

第 14 章

臭氧应用专述 水处理应用

14.1 自来水处理

14.1.1 臭氧处理的目的

日本的近代自来水系统自 1887 年横滨市诞生以来,已经有 117 年的历史。期间迅速发展,普及率到 2012 年已达 97.7%,全国任何地方都能使用自来水了。因此,自来水是让国民卫生且舒适生活不可或缺的社会基础设施。

二十世纪 60 年代开始,因工业快速发展,人口聚集城市等原因,工业排水及生活排水等急剧增加,而自来水水源的河川及水库水质又不断受到污染。结果,出现了原有自来水处理技术的絮凝沉淀处理→砂过滤处理→消毒处理已无法解决的新问题。为此,开始应用强氧化剂的臭氧以达到如下目的。

1. 去除异臭味物质
2. 减少三卤甲烷
3. 隐孢子虫的灭活
4. 脱色
5. 去除有害化学物质(农药、MBAS、Mn、Fe等)

下述对用臭氧的众多重要项目加以说明;

(一) 去除异臭味物质

二十世纪 70 年代发生的异臭味物质,是因自来水水源受污染,致使放线菌、蓝藻类异常发生而随之产生 2-MIB 及薯蓣皂苷所引起^{2) 3)}。这些发生在自来水中物质的敏感阈值浓度非常低,为 20~30ng/l⁴⁾。根据厚生省的调查⁵⁾,1990 年受异臭味影响人口超过了 2000 万人,已成为深刻的社会问题。

原有自来水处理几乎无法去除异臭味物质,而用臭氧处理却能去除。因而在自来水领域应用臭氧,最多是因臭氧能去除异臭味物质效果显著。

(二) 减少三卤甲烷

异臭味物质问题的不断发生,又出现了疑含致癌性的三卤甲烷问题。1973 年,荷兰 Rook⁶⁾通过对莱茵河水进行氯处理后,第一个得出产生三氯甲烷的报告。之后的研究弄清了三卤甲烷是由自来水原水中有机物(前体物质)消毒的氯处理而生成。因此,要减少三卤甲烷,用臭氧去除此有机物即可。臭氧在减少三卤甲烷及去除异臭味物质上均有效果。

（三）隐孢子虫的失活

隐孢子虫是寄生于动物的肠道等进行繁殖的一种 $4\sim 6\mu\text{m}$ 球形原虫。一旦感染就会发生伴有腹痛的水溶性痢疾，对此免疫力低的人甚至会感染致死。氯消毒本就无法使其灭活。因此，一旦原水中存有，就有随自来水进入各家庭的危险。1996 年埼玉县越生町就曾发生因自来水中混入隐孢子虫而致超过 8000 人感染的大规模群体性事故。以此为契机，积极研究用臭氧使隐孢子虫失活，并认可了臭氧处理的效果。

14.1.2 臭氧处理技术

（一）臭氧发生装置

臭氧发生方式有电分解式、光化学反应式、高频放电式、放射线照射式等，工业上的高效稳定发生臭氧是无声放电式。自来水处理领域多采用此方式的臭氧发生装置。

以往大多使用以空气为原料气体的臭氧发生装置。所产生的臭氧浓度多为 $20\text{g}/\text{Nm}^3$ 。之后，经对放电间隙宽度、电极冷却方式、电介质材质等进行改进以提高臭氧发生效率的研究开发，近来已能够以氧为原料气体轻易制造浓度为 $300\text{g}/\text{Nm}^3$ 的臭氧了⁷⁾。如此，实现了臭氧发生装置的高浓度化，但高浓度臭氧极易受扰动而异常分解，安全运转须充分注意。

为讨论何种条件下臭氧会发生异常分解，作了一个臭氧分解装置进行研究。将不同浓度的臭氧，以 $0.1\text{MPa}\sim 1.6\text{MPa}$ 的压力充入反应容器（ 0.98 l ）中，用镍铬耐热合金丝通电点燃，并求出此时的臭氧分解率。结果如图 14-1 所示。据此可知当浓度在 $150\text{g}/\text{Nm}^3$ 以下时，臭氧几乎不分解，但超过此限其分解率就急剧增加，一到 $250\text{ g}/\text{Nm}^3$ ，臭氧 100% 分解。且这种趋势在任何臭氧填充压力下都相同⁸⁾。因此，在使用浓度为 $150\text{g}/\text{Nm}^3$ 以上的臭氧时，须充分考虑其安全性。

（二）臭氧反应的基础

臭氧处理中，为能高效处理被处理物质，就必须在臭氧接触槽中使之充分发生反应。水中的臭氧反应很复杂，它由臭氧 (O_3) 的直接反应与臭氧自行分解生成的羟基自由基 ($\text{OH}\cdot$) 所组成。被处理物质对这两种反应的不同选择，会产生不同的生成物。而远高于被处理物质浓度的共存物质更会对臭氧的反应产生影响。关于臭氧氧化反应之详情将放在其他章节。下面叙述自来水处理中须注意的重要事项。

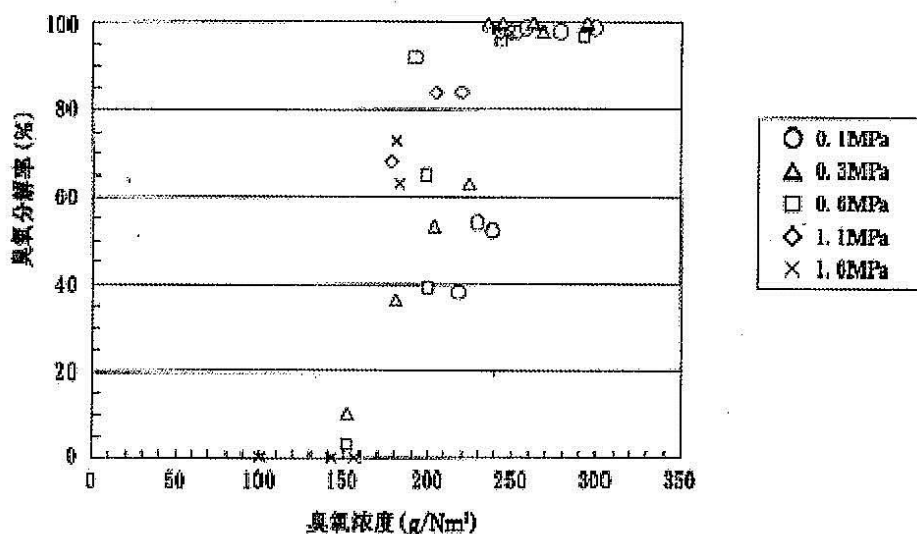


图 14-1 臭氧的浓度与分解率

(1) 影响臭氧反应速度的主要因素

主要因素为溶存臭氧浓度、水温、pH值、共存物质的种类与浓度。例如，异臭味物质的 2-MIB、薯蓣皂苷的表现反应速度常数可按下式表示：

$$2\text{-MIB 的表现反应速度常数: } k_M = e^{45.0+0.9\text{pH}} \cdot e^{-11.100/T} \text{CO}_3$$

$$\text{薯蓣皂苷的表现反应速度常数: } k_G = e^{43.2+1.1\text{pH}} \cdot e^{-10.900/T} \text{CO}_3$$

式中，T：绝对温度，CO₃：溶存臭氧浓度 (mol/l)

(2) 高级氧化物质与其效果⁹⁾

腐殖质的腐殖酸、富烯酸、界面活性剂的十二烷基苯磺酸钠如低浓度（数mg/l）共存时，臭氧会有促进异臭味物质分解的效果。

(3) 阻碍氧化物质与其效果¹⁰⁾

在无机物中，碳酸 (HCO₃⁻、CO₃²⁻)、游离氯 (OCl⁻) 会阻碍氧化反应。在有机物中，乙醇、挥发性脂肪酸、阴离子界面活性剂的丁基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠不同浓度共存，但都会阻碍异臭味物质的分解。其中，碳酸必存在于自来水原水中，须特别注意。图 14-2 所示是碳酸浓度与异臭味物质的相对反应速度常数。

图中可知，超过约 10mg CO₂/l 就受影响，如超过 30mg CO₂/l，反应速度常数减慢约一半。实际测定作为自来水原水的江户川、相模湖、霞浦水的碳酸浓度，分别为 24.6、26.7、51.0mg/l，此时异臭味物质的相对反应速度变为 0.96、1.0、0.6，受碳酸的影响。在设计臭氧接触槽时，事先应充分调查这些影响因素。

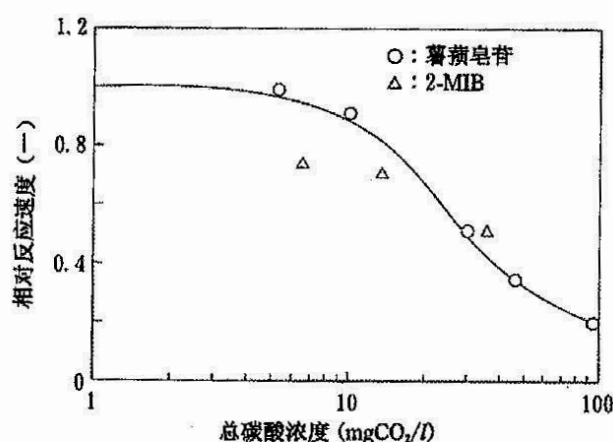


图 14-2 总碳酸浓度对异臭味物质分解的影响

(4) 抑制溴酸 (BrO_3^-) 生成的新课题

自来水原水中含有溴离子 (Br^-)，经臭氧处理会生成溴酸。溴酸被国际癌研究机构 (IARC) 列为致癌物质 2B 类，即属有可能致人患癌的物质。在 2004 年 4 月实行的自来水标准值中，溴酸定为 0.01mg/l 。

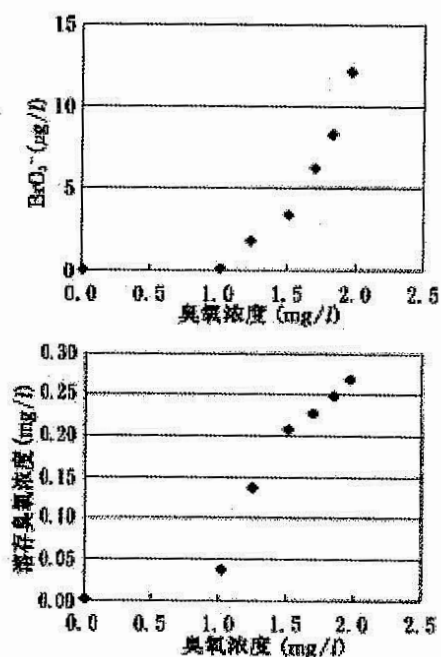


图 14-3 溴酸的生成 (江户川)

Br^- : $66\mu\text{g/L}$, DOC : 1.0mg/l

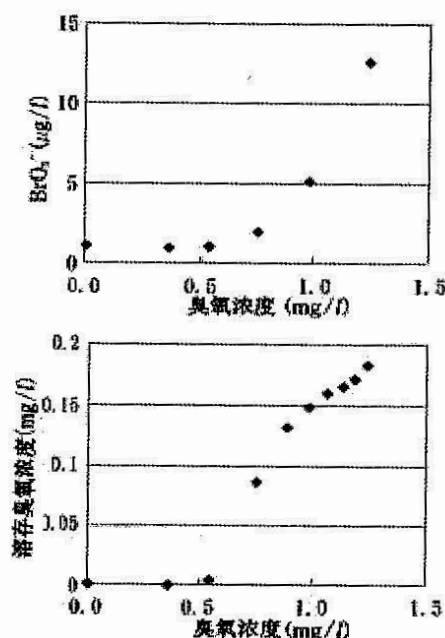


图 14-4 溴酸的生成 (多摩川)

Br^- : $150\mu\text{g/L}$, DOC : 1.3mg/l

对自来水原水 (江户川、多摩川) 进行臭氧处理，针对溴酸的生成机理进行了研究。图 14-3 是以江户川的原水所得的结果，图 14-4 是以多摩川的原水所得的结果。两者均呈相同趋势，即一注入臭氧，首先氧化水中的被氧化物而消耗，以至检不出溶存臭氧。但随氧化继

续,逐渐检测出了溶存臭氧,在浓度增加的同时,溴酸也增多起来。溴离子浓度较低,所生成的溴酸浓度也较低。从这些结果得知,要控制溴酸浓度在标准值 0.01mg/l 以下,可控制溶存臭氧的浓度。具体到江户川原水,将溶存臭氧浓度控制在 0.25mg/l 以下即可,而多摩川原水,则控制在 0.17mg/l 以下即可。实际从安全考虑,将溶存臭氧浓度控制在 0.1mg/l 以下即可。

此外,将过氧化氢并用,使因臭氧生成的溴酸还原成溴离子的方法,对抑制溴酸生成也很有效。

(三) 臭氧接触槽^{12) 13)}

必须让臭氧高效地溶解在臭氧接触槽中,并使其与被氧化物发生必要且充分的反应。大型的臭氧接触槽,其接触槽也大,设施面积也大,故须注意防止臭氧接触槽过大。进行最适合的设计,以下项目很重要,但实际上这些设计因素有些是随季节而变的,因此要根据水厂的引入实验来确定。

(1) 臭氧的吸收效率

要有效利用注入的臭氧,须提高臭氧水中的吸收效率。决定吸收效率的因素有:接触槽水深(一般为 $4\sim 6\text{m}$)、臭氧的气泡直径、液气比(L/G)、臭氧浓度、臭氧注入率(一般为 $1\sim 3\text{mg/l}$)、与水中被氧化物质的反应速度、水温等。

(2) 氧化处理对象物质与臭氧的反应速度

将氧化处理对象物质处理至目标浓度所需的时间取决于其反应速度。因此,须预先求出两者的反应速度常数。此乃设计臭氧接触槽的基础数据。但水中必共存促进与阻碍两者反应的物质,故最终的反应时间取决于这些物质的共存状态。

(3) 水力学上的滞留时间和滞留时间分布

接触槽的容量,大致由滞留时间(一般为 $10\sim 20$ 分钟)与处理水量所定,因此,滞留时间是最基本参数之一。滞留时间取决于氧化处理对象物质经臭氧处理后减少到目标值所需的时间。只要臭氧接触槽并非是完全挤出流型,就有短路或循环流产生,从而使流入的被处理水比水力学上的滞留时间或快或慢地流出,从而有滞留时间的分布展开,水力学上的滞留时间为臭氧接触槽容量除以处理水量的值。在设计臭氧接触槽时须根据接触槽的形状考虑滞留时间,即使是滞留时间较短,也须确保其有充分的反应时间,以无未处理物量来确定水力学上的滞留时间。

(4) 臭氧接触槽形状

一般小型臭氧接触槽为圆筒状,自来水处理的大型槽则用如图 14-5 环流式接触池,或用图 14-6 的占地地面积小的下向管接触式接触槽。

将接触池分割成几个部分,可防止短路发生,滞留时间分布呈陡峭状,从而接近水力学上的滞留时间,可高效地处理原水。但分割数过多,接触池构造变得复杂,会使建设费用增

加,因此,综合判断很重要。另外,通过分割使各区块的处理水与臭氧气体形成对流,如图14-5所示的处理水上下绕流。

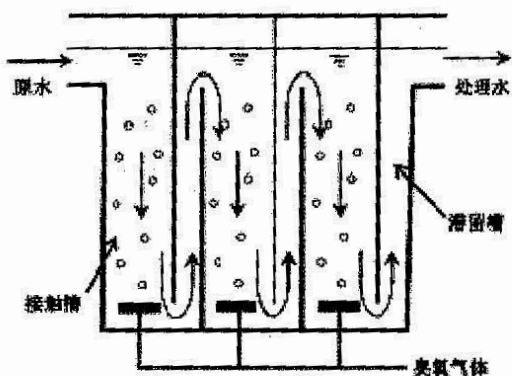


图 14-5 环流式上下绕流 3 段接触池

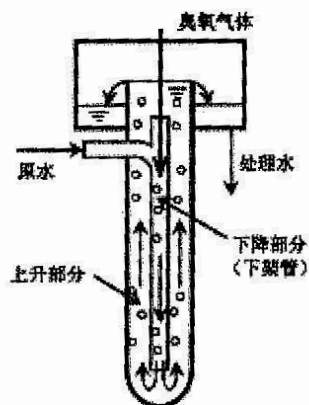


图 14-6 下向管接触方式

(5) 排出臭氧的处理

注入的臭氧经自行分解和反应被利用而消耗,肯定会有未反应的臭氧被排出。为安全起见,须用排出臭氧处理装置将其分解后再排入大气中。JISB9946(2011)中规定,作为排出臭氧处理装置的要求内容,排出气体臭氧浓度为0.4ppm以下。排出臭氧处理有活性炭分解法、催化剂分解法、加热分解法及药液分解法。如小规模,则多用活性炭分解法。此法设备成本虽低但运行成本高。

如规模大可用二氧化锰、氧化铜等的催化剂分解法。此法能在小容积情况下高效分解臭氧,催化剂寿命也长,基本不消耗,因此,有运行成本和更换劳力都低的特点。只是催化剂发挥作用必须加温。

(四) 臭氧处理系统

臭氧处理系统分几个方式,其基本形式可认为是下述的系统。实际也有调整,任何所设计的系统,均由导入目的、原水的水质及变动、与现有设备的关系及成本等进行综合判断,但最终多数还是根据试验厂等的多年实践结果而定。但日本省令中有“臭氧处理设备之后,须设置颗粒状活性炭设备”的内容,故臭氧处理后的活性炭处理成了一个设置条件。

现有的处理流程

取水→沉砂池→絮凝沉淀→砂过滤→消毒→供水

臭氧处理系统的流程例

1. 前臭氧处理流程:适用于在絮凝沉淀前进行臭氧处理

取水→沉砂池→臭氧处理→絮凝沉淀→BAC→砂过滤→消毒→供水

2. 中间臭氧处理流程:适用于在絮凝沉淀与砂过滤之间进行臭氧处理

取水→沉砂池→絮凝沉淀→臭氧处理→BAC→砂过滤→消毒→供水

3 后臭氧处理流程：适用于在砂过滤后进行臭氧处理

取水→沉砂池→絮凝沉淀→砂过滤→臭氧处理→BAC→消毒→供水

14.1.3 臭氧处理设备的引入情况

日本自来水系统引入臭氧处理设备最初是 1930 年八幡市山神水厂，经 2~3 年的运行，因诸多原因而中止。二十世纪 60 年代随着经济高度增长，自来水水源水质不断污浊，各地受异臭味之害问题严重。1973 年尼崎市的神崎水厂为去除水中异臭味引入了臭氧处理设备。之后，引入臭氧处理设备推向全国，二十世纪 90 年代之后不断增加，现已有约 60 个臭氧处理设备正在运行。占全国水厂的 3%，处理水量约为 18%，两者的比例之不平衡主要是以东京都和大阪府等大型水厂引入臭氧处理设备。例如大阪市大阪府，阪神和东京都利根川水系水厂全部为臭氧处理。

14.1.4 引入臭氧处理设备的效果

(一) 异臭味去除效果^{14) 15)}

引入臭氧处理设备的主要目的是去除异臭味及减少三卤甲烷。

图 14-7 所示的是 1983 年开始受异臭味所害人数与臭氧处理设备普及的推移情况。从 1983 年开始受异臭味所害人数每年增加，到 1989 年超 2100 万人，而达到峰值，成为很大的社会问题。但随着臭氧处理设备的普及，受异臭味所害人数剧减，可见臭氧处理设备发挥了很大的作用。

具体示例为东京都自来水局金町水厂的处理效果，如图 14-8 所示¹⁶⁾。

人类感知臭气的阈值为 20~30ng/l，原水如明显发臭，经臭氧处理再加BAC处理后则臭气消失。东京都引入臭氧处理设备前，使用自来水的人每年抱怨连连，引入后（1992 年）怨声全消¹⁰⁾。

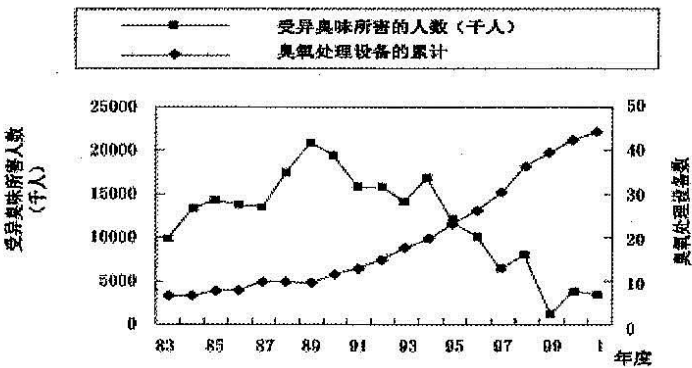


图 14-7 受异臭味所害的人数与臭氧处理设备普及的推移（1983~2002 年）

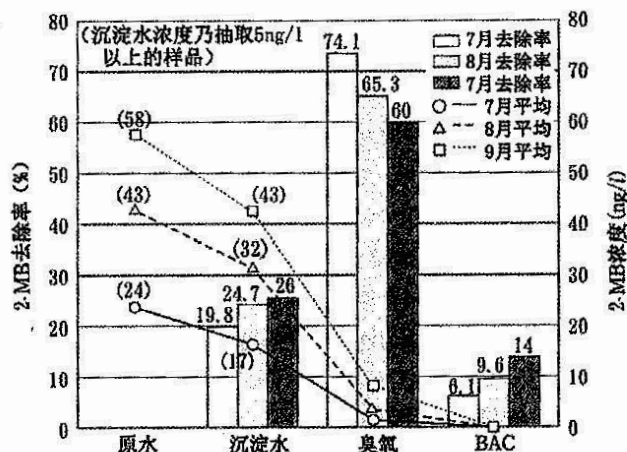


图 14-8 各处理工程中 2-MIB 的去除状况

（二）三卤甲烷的降减效果

三卤甲烷是由消毒的氯处理与有机物（前体物质）发生反应而生成，只要去除此有机物，即可使之减少。以东京都自来水局金町水厂为例，自导入深度净水设备的 1992 年至 2002 年，各处理工序的三卤甲烷平均降减率为：絮凝沉淀约减 30%，臭氧处理约减 10%，BAC 处理约减 20%，整个处理工序约减 60%，而降到了标准值以下。

（三）隐孢子虫灭活效果¹⁷⁾

有关使隐孢子虫灭活效果，并无实际设备的数据，但有研究室小鼠感染试验结果的报导如图 14-9 所示。据此可知，水温 20℃ 时的 $2\log_{10}$ 灭活 CT 值（臭氧浓度 × 接触时间）为 $3.4\text{mg} \cdot \text{min}/\text{l}$ ，达到此程度实用化是没问题的吧！但水温低时，则会相当严峻。与过滤处理合用的研究则相当重要。

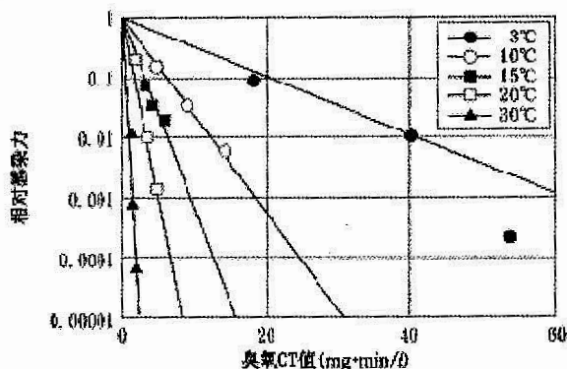


图 14-9 CT 值与感染力下降关系中温度的影响

14.1.5 臭氧处理的趋向

日本自来水领域引入臭氧处理已经过了约 40 年，期间达到了供给安全且甘爽的水的目的

本文摘自《臭氧技术手册》 【修订版】原著〔日〕臭氧协会 津野 洋
翻译 方荣楠
主审 李汉忠 王占生