

王宝贞 王 琳 主编
王惠民 沈耀良 主审

水与废水的 深度氧化 处理技术

河海大学出版社

水与废水的深度氧化处理技术

主编 王宝贞 王琳

参编 王欣泽 王黛

王丽 李继

主审 王惠民 沈耀良

河海大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

水与废水的深度氧化处理技术/王宝贞,王琳主编.
—南京:河海大学出版社,2000.8

ISBN 7-5630-1224-9

I.水... II.①王...②王... III.①水处理-氧化-
技术②废水处理-氧化-技术③ IV.①TU991.2②X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 69063 号

书 名 / 水与废水的深度氧化处理技术

书 号 / ISBN 7-5630-1224-9/X·7

责任编辑 / 朱 辉

封面设计 / 张世立

出 版 / 河海大学出版社

地 址 / 南京西康路 1 号(邮编:210098)

电 话 / (025)3737852(总编室) (025)3722833(发行部)

经 销 / 江苏省新华书店

印 刷 / 丹阳市教育印刷厂

开 本 / 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 10 260 千字

版 次 / 2000 年 8 月第 1 版 2000 年 8 月第 1 次印刷

印 数 / 1-650 册

定 价 / 25.00 元

前 言

目前,在饮用水净化和废水处理方面,正面临新的挑战。随着经济的发展,尤其是现代化工业、农业和第三产业的发展以及人民生活水平的不断提高,对用水的量和质也在不断增长和提高,由此产生越来越多的城市污水、工业废水和农田径流污染水,所含污染物的种类和数量也在不断增多,其中含有越来越多的难以生物降解或不能生物降解的人工合成有机化合物,经常规二级处理(如活性污泥法生物处理)后,残留在出水中随污水排入受纳水体后,会在水生食物链系统中富集,以及污染饮用水源。采用常规的给水净化技术,如混凝沉淀、过滤和投氯消毒不能有效地将其去除,经氯化消毒后,会产生具有三致作用的有机氯化物,如三卤甲烷等。

因此,为了有效地从废水和饮用水中去除不能或难生物降解的有毒有害有机化合物,目前正在研究、开发和应用生物法以外的更有效的物化处理技术,如活性炭吸附,膜分离技术,包括微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)、反渗透(RO),紫外线照射技术,和化学氧化,如用臭氧、二氧化氯、过氧化氢等强氧化剂以及更加有效的深度氧化工艺(Advanced Oxidation Process,简称 AOP)等。它们或者采用两种氧化剂联用发生协同效应,或者与催化剂联用,加速反应过程,以提高处理效率和出水水质。

90年代,在世界上,尤其在经济和科技最发达的美国,其饮用水出现了几起大规模水传播阴孢子虫等病原寄生虫病的爆发,造成数十万人感染,数千人住院和上百人的死亡,令世人震惊。使人们清楚地认识到,即使美国拥有最先进的饮用水净化技术和净水设施,对小小的病原微生物的肆虐也无能为力。因此,这就促进了欧美研究、开发和应用以去除阴孢子虫为主的病原微生物的有效处理技术;同时在污水的高级处理与回收再用中,也正在研究、开发和应用能有效地去除阴孢子虫等病原微生物和难降解的有毒害的有机化合物的处理技术,其中最有效和最有价值的是膜分离法和深度氧化法。

为了适应水处理新技术发展的需要,本书将污水和饮用水处理的深度氧化技术予以比较全面和系统的介绍,内容涉及小试、中试和工程实践的一些成果,兼顾理论与实践。因此,本书对环境科学、环境工程、给水排水工程、市政工程、水资源管理等有关专业或学科的教学、科研、设计、工程及工艺管理等方面的人员和研究生、本科高年级学生都有参考价值。希望这本书使读者读后有所收获而对自己从事的工作有所收益。

由于编者水平有限,在本书中难免有不少失误和不足之处,希望读者不吝指正。

在本书编写过程中得到秦晓荃、张捍民等同志的诸多帮助,谨致衷心的感谢。

本书的出版,得到了河海大学出版基金的资助,在此表示衷心感谢。

编 者

2000年1月,哈尔滨

目 录

第一章 概 述	1
一、引 言	1
二、无机物去除	3
三、天然有机物的氧化	4
四、微量有机污染物的去除	6
五、消毒	10
第二章 给水与废水的深度氧化处理的原理	17
一、羟自由基($\cdot\text{OH}$)	17
二、光催化化学氧化法	22
第三章 深度氧化处理工艺	26
一、光化学反应器的设计及处理效能	26
二、光化学处理渗沥液	30
三、光催化氧化反应器—降膜光催化反应器的设计	34
四、固定床催化臭氧化法	36
五、复合式 AOPs 工艺	39
六、撞击式臭氧反应器 CHEMOX 工艺废水处理	43
七、应用臭氧和过氧化氢在管道反应器中氧化三氯乙烯和高氯乙烯	47
八、用超声波/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuO}$ 工艺分解苯酚和三氯甲烷	55
九、利用薄膜光照反应器去除渗滤液的 TOC 和降解其中的污染物	61
第四章 二氧化钛光催化氧化与湿法氧化技术	72
一、概述	72
二、氧化钛光催化氧化的原理	72
三、太阳能水处理原理和反应器	79
四、湿法空气氧化(WAO)和湿法空气催化氧化(CWAO)	87
第五章 饮用水臭氧化-生物活性炭深度净化技术	97
一、概述	97
二、 O_3 -BAC 处理技术	100
三、 O_3 -BAC 为主的深度净化水厂实例	113

第六章 臭氧—紫外线联合氧化技术..... 127

 一、紫外线及其应用 127

 二、紫外线辐射对臭氧在水中分解的影响 131

第七章 深度氧化及其它方法去除饮用水病原微生物..... 143

 一、引 言 143

 二、水传染病原微生物的特性与危害 144

 三、水传染病原微生物的去除技术 147

第一章 概 论

一、引 言

水污染的日益加剧和对水质要求的提高,促进了水处理技术的发展,出现了许多新的物理、化学和生物处理技术。在这些方法中,对于那些难以生物降解或对生物有毒害的物质的前处理或后处理,化学方法显示出了独特的优势。

在水与废水处理中,溶解性有机化合物和微污染物的化学氧化法受到越来越广泛的关注,其原因是这种技术能将有害的有机化合物转变成无害的无机化合物,如 H_2O 、 CO_2 、无机盐等,彻底实现了污水中污染物的完全去除和无害化。

早在 1835 年和 1947 年 Semmdwens 等人就使用了氧化剂分解由微生物、无机废物和有毒化学物质引起的水污染中有毒物质,这是最早将氧化工艺应用于废水处理的实践。时至今日,氯氧化消毒工艺仍广泛应用于给水、游泳池水和废水处理中。氯氧化工艺虽然是人类应用最早和最广泛的工艺,但由于氯对于水中的许多污染物(如重金属离子、有机溶剂)等的分解作用很弱甚至根本不起作用,而且由于氧化不完全而形成一些三致物质如三卤甲烷 THMs 等,限制了它的应用。由此促进了其他先进的氧化工艺开发研究。目前,国外常用于废水处理的氧化剂为过氧化氢(H_2O_2)、臭氧和二氧化氯等。这些氧化剂的氧化都是利用氧化剂形成具有强氧化性的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 作为氧化中间产物来实现氧化的。

近年来,以提高 $\cdot\text{OH}$ 生成量及生成速度为主要研究内容的深度氧化技术(Advanced Oxidation Technology 简称 AOT),得到了长足的发展,出现了过氧化氢和紫外线($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)联用,臭氧和紫外线联用(O_3/UV)等工艺方法。其不同的组合方式又取决于所处理废水的性质。如臭氧,虽然有较高的氧化电位($E_0 = +2.07\text{V}$),但其与紫外光联合作用,可以在水溶液中产生比臭氧氧化电位更高的氧化剂羟基自由基($\cdot\text{OHE}_0 = +3.06\text{V}$),使氧化能力大大提高。但对造纸厂的制浆废水处理研究中发现, O_3/UV 工艺的氧化效果并不如单独使用臭氧效果理想,而臭氧和生物氧化结合却获得了较理想的处理效果,尤其在饮用水的深度氧化方面,臭氧生物碳的联合工艺已经多方验证。因此深度氧化以及它与其他处理工艺组合的系统受到人们越来越多的关注与应用。

由天然水生产饮用水需要去除其中许多化合物,主要是无机物、腐殖质和微污染物。臭氧因其具有很强的氧化能力在近年来广泛地应用于饮用水处理中。但是,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,一般宜于采用所谓深度氧化法(Advanced Oxidation Process, AOP),用产生羟基自由基的方式来进行更彻底的氧化。

化学氧化有预氧化,中间氧化和最后消毒。通常预氧化用于去除无机化合物、色度、浊度、悬浮固体和异臭味等,同时降解部分天然有机物和灭活微生物;这种预处理一般强化了混凝-絮凝-澄清过程。中间氧化的目的是降解有毒有害微污染物,去除三卤甲烷前质和提高可生化性;为了彻底去除有机物,还需依靠随后的砂滤或粒状活性炭(GAC)过滤。因此,最后消毒应去除所有剩余的微生物和使消毒副产物形成量最小。表 1-1 列出了在饮用水

处理中臭氧及其与其他氧化剂联用(如 O_3/H_2O_2 和 O_3/UV)的效果。

表 1-1 天然水处理中臭氧及其与其他氧化剂联用的效果

处 理	水	氧化剂	产生的效果	参考文献
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	Rice, 1980 Van, Hoof, et al, 1986 Graham, et al, 1994 Odegard, et al, 1986 Casellas, et al, 1983 Schechter and singer, 1995 Albidress et al, 1995
	地表水 (含溴酸盐)	O_3/H_2O_2 O_3 O_3	有助于混凝和絮凝 THMs 稍有减少, 溴化 THMs 形成	Paode, et al, 1995 Amy, et al, 1991
	地下水	O_3	除铁 Fe, Mn, Pb, Cu, As, Cd, Zn 等 金属的去除	Cromley and Oeonner, 1976 Nieminski and Evans, 1995
	地表水和 地下水	O_3/H_2O_2 O_3	臭味去除, TOC 减少 杀虫剂降解 控制 DBPs	Martin, 1993 Paillard, et al, 1992 Shukairy and summers, 1992
	地表和地下水 (含溴酸盐)	O_3/H_2O_2 O_3	醛类形成 THMs 前质去除 溴酸盐形成	Glaze et al, 1989 Duguet et al, 1985 Lefebvre et al, 1995
中间氧化	地表水	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	Kainulainen et al, 1995 Hart, et al, 1995 Lefbvre and Croue 1994; 1995 Prevost et al, 1995 Wricke et al, 1995
		O_3/H_2O_2	杀虫剂降解	Paillard et al, 1990 Prados et al, 1995a
		$O_3, O_3/H_2O_2$	杀虫剂降解	Meijers et al, 1995a, b Imbert et al, 1996
	地表水 (含溴化物)	O_3 $O_3, O_3/H_2O_2$	氯仿和溴酸盐形成, THMFP 减少 溴酸盐形成	Baumgardt et al, 1995 Kruithof et al, 1995
	地下水	$O_3/UV, O_3/H_2O_2$	氯化烃去除	Schwammleim and leizke 1995
	地表和地下水 地表和地下水 (含溴化物)	$O_3, O_3/H_2O_2$ O_3 $O_3, O_3/H_2O_2$	醛类和酮酸形成 溴酸盐形成 溴酸盐形成	Jammes et al, 1994, 1995 Lefebvre, et al, 1995 Legube et al, 1995
消毒	地表水	$O_3, O_3/H_2O_2$ O_3	贾第虫孢子灭活 阴孢子虫卵囊灭活	Wolfe et al, 1989 Reading and Bell, 1995

化学氧化的作用有:(1) 去除无机物;(2) 改善混凝-絮凝过程;(3) 氧化天然有机物;(4) 氧化微污染物;(5) 消毒。

二、无机物去除

1. 铁、锰、氨氮、溴酸盐等的去除

采用预氧化去除无机物可大大节省所需的处理时间,但其处理出水须经过滤或混凝-絮凝-澄清进行进一步处理。此法由于氧化形成不溶性化合物,因而能去除金属离子,如铁、锰等。同样,氨氮由臭氧缓慢地氧化成硝酸盐离子,因此,它可通过随后在砂滤池或粒状活性炭滤池中的生物硝化和代谢同化予以去除。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 ,它进一步与氨反应,形成 N_2 和 Br^- ; Br^- 可再被 O_3 氧化,从而可迅速地去除氨。

水中溴化物在预氧化中被优先氧化,形成次溴酸/次溴酸盐(HOBr/BrO^-),并经较长的氧化时间后,形成潜在致癌性的溴酸盐。因此,必须尽量减少其产生量。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 $25\mu\text{g}/\text{L}$ 。为了尽量减少溴酸盐的形成量,可通过优化控制臭氧化条件来实现。

深度氧化技术(AOPs)是限制形成溴酸盐的另一种有效的措施。由于羟自由基($\cdot\text{OH}$)消耗了臭氧,或当其与 H_2O_2 联用时,由于形成 Br^- 而使次溴酸/次溴酸盐产量减少。因此可以通过控制高的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 比值减少溴酸盐的形成。此外,通过往臭氧中加催化剂 TiO_2 也可减少含溴化物地表水中溴酸盐的形成,这是或者由于在存在催化剂的情况下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,或者由于分子臭氧跟催化剂的反应而形成 $\cdot\text{OH}$,它对溴化物的氧化不够有效。在臭氧化之后加活性炭吸附步骤也能减少水中溴酸盐的含量。

2. 对混凝—絮凝过程的改进

低臭氧投量($0.5\text{mg}/\text{L} \sim 1.0\text{mg}/\text{L}$),能强化混凝-絮凝过程。为此提出了一些解释:形成一些具有较大疏水性的小分子物质;形成一些氧化的官能团(如羧酸)或发生聚合效应。事实上一些研究证明可能由氧化引起聚合。例如在饮用水处理中,水中的2,4-二氯酸在臭氧化的过程中形成了不溶的极性聚合物(六聚物)。其他的研究指出,在对单一的酚化合物或腐殖质臭氧化时出现聚合现象。相反,某些研究结果证明,预臭氧化对混凝有害。Becher 和 O'Melia(1995,1996)指出,模拟水经臭氧化处理后,其分子量的分布有明显的减小;因此,为了使浊度和总有机碳(TOC)达到最佳的去除效果,需要增加混凝剂的投量。实际上,为了引起聚合需要控制臭氧的最佳投量,当超过这一最佳投量时,将会因聚合物氧化成较小的分子而对混凝有害。因此,适宜的臭氧化条件利于 TOC 和溶解性有机碳(DOC)的减少,并促进絮凝作用。研究发现,臭氧与 H_2O_2 联用时,所需的最佳臭氧投量将有所减少。

最近的研究发现,单用臭氧不能使被天然有机物覆盖的颗粒发生脱稳,这一效应只能在水中存在络合剂的情况下发生。预臭氧化的这种有利效应的唯一机理,是由于臭氧化而产生更多的配合基位置,使钙与天然有机物的强化缔合,以及与副产物(如草酸)的强化缔合。

这就排除了有机物在颗粒上的吸附,减少了表面电荷,从而降低了颗粒的稳定性。

三、天然有机物的氧化

1. 去除天然有机物

地表水和地下水含有大量的有机物,它们对水质是十分有害的,例如使水产生色度和异味,以及腐殖质在最后氯化中能形成三卤甲烷类化合物(THMs);配水系统含有天然有机物时会促进细菌增殖,从而可引起公共卫生问题。因此,应当在水处理过程中通过化学氧化去除天然有机物。

2. 去除色度和 UV 吸光率

腐殖质的臭氧氧化,在大多数情况下,能使生色的芳香性基团开环分解使腐殖质解聚而导致很快的脱色和 UV 吸光率的减少。这种解聚作用可以通过含有大量腐殖质的天然水处理后,检出酚和酸类化合物得到证明。后来 Anderson 等人(1986)证明,形成了小分子量的化合物。这表明臭氧最初氧化了腐殖质的最易反应的部位。Xiong 等人的研究(1992)也支持这样的观测,他们对含富里酸的水溶液进行了臭氧氧化的研究,结果证明,在恒定的臭氧剂量下,富里酸上某些特定的部位(芳香部分或共轭双键)容易与臭氧发生作用。最初阶段主要是由于臭氧的分子攻击发生加成反应,随着反应时间的延长,便发生自由基的链式反应(即使在 $\text{pH} < 2.6$);随着 pH 的升高,在氧化中较早地出现自由基反应。认为乙醛酸和过氧化氢是富里酸的主要副产物,而且是延时氧化中发生的自由基链式反应的前质。

3. 减少 TOC 和 DOC

腐殖质经臭氧氧化后,TOC 或者减少,或者不改变。实际上不同来源的腐殖质可能与臭氧发生不同的反应。但是不管 TOC 和 DOC 的结果如何,腐殖质的臭氧氧化导致形成小分子化合物,主要是醛类(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),由于它们对臭氧的抗性而积累于溶液中。甲醛已被证明有致突变和致癌的作用,其他一些副产物可能具有相似的性质。如果同时还含有大量溴化物,在进行臭氧氧化可能形成溴酸盐化合物,如 3-溴-2 甲基-2 丁醇。它们共同作用,不再是简单的叠加,而是对人体健康更加有害。

为了使天然有机物的完全矿化,进行了深度氧化法的研究。采用的 Sonozone 法(O_3 /超声波联用法)使配制的富里酸水溶液达到高的 TOC 去除率(90%)(Olson and Barbier, 1994)。但是,在某些情况下,例如,当原水含有碳酸盐时,这种水在氧化之前应进行预处理,否则由于碳酸根离子的捕获效应,TOC 的去除将受到抑制。Gracia 等人(1996)指出,在存在金属催化剂的条件下,腐殖质的臭氧氧化可获得较高的 TOC 去除率;用 Mn(II) 和 Ag(I) 可获得最好的结果,它们会引起臭氧的分解。但是,矿化是不完全的,还能检出一百多种副产物,如酞酸盐和二羧酸等。由 TiO_2 组成的固体催化剂的臭氧催化氧化(Catla zone 法),也能有效地减少配制的酸水溶液中的 DOC。

4. 提高可生物降解性

天然水的臭氧氧化产生的一些小分子化合物,能较好地吸附在活性炭上,但是臭氧氧化增

加了有机化合物的极性反而降低了在活性炭上的吸附性能。但是,臭氧氧化增强了有机化合物可生物降解性,在最后消毒步骤之前采用 O_3 /GAC 联用方法有效地降低出水中的 DOC。例如由臭氧氧化形成的醛类和羧酸类小分子量的有机物通过一种具有生物活性的介质(如 GAC 或慢砂滤池)就能容易地被去除。Jammes 等人(1994)调研了一些用臭氧氧化工艺的处理厂的水,那些在臭氧氧化步骤之后接以 GAC 过滤的水厂,在臭氧氧化步骤之后醛类含量增加,但是大部分(60%~75%)通过随后的 GAC 过滤后被去除。另一些研究证明,GAC 滤池接受经臭氧氧化的腐殖酸或富里酸溶液,其生物活性比接受非臭氧氧化溶液的 GAC 滤池要高。可见, O_3 /GAC 系统由于生物活性增强大大补偿了 DOC 在 GAC 上吸附性的损失而比 GAC 系统的处理效能更好。并且, O_3 /GAC 法出水具有良好的生物稳定性。Dussert 和 Kovacic(1995)报导,通过对 GAC 滤池的长期(2 年)运行效果的研究,GAC 滤池受到剩余臭氧的影响很小,并肯定了这种方法在饮用水处理中的巨大潜力。最近的研究表明,用深度氧化技术,例如 O_3/H_2O_2 和 O_3/γ 辐射比单用臭氧可更有效地提高污染物的可生物降解性(Karpel Vel leitner et al,1997)。

最近报道了另一种处理方法,即臭氧氧化、粉末活性炭吸附和超滤联用法,Cris 法(Baudin, et al,1995),能有效地去除嗅、味,限制消毒副产物的形成并改善其可生物降解性。

5. 减少三卤甲烷生成势(THMFP)

三卤甲烷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、二溴氯甲烷和溴仿等。主要卤仿前质是原水中的富里酸和腐殖酸,经氯化后其氧化副产物形成三卤甲烷。此外,含有溴化物的富里酸水溶液的臭氧氧化,会在最后氯化中形成溴酸化合物(Xie and Rechhow,1993)。

一旦形成 THMs,化学氧化不能将其去除,因此必须在最后消毒之前将其前质降解。有些研究报道,经臭氧氧化处理,THMFP 可能有所减少,这是由于腐殖质降解成小分子量的化合物,它们对氯的反应较弱。但是同时水中存在的溴化物被氧化成次溴酸盐,它随后继续形成溴酸盐等化合物。

除了臭氧能去除三卤甲烷前质外,深度氧化法(AOPs),如 O_3 /UV 和 O_3/H_2O_2 更加有效。但化学氧化可能有双重作用:一方面破坏了 THMs 的原前质,另一方面又形成 THMs 的新前质。因此,THMs 的产生与氧化程度有很大的关系;此外,还与氧化的 pH 值有关。

6. 释出截留化合物

富里酸和腐殖酸的结构(亦即由氢键连接分子筛矩阵中的酚酸和苯羧酸)中有许多孔穴,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;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,从而使 TOC 增加或使毒性增强。如在一些氧化反应中观察到 Fe、Mn、挥发性物质、肽酸盐和脂肪酸酯等的释出。

因此,这类天然有机物的氧化不可避免地形成氧化副产物并可能释放出被捕获截留的化合物。为此,比较合理的工艺是将化学氧化与 GAC 过滤吸附联用,以尽量减少这些在饮用水中不希望有的化合物的含量,避免在最后消毒时形成三卤甲烷。

四、微量有机污染物的去除

原水中特别是在地表水中的总有机碳主要是由腐殖质和可能存在的其他微污染物构成的,它们的化学氧化降解是一个复杂的过程,其去除效率取决于水中微污染物的性质,例如是否存在天然有机物或碳酸盐等。

在利用分子臭氧和 $\cdot\text{OH}$ 氧化(如 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 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描述:

$$-d[\text{M}]/dt = k_{\text{O}_3}[\text{O}_3][\text{M}] + k_{\cdot\text{OH}}[\cdot\text{OH}][\text{M}]$$

式中, k_{O_3} 和 $k_{\cdot\text{OH}}$ 分别是 M 跟分子臭氧或跟 $\cdot\text{OH}$ 的动力学反应速率常数,已经计算出许多微量有机污染物的这些常数值。由于 $\cdot\text{OH}$ 具有较高的氧化能力, k_{O_3} 值一般较低,约为 $5 \sim 100\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$,而 $k_{\cdot\text{OH}}$ 高几个数量级,在 $10^7 \sim 10^{10}\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的范围内。因此在上述方程式中第一项往往可忽略不计。

对天然水中的有机微污染物已做了大量的研究。在此仅介绍最常见的化合物的处理结果。

1. 氯苯类

用分子臭氧氧化氯苯类化合物在 $\text{pH } 2$ 时相当缓慢($k_{\text{O}_3} = 0.06 \sim 3\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)。对于 1,3,5-三氯苯的臭氧氧化表明,在较高的 pH 时由于形成 $\cdot\text{OH}$,反应速率增加。在实际工程上建议应用深度氧化(AOP)系统,如 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 能有效的降解。用此法时,动力学反应速率常数的平均值为 $4 \times 10^9\text{M}^{-1}\text{s}^{-1} \sim 5 \times 10^9\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Haag and Yao, 1992; Kochany and Boltan, 1992)。

2. 多氯联苯类(PCBS)

多氯联苯类化合物跟分子臭氧的反应速率很低,其 $k_{\text{O}_3} < 0.9\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$,这是由于其芳香环被氯取代而失去活性(Yao and Haag, 1991)。此外,氧化后产生环裂开产物中含有氯原子而可能对人体健康有害。好在这些化合物比较容易与羟自由基反应, $k_{\text{OH}} = 4.3 \sim 8 \times 10^9\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Haag and Yao, 1992)。氧化反应是通过在一个非卤代的位置上的羟基化合而进行的,因此卤代越多的化合物,其反应性越差。

3. 多环芳烃(PAHs)

Trapido 等人(1995)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内在 $\text{pH } 3 \sim 6.5$ 的条件下被臭氧有效地降解,并具有如下的反应顺序:苯并 α 芘($5.3 \times 10^4\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) > 芘($3.6 \times 10^4\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) > 蒽($2.7 \times 10^4\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) > 菲($1.0 \times 10^4\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) $\geq$ 萤蒽($9.5 \times 10^3\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) > 苯并 ghi 芘($8.4 \times 10^3\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) > 芴($4.2 \times 10^3\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)。由于它们在中性和酸性介质中比在碱性介质中具有较高的反应速率,因此结论是它们主要跟分子臭氧发生反应。这些研究结果跟以前计算的一些反应速率常数相一致,例如,萘($550\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, 在 $\text{pH } 5.6$ 时)和 $3000\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($\text{pH } 2$ 时)。同样与饮用水处理相同的实验的条件下,芘被臭氧在 1 分钟内完全破坏。

4. 杀虫剂

用臭氧氧化通常能有效地去除杀虫剂,且往往与它们的水溶性有关,但是应用深度氧化法(AOP)如 O_3/H_2O_2 (Prados et al, 1995a) 或 O_3/UV (Gahr and Niessner, 1995), 往往能更快地降解杀虫剂。

(1) 有机氯杀虫剂

分子臭氧对含有几个氯原子的杀虫剂或空间受阻的非饱和杀虫剂的反应很差(对丙体六六六, 氯丹和内氯甲桥萘(endrin) $k_{O_3} < 0.04 M^{-1} s^{-1}$ (Yao and Haag, 1991)。在分子上存在可接近的非饱和环使其具有较好的反应性(对于甲氧滴滴涕 $k_{O_3} = 270 M^{-1} s^{-1}$ (Yao and Haag, 1991)。但是, 单用臭氧氧化, 由于其动力学反应速率常数较小, 虽然可以有效地降解, 还需要靠羟自由基的氧化作用, 对于丙体六六六, 氯丹和内氯甲桥萘, $k_{OH} = 2.7 - 170 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$; 对于甲氧滴滴涕 $k_{OH} = 2 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ (Haag and Yao, 1992)。因此, 应用 O_3/H_2O_2 能够部分地降解丙体六六六; 检出的副产物表明其主要反应是脱除氯化烃(Prados et al, 1995b)。但用此法仍不能达到完全的降解, 对硫丹也是如此。因此, 应当应用补充处理法(主要是 GAC 过滤)以除去这些化合物。

必须指出, 五氯酚跟臭氧反应很好, $k_{O_3} \gg 3 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$, (Hoigne and Bader, 1983)。

(2) 有机磷杀虫剂

有机磷杀虫剂, 比有机氯杀虫剂容易被臭氧氧化降解。例如, (Roche 和 Prados, 1995) 报道了在 pH 8.3 进行臭氧氧化时, 马拉硫磷和甲基对硫磷都能被有效地去除, 分别达到 > 99% 和 91.2% 的去除率。二嗪农和 dimethoate (二甲酸) 也有相似的结果 (Meijers et al, 1995b)。最近发现采取 O_3/H_2O_2 联用法, 单丁烯磷(monocrotophos) 在 20 分钟内几乎完全被降解(> 95%) (Ku and Wang, 1997)。

(3) 氨基甲酸酯

Mason 等人(1990)研究了 4 种氨基甲酸酯, 即涕天威(aldicarb), 甲氨基甲酸萘酯(carbaryl, 又称西维固), 灭多虫(methomyl, 或称甲氨基叉威)和杀灭威(Propoxur), 在消毒阶段使用臭氧的去除情况。观察到甲氨基酯(涕天威)和灭多虫比芳香甲氨基酯能较快地降解。亚砷涕天威被检出, 它是硫代氨基甲酸盐的副产物之一。有关的机理可能是, 臭氧对硫原子的亲电攻击。这些结果与(Yao 和 Haag, 1991)的研究结果一致, 他们确定了臭氧跟涕天威的反应速率常数为 $k_{O_3} = 4.4 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$, 并且提出硫原子是主要的反应部位。但是, 对于草氨酰, 其反应速率常数小 3 个数量级, 即 $k_{O_3} = 620 M^{-1} s^{-1}$, 这是因为其硫的未共用电子对不如在涕天威反应时那么有效, 因为它与碳-氮双键共轭。然而这些化合物与 $\cdot OH$ 反应迅速, 对于草氨酰和涕天威, 其 k_{OH} 分别为 $2 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ 和 $8.1 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ (Haag and Yao, 1992)。

(4) S-三氮杂苯(三嗪)

分子臭氧与 S-三氮杂苯氧化的反应是很慢的, 并具有如下的反应顺序: 西玛三嗪(西马津, 或称 2-氯-4,6-[双乙氨基]-3-三嗪) ($11.9 M^{-1} s^{-1}$) > 特丁津(terbutylazine, $8.9 M^{-1} s^{-1}$) > 阿特拉津(atrazine, $7.9 M^{-1} s^{-1}$); 在 pH 1 时不发生任何反应, 这可能是由于三氮杂苯具有高度的加质子作用所致(legube et al, 1987; Brambilla et al, 1995)。臭氧氧化副产物有 N-脱羟的和乙胺基三氮杂苯; 它们进一步降解成完全的 N-脱羟、脱胺、脱卤和羟基化的 S-三氮杂苯, 如图 1-1 所示(Adams and Randthe, 1992; De leat et al, 1994a, 1995; Brambilla et al, 1995)。

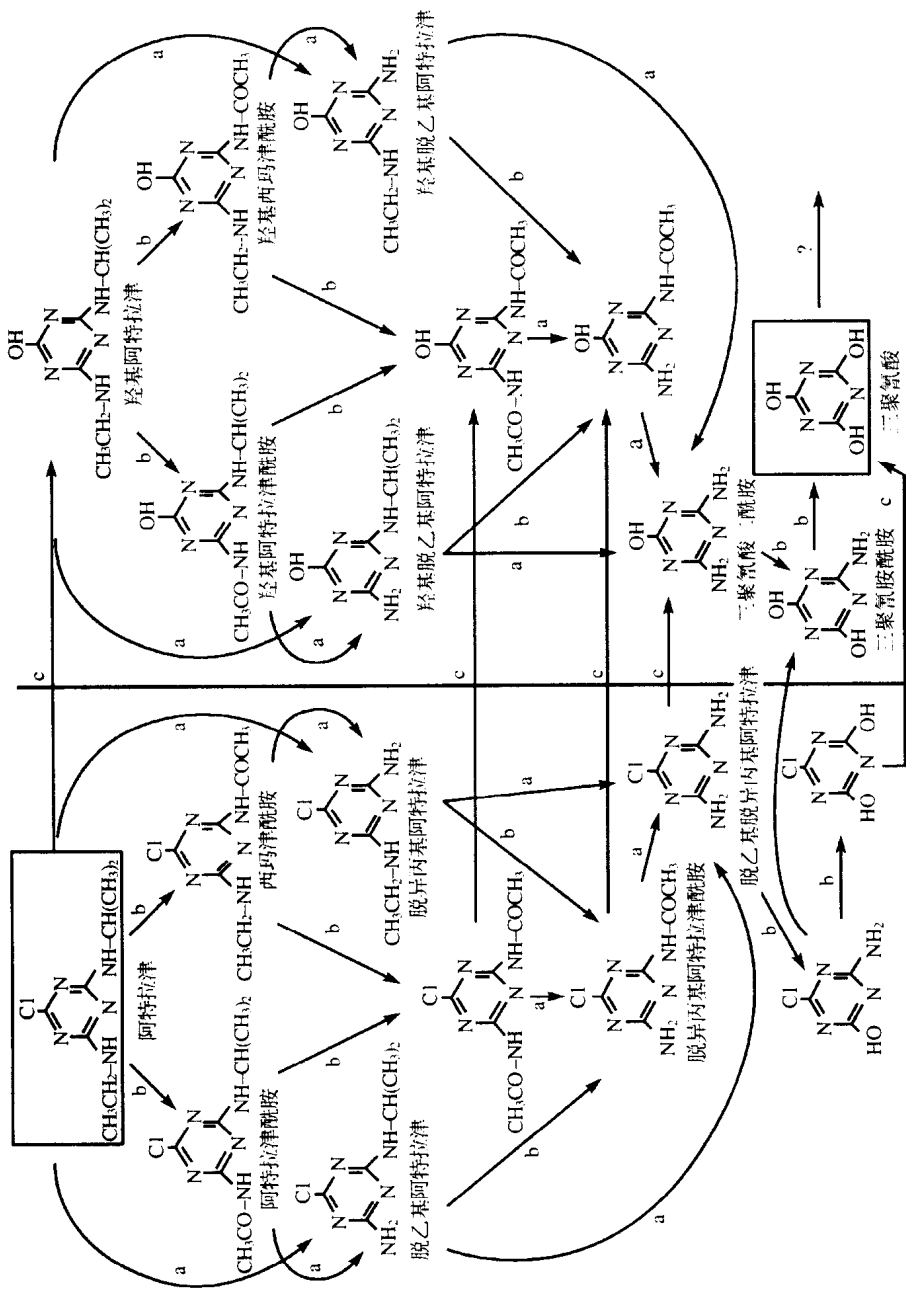


图 1-1 设想的阿特拉津 (Atrazine) 降解途径

(a) 脱烷基作用; (b) 侧链氧化; (c) 脱氯

在升高 pH, 存在 H_2O_2 和 UV 辐照的条件下或存在催化剂 Mn(II) 的条件下, 由于 $\cdot\text{OH}$ 的攻击, 使降解大为增强 (Gahr and Niessner, 1995; lai et al, 1995a, b; Prados et al, 1995a, b; Roche and Prados, 1995; Ma and Graham, 1997; Prados and Ciba, 1997)。其他的 AOPs 也是有效的: Fenton 试剂 (Arnold et al, 1995); $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Betran et al, 1993, 1994); Fe^{3+}/UV (Larson et al, 1991)。此外, Paillard 等人 (1990, 1992) 报导了跟 UV 直接光解, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 和 O_3/UV 相比, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 是最有效的方法。对 $\cdot\text{OH}$ 的反应顺序报道如下: 莠灭净 (ametryne $> 2.6 \times 10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $>$ 西草净 (Simetryne $> 2.6 \times 10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $>$ 西玛通 (Simetone $> 4.7 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $>$ 阿特拉通 (atraton, $k_{\text{OH}} > 3.3 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $>$ 西玛三嗪 (Simazine $> 3.1 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) 特丁津 $>$ (terbutylazine $> 2.8 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $>$ 阿特拉津 (atrazine $> 2.4 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $>$ 草净津 (Cyanazine $> 1.9 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $>$ 扑灭津 (Propazine, $1.8 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) (De laet et al, 1994b, 1995)。还评价了 $\cdot\text{OH}$ 反应形成的副产物的反应程度: 羟基阿拉津 (hydroxyat, $(2.6 \sim 2.9) \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $>$ 脱异丙基阿特拉津 (deisopropyl. atrazine, $(1.9 \sim 2.2) \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $>$ 脱乙基阿特拉津 (deethylatrazine, $(1.2 \sim 1.6) \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $>$ 脱乙基脱异丙基阿特拉津 ($< (5 \sim 6) \times 10^7 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $>$ 氰尿酸 ($< 2 \times 10^7 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) (Beltran et al, 1994a; De Laet et al, 1995)。由其低的反应程度可见, 最后两种产物不易与 $\cdot\text{OH}$ 发生氧化反应, 从而被积累于溶液中。因此, 在整个氧化过程中 S-三氮杂苯 (三嗪) 的环保留不变。

(5) 取代苯脲

苯脲除草剂只用臭氧氧化都能被有效地降解 (Meijers et al, 1995a, b; Roche and Prados et al, 1995)。他们的反应效能的顺序如下: 异原除草隆 (isoproturon, $141 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $\gg$ 绿麦隆 (chlortoluron, $50.5 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $>$ 敌草隆 (diuron, $15.5 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $>$ 灭草隆 (linuron, $3.1 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) (Prados et al, 1995b; De Laet et al, 1996)。这种不同的氧化反应性能应当归因于芳环上取代基的性质 ($-\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 后两个取代基增加了化合物的反应效能。这与分子臭氧的亲电攻击相一致; 相反, 这些化合物具有对 $\cdot\text{OH}$ 的高度反应性 ($(4.3 \sim 5.2) \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) (De laet et al, 1996)。因此, 应用 AOPs 能够有效地去除灭草隆 (Linuron) 和异原除草隆 (isoproturon) (Allemane et al, 1994, 1995; Prados et al, 1995b; Roche and Prados, 1995)。对异原除草隆 (isoproturon) 检出的副产物 (苯代的和/或硝化的化合物) 证明, $\cdot\text{OH}$ 最初攻击的部位, 或发生在 C-N 键上, 或发生在 C-H 键上。进一步氧化导致产生氧化的化合物 (醇类和羧类)。

(6) 乙酰胺类

乙酰胺类化合物, 比苯脲类化合物对分子臭氧的反应性能更差, 并具有如下的反应性能顺序: 草不绿 (Alachlor, $(3.4 \sim 3.8) \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $>$ 灭草胺 (metolachlor, $3.0 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) $>$ 扑草胺 (Propachlor, $0.94 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) (Yao and Haag 1991; De laet et al, 1996)。这种反应性能顺序与在芳环上存在甲基取代基有关。与此相反, 这些除草剂对 $\cdot\text{OH}$ 具有很高的反应效能 ($(4.3 \sim 7) \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) (Haag and Yao, 1992; De Laet et al, 1996; Beltran, 1994b)。

(7) 苯氧基羧酸类

最常遇到的一些苯氧基羧酸类化合物只用臭氧就可被降解。因此, Beltran (1994b) 对 2,4 甲氯丙酸进行了不同 pH 值下臭氧氧化试验; 在 $\text{pH} < 7$ 时, 直接氧化途径起主导作用 ($k_{\text{O}_3} = 37.9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\text{pH} 2$ 时), 在 $\text{pH} 12$ 时 2,4 甲氯丙酸被 $\cdot\text{OH}$ 氧化 ($k_{\text{OH}} = 9.1 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)。MCPA (4-氯-2 甲基苯氧基醋酸) 的臭氧氧化是通过芳环裂开完成的, 并形成脂肪酸 ($k_{\text{O}_3} =$

(30~44) $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, 决定于 pH) (Benitez et al, 1991)。与此相反, 在 UV 辐射下进行臭氧氧化, 发现了迅速的侧链氧化 (Benoit - Guyodet al, 1996)。对于 2,4D 和 2,4,5T (2,4-二氯-和 2,4,5-三氯苯氧基醋酸, 臭氧的反应部位仍是芳环, 但是其反应活性比 MCPA 低 (对 2,4,D 和 2,4,5T 分别为 $k_{\text{O}_3} = (1 \sim 2.3) \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 和 $8.9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Yao and Haag, 1991)。在存在 $\cdot\text{OH}$ 时这两种杀虫剂能得到有效的去除 ($k_{\text{OH}} = 4 - 5 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Haag and Yao, 1992; Meijers et al, 1995a, b; Scheuer et al, 1995)。

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并形成副产物, 而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, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 和砂滤池或 GAC 滤池 (也可能两者兼有) 联用 (Ozocarb), 已被应用于法国的一些水厂中 (Paillard et al, 1992; Martin, 1993; Prados et al, 1995a)。还有其他一些效果良好方法: 往 O_3 或 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 中加入不均质的催化剂 (主要是 TiO_2), 利用在催化剂表面上发生氧化反应能更加有效地去除草酸 (Paillard et al, 1991) 和硫丹 (endosulfan) (Prados, et al, 1995a)。至今仍处于中试阶段。

五、消 毒

水的臭氧消毒的第一次试验是由 De Meritens 在 1886 年进行的。此后因其可形成三卤甲烷和有机氯化物, 人们对应用臭氧取代氯来消毒饮用水很感兴趣, 臭氧化水的致突变活性有所增加。为此, Cooper 等人 (1986) 报道了臭氧氧化含有溴化物的水, 可能形成溴仿。臭氧化的效应与试验条件, 如臭氧投量和接触时间等有关, 因为致突变性与存在于水中的初始溶质的降解和形成副产物有相关性 (Duguet et al, 1983)。一般而言, 臭氧投量越高, 接触时间越长, 则氧化程度越高, 且出水毒性越低。但消毒阶段的效果在很大程度上取决于预处理, 例如悬浮固体的高效去除, 使细菌失去了良好的庇护所以及高效地有机物去除, 否则它们会消耗氧化剂和导致形成可生物降解的 DOC, 它们会导致在配水管网中细菌的再繁殖。

1. 微生物的灭活

臭氧能有效地杀死细菌、病毒和一些藻类 (Glaze, 1987), 因此将其作为消毒剂是有前途的。实际上, 普遍认为分子臭氧比羟自由基是更有效的微生物杀灭剂, 而羟自由基时效差, 没选择性。微生物对臭氧的抗性从小到大依次为细菌 < 病毒 < (原生动物的) 胞囊。

对于细菌, 无疑大肠杆菌是被研究最多的种属。Ishizaki 等人 (1987) 发现, 臭氧穿透细胞膜并跟细胞质反应。臭氧还能对某些酶的巯基作用, 破坏细菌酶的活性, 使细菌失去降解糖类和产气的能力。此外, 染色体脱氧核酸可能被降解而成为细胞被杀死的起因之一。根据 Mc Guire 和 Davis (1998) 的研究结果, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 跟 O_3 一样能够有效地杀灭大肠杆菌。

臭氧能有效地使脊髓灰质炎病毒灭活。病毒的灭活机理可能是由于蛋白质包层的破坏, 或是核酸的直接被破坏。对烟草花叶病毒进行臭氧消毒时, 臭氧既攻击蛋白质包层, 又攻击核糖核酸。(Kim, 1980) 认为臭氧灭活细节噬菌体 F_2 核糖核酸的机理时, 发现噬菌体被臭氧攻击后, 其表皮被破碎成许多蛋白碎片, 并从其颗粒体中释出核糖核酸 (RNA) 并干扰其吸附到寄体上。

Wickramanayake 等人 (1984) 报导了臭氧比游离氯能更有效地灭活胞囊, 但是大多数原生

动物的胞囊,对 O_3 的抗性比细菌和病毒更强。通过电子显微镜观测研究认为:臭氧首先攻击贾第虫胞囊壁,增强其渗透性,随后水中的臭氧进入胞囊中,并破坏胞质膜;Labatiuk 等人(1992)研究了用臭氧消毒时贾第虫胞囊(*Giardia muris* cysts)灭活的影响因素。胞囊被迅速地灭活,而且超过 2 分钟接触时间以后只有很小的附加灭活。对于地表水,为了达到充分的灭活,需要 5 分钟的接触时间。Wolfe 等人(1989)报道, O_3/H_2O_2 ,在投量比 5:1 下能有效地灭活贾第虫胞囊。

2. 消毒动力学

Chick(1908)和 Watson(1908)提出了消毒动力学方程式:

$$\frac{dN}{dt} = -A \cdot C \cdot d \cdot N,$$

其中: N —在时间 t 的微生物数目;

N_0 —初始的微生物数目;

t —接触时间;

A —微生物致死的比系数;

C —氧化剂浓度;

d —稀释因数。

用臭氧作消毒剂时测定了一些微生物的致死比系数为:细菌 $500\text{mg}^{-1}\text{min}$;阿米巴胞囊 $0.5\text{mg}^{-1}\text{min}$;病毒 $5\text{mg}^{-1}\text{min}$;孢子 $2\text{mg}^{-1}\text{min}$ (Duguet et al, 1986b, 1987)。

在充分搅拌的间歇反应器中,上述方程式可表示如下:

$$\ln(N/N_0) = -A \cdot C \cdot d \cdot t$$

根据这一关系式, $\ln(N/N_0)$ 与 t 的关系应为一直线,而实际的规律有些不同(Boisdon, 1995)。例如,对于细菌和病毒,在起始阶段灭活很迅速,然后逐渐变慢。与此相反,原生动物的胞囊,观察到其灭活在最初有一段迟缓,而后有一个灭活的线性阶段(Wickramanayake, et al, 1984)。无论如何,这一关系式指出了消毒的影响因素:氧化剂的特性(O_3 , $\cdot OH$)以及接触时间和浓度,可能消耗氧化剂的竞争反应动力学(例如跟腐殖质的反应),微生物的性质及其物理形状,温度等。因此,为达到有效的消毒,需要采用臭氧的最佳投量和接触时间;有的研究强调了消毒剂浓度、接触时间、pH、温度、有机物的存在和微生物的生理学的影响,例如,它们可能形成聚集体而增强对氧化剂的抗性。当然,臭氧也必须有效地从气相转入液相中以保证有效的消毒。温度对臭氧的稳定性和消毒效果有不利的影晌;温度的升高能降低臭氧在水中的溶解度和稳定性,但是却提高了微生物与臭氧之间的反应速率。因此,温度升高能增强臭氧对原生动物胞囊的灭活效果(Wichramanayake et al, 1984)。

实际上 c.t 被推荐作为保证过滤水有效消毒的有价值的因数,而且这一概念对原水应做重新考察。对于预处理的水,亦即去除了有机物的水,臭氧投量 0.4m/L 和 4 分钟接触时间就足以使其实现有效的消毒。但是随着臭氧在水中迅速降解,其在水溶液中的寿命很短(小于 1 小时)而不能保证在整个配水系统保持剩余臭氧的消毒能力。因此臭氧只是在一些特定的情况下有效,即主要用于新的和短的配水系统中。在最后消毒阶段往往使用氯或二氧化氯作为消毒剂。这就需要采取一些措施,即消毒剂的注入点必须远离臭氧氧化处理,以使剩余臭氧完全消失,避免消毒剂被臭氧消耗。

近年来,由于臭氧和深度氧化技术具有比氯更多的优点,而被广泛地应用于水处理。此