预臭氧与后臭氧-生物活性炭联用工艺研究

郭召海[1] ,杨敏[1*] ,张昱[1] ,裴义山[1] ,张君枝[1] ,広辻淳二[2]

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室 ,北京 100085 ;2. 三菱电机株式会社先端技术综合研究所 ,日本)

摘要 :利用静态批量和动态连续试验初步研究了预臭氧及预臭氧与后臭氧-BAC 组合工艺对南方某含溴离子水库水的处理效果和相应的处理条件 .静态实验结果表明 ,预臭氧反应量在 0.5 ~1.0 mg/ L 范围内 ,在有效去除消毒副产物(DBPFP ,主要包括 THMFP 和 HAAFP) 的同时 ,臭氧副产物溴酸可以控制在 10μg/ L 以下 ,而继续增加臭氧反应量则会导致 DBPFP 的增加 .当水中溴离子浓度达到 96μg/ L 时 ,使用臭氧必须采取溴酸控制措施 .连续动态实验结果表明 ,预臭氧与臭氧-生物活性炭组合工艺对于 2μm 以上颗粒物 、COD_{Mn} 、TOC 等的去除均有明显的效果 ,可以进一步抑制 DBPs 的形成 .

关键词 :饮用水 ;预臭氧 ;臭氧-生物活性炭 ; UV_{254} ;DBPFP ;溴酸

中图分类号 : TU991 .2 ; X524 文献标识码 : A 文章编号 :0250-3301(2005) 06-0079-05

Study on the Combination of Preozonation and Post-Ozonation-BAC Process for Drinking Water Treatment

GUO Zhao-hai[1] , YANG Min[1] , ZHANG Yu[1] ,PEI Yi-shan[1] , ZHANG Jun-zhi[1] , HIROTSUJI Juni[2]

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry , Research Center for Eco-Environmental Sciences , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100085 , China ; 2. Advanced Technology R&D Center , Mitsubishi Electric Corporation , Japan)

Abstract : This study was conducted to illustrate the effectiveness of preozonation or O_3-BAC or combination of these two process in controlling DBPs for treating a dam source water in South China through SBR and continuous flow (200 L/ h) experiments and the variables in the treatment train included the point of preozonation with respect to coagulation ; the point of ozonation with respect to BAC , the ozone dosage required for preozonation and the Br^- content of raw water . Results indicated the reduction in DBP formation potential closely paralleled the reduction in UV absorbance , and trihalomethane and haloacetic acid formation potential can be removed under a dose of preozone at 0.5 ~1.0 mg/ L , at the same time , ozone by-products (bromate and formaldehyde) can be controlled in low level . The continuous flow experiment results show that combination of preozonation and O_3-BAC process has obviously positive effects on the removals of particles with a size above 2μm , COD_{Mn} , and TOC . However , DBPs formation can be controlled by the removal of organic matters .

Key words : drinking water ; preozonation ; O_3-BAC ; UV_{254} ; DBPFP ; bromate

饮用水加氯消毒形成的消毒副产物(DBPs) 受到了人们的普遍关注 ,其中 ,作为主要消毒副产物的三卤甲烷(THMs) 和卤乙酸(HAAs) 已经被确认为具有潜在人体致癌性的物质[1~3] ,并被许多国家列为受控对象 .美国环保局规定 THMs 最高含量为 80μg/ L , HAAs (HAA_5) 最高含量为 60μg/ L (USEPA ,1998) .大量研究表明原水中天然有机物(NOM) 作为总有机碳(TOC) 的主要来源是形成 DBPs 的主要物[4~6] .虽然混凝工艺可以去除部分 NOM[7~9] ,但在预氯化过程中 ,不可避免会产生氯代产物 .因此 ,用其他预氧化技术替代预氯化是减少氯代副产物的有效途径 .臭氧作为一种氧化能力强 、副产物少 、且能脱色除味的氧化剂受到广泛关注 ,用预臭氧替代预氯化在欧洲已有不少研究和应用 ,我国在这方面刚刚开始探索 .臭氧-生物活性炭组合工艺作为一种饮用水深度处理技术已经在世界范围内得到广泛应用 .在臭氧处理过程中 , NOM 等被部分氧化 ,从而使生物降解性得到提高 ,后续的生物活性炭就可以对这部分有机物进行进一步的去除[10,11] .我国已经开始应用臭氧-生物活性炭组合工艺 ,但由于过去缺乏系统研究 ,在与原水水质匹配的工艺选择 、工艺参数选择及臭氧副产物(溴酸) 控制方面没有很好的技术支持 ,而在预臭氧与臭氧-生物活性炭组合工艺的应用研究方面更是处于起步阶段 .

本研究针对南方含有溴离子的某水库原水进行预臭氧和臭氧-生物活性炭组合工艺处理研究 ,目标是在有效去除 DBPs 前体物的同时 ,控制臭氧副产物的形成 .该原水具有高藻 、含溴 、低浊 、低紫外吸收

收稿日期 :2004-10-08 ;修订日期 :2005-01-27
基金项目 :国家高技术研究发展计划(863) 项目(2002AA601120)
作者简介 :郭召海(1969 ~) ,男 ,博士 ,主要从事饮用水臭氧工艺研究工作 .
* 通讯联系人

(UV)、低 TOC 和微污染特点.研究中通过测定不同臭氧工艺条件下 THMFP 和 HAAFP 确定 DBPs 变化情况,同时,对水质指标 TOC、UV_{254}、COD_{Mn}和臭氧副产物(溴酸和甲醛)进行了检测.

1 材料和方法

1.1 实验材料和仪器装置

图 1 是静态批量实验装置流程示意图.静态批量实验中臭氧发生系统包括臭氧发生器(OS-1N, Mitsubishi Electric Co.)和制氧机 FY3(北京北辰科技公司).反应器为玻璃制接触柱,有效容积为 2L(内径 70mm,柱高 780mm).反应器底部装有砂板气体扩散器,砂板规格为 G4,臭氧反应柱出口接尾气吸收瓶,采用碘量法测定臭氧量.实验中采用平行的 2 个反应柱,对同一条件实验进行对比分析,以保证实验数据的可靠性.采用 DC-506 型实验搅拌机(六联搅拌器,华水新技术开发公司)对经臭氧处理后的水样进行混凝烧杯实验.

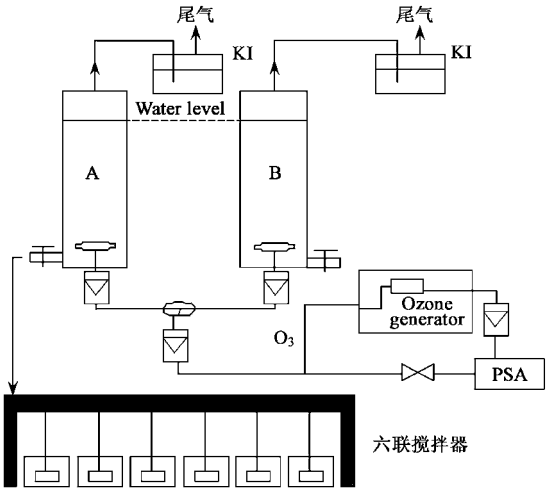

图 1 静态批量实验(SBR)装置流程

Fig.1 The schematic diagram of SBR

图 2 是连续实验装置流程示意图.臭氧接触柱采用不锈钢材质,有效体积为 17.8L(内径 130mm,柱高 2000mm).实验中采用散气管(Φ24mm×Φ9mm×65mm,岩尾瓷器工业株式会社,日本)曝气.臭氧气体流量为 18L/h,臭氧发生器(OS-100, Mitsubishi Electric Co. Japan)最大发生量为 200g/h,反应器底部设取样口.

1.2 分析方法

水质指标分析均依据国家环保总局编《水和废水监测分析方法》(第四版,2002).TOC 采用 TEKMAR DOHRMANN Phoenix 8000 型 TOC 分析仪;浊度采用美国 HACI 公司 2100P 便携式浊度仪测定;UV_{254}采用紫外分光光度仪(Cary-100,澳大利亚)测定,样品分析前使用 0.45μm 滤膜过滤处理;颗粒数测定采用美国 IBR inter basic resources inc. 生产的颗粒计数仪;THMFP 及 HAAFP 测定采用气相色谱分析方法[12];采用离子色谱方法测定了溴酸和甲醛的形成量;臭氧的测定采用碘量法(CJ/T 3028.2-94).

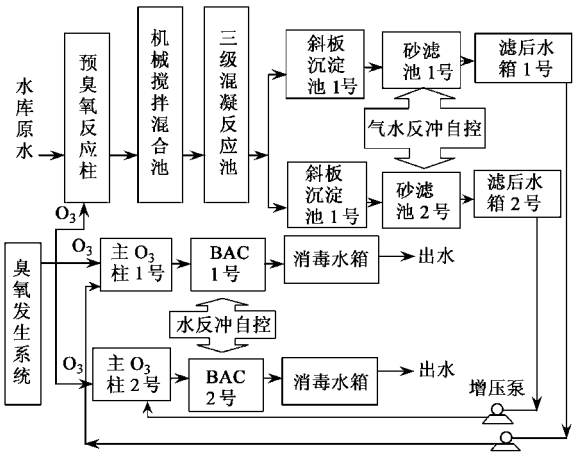

图 2 动态连续实验装置流程

Fig.2 The schematic diagram of continuous flow experiment

1.3 实验方法

静态批量实验:在臭氧反应器中加入一定量待处理原水,通入臭氧,同时平行测定臭氧发生量和残余量;臭氧处理出水取 1L 进行烧杯实验,以聚合氯化铝(PAC,规格:液体;比重:1.22;pH=3;有效成分以 Al_2O_3 计为 10%,产地:深圳市净水器材有限公司)为混凝剂(投药量按 Al_2O_3 计),实验条件采用快速搅拌(200r/min)1min,慢速搅拌(50r/min)10min,静置沉淀 30min,取样测定相应的水质指标.

动态连续实验采用入厂水库原水,预臭氧处理工艺参数:接触时间 4min,常规混凝沉淀工艺参数:PAC,1.67mg/L(按 Al_2O_3 计);快速混合:200r/min,1min;慢速絮凝反应(包括 3 级,搅拌速度依次递减):150 r/min, 5min;100r/min, 5min;50r/min, 5min,沉淀池水力停留时间,35 min.砂滤有效体积为 33.9L(高 2000mm,直径 180mm),滤速:7.86m/h,空床接触时间:~5min,砂层高度:1200mm.主臭氧处理包括 3 级处理,臭氧投加比为 1∶1∶1,总的接触时间:12 min.生物活性炭滤柱(BAC)水力停留时间:10min,生物膜采用处理原水自然挂膜形成.

通过静态批量(SBR)实验,考察预臭氧-混凝沉淀工艺出水水质,以确定原水水质特性和常规处理工艺优化条件,并对臭氧反应量、原水中溴离子含量对 DBPs 和臭氧副产物(溴酸和甲醛)形成的影响进行了评价;通过动态连续实验(预臭氧-混凝沉淀-砂滤-主臭氧-生物活性炭),考察预臭氧及臭氧-生物活性炭联用工艺对南方饮用水处理的效果.

2　结果与讨论

2.1　原水水质

实验期间原水主要水质指标情况见表 1.

2.2　静态批量实验

表 1　原水水质特征

Table 1　Raw water quality characteristics

温度/℃	pH	浊度/NTU	TOC /mg·L^{-1}	UV_{254} /cm^{-1}	溴离子 /μg·L^{-1}	藻类 /个·mL^{-1}	总硬度 /mg·L^{-1}	COD_{Mn} /mg·L^{-1}
23.5 ~ 28.6	6.76 ~ 7.05	3.48 ~ 14.3	1.95 ~ 3.22	0.01 ~ 0.15	18 ~ 30	6×10^6 ~ 3×10^7	31.7 ~ 43.6	1.48 ~ 5.23

2.2.1　TOC 的去除效果

水体中 TOC 的去除效果如图 3 所示.从图 3 中可看出,预氧化工艺采用可以去除部分 TOC.对于预臭氧化工艺,臭氧反应量在 0.3 ~ 0.6 mg/L 和大于 1.0 mg/L 范围内 TOC 去除效果随臭氧反应量的增加变化不大,而且总的去除率较低(臭氧反应量 0.3 ~ 0.6 mg/L 去除率 16 %,1.5 mg/L 去除率小于 31 %).原因可能由于臭氧强氧化作用于水体时存在着不同有机物(包括藻类)及无机物(铁锰)的竞争反应,使 TOC 降低不明显.同时,在一定臭氧反应量范围内,由于竞争反应与 TOC 去除反应达到一定程度的反应平衡,表现出 TOC 去除率相对的稳定状态.

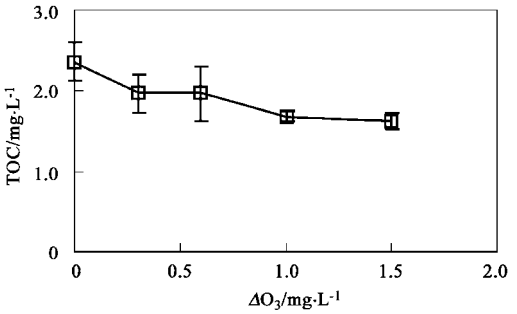

图 3　TOC 去除效果

Fig.3　The removal of TOC

2.2.2　UV_{254}的去除

根据文献报道[13],当 TOC 含量较低(2 mg/L)且硬度($CaCO_3$)与 TOC 比值大于 25 时,预臭氧才会发挥助凝作用.本研究中,硬度小于 43.6 mg/L,TOC 在 2 ~ 3 mg/L 左右,硬度与 TOC 比值一般小于 25.前期实验表明,沉后水浊度随臭氧反应量的增加没有显著变化,预臭氧化助凝效果不明显,过高的臭氧反应量(大于 1.5 mg/L)还会导致沉后水浊度的升高.因此,实验中采用 UV_{254}指标对预臭氧反应量进行优化.图 4 是特定原水 UV_{254}随臭氧反应量的变化情况.UV_{254}是用于表征有机物含量的方法,所代表的有机物是氯化消毒副产物的代表性前体物,反映了带不饱和键、在 254nm 处有特征吸收的有机物(如腐殖酸)含量,而腐殖酸等天然有机物是地表水中的主要成分,因含有丰富的不饱和键而呈较高的反应活性,作为优先被臭氧选择性氧化的物质,具有选择性反应的特点.图 4 表明,预臭氧化对于 UV_{254}具有直接的去除效果,而且去除率随着臭氧消耗量的增加而增加,有利于降低消毒副产物的产生.

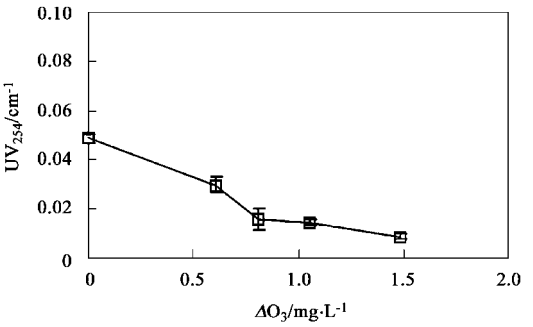

图 4　UV_{254}的去除效果

Fig.4　The removal of UV_{254}

2.2.3　DBP 前体物的去除

预臭氧化处理对 DBP 前体物(包括 THMFP 和 HAAFP)的去除具有明显效果,批量实验结果如图 5 所示.从图 5 可以看出,预臭氧反应量在 0.5 ~ 1.0 mg/L 范围内,THMFP 及 HAAFP 的降低具有明显拐点.与 UV_{254}去除情况对比,DBP 前体物的去除与 UV_{254}去除规律具有明显相关性,在臭氧反应量 0.5 ~ 1.0 mg/L 范围内,UV_{254}可以得到有效去除,对应 THMFP 和 HAAFP 去除率也达到最佳值,推测预臭氧处理在该反应量范围内可有效去除以 UV_{254}为代表的目标原水中 DBP 前体物.臭氧量大

于 1 mg/ L,UV_{254}去除率升高幅度有限,而 DBP 前体物增加.原因是由于臭氧强氧化作用,在过高臭氧反应量(大于 1 mg/ L)下,臭氧将大分子有机物分解成较多小分子有机物,从而增加了能够参与氯化反应的消毒副产物前体物的种类和数量.

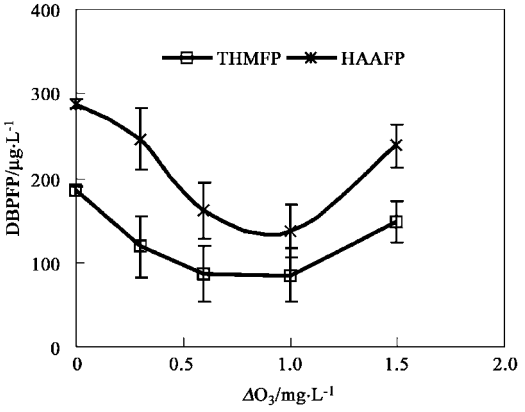

图 5 DBP 前体物的去除

Fig.5 The removal of DBPFP

2.2.4 臭氧化副产物的控制

对于含溴离子的饮用水处理工艺,臭氧化应用的一个主要问题是臭氧副产物的形成和控制,主要包括溴酸和甲醛.在预臭氧化过程中由于存在大量的竞争反应,在特定条件下,臭氧副产物形成量很低,从臭氧反应量和原水溴离子含量的角度,对预臭氧工艺中臭氧副产物形成情况进行了研究,结果如图 6 所示.图中原水溴离子含量为 34μg/ L,其他为加标实验水体中溴离子含量.可以看出,原水在臭氧处理过程中溴酸形成量均在检出限(0.2μg/ L)以下;只有当水体溴离子含量为 96μg/ L,臭氧反应量 1.6 mg/ L,溴酸形成量为 10.7μg/ L(美国环保局标准 10μg/ L)时,预臭氧处理中才会存在臭氧副产物控制问题.目标原水在预臭氧反应量小于 1.5 mg/ L 条件下,甲醛分析结果均在检出限(0.05 mg/ L)以下.实验结果表明,预臭氧在处理工艺特定条件下不会存在臭氧副产物超标问题.

2.3 动态连续实验

2.3.1 浊度和颗粒物的去除

在静态批量实验基础上,通过动态实验装置对预臭氧和臭氧活性炭联用工艺效果进行了考察.图 7 是不同预臭氧反应量下各工序浊度变化情况.可以看出,预臭氧反应量的改变对浊度去除率影响不大,尤其到臭氧-活性炭工艺出水,基本不受预臭氧量变化的影响.

图 8 是连续运行状态(预臭氧反应量 0.5 mg/ L,接触效率大于 90 %;PAC 投加量 1.67 mg/ L;主臭氧反应量 1.5 mg/ L,接触效率大于 70 %)下各工序水体中颗粒物(粒径 2 ~ 5μm)的去除情况.图 8a 是原水和预臭氧出水分别稀释 10 倍、沉后水稀释 8 倍后的测定结果,可以看出,预臭氧对水体中有机和无机颗粒的氧化作用使水体颗粒物部分分解并发生特性变化,从而在沉淀过程中得到有效降低.图 8b 表明主臭氧与预臭氧具有不同的作用效果,由于滤后水中竞争反应的减少,臭氧反应量的增加,使水体中大分子有机物(包括藻类)氧化分解成更多的小分子有机物,从而使颗粒数增加,但由于产生更多易于生物降解作用的小分子有机物,在 BAC 处理过程中,使有机颗粒物数目明显降低.结果表明,砂滤和 BAC 滤柱对水体颗粒物具有很好地截留作用,但 BAC 中生物对有机物的降解作用效果有待进一步研究.

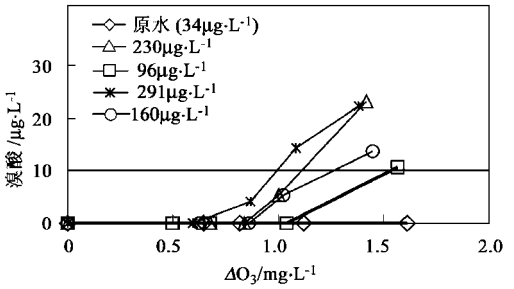

图 6 溴酸形成情况

Fig.6 The formation of bromate

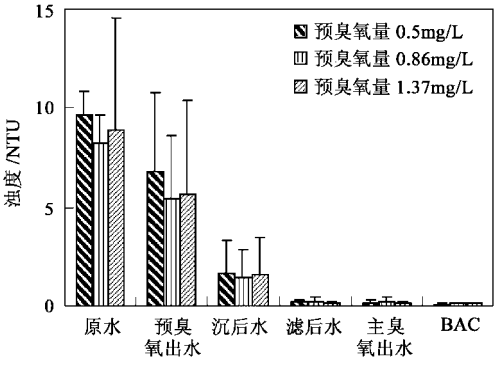

图 7 浊度去除效果

Fig.7 The removal of trubidity

2.3.2 优化工艺条件下动态连续运行效果

动态装置连续运行条件下,由于 UV_{254}在预臭氧工序中可以得到有效去除,因此,以 TOC 和高锰酸钾指数为指标,对该工艺组合去除有机物效果进

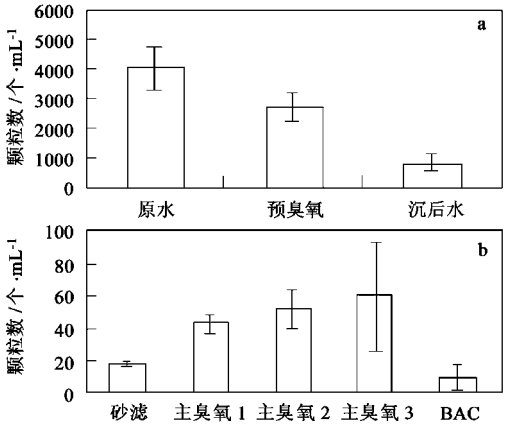

图 8　颗粒物的去除

Fig .8　The re moval of particle matters

行评价,结果如图 9 和图 10 所示,实验结果表明,预臭氧和臭氧生物活性炭联用工艺,可以有效去除 TOC(BAC 出水去除率大于 60 %) 和 COD_{Mn}(BAC 出水去除率大于 70 %) ,其中,BAC 出水 COD_{Mn}可以维持在 1 mg/ L 以下.因此,结合静态实验结果,说明该工艺组合可以在预臭氧的基础上通过深度处理工艺(O_3-BAC) 进一步去除水体中 TOC 所对应的 DBP 前体物.臭氧-生物活性炭工艺对 DBP 前体物去除情况及臭氧副产物形成情况有待进一步研究.

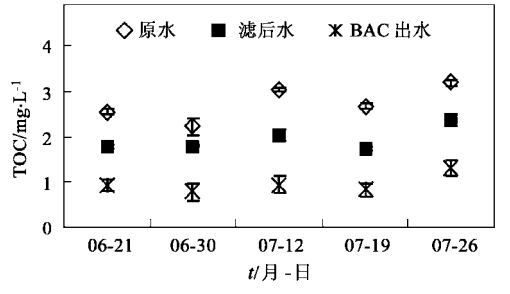

图 9　连续动态实验 TOC 去除效果

Fig .9　The re moval of TOC

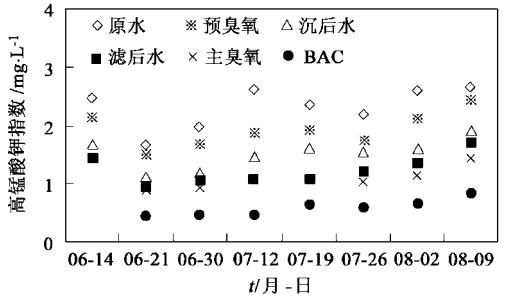

图 10　连续动态实验 COD_{Mn}去除效果

Fig .10　The re moval of COD_{Mn}

3　结论

(1) 对于本实验的特定原水水质预臭氧工艺去除的 DBP 前体物主要为 UV_{254}所代表的有机物,适宜的预臭氧反应量为 0.5 ~ 1.0 mg/ L.

(2) 预臭氧处理工艺条件下,臭氧副产物溴酸盐形成量可以有效控制在 10μg/ L 以下,甲醛基本在检测限(0.05 mg/ L) 以下.

(3) 砂滤和 BAC 工序对水体颗粒物拦截具有显著效果.

(4) 预臭氧与臭氧-生物活性炭联用对 COD_{Mn}和 TOC 去除具有显著效果,活性炭出水 COD_{Mn}和 TOC 去除率分别可以达到 70 %和 60 %,因此,主臭氧活性炭的结合使用可以进一步去除 TOC 所代表的 DBP 前体物.

参考文献:

[1] Rook J J. Haloforms in Drinking Water[J]. AWWA, 1976, **68**(3):168 ~ 172.

[2] Regli S, *et al*. Framework for Decision Making: An EPA Perspectiv[R]. EPA 811-R-92-005, USEPA, Washington: 1992.

[3] National Cancer Institute. Report on the Carcingenesis Bioassay of Chloroform NTIS PB-264-018[R]. National Cancer Institute, Bethesda, Md:1976.

[4] Christman R F, *et al*. Identity a yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination[J]. Envir. Sci. & Technol., 1983, **17**(10):625 ~ 628.

[5] Stevens A A, *et al*. Chlorination of Organics in Drinking Water[J]. AWWA, 1976, **68**:615 ~ 623.

[6] Belar T A, *et al*. Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Water[J]. AWWA, 1974, **66**:703 ~ 707.

[7] Babcock D B, *et al*. Chlorination and Coagulation of Humic and Fulvic Acids[J]. AWWA, 1979, **71**(3):149 ~ 163.

[8] Kavanaugh M C. Modified Coagulation for Improved Removal of Trihalomethane Precursors[J]. AWWA, 1978, **70**(11):613 ~ 620.

[9] Miltner R J, *et al*. Disinfection By-product Formation and Control by Ozonation and Biotreatment[J]. AWWA, 1992, **84**(11):53 ~ 62.

[10] Krasner S K. Testing Biologically Active Filters for Removing Aldehydes Formed During Ozonation[J]. AWWA, 1993, **85**(5):62 ~ 71.

[11] Speitel G E, *et al*. Effect of Ozone Dosage and Subsequent Biodegradation on Removal of DBP Precursors[J]. AWWA, 1993, **85**(5):86 ~ 95.

[12] 林细萍,等.THMFP 及 HAAFP 的测定方法[J].中国给水排水,2003,**19**(10):98 ~ 100.

[13] Gunten U V. Ozonation of drinking water: part Ⅰ. oxidation kinetics and product formation[J], Water Res., 2003, **37**:1443 ~ 1467.