

饮用水处理过程中的化学氧化技术

李宝东¹, 刘冬梅², 林 涛²

(1. 深圳市水务集团有限公司, 广东 深圳 518031;
2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090;)

摘 要:论述了当前饮用水处理过程中去除水中有机污染物的化学氧化技术应用, 包括二氧化氯、过氧化氢、臭氧、臭氧-生物活性炭、臭氧-过氧化氢、臭氧-辐射氧化、高锰酸钾氧化法的研究与应用, 分析了各种方法的优点与存在的问题, 并对其应用于饮用水处理的发展提出了设想。

关键词:饮用水处理; 有机污染物; 化学氧化

中图分类号: TU991

文献标识码: A

文章编号: 1672-0946(2004)02-0199-04

Study on chemical oxidation technique in water treatment process

LI Bao-dong¹, LIU Dong-mei², LIN Tao²

(1. Shenzhen Water Business Group Corporation, Shenzhen 518031, China; 2. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China ;)

Abstract :This paper discusses the chemical oxidation technique to remove organic contaminant in water treatment process comprehensively. The present research and application of oxidants , including chlorine dioxide , hydrogen peroxide , ozone , potassium permanganate , were analyzed and treatment processes such as ozone combining with BAC , ozone cooperating with hydrogen peroxide and ozone with plus radiation oxidation were discussed. The prospect and conceptive of water treatment technique were put forward by the analyzing the advantage and existing problem of each method.

Key words :drinking water treatment ; organic contaminant ; chemical oxidation

化学氧化处理技术是指依靠化学氧化剂的氧化能力,分解破坏水中污染物的结构,达到转化或分解污染物的目的。氯化氧化是应用最早的和目前应用最为广泛的方法,这主要因为它具有广谱杀菌作用,使用和投加方便,在管网中可长时间保持稳定的余氯量及价格较低等优点^[1~4]。在水源水输送过程中或进入常规处理工艺构筑物之前,投加一定量氯气氧化可以控制由水源污染生成的微生物和藻类在管道内或构筑物中的生长,同时也可以氧化一些有机物和提高混凝效果并减少混凝剂使用量。

但是,氯易与水中有机物形成三卤甲烷(THMs)等致变物或者其他有毒成份,且不易被后续的常规处理工艺去除,可能会造成处理后水的安全性下降,因此预氯化不是最理想的饮用水处理氧化技术。目前,饮用水处理中常采用的化学氧化剂还有臭氧、二氧化氯、过氧化氢和高锰酸钾等,化学氧化技术还有几种方法的联用等^[5,6]。

1 二氧化氯法

二氧化氯(ClO_2)因具有较强的氧化作用,生产

收稿日期:2003-12-31.

基金项目:黑龙江省科技计划青年基金(QC03C17);哈尔滨工业大学校科学研究基金资助项目(HIT.2001.52).

作者简介:李宝东(1978-),男,在读硕士,研究方向:水污染控制.

简单,成本低等特点,其作为氧化剂在我国饮用水处理过程中应用虽只是近几年的事,但在该领域中已表现出强劲的发展趋势,已在水处理行业中逐渐引起了广泛的关注.二氧化氯在消毒、杀菌、去除异味及铁锰等方面都有特效,尤其在处理饮用水时可抑制 THMs 的产生.然而如何合理地、科学地应用二氧化氯仍需作进一步的研究和探讨^[7,8].

ClO_2 有强氧化能力和较为稳定的化学性质,在水处理应用中具有突出的优点:1) 氯化脱色能力强,去除除臭效果显著.可将水中酚类、氯酚、氰化物、硫化物、胺类化合物、腐殖酸等成分氧化去除,同时又不会与水中氨及硝酸根等反应,可广泛应用于给水及废水处理;2) 在较大的 pH 值范围(6~10)内消毒杀菌表现出高效性,在饮用水消毒中不会产生氯味;3) 与 Cl_2 相比 ClO_2 所具有的最大优越性,其不会与水中有机物质反应生成致癌的 THMs,当与 Cl_2 混合使用时,投加少量的 ClO_2 也能有效抑制 THMs 的形成.4) 在中性或略偏碱性的水中可迅速氧化水中的铁锰离子,生成不溶于水的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 MnO_2 沉淀析出,从而达到去除目的;5) 现在普遍采用电解食盐水法使 ClO_2 的制备成本较低,装置可长年不停运转.

一般,只需投加 2 倍理论量的 ClO_2 ,就能达到彻底去除 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的效果,同时杀灭细菌 99%~100%,获取优质饮用水.此法工艺简单,操作方便,最大优点是除铁锰和杀菌一次完成,且不产生致癌物质,是饮用水的理想处理方法.

ClO_2 在给水处理中的不足之处主要有,过量投加 ClO_2 与水中有机物及其他还原成分作用可生成对人体有害的 ClO_2^- 及 ClO_3^- . ClO_2^- 及 ClO_3^- 在人体内过量聚集将引起过氧化氢的产生,从而使血红蛋白氧化到无色的正铁血红蛋白,造成溶血性贫血.饮用水中应严格控制 ClO_2 的投加量,一般饮用水消毒时 ClO_2 的投放量不大于 1.2~1.4 mg/L.目前国外常用的降低 ClO_2^- 和 ClO_3^- 的方法主要是加入各种还原剂,例如 SO_2 和 SO_3^{2-} 的混合溶液, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液及亚铁盐溶液等. ClO_2 也不能与稳定的芳香族有机物、链烷、链烯化合物起反应,氧化能力不如臭氧.此外, ClO_2 不易与水作用,因此水中曝气时很容易将 ClO_2 吹脱.

二氧化氯作为强氧化剂在饮用水处理中具有广阔的应用前景.但对于它的制备、生产和应用研究我国则仍处于滞后状态.生产装置少,且多分布在广东、广西一带造纸厂,布局不合理.如何开发稳

定性 ClO_2 新工艺,特别是对固体 ClO_2 新工艺的研究,选择合适的吸收剂,有效地控制 ClO_2^- 的残留量等,将是今后一段时间内我国 ClO_2 研究的重点课题.

2 过氧化氢氧化

H_2O_2 能直接氧化水中的有机污染物,同时本身只含 H、O 两种元素,使用时不会引入杂质. H_2O_2 在水处理中具有广泛的应用,因为其具有产品稳定性,储存时每年活性氧的损失低于 1%;没有腐蚀性,能较容易地处理液体,仅需一些较易解决的设备;与水完全混溶,避免了溶解度的限制或排出泵产生气栓;无二次污染;氧化选择性高,特别是在适当条件下选择性更高等优点.在饮用水处理中 H_2O_2 分解速度很慢,同有机物作用温和,可保证较长时间的残留氧化作用,也可作为脱氯剂(还原剂),不会产生卤代烃,是较为理想的饮用水预氧化剂和消毒剂. H_2O_2 能提供氧化能力高的羟基自由基($\text{HO}\cdot$),在饮用水预氧化和消毒应用过程中通常用亚铁催化(芬顿试剂法)、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 联用或紫外线催化,目前所用的催化剂最好是 MnO_2 和 $\text{MnO}_2/\text{活性炭}$.

3 臭氧氧化法

3.1 单独臭氧氧化法

臭氧(O_3)是氧气的同素异构体,是一种强氧化剂,其氧化能力仅次于氟,比氧气、氯气和高锰酸盐等常用的氧化剂都高,能杀菌和使细菌灭活.并能迅速而广泛地氧化分解水中的大部分有机物,有效地去除色、油、臭味,去除铁锰、硫化物、酚、农药、石油制品等,但 TOC 的去除率很低.因此,在 O_3 投量有限的情况下,不可能完全有效地去除水中的微量有机物.而实际应用中 O_3 的投量太多就不经济.

虽然臭氧比其他氧化剂具有更多的优越性,但因使用费用过高难以普遍推广,也只是个别国家在局部地区应用于生产中.同时,臭氧在水处理过程中也可与溴酸根作用生成“三致”物质.因此,单独使用 O_3 不是一种有效地去除水中有机物的适宜方法.近二三十年来,水处理工作者开始研究应用 O_3 氧化与其他方法的联用技术.

3.2 臭氧-生物活性炭技术(O_3 -BAC 技术)

O_3 -BAC 技术是一种用于水深度处理的臭氧氧化预生物活性炭吸附的组合法,先进行臭氧氧化,后进行生物活性炭吸附,其间还有生物降解作

用.该方法具有以下优点:1) O_3 具有强氧化能力,能与许多物质发生反应,去除水中部分污染物;2) O_3 可为其后的活性炭滤池提供所剩余的臭氧或氧气,进而为活性炭吸附有机物以及微生物栖生、繁殖提供了良好条件;3) O_3 使原来不能被生物降解的有机物变为可生物降解的,氧化大分子有机物(如腐植酸等)成小分子,使得水中的有机物和活性炭表面的有机官能团均处于活化状态,提高了有机物可生化性和在活性炭表面吸附的可能性;4) 在活性炭表面形成的生物膜可以很好地降解吸附在活性炭中的有机物和氨,提高活性炭的吸附周期和效率;5) 由于炭粒密度小,使得 O_3 在炭孔隙中与孔隙中已被吸附、富集的有机物反应速率快且充分,同时 O_3 的氧化还起到了再生活性炭的作用,延长了其使用寿命.

目前, O_3 - BAC 技术在我国许多水厂已发挥了重要的作用.实际应用中,臭氧投加点一般在砂滤池以后,活性炭滤池以前.预臭氧化时过高的剂量会使活性炭吸附后的水质不好,一般 O_3 投加量约为 2 ~ 4 mg/L,氧化 30 min 左右.也可以分次投加 O_3 ,以保证氧化效果,更好地延长活性炭滤池的工作周期.实践证明, O_3 - BAC 技术对去除水中的 COD、色度与嗅味、酚、硝基苯、氯仿、六六六、DDT、氨氮、油、木质素、氰化物等均有明显效果,Ames 试验结果为阴性,净化后的饮用水能完全达到国家标准,效果大大优于只用 O_3 氧化,且 O_3 的用量较少.

3.3 臭氧 - 过氧化氢混合氧化 (O_3 - H_2O_2)

在 O_3 氧化有机物时,有两种不同途径:臭氧分子直接反应,具有选择性;臭氧分解过程中产生的羟基自由基进行反应,选择性差,但反应迅速,对有机物的去除十分有效. H_2O_2 是水中存在的氧化能力最强的氧化剂,对有机物的氧化常常无选择性,且可完全氧化有机物为 CO_2 和 H_2O 等. O_3 - H_2O_2 联合氧化工艺一般是利用 H_2O_2 来加速反应的进行,从而获得快速完全的去除效果.

3.4 臭氧 - 辐射技术

辐射技术应用于水处理中,主要是利用放射性同位素的射线或加速器产生的电子束对水进行照射,水吸收射线能量后,引起水的分解,生成反应性很强的活性物质,它们可以与水中的微量有机物反应,使之氧化分解为 CO_2 和 H_2O .然而,单用辐射处理,所需辐射的剂量很大,要求很强的放射源,运行成本高.而采用 O_3 - 辐射联用,不但可以克服这些缺点,而且 O_3 在辐射条件下可产生连锁氧化,大大提高处理效果,克服单用辐射处理时效率随有机物

浓度下降而降低的缺点,也克服了单用 O_3 处理时 TOC 去除速度随 pH 值和温度而变化的缺点,使得该技术可以适应广泛的 pH 值和温度范围,对浓度很低的有机物也有很好的处理效果.

最常见的臭氧 - 辐射技术是臭氧/紫外光组合法 (O_3 /UV),它是将臭氧与紫外光辐射相结合的一种高级氧化过程,不是利用臭氧与有机物直接反应,而是利用臭氧在紫外光 (200 ~ 400 nm) 照射下分解产生的诸如羟基自由基 ($HO \cdot$) 等次生氧化剂来氧化有机物. O_3 /UV 法比单独用紫外线辐射和臭氧化的处理过程更有效,而且能氧化分解臭氧等难以降解的有机污染物,其反应速率是臭氧氧化法的 100 ~ 1 000 倍.该法能有效地处理有毒的、难降解的水中有机污染物、细菌、病毒等,处理污染物浓度范围宽,而且无二次污染,处理效率高,适用范围较广,操作可间歇也可连续,灵活性高.目前, O_3 /UV 法已经应用于小规模的水处理系统中,大规模的水处理系统的可行性还有待进一步研究.

4 高锰酸钾氧化法

高锰酸钾 ($KMnO_4$) 是一种较强的氧化剂,利用其进行水处理预处理,能有效地去除受污染水中的多种有机污染物.水中有机污染物浓度越高,污染越严重, $KMnO_4$ 处理效果越显著.此外,还能显著地控制氯化副产物,降低水的致突变性,使水中有机污染物的数量和浓度均有显著的降低,水的致突变性由阳性转变为阴性或接近阴性.高锰酸钾预处理还可有效地降低后续氯化过程中氯仿和四氯化碳的生成量,破坏氯仿和四氯化碳的前驱物质.去除与控制水中的有机物,不必改变常规的水处理工艺流程,只需在投加混凝剂之前或同时,向水中投加 $KMnO_4$ 溶液,操作简便易行.

$KMnO_4$ 的氧化势低于 O_3 ,所以不与 O_3 反应的有机物也不能被 $KMnO_4$ 氧化, $KMnO_4$ 亦不能将其能氧化的有机物完全氧化为 CO_2 和 H_2O ,往往生成许多中间产物,对地表水中腐殖类物质的氧化甚至可能产生少量生成势更大的 THMs 先质,加上 $KMnO_4$ 价格较高,使该方法尚难推广.

除以上介绍的化学氧化法外还有空气氧化法(空气吹脱),是指以空气为氧化剂,常使用的方法为曝气,将水中溶解性物质包括无机物和有机物,通过氧化反应将其转化为无害的新物质,或者转化为容易从水中分离排除的形态(气体或固体),达到处理的目的.

5 结语

化学氧化是降解水中污染物的有效方法. 水中呈溶解状态的无机物和有机物, 通过化学反应被氧化为微毒或无毒的物质, 或者转化为容易与水分离的形态, 从而达到处理的目的. 在常见的适用的氧化方法中, ClO_2 作为强氧化剂在饮用水处理中应用前景广阔, 但在制备及 ClO_2^- 和 ClO_3^- 等物质的控制上尚需深入研究. O_3 氧化与其他方法的联用技术去除水中有机污染物效果较好, 而单纯的 O_3 或 KMnO_4 氧化往往生成许多中间产物, 甚至对某些有机物根本就不起作用, 只宜作为水的预处理技术或与其他方法联用.

为使改善氧化效果, 提高经济效益, 饮用水处理的发展还有将化学氧化过程和生物氧化相结合的趋势. 因为化学氧化过程可以有效的去除污染物的毒性, 降低 COD 和色度等, 有利于生物氧化过程的进行, 同时, 在投资和运行费用上, 生物过程比化学过程还要便宜的多. 生物过程的投资费用比采用如臭氧或过氧化物的化学过程要少 5 ~ 10 倍. 与此同时, 运行费用将少 3 到 10 倍. 目前, 生物处理技

术已经日臻成熟, 已广泛的应用于水处理中. 化学氧化技术与生物技术相结合必将是以后水处理的一个发展方向.

参考文献:

- [1] 刘冬梅, 崔福义, 林 涛, 等. 氧化剂对剑水蚤类浮游动物的灭活效能及影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(2): 143 - 146.
- [2] LIU D M, CUI F Y, LIN T, *et al.* Preliminary Study on Biological Control of Cyclops of Zooplankton in Drinking Water Source [J]. Journal of Harbin Institute of Technology (New Series), 2004, 11(2): 121 - 125.
- [3] 许保玖, 安鼎年. 给水处理理论与设计[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1992.
- [4] 汪光焘. 城市供水行业 2000 年技术进步发展规划[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1993.
- [5] 雷乐成, 汪大翠. 水处理高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [6] 罗启达. 水处理中二氧化氯的应用[J]. 城市公用事业, 1999, 13(4): 125 - 127.
- [7] 李圭白. 高锰酸钾去除天然水中微量有机污染物机理探讨[J]. 大连铁道学院学报, 1998, 19(2): 26 - 28.
- [8] 时文歆, 杨观乐, 黄 进, 等. 高纯二氧化氯消毒饮用水的工程应用研究[J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2003, 19(5): 543 - 545.

哈尔滨商业大学 2004 年省高校科技奖获奖名单

一等奖

中小学间食营养配餐工业化生产技术的研
获奖者: 刘北林、石长波、郑昌江、孙兆远、郑大宇、石彦国、邓 云

二等奖

湿面专用粉及湿面新品种的开发
获奖者: 杨铭铎、于亚莉、高 峰、华 庆、张铁华、贾庆胜、赵宏伟、林 海

三等奖

混沌理论及其在密码学中的应用研究

获奖者: 徐耀群、孙 尧、秦红磊、刘 健、沈继红、杨殿军、张 莉、于 录、甲继承

龙胆地上部分有效成分的综合开发

获奖者: 江蔚新、沈志滨

高分子钨钼催化剂在形成碳 - 碳键偶联反应中的应用

获奖者: 吴 春、聂 芊、李 健、孔 琪、吴艳华

富硒碘锌复合型营养保健蛋研制

获奖者: 余善鸣、吴艳华、聂 芊、佟晓芳、王宪青、刘志东、李兰英、邹连华、宁会滨、陈 霞、王成民