

臭氧组合工艺去除饮用水源水中有机物的效果

吴红伟, 刘文君, 王占生(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: whongwei@263.net)

摘要: 研究由臭氧氧化、生物处理、常规处理和活性炭吸附组成的臭氧组合工艺以及各单元工艺对饮用水源水中有机物的去除效果。结果表明, 由于预臭氧对有机物的氧化, 减小了有机物的分子量, 增加了可生物降解的有机物, 从而强化了后续的生物处理和活性炭对有机物的去除。整个工艺对有机物的控制能力很好, UV₂₅₄、DOC、BDOC、AOC、THMFP 和 HAAFP 的去除率分别达到 95.1%、92.5%、98.4%、85.8%、63.1% 和 89.1%。预臭氧-生物陶粒的预处理对有机物的去除效果在 50% 左右, 常规处理对有机物的去除不尽相同, 后臭氧-活性炭对有机物的去除达到了 60% 左右。

关键词: 有机物; 臭氧氧化; 生物陶粒; 活性炭; 组合工艺

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)04-0029-05

Removal of Organic Matters from Drinking Water Source by Ozone-combined Processes

Wu Hongwei, Liu Wenjun, Wang Zhansheng (Dept. of Environmental Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: whongwei@263.net)

Abstract In this paper the removal efficiencies of organic substances in drinking water source by ozone-combined processes composed of ozonation, biological process, conventional treatment and GAC adsorption as well as the different steps in this train were studied. Results indicated that pre-ozonation enhanced the removal of organic substances by subsequent biological treatment and GAC because the ozonation of organic substances decreased the molecular size and increased biodegradability by products. Entire processes showed a good control ability of organic substances and the removal rates were 95.1% for UV₂₅₄, 92.5% for DOC, 98.4% for BDOC, 85.8% for AOC, 63.1% for THMFP and 89.1% for HAAFP. Pretreatment including pre-ozonation and biodegradation resulted in an about 50% reduction in organic substances, conventional treatment got different removal in different organic substances, intermediate-ozonation combined with GAC removed about 60% organic substances.

Key words: organic substances; ozonation; biological ceramic; GAC; combined processes

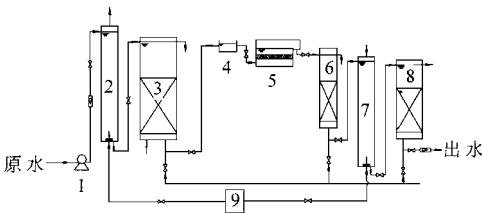
随着工业发展, 有机物对水源水的污染造成饮用水水质恶化已成为当前水处理行业中的一大焦点^[1]。已经证明, 水中的有机物经臭氧氧化后, 具有更好的可生化能力, 氧化产物更容易被后续的生物处理所去除^[2]。本试验尝试使用臭氧组合工艺处理作为饮用水水源的湖水, 考察这种工艺对微量有机污染物的控制能力。

水, 试验工艺流程见图 1, 工艺参数见表 1。

1 试验装置及试验方法

1.1 试验装置

颐和园内团城湖湖水由密云水库经京密引水渠流入, 是北京市田村山水厂和城子水厂的水源水。采用小试规模的臭氧氧化与生物预处理-常规工艺-深度处理组合工艺处理团城湖湖



1. 潜水泵 2. 预臭氧柱 3. 生物陶粒柱 4. 混凝 5. 沉淀池
6. 砂滤柱 7. 后臭氧柱 8. 活性炭柱 9. 臭氧发生器

图 1 试验工艺流程

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China)
作者简介: 吴红伟(1971~), 女, 博士研究生。
收稿日期: 1999-07-08

1.2 试验方法

监测组合工艺中各单元工艺出水的有机物浓度, 以下指标作为有机物的替代参数.

UV254: 波长 254 nm 处的紫外吸光值, 采用日本岛津紫外分光光度计测定.

DOC: 溶解性有机碳, 采用日本岛津 TOC-5000A 测定仪测定.

BDOC: 可生物降解有机碳, 在水样中接种一定量的细菌后培养 28 d, 测定 DOC, 和原 DOC 的差值即为 BDOC.

分子量: 超滤法测定.

AOC: 可生物同化有机碳, 采用荷兰 Van der Kooji 博士提出的方法测定.

THMFP: 三卤甲烷生成潜力, 水中能与氯反应生成三卤甲烷的有机物总量. 在加氯量为 5 mg/L, 反应时间为 72 h 后生成的三卤甲烷的量.

HAAFP: 卤乙酸生成潜力, 水中能与氯反应生成卤乙酸的有机物的总量. 在加氯量为 5 mg/L, 反应时间为 72 h 后生成的卤乙酸的量.

表 1 各装置的设计参数

名 称	尺寸 D× H/mm	填料高度/mm	填料粒径/mm	停留时间/min	滤速/m· h ⁻¹	气水比
臭氧柱	100× 3000			18		
生物陶粒柱	150× 2800	1500	2~ 5	22.5	4	1: 1
混凝	150× 100			1		
沉淀	800× 250× 800			150		
砂滤	100× 1900	800	1~ 1.5		10	
活性炭	100× 2800	1500	1~ 2	9	10	

2 试验结果和讨论

预臭氧氧化对分子量的试验结果见表 2.

原水经过预臭氧氧化后, 分子量在 1000~ 3000 的有机物含量增加了 13.5%, 分子量在 10⁴~ 10⁵ 的有机物含量增加了 9.7%, 但其他

表 2 各分子量区间的有机物分布情况

分子量区间 × 10 ³	原水 DOC		预臭氧出水 DOC		
	绝对值/mg· L ⁻¹	占总量的百分比/%	绝对值/mg· L ⁻¹	占总量的百分比/%	去除率/%
0~ 0.5	1.67	35.7	1.59	36.4	4.8
0.5~ 1	0.47	10.0	0.21	4.8	55.3
1~ 3	0.15	3.2	0.73	16.7	- 386.7 ¹⁾
3~ 10	0.91	19.4	0.50	11.4	45.0
10~ 100	0.55	11.8	0.94	21.5	- 70.9 ¹⁾
100~ DOC	0.93	19.9	0.40	9.2	57.0

1) 表示增加

分子量区间的有机物含量都减少了, 尤以分子量大于 10⁵ 的有机物含量减少最多. 因在本试验中, 作为预氧化剂的臭氧投加量只有 1 mg/L, 从整体上看, 它是部分氧化有机物生成分子量减少的中间有机产物, 但对于不同分子量区间、不同含量的有机物来说, 臭氧可以是彻底氧化也可以是部分氧化. 臭氧的部分氧化使分子量大于 10⁵ 的有机物减少, 但却增加了分子量在 10⁴~ 10⁵ 的有机物的量, 其他区间的有机物也有可能被部分氧化而增加分子量比它小的有机物的量; 反过来, 分子量小的有机物会被臭氧彻底氧化成 CO₂ 而减少. 因此当预臭氧氧化臭

氧投加量较低时, 预臭氧氧化后的出水中分子量在 1000~ 3000 和 10⁴~ 10⁵ 的有机物浓度增加了, 而其他区间的有机物的含量减少了.

组合工艺对 UV254、DOC 和 BDOC 的试验结果见表 3 和图 2.

从图 2、表 3 看出: 预臭氧氧化引起 UV254 降低 48.8%, 对它的去除比较有效. 这主要是因 UV254 代表一类含有芳香环结构或共轭双键结构的有机物, 而臭氧容易与有机物的 —C—C— 双键反应, 对苯环有破坏力, 使有机物的芳香性降低或消失. 未被预臭氧氧化的那一部分 UV254 因含有苯环结构, 属于难生

表 3 组合工艺的 UV254、DOC 和 BDOC 测定结果¹⁾

项目	原水	预臭氧出水	陶粒出水	沉淀出水	砂滤出水	后臭氧出水	活性炭出水
UV254/cm ⁻¹	0.041	0.021(48.8)	0.020(4.8)	0.020(0.0)	0.019(5.0)	0.016(15.6)	0.002(87.5)
DOC/mg·L ⁻¹	4.68	4.37(6.6)	2.10(51.9)	1.75(28.6)	1.56(10.9)	0.89(42.9)	0.35(60.7)
BDOC/mg·L ⁻¹	1.83	2.54(-38.8)	0.30(88.2)	0.85(-183.3)	0.45(47.1)	0.04(91.1)	0.03(25.0)

1) 括号内的数据为单元工艺去除率/%

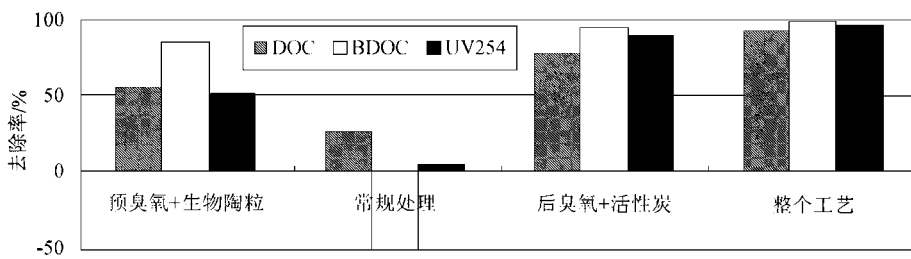


图 2 处理单元对 UV254、DOC 和 BDOC 的去除率

物降解的化合物, 因此它在生物处理中只除了 4.8%。预臭氧-生物陶粒的预处理对 UV254 的去除大部分是由臭氧的氧化作用实现的。常规处理对这类有机物只有 5% 的去除率。虽然后臭氧的投加量比预臭氧的多, 但由于易被氧化的有机物已经被前处理所去除, 剩余的即使在较高剂量的臭氧作用下, 苯环也不容易被破坏, 因此经后臭氧氧化后, UV254 只降低了 15.8%。活性炭易于吸附水中苯类化合物和小分子量腐殖质, 对分子量在 500~1000 的腐殖质, 可吸附面积达 GAC 吸附面积的 25%^[3], 因此在后臭氧氧化使腐殖质分子量变小的情况下, 对 UV254 的去除率高达 87.5%。

预臭氧氧化了原水中小部分的溶解性有机物, 使 DOC 的浓度降低 6.6%, 但由于臭氧氧化的产物多是有机酸、醛类、酮酸等可生物降解

的有机物, 因此 BDOC 的浓度增加了 38.8%, 说明原水中一部分 DOC 转变成了 BDOC, 提高了原水的可生化性, 从而使生物陶粒滤池对 DOC 和 BDOC 的去除效果得到显著增加, 特别是对 BDOC 去除达到 88.2%。常规处理对 DOC 去除比对 BDOC 去除效果好, 但很有限, 尤其是对于 BDOC 的去除。砂滤出水的 DOC 和 BDOC 浓度已较低, 在高剂量臭氧作用下, 小分子量有机物无机化, 从而大大降低出水中 DOC 和 BDOC 浓度。活性炭对有机物的吸附效果较好, 对 DOC 达到了 60.7% 的去除率, 由于 BDOC 的浓度已很低, 因此对它的去除效果较小。臭氧对有机物的氧化强化了后续工艺的处理能力, 使整个组合工艺对 DOC 和 BDOC 的去除率都达到了 90% 以上。

组合工艺对 AOC 的试验结果见表 4 和图 3。

表 4 组合工艺的 AOC 测定结果¹⁾/μg·L⁻¹

参数	原水	预臭氧出水	陶粒出水	沉淀出水	砂滤出水	后臭氧出水	活性炭出水
AOC-P17	505	458(9.3)	215(53.1)	193(10.2)	128(33.7)	159(-24.2)	65(59.1)
AOC-NOX	37	223(-502.7)	68(69.5)	43(36.8)	31(27.9)	73(-135.5)	12(83.6)
AOC _T	542	681(-25.6)	283(58.4)	236(16.6)	159(32.6)	232(-45.9)	77(66.8)

1) 括号内的数据为单元工艺去除率/%

AOC 是用来判定饮用水生物稳定性的一项指标, 在不加氯的情况下 AOC<10~20μg/L 乙酸碳或在加氯的情况下 AOC<50~100μg/L 乙酸碳的水为生物稳定的饮用水^[4]。从图 3、表 4 看出: 原水经预臭氧氧化后 AOC_T

增加了 25.6%, 这是因有机物经预臭氧部分氧化后分子量变小, 氧化中间产物如有机酸、醛类都是 AOC 的重要组成成分。臭氧氧化的中间产物多是螺旋菌 NOX 可利用的物质, 国外也有类似报道^[5]。AOC 是有机物中最易被细菌吸

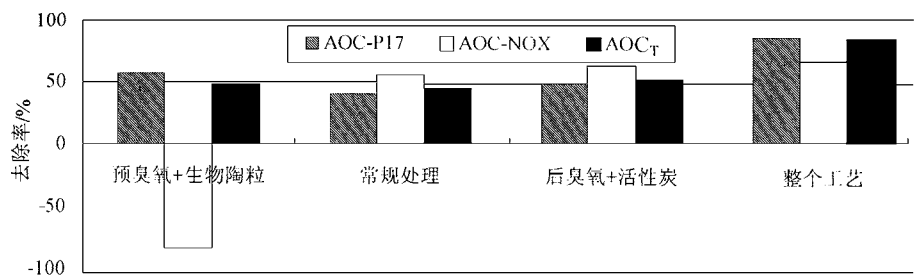


图3 处理单元对AOC的去除率

收、直接同化成细菌体的部分,因此在生物陶粒中微生物氧化和絮凝双重作用下,AOC的2组分都得到了较好的去除,去除率在50%以上.常规处理对AOC的去除有一定的作用,它的去除率达到40%以上.加拿大的Huck^[6]对某水厂水源水的研究表明:混凝沉淀对AOC的去除率在0%~80%之间,平均去除率为38%.总之,常规处理不如生物处理对AOC的去除效果好.在本试验中活性炭运行时间不长,没有形成丰富的生物膜,因此对有机物的去除主要

靠物理吸附,但活性炭对小分子量有机物良好的吸附能力使它对AOC的去除效果较好.如果活性炭运行足够长的时间,形成生物碳时,它对AOC的去除还会提高.整个工艺出水AOC低至77μg/L乙酸碳,去除率达到80%以上,说明这种工艺对AOC有很好的去除效果.再经过适当的消毒方式,可使出水达到生物稳定.

组合工艺对THMFP和HAAFP的试验结果见表5和图4.

由于原水中Br⁻含量较低,因此溴代消毒

表5 组合工艺的THMFP和HAAFP测定结果¹⁾/μg·L⁻¹

沿流程取样点	HAAFP			THMFP			
	DCAAFP	TCAAFP	HAAFP	CHCl ₃ FP	CHBrC ₂ FP	CHBr ₂ ClFP	THMFP
原水	40.1	54.6	94.7	86.2	8.4	0	94.6
预臭氧出水	37.5(6.5)	43.8(19.8)	81.3(14.1)	63.3(26.6)	6.8(19.0)	1.3(-)	71.4(24.5)
陶粒出水	21.5(42.7)	26.8(38.8)	48.3(40.6)	46.4(26.7)	5.3(22.1)	1(23.1)	52.7(26.2)
砂滤出水	15.4(28.4)	14.4(46.3)	29.8(38.3)	38.6(16.8)	9.2(-73.6)	4.9(-390)	52.7(0.0)
后臭氧出水	25.1(-63.0)	26.4(-83.3)	51.5(-72.8)	32.4(16.1)	7.8(15.2)	4.1(16.3)	44.3(15.3)
活性炭出水	4.9(80.5)	5.4(79.5)	10.3(80.0)	26.5(18.2)	5.9(24.3)	2.5(39.0)	34.9(21.2)

1) 括号内的数据为单元工艺去除率/%

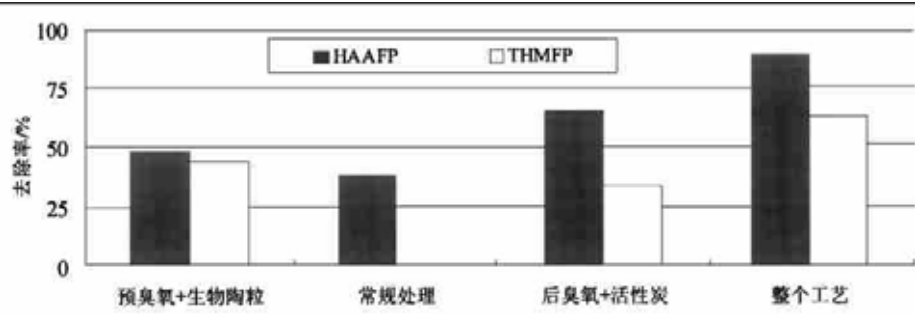


图4 处理单元对HAAFP和THMFP的去除率

副产物较少,THM中CHCl₃占了绝大部分,HAA中只有氯代乙酸.预臭氧氧化降低了DOC的浓度.而DOC是THMs和HAAs的前

体物,因此,预臭氧氧化后的水中THMFP和HAAFP分别减少了24.5%和14.1%,国外也有研究报道臭氧后THMs增加的情况^[7].但

CHBr₂ClFP 却增加了,这可能是由于臭氧和水中少量的 Br⁻ 发生反应生成了 CHBr₂Cl 的前体物。经生物陶粒滤池后,THMFP 和 HAAFP 都得到了不同程度的去除,但 HAAFP 的去除率比 THMFP 的高,这说明 THMFP 和 HAAFP 都能被生物降解,同时 HAAs 的前体物比 THMs 的前体物更易被生物降解,因此生物处理是降低 DBPFP 的有效方法。常规处理 HAAFP,去除率达到了 38.3%,但它对 TTHMFP 却没有去除效果,这主要是因为 CHBrClFP 和 CHBr₂ClFP 的浓度增大了很多,原因还不清楚;但对 CHCl₃FP,常规处理有一定去除作用。后臭氧氧化增大了 HAAFP 的浓度,减少了 THMFP 的浓度,可能由于 HAAs 的前体物分子量较小,而 THMs 的前体物分子量较大的缘故。活性炭去除 HAAFP 效果很好,达到了 80.0%,而对 THMFP 只有 21.2%。

整个工艺和各处理单元对 HAAFP 的去除效果都比对 THMFP 的好,其中常规处理和后臭氧+活性炭处理对它们的去除效果相差较大。HAAFP 和 THMFP 在整个工艺中的去除率分别为 89% 和 65%。

3 结论

(1) 预臭氧氧化可降低原水中有机物的分子量,使分子量较大的有机物占的比例减少,从而改变原水的特性,提高后续工艺的处理效果。

(2) 臭氧组合工艺对 UV254、DOC、BDOC、AOC、THMFP 和 HAAFP 的去除率分别达到了 95.1%、92.5%、98.4%、85.8%、63.1% 和 89.1%,主要是通过臭氧、生物陶粒

和活性炭这 3 个处理单元的作用而达到的。

(3) 预臭氧-生物陶粒的预处理对各有机物的去除效果在 50% 左右,对 BDOC 的去除尤其好。常规处理对 UV254、DOC、AOC 和 HAAFP 有一定的去除效率,但很有限;对 TTHMFP 没有去除;对 BDOC 的去除率为负值。后臭氧-活性炭对有机物的去除效果都较好,达到了 60% 左右。生物处理对这几种有机物的去除都比较有效,而活性炭则主要针对分子量较小的有机物。

(4) 如果原水中溴离子含量较高,经臭氧氧化后会形成溴代副产物。因此应注意臭氧的适用性。

参考文献:

- 1 吴为中等. 某市受污染水源水处理工艺评价与饮用水净化工艺试验. 环境科学, 1999, 20(3): 46~50.
- 2 Servais P et al. Determination of the Biodegradable Fraction of Dissolved Organic Matter in Waters. Water Research, 1987, 21(4): 445~450.
- 3 Summers R Scott et al. Activated Carbon Adsorption of Humic Substances. J. Colloid Interface Sci., 1988, 122(2): 367~381.
- 4 Lechevallier M W et al. Development of a Rapid Assimilable Organic Carbon Method for Water. App. Envir. Micro., 1993, 59(5): 1526~1531.
- 5 Van der Kooij et al. The effects of ozonation, biological filtration and distribution on the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water. Ozone. Sci. Eng., 1989, 11: 297~311.
- 6 Heuk P M et al. Formation and removal of assimilable organic carbon during biological treatment. J. AWWA, 1991, 83(12): 69~80.
- 7 Lori A Cipparone et al. Ozonation and BDOC removal: effect on water quality. J. AWWA, 1997, 89(2): 84~97.