臭氧在冷却水中缓蚀与阻垢机理的研究 [J]. 工业水处理，1999，19（3）：24～25.

[10] Nobuyuki Takahashi. Variation of biodegradability of nitrogenous organic compounds by oxodation [J]. Wat. Res., 1994，28（7）：1563～1570.

[11] Siddiqui M. Bromate ion removal by activated carbon [J]. Water Researich，1996，30（7）：1651～1660.

[12] Schaem mlein K，Leitzke O. 联合臭氧和水质稳定剂处理循环冷却水 [J]. 工业水处理，1999，19（1）：29～32.

[13] Weiss J. Kinetcs and mechanism of ozone catalytic decomposition [J]. Trans Faraday Soc，1935，31：668.

[14] Buxon G V，Greenstock C L，Helman W P，*et al*. Critical review rate constants for reaction of hydrated electrons，hydrogen atom and hydroxyl radicals in aqueous solution [J]. Journal of Physical Chemistry Reference Data，1988，17（2）：513～844.

[15] Logemann F P，Annee J H J. Water treatment with a fixed bed catalytic ozonation process [J]. Water Science and Technology，1997，35（4）：353～360.

[16] Andreozzi R，Caprio V，Insola A，*et al*. The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution [J]. Applied Catalysis A：General，1996，138：75～81.

[17] 张彭义，余 刚，孙海涛，等. 臭氧/活性炭协同降解有机物的初步研究 [J]. 中国环境科学，2000，20（2）：159～162.

Ozone’s retardancy in water treatment and its relieving measures

MO De-qing，WEI Pin-ying，ZHOU Dan

（*Department of Electronic Engineering*，*Guilin Institute of Electronic Technology*，*Guilin* 541004，*Guangxi*）

Abstract：Ozone，as a strong oxidizer，is more and more commonly used in water-treatment. moreover，with the development and exploration in the ozone-oxidating technique，ozone’s retaudancy has been found. In accordance with the relative principles of dynamics and specific water conditions，the by-products in water supply treatment would be moderated by integrating ozone and activated carbon or by adding ammonia nitrogen. As for the corrosion in circulating cooling water system，we must be aware of the duration time of ozone in the water and add some metallic antiseptic. Integrated techniques used in waste water treatment could improve ozone’s utility.

Key words：ozone；water treatment；united technique；measure

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net