



臭氧在水处理中的应用(上)

陶 葆 楷

(清华大学给排水教研组)

臭氧自 1840 年发现以来即作为氧化剂使用。早在本世纪初,在法国尼斯市(Nicé)建成了第一个生产性用臭氧消毒净化自来水的水厂,巴黎水厂也用臭氧来消毒自来水。此后德国、荷兰、瑞士、挪威、瑞典、英国、加拿大、澳大利亚等国都相继使用臭氧作为水处理的消毒净化剂。目前正在运转中的臭氧装置约有 1000 套,大部分在欧洲。加拿大有 20 套,其中最大的在魁北克市的水厂,处理水量达 9450 米³/小时。在美国,臭氧在水处理方面应用的较少,认为氯消毒比较方便而又经济,所以用的比较普遍。

近年来,由于新型臭氧发生器的出现,通过改进电极的设计,使单位电极表面积臭氧发生量提高 2—3 倍,从而降低了设备和运行的费用,并且由于对控制污染的重视,臭氧在水处理方面的应用,又引起了人们的注意。上海南市水厂做了用臭氧消毒自来水及去除河水中酚的试验,北京石油化工总厂东方红炼油厂等均进行了用臭氧处理废水的试验,取得良好的效果。一向主张用氯法比较经济的美国,也积极地进行了很多用臭氧消毒自来水及处理废水的试验,认为用臭氧取代氯处理的效果一般是好的。

由于臭氧是一种强氧化剂,它能同多种有机化合物反应,从而破坏有机物原来的结构,同时生成新的化合物。利用这种性能可以合成多种香料,如茉莉醛、葵花香精等。此外,臭氧在制药工业、造纸工业和纤维工业等方面的应用,也越来越多。

臭氧氧化法具有下述主要优点:(1)氧化能力强,低浓度也可瞬时反应;(2)臭氧在水中短时间内自行分解为氧,不必担心后遗污染问题;(3)臭氧用空气(或氧气)及电能制造,没有原料运输及储存问题;(4)臭氧发生量可借控制电能调整,管理方便。因此,目前国内及国外在这方面的研究都很活跃,预期臭氧的应用特别在水处理和污染控制方面将有较大的发展。

本文就臭氧的基本性能、臭氧的生产方法与设备、以及臭氧在水处理方面的研究、应用和效果等,作扼要的介绍。

一、臭氧的特性及化学反应

臭氧(O₃)是一种不稳定的具有特殊“新鲜”气味的气体。它是氧的同素异形体,每个分子中有三个氧原子。在普通温度下是浅兰色气体。臭氧是良好的氧化剂,具有很强的氧化能力,在天然元素中仅次于氟。

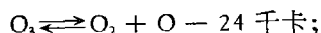
臭氧的比重为氧的 1.5 倍,空气的 1.6 倍。在水中的溶解度比氧约高 10 倍,比空气高 25 倍。臭氧在常温下可逐渐自行分解为氧,而在 270℃ 高温下则立即转化为氧。1% (重量)浓度的臭氧水溶液在常温大气中半衰期约 16 分钟,3ppm (重量)的臭氧在水中半衰期仅 30 分钟,所以臭氧不能像其他常用工业气体那样用瓶装贮存。

在距地球表面约 25—30 公里即平流层下部的高空中有一个相当厚的天然臭氧层存在,太阳辐射中的紫外线部分几乎全被此臭

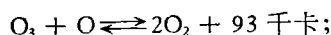
氧层所吸收,从而构成一个防止太阳紫外辐射的屏幕,保护了地球上的有机生命得以生存。同时臭氧又与CO₂和水蒸汽一道保护地球表面,使之处于红外辐射热中不致过冷,起着如同地球大气层的一道温室玻璃的作用。地球表面有时也存在少量的臭氧,那是由某些有机物(如针叶树脂)氧化生成的臭氧积累形成的,因而在松林中有时可闻到臭氧的气味。某些无机物(如白磷)氧化过程中也产生臭氧。当空气或氧气通过无声放电区域或暴露于紫外波长范围内的光线中时,一些氧分子将被聚合成臭氧。

臭氧分解的化学反应如下:

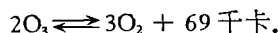
臭氧分解吸热:



臭氧与氧原子结合放热:



臭氧分解为氧气是上述二步反应的结果,要放出能量。反应式可归纳为下式:

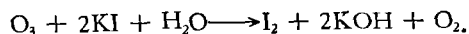


以上化学反应说明,用氧气制造臭氧需供给能量,可以用高压放电,紫外光照射等。而高浓度(12%以上)的臭氧若急剧分解,由于放热量大可能发生爆炸。

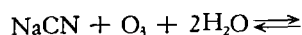
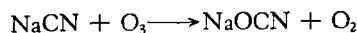
(一) 臭氧与无机物的化学反应:

臭氧与无机物反应,一般是放出一个活泼的氧原子使无机物氧化。同时放出一个氧分子,有些物质如硫化物可以继续被氧气氧化。

在检验臭氧的定量分析中,一般采用碘化钾使与臭氧反应,析出的碘迁到淀粉变兰色,反应式如下:

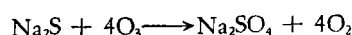
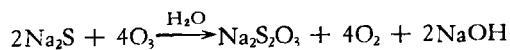


臭氧处理有毒的氰根(CN⁻),使氰氧化,较变为无毒或微毒的化合物,反应如下:



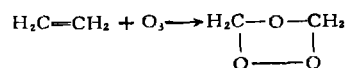
臭氧处理石油废水中具有毒性与臭味的

硫化物如Na₂S、H₂S时,O₃分解出活泼的氧原子与硫化物反应,生成无嗅、无味、无毒性的硫代硫酸根或硫酸根。同时放出的氧分子也可继续氧化。反应式如下:

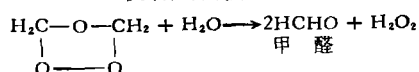


(二) 臭氧与有机物的化学反应:

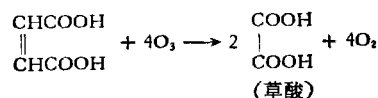
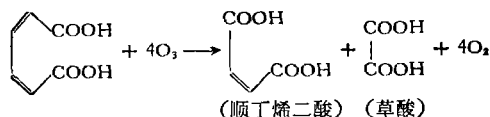
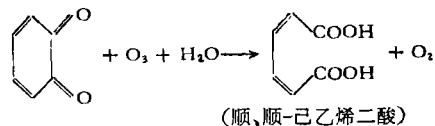
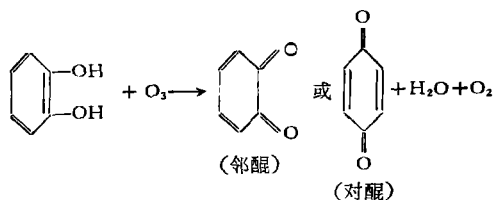
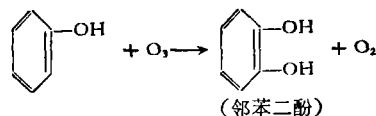
臭氧氧化有机物,一般认为先生成过氧化物或羟基。例如,O₃与不饱和烃反应,认为O₃进入不饱和键的结构之中,生成过氧化物,在水解作用下,发生反应,如乙烯与臭氧的反应式如下:



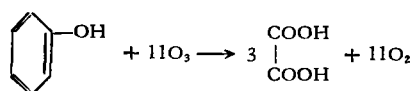
臭氧氧化物或过氧化物



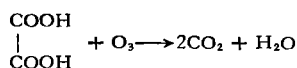
又如臭氧氧化酚,先与苯环上的氢结合,生成羟基(-OH),再继续氧化生成醌。醌再经O₃氧化,苯环破裂,生成多种有机酸。反应式如下:



上述逐步反应式可简写如下:



用高浓度的 O_3 可使草酸氧化, 变成无机物, 反应式如下:



所以 O_3 能破坏苯环, 可以用来处理芳香族有机物废水, 如印染废水、炼油废水等。

二、臭氧的工业生产

臭氧生产有化学法、电解法、紫外线法、无声放电法等。化学法产生的臭氧量有限, 很难在生产上利用。电解法有相当高的生产率, 可获得高浓臭氧, 但目前还没有达到工业生产的阶段。紫外线法是最早使用的方法, 生成的臭氧量也较少, 仅适合于消毒之用。无声放电法可获得大量的低浓度臭氧, 足以供给大规模工业生产中使用, 因此是目前唯一实用经济的臭氧生产方法。

(一) 臭氧发生原理

无声放电法发生臭氧的原理是在一对交流电极之间隔以介电体, 当空气或氧气通过高压电极时, 在具有足够动能的放电电子中, 使氧分子电离, 一部分氧分子就被聚合成臭氧, 如图 1 所示:

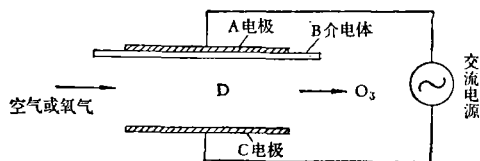
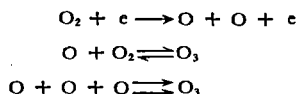


图 1 无声放电法臭氧发生原理

图中 A 和 C 都是电极, 用金属材料例如不锈钢制成。B 是介电体, 它是一种绝缘物质, 用耐高电压的材料制成, 目前一般用玻璃作为介电体。当交流高电压作用时, 在 B 和 C 的间隙中产生无声放电。高压电流从 A 透过 B 而传导到 C, 由于介电体 B 的阻挡, 大电流不能通过, 只能通过极小的电流, 电压很

高, B 和 C 的间距 D 很小, 一般只有几毫米, 因而在间隙 D 中电场强度很大, 电子在高电场作用下速度很快, 不断轰击通过放电间隙 D 的空气或氧气内的氧分子。氧分子在高速电子轰击作用下, 有一部分就变成带电的离子, 带电离子又不断碰撞结合成分子, 又不断电离, 达到某种平衡状态生成一定数量的臭氧。反应式如下:



按或遇率, 此种臭氧生成方法只能使通过放电区域的气体中的一小部分变成臭氧。一般只占 1—2% (重量)。此含有臭氧的气体通常称为臭氧化气。因此, 臭氧处理实际上均指使用一定浓度臭氧的臭氧化气进行处理, 而并非使用纯臭氧。

放电应分布均匀, 防止断开成帚形或弧形放电。这是一种很强的内热反应, 伴随而来的是电极温度的升高, 因此需要用水加以冷却。

(二) 臭氧发生器的分类和构造

工业生产中常用的臭氧发生器, 按其电极构造不同, 可以分为两大类: (1) 板式臭氧发生器; (2) 管式臭氧化器。

1. 板式臭氧发生器

按电极安装方法又可分为立板式和卧板式两种。目前使用的设备大多为立板式 (500 套以上), 在法国广泛用于自来水消毒方面。其构造如图 2 所示。

图中 1 和 2 是金属铸成的, 外表面平滑且平行的箱形极板。1 为高压极, 2 为低压极 (地极)。介电体用玻璃板制成。电极板和玻璃介电板都开有中心孔。玻璃板的一面贴上锡箔或涂以金属涂料。中心孔用陶制管连接。两块相邻玻璃板间的空间为放电空间。空气从四周进入放电空间, 经放电反应后生成臭氧, 然后臭氧化气经由中心孔道引出。冷却水在箱板内活动。一台大型臭氧发生器

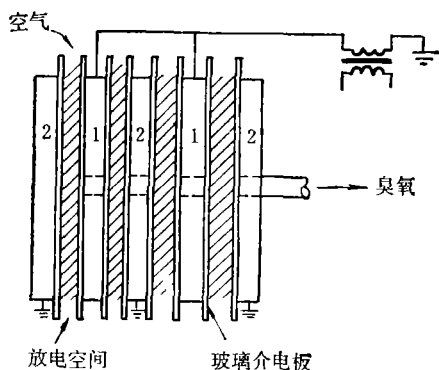


图2 立板式臭氧发生器
1. 高压极 2. 低压极(地极)

可装有24组单元,共96块玻璃板,48个放电空间。

近年来采用薄不锈钢板作为高压极,低压板用铝合金制成。在不锈钢高压极板与玻璃板间形成放电区,空气或氧气在接近大气压下通入。此型最新产品有84个组件。

另外,还有卧板式臭氧发生器,但使用不如立板式广泛。

2. 管式臭氧发生器

按其构造也可分为卧管式和立管式两种。英国、西德、日本所产的臭氧发生器以管式为多。我国各地近年采用的臭氧发生器,大都是卧管式。

(1) 卧管式臭氧发生器

此型设备的外形与热交换器相似,是一个圆筒形密闭容器,一般采用同轴管型式。容器内装有水平金属管(不锈钢管)多根,两端固定在两块管板上,从而将容器分为三个部分。中央部分通入冷却水以冷却管系。两端部分,一端进入干燥空气或氧气,另一端汇集放电管后的臭氧化气。每根金属管构成一个低压极(地极),管内装一根与其同轴的玻璃管(或瓷管)作为介电体。玻璃管的内表面用银或铝等金属喷镀,与高压电源相联。玻璃放电管的一端封死,用不锈钢环固定其中心位置,使与不锈钢管轴重合。玻璃管的外径略小于地极管(不锈钢管)的内径,这样就有一个环形空隙可以放电。待处理的空气或氧

气通过这个空隙,由于放电生成臭氧化气。见图3。

不锈钢管长度一般用1米,直径40—50毫米,玻璃管长1.15—1.3米,两管之间的缝隙一般为2—3毫米,要尽量使缝隙保持均匀,这就要求钢管和玻璃管都很直,挠度要求不超过千分之零点二(0.02%)。

这种臭氧发生器承受一些小的压力(1公斤/厘米²),可将生成的臭氧送至使用地点。现在的最新装置每根放电管每小时可产生臭氧15克以上,臭氧浓度可达20克O₃/米³空气,电能比耗为每克臭氧17瓦小时。这些数字是采用50周频率的电源取得的。如改用高频电源,性能还可以改进。这种类型的发生器,其最大装置有500根以上的放电管,每小时臭氧产量达7500克(180公斤/日),用于法国巴黎的自来水厂。

(2) 立管式臭氧发生器

这种设备是将放电管垂直排列安装于金属容器内,分成三个部分,与卧管式一样。干燥气体自顶部引入,一系列的金属管组成高压极。每根金属管同轴装于由特种玻璃制成的介电管内。玻璃管的下端是封闭的,它的内径略大于金属管的外径,就有一个环状空隙供气体上升通过。玻璃介电管在容器内部差不多完全浸没在冷却水中,容器即形成低压电极(地极)。放电发光在介电管和高压极金属管间的环状空隙内发生。

(三) 臭氧发生系统的组成

臭氧发生系统除臭氧发生器外,还包括

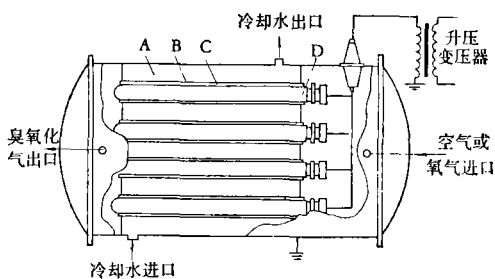


图3 卧管式臭氧发生器

A. 冷却水 B. 不锈钢管 C. 放电间隙 D. 玻璃管

1. 空气压缩机;2. 气体净化除湿设备;3. 变压器;4. 配电装置;5. 计量设备等,如图4所示:

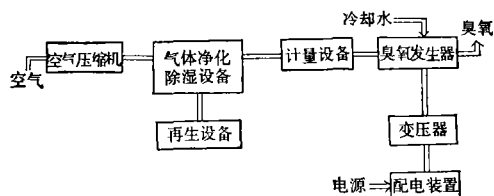


图4 臭氧发生系统

臭氧生产所需的气体是空气或氧气,无论那种气体都要有一定的压力,才能使气体通过气体净化除湿设备和发生器。一般采用空气作为气源,空气经过空气压缩机进行压缩加压,送到气体净化除湿设备,除去空气中的油雾、灰尘和水分,然后进入计量设备,控制气量和气体的压力,再进入臭氧发生器,出来的就是臭氧化气。发生器的电源是由220伏送到配电装置,经过调正电压,送到变压器,升高电压接入发生器。发生器用自来水冷却电极。空气净化除湿设备所用的除湿材料经过长时间吸收水分后达到饱和而失效,因此需要有再生设备对吸湿材料进行处理,以恢复它的吸湿性能。这是臭氧发生系统的几个主要组成部分。

影响臭氧发生量的主要因素有:(1)空气的干燥度(常用露点温度表示);(2)流过电极表面的空气流量;(3)加到电极上的电能;(4)电源的周波数;(5)放电间隙的大小及温度或冷却水的温度等。

空气压缩机要供给一定流量和压力的空气。空气的质量也有很大关系,一般通过过滤器以减少空气中的灰尘和油雾等。空气中含有水份多少,也影响臭氧发生量。一般要求干燥到露点 -50°F (即空气中所含水蒸汽应降低到 <0.07 克/米³)。当水份超过这个数值时,不但臭氧的生产受到影响,还会产生氮的氧化物引起臭氧的分解和金属的腐蚀,并增加介电体击穿的危险。露点对臭氧生产的影响,如图5所示:

但将露点降低至 -50°F 以下,没有什么

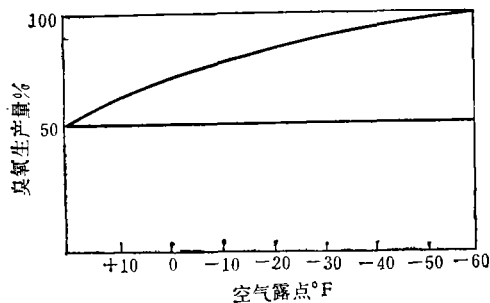


图5 露点对臭氧生产的影响

经济上的优点,所增加的臭氧产量不能抵偿空气予处理的费用。在较小的设备中,用硅胶或活性氧化铝等干燥剂即可达到 -50°F 的露点,分子筛也可应用。在较大的装置中,往往需要在空气干燥前采用冷冻器。

采用氧气作为气源时,一般不需要设置冷冻器和干燥设备,因为氧气是在低温和干燥的条件下生产的。但如采用氧气的循环系统以节约氧的消耗量,就和空气予处理一样需要干燥设备。

臭氧发生器可用的电频是有限制的。在一定范围之内,电力随着电频的提高而增加。采用标准的交流频率50—60周是适宜的。也可采用500周,有时可提高到1000周。要有变压器提高到需要的数值。

保持适当的高压是有利的,一般采用5000—20,000伏。最高的电压应是20,000伏,

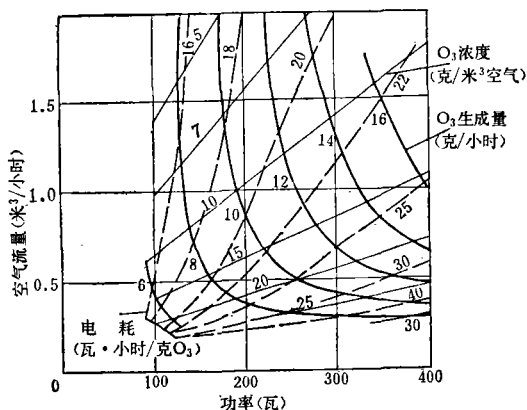


图6 臭氧发生器的特性曲线
有效面积 2500×2 厘米² 空气温度
16—20℃ 冷却水温度12—15℃

超过这个数值,增加对玻璃介电体的损伤。

在产生臭氧的过程中发生很多热量,常用自来水冷却,并用1—3毫米厚的硼硅仪器玻璃作为介电体的材料。

在水和污水处理中,总的臭氧产量不是唯一的指标,臭氧化气中的臭氧浓度也非常重要。较高的浓度可得较好的处理效果。采用空气制造臭氧时,达到25克 O_3 /米³空气

(大约为按重量计2%),在经济上是可能的。采用氧气制造时,依据运行条件,臭氧产量和浓度可增加2—3倍。如浓度不变,采用氧气生产的电能消耗仅为采用空气生产的一半。图6表示一个典型的臭氧发生器的特性曲线,图中表示五项因素的关系:

图7表示臭氧处理厂的典型流程布置,包括水处理的投配装置。

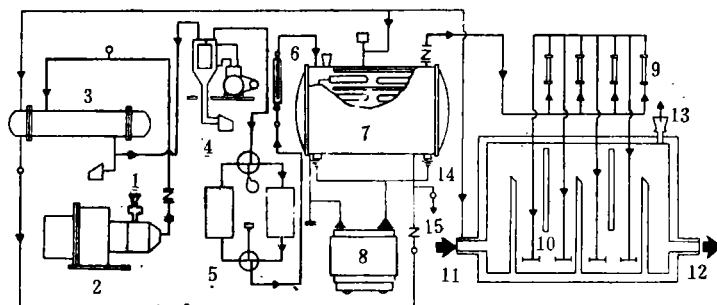


图7 臭氧处理厂的流程布置

- 1.空气进口 2.旋转式空气压缩机 3.空气冷却器 4.空气冷冻器 5.空气干燥器 6.空气流量计
7.臭氧发生器 8.升压变压器 9.臭氧化气流量计 10.多孔扩散器 11.臭氧化气-水乳化池进口
12.臭氧化气-水乳化池出口 13.空气出口 14.冷却水管 15.冷却水出口

(上接第16页)

(三) 铬在三种不同土壤中分布与积累

在晚稻试验中,小粉土、红壤、青紫泥三种不同土壤各层次含铬量分布结果表明,灌溉水中铬主要积累于上层土壤,这与早稻试验结果一致。但红壤表层土壤比其他二种土壤略低。这是否与土壤反应、土壤胶体电荷及土壤粘粒种类有关,尚需作进一步研究。

三种土壤同一层次之间相互比较,铬的含量有所差异,这与三种土壤原有铬含量不同有关,并不是灌溉水中铬所造成的差异。

三、水稻对不同化学形态铬(Cr^{3+} , Cr^{6+})的吸收运转

(一) 作物对各种离子有选择吸收的特性。它们常因作物种类、土壤种类、土壤阳离子代换量、土壤反应、作物根系的代换量以及土壤溶液中各种离子种类和浓度等因素而不同。作物对铬酸阴离子(CrO_4^{2-})与三价阳离

子铬 Cr^{3+} 的吸收量、吸收速度以及残留部位因作物种类有所不同。如烟草对 Cr^{6+} 有选择吸收的特点,而玉米则相反,它有拒绝吸收 Cr^{6+} 的特性。(Schroeder H. A, Balassa J. J, Tipton I. H 1962)。

水稻对 Cr^{6+} 及 Cr^{3+} 都能吸收。从我们的试验结果来看,无论早稻或晚稻 Cr^{6+} 的吸收量大于 Cr^{3+} ,尤其是随着 Cr^{6+} 在灌溉水中的浓度增高,米和稻草中的积累量增加显著。而谷壳中的含量增加幅度较小。

(二) 从吸收与运转情况来看,正如前面所述各部位 Cr^{6+} 吸收量比 Cr^{3+} 大,其茎叶铬含量与糙米铬含量之比, Cr^{3+} 大于 Cr^{6+} 。

无论 Cr^{3+} 或 Cr^{6+} ,其比值随灌溉水铬的浓度提高而增大,但 Cr^{3+} 从20上升至90,而 Cr^{6+} 则都在30以下,说明 Cr^{6+} 容易从茎叶流入糙米中,而 Cr^{3+} 运转到糙米中数量少,这是否 Cr^{3+} 易与蛋白质结合,降低在植株中的移动性,还需要作进一步探讨。