

# 臭氧生物活性炭技术应用中水质安全研究

乔铁军<sup>1,2</sup>, 张锡辉<sup>1</sup>

(1. 清华大学深圳研究生院, 深圳 518055; 2. 深圳市水务(集团)有限公司, 深圳 518031)

**摘要:** 臭氧生物活性炭工艺已经成为主要的饮用水深度处理技术之一, 在国内外得到了应用, 但是在运行中也陆续发现了一些新的水质问题, 成为威胁饮用水水质安全的潜在因素. 针对以上问题, 对生产规模的臭氧生物活性炭组合工艺 (60 万 m<sup>3</sup>/d) 进行了系统调查研究, 包括微生物安全性、水生动物过度滋生和化学稳定性等, 期间并结合中试 (10 m<sup>3</sup>/h) 进行了研究. 结果表明, 臭氧生物活性炭技术在微生物安全方面是可靠的, 应加强运行管理; 臭氧生物活性炭工艺在运行过程中, 会孳生大量的水生动物, 这在我国高温高湿地区更为显著, 而且水生动物生长具有一定规律性, 影响水质安全; 在原地碱度低的情况下, 臭氧生物活性炭工艺出水 pH 值会出现大幅下降现象, 严重影响了水质化学稳定性.

**关键词:** 饮用水; 水质安全; 微生物安全性; 水生动物; 化学稳定性

中图分类号: X52; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3311-05

## Water Quality Safety of Ozonation and Biologically Activated Carbon Process in Application

QIAO Tie-jun<sup>1,2</sup>, ZHANG Xi-hui<sup>1</sup>

(1. Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China; 2. Shenzhen Water (Group) Co. Ltd., Shenzhen 518031, China)

**Abstract:** Ozonation and biologically activated carbon process, one of advanced treatment technologies, has been applied in many places at home and abroad. However, some emerging water quality problems appeared in operation. Drinking water treatment plant (6 × 10<sup>5</sup> m<sup>3</sup>/d) with ozonation and biologically activated carbon process (O<sub>3</sub>-BAC process) was investigated systematically, including microbial safety, the excessive growth of aquatic microorganism and chemical stability of water quality. And some experiments were done in the pilot plant (10 m<sup>3</sup>/h) at the same time. O<sub>3</sub>-BAC process is reliable in microbial safety, but operation management should be enhanced. A good number of aquatic microorganisms grow immoderately during operation of O<sub>3</sub>-BAC process, which is more serious especially in place with high temperature and humidity. With prolong of runtime, the growth of aquatic microorganisms varies regularly. That is hazardous to water quality safety. When raw water is low with alkalinity, decrease of pH in O<sub>3</sub>-BAC process is obvious. That will seriously affect on chemical stability.

**Key words:** drinking water; water quality safety; microbial safety; aquatic microorganism; chemical stability

目前, 饮用水水质安全正受到人们普遍关注, 而国家现行的水质标准也在不断提高. 为了满足日益严格的饮用水水质标准, 深度处理工艺正在成为技术改造的主要途径. 现有研究和应用的深度处理工艺有多种形式, 如活性炭吸附、臭氧氧化、臭氧生物活性炭、膜等. 当前应用较多的主要是臭氧生物活性炭工艺, 特别是水源有机污染较严重的地区. 我国在“九五”、“十五”和“十一五”期间, 对臭氧生物活性炭工艺都投入了大量人力物力, 取得了一批研究和工程应用成果. 深圳梅林水厂 60 万 m<sup>3</sup>/d 和广州南洲水厂 100 万 m<sup>3</sup>/d 等大型臭氧生物活性炭工程的建成并投入运行, 使该工艺在全国供水行业发挥了带动和辐射作用<sup>[1,2]</sup>.

臭氧生物活性炭工艺能够进一步提高有机物、氨氮的去除效果, 降低臭味, 改善水质. 但是在实际运行中, 也陆续发现了一些新的水质问题, 主要表现

为工艺出水 pH 值大幅降低、细菌等微生物含量较高、剑水蚤、线虫、轮虫等微型水生动物过度孳生等, 成为威胁饮用水水质安全的潜在风险因素. 因此, 研究该工艺出水的水质安全, 无论理论上还是实践上均具有重要的意义.

### 1 材料与方法

#### 1.1 水厂和中试情况

试验研究同时在南方地区某地面水厂 (60 万 m<sup>3</sup>/d) 和中试装置 (10 m<sup>3</sup>/h) 上进行, 工艺形式均为预臭氧、混凝、沉淀、砂滤池、主臭氧、活性炭滤池. 中试装置工艺流程如图 1 所示.

收稿日期: 2008-12-04; 修订日期: 2009-03-06

基金项目: “十五”国家重大科技专项 (2002AA601120)

作者简介: 乔铁军 (1976 ~ ), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: qiaotiejun@gmail.com

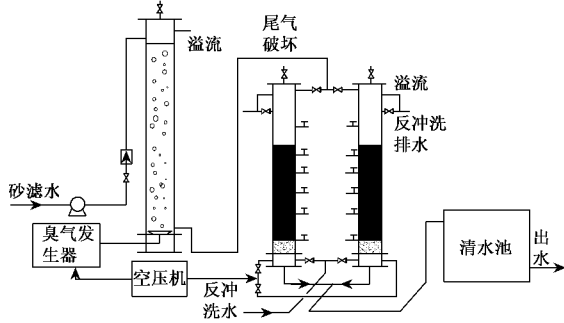


图1 中试装置工艺流程示意

Fig.1 Diagram of the pilot-scale plant process

原水均为同一水源,取自某水库,主要水质特征为“低浊、低碱度、高藻、微污染”,相对我国其他地区,水温较高,年均值超过 20℃.

## 1.2 主要分析方法

试验涉及的分析项目均采用国家相关检测标准.浊度、余氯及余臭氧量均采用 HACH 便携式分析仪测定;水中颗粒数用 IBR 颗粒数测定仪测定, pH 测定采用 Orion 230A+ 型 pH 计. AOC 测定采用根据文献[3]改进的先后接种法测定<sup>[4]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 微生物安全性

#### 2.1.1 病原性微生物

表 1 为活性炭颗粒上病毒和病原菌情况.检测范围以 WHO 公布的病原微生物种类为基础,并结合了地区常见的病原微生物进行检测<sup>[5]</sup>.结果表明,在活性炭样品上并未检测出病毒和病原菌.但检测出了蜡样芽孢杆菌,其在自然界分布广泛,该菌产生的肠毒素可引起食物中毒,目前还没有关于蜡样芽孢杆菌通过水的途径引起疾病的报道.

表 1 活性炭滤料上病毒和病原菌情况

Table 1 Viruses and pathogenic bacteria on GAC media

检测项目	结果	检测项目	结果
金黄色葡萄球菌	未检出	溶血性链球菌	未检出
沙门氏菌	未检出	蜡样芽孢杆菌	检出
志贺氏菌	未检出	霍乱弧菌	未检出
副溶血弧菌	未检出	军团菌	未检出
变形杆菌	未检出	轮状病毒 RNA	阴性
致泻性大肠杆菌	未检出	Norwalk 病毒 RNA	阴性

隐孢子虫和贾第虫是病原微生物的重要代表,表 2 为水厂该工艺出水中隐孢子虫和贾第虫情况.结果表明,臭氧生物活性炭工艺可以有效去除贾第虫和隐孢子虫.在 2 次试验结果中,贾第虫的去除率

分别达到了 95% 和 100%,而隐孢子虫的去除率达 95% 和 97%.

表 2 臭氧活性炭工艺出水中隐孢子虫和贾第虫情况

Table 2 Protozoa giardia and Cryptosporidium in the effluent of ozonation and biologically activated carbon process

项目	原水 /个·m <sup>-3</sup>	活性炭出水 /个·m <sup>-3</sup>	去除率 / %
隐孢子虫	160	8	95
	60	2	97
贾第虫	400	0	100
	130	6	95

#### 2.1.2 浊度、颗粒数和细菌等

研究和运行数据表明,臭氧生物活性炭工艺出水浊度总体上保持在 0.1 NTU 以下, > 2 μm 的颗粒数一般低于 50 个/mL,但是初滤水可能高达 6 000 个/mL;出水含有的微细活性炭颗粒数量达到 10<sup>2</sup> 个/L 水平;出水含有的细菌数一般低于 50 个/mL,在某些特殊情况下,可达 100 ~ 400 个/mL 左右;出水 HPC(heterotrophic plate count, 异养菌平板计数)显著升高,达到 10<sup>3</sup> 数量级,这明显高于砂(10<sup>2</sup> 数量级)滤池,但氯消毒可以被有效灭活.

#### 2.1.3 可生物同化有机碳(AOC)

AOC 是评价生物稳定性及可生物利用基质的指标,表征细菌再生长的潜力.表 3 是水厂处理过程中不同工艺单元出水 AOC 测定结果.

表 3 臭氧生物活性炭工艺对 AOC 的去除效果/μg·L<sup>-1</sup>Table 3 AOC's removal by ozonation and biologically activated carbon process/μg·L<sup>-1</sup>

日期	砂滤出水	臭氧出水	炭滤出水
2005-03-01	118	88	62
2005-03-09	107	—	80
2005-05-25	58	172	87
2005-06-10	115	115	64
2005-06-07	60	109	80
2005-06-15	43	28	21
2005-09-06	47	80	39
2005-09-13	20	67	30
2005-09-20	34	54	57
平均值	68	102	63

可以看出,AOC 的变化规律通常是臭氧化后升高,活性炭过滤后再降低,臭氧-生物活性炭工艺出水的 AOC 基本上稳定在 100 μg/L 以下,而且低于 50 μg/L 的次数将近 40%.根据报道,存在消毒剂时,AOC 浓度在 50 ~ 100 μg/L 可以限制大肠杆菌的再生<sup>[6]</sup>.因此,臭氧活性炭工艺可在一定程度上提高水质的生物稳定性,有利于保障微生物安全.

目前,国内外对臭氧-生物活性炭工艺在微生物安全性方面的认识还未达成共识,以上所检测的数据,从不同侧面表征了臭氧生物活性炭技术的微生物安全性.第一,致病性微生物及其群落(主要包括病毒、病原菌、两虫、携带寄生虫的后生动物等),这是关于微生物安全性最核心的问题;第二,浊度和颗粒数等水质参数,与致病性微生物风险存在相关关系,尤其是贾第虫和隐孢子虫;第三,AOC(可生物同化有机碳),是表征细菌再生长潜力的一个指标,AOC低说明细菌重新生长的可能性就小,致病微生物风险就低.因此,表征微生物安全性的3个方面之间是存在相互关系的.其中,第一方面相对比较直观,与微生物安全性最为密切,但是不容易检测;第二和第三方面是间接指标,优点是可以快速检测,容易实现自动,这对水厂运营管理尤为重要.

## 2.2 微型水生动物孳生

### 2.2.1 水生动物孳生状况

臭氧生物活性炭工艺出水检测了多种不同类型的微型水生动物,如表4所示.

表4 臭氧生物活性炭工艺出水的水生动物  
Table 4 Microorganisms in the effluent of ozonation and biologically activated carbon process

名称	活体数量 /个·m <sup>-3</sup>	名称	活体数量 /个·m <sup>-3</sup>
无节幼虫	164	腔轮虫	10 790
猛水蚤	82	蛭态目轮虫	1 230
剑水蚤	1.7	其他轮虫	18
线虫	2.1	其他大型微生物	未计数

从表5结果可以看出,活性炭滤柱出水中水生动物物种的多样性和密度均明显高于进水,是后者的近30倍,剑水蚤、枝角类、无节幼体、轮虫、寡毛类、线虫等均有不同程度地增加.

表5 活性炭滤柱进出水中的水生动物数量

Table 5 Aquatic microorganisms in the influent and effluent of granular activated carbon filter

水生生物	进水/个·m <sup>-3</sup>		出水/个·m <sup>-3</sup>			
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
总数	1.7~98.3	37	0~5 610	1 401	0~4 463	1 201
剑水蚤	少	—	0~333	107	0~276	55
枝角类	少	—	0~91	11	0~33	5
无节幼体	少	—	0~1 366	313	0~2 016	392
轮虫	少	—	0~5 400	912	0~2 680	692
寡毛类	少	—	0~200	36	0	0
线虫	少	—	0~101	16	0~153	52

其中,柱状炭柱与破碎炭滤柱出水的水生动物数量存在一定差异.柱状炭滤柱的剑水蚤、枝角类、寡毛类密度高于破碎炭滤柱,线虫丰度明显低于破碎炭滤柱,轮虫和无节幼体丰度两者差异不大<sup>[7]</sup>.

### 2.2.2 水生动物数量在工艺运行中的变化

图2所示是随着活性炭滤柱运行时间的增加,出水含有水生动物密度的变化趋势<sup>[8]</sup>.结果表明,各类水生动物密度均明显增加.水生动物总数在149 d时,达到最高值,随后逐渐减少,并稳定在一定水平上.柱状炭和破碎炭滤柱出水中的各类水生动物生长规律基本相似.

在我国已经投入运营的臭氧生物活性炭工艺出水中以及活性炭滤料上发现了一些较大的微型水生动物,例如红虫、剑水蚤、轮虫以及其他水生动物.出现问题的地区不仅包括南方地区,还包括北方地区,相对而言,南方地区比较严重,特别是高温湿热地区.这些水生动物一方面可能是某些病原微生物的寄主<sup>[9]</sup>,另一方面会影响水质的观感指标.但是国内外对它们的研究报道却非常少,而且没有系统地阐述清楚.

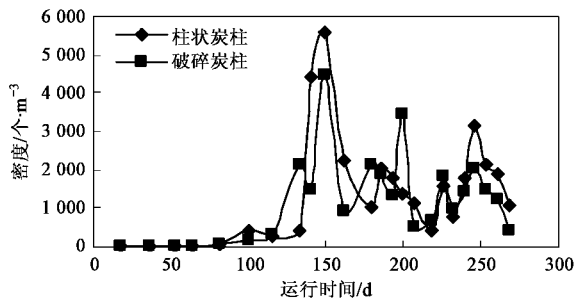


图2 活性炭过滤出水水生动物总数密度的变化

Fig.2 Variance of aquatic microorganisms in the effluent of granular activated carbon filter

## 2.3 水质化学稳定性

pH值与水质化学稳定性之间的关系比较密切.一般来说,水厂出水pH值要控制在一定范围内,低pH值易导致管道及构筑物的腐蚀,会影响水的嗅味和观感;高pH值一般伴随着高碱度和较高浓度的钙、镁等离子,会影响到水处理的管道和器械,显著增加消毒过程的耗氯量,导致管网中的余氯含量降低,影响消毒效果,给水质的卫生安全性带来潜在风险<sup>[9]</sup>.

### 2.3.1 出水pH值变化规律

图3所示为臭氧-活性炭工艺运行过程中出水pH值的变化情况.可以发现,在水厂的不同单元出水中,臭氧单元和活性炭单元出水的pH值都出现

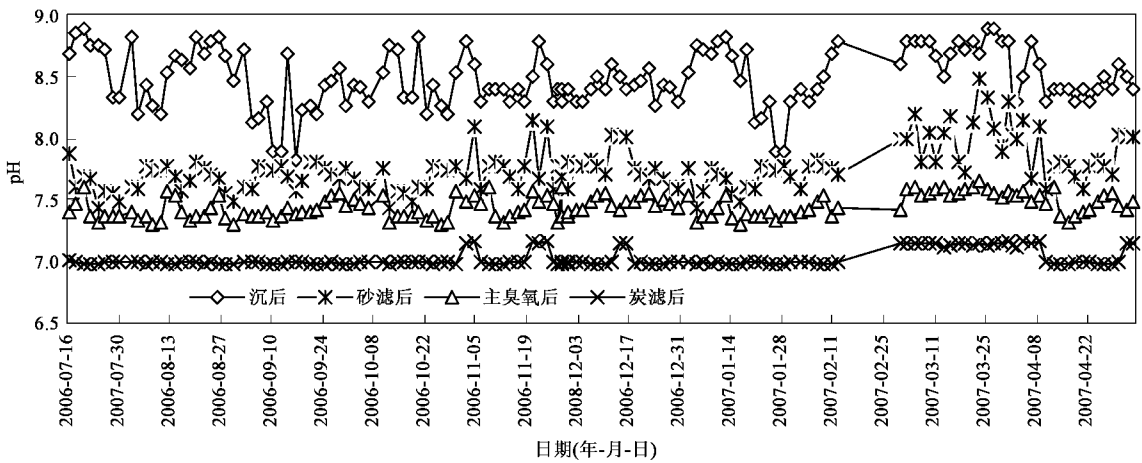


图3 水厂处理过程中 pH 值的变化规律

Fig.3 pH variance along the train of water treatment processes

了较大幅下降现象.经分析,砂滤过程、臭氧过程和炭滤过程 pH 值平均降低分别为 0.73、0.27 和 0.46.

### 2.3.2 原因分析

臭氧生物活性炭工艺出水 pH 值大幅降低的原因主要来源于两方面:一是原水碱度较低,在水厂所在地区碱度(以  $\text{CaCO}_3$  计)一般为 20~30 mg/L 左右,缓冲能力较差;二是在工艺运行过程中,产生了大量的酸性物质.

经过试验研究和计算(图 4),在砂滤、臭氧、炭滤过程中,酸度增加量分别为 0.012 9、0.021 7、0.102 6 mmol/L.酸性物质来源于二氧化碳、硝化作用、水中残余有机物和活性炭自身性质等几种作用产生的酸度.砂滤过程中,各种作用分别占酸度增加量的 48%、42%、10%、0%;臭氧过程中,分别占酸度增加量的 54%、0%、46%、0%;炭滤过程中,分别占酸度增加量的 13%、15%、67%、5%.

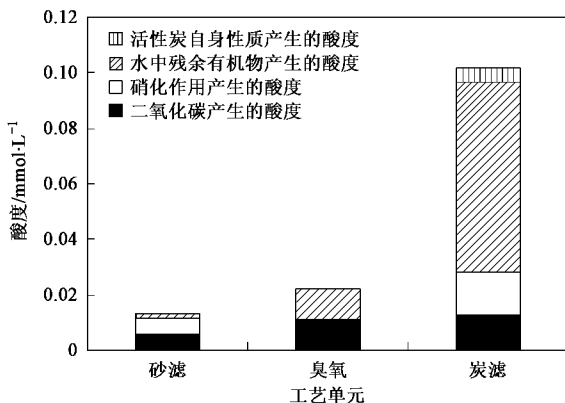


图4 pH 值降低的机制分析

Fig.4 Mechanism of the pH decrease

二氧化碳产生的酸度来源于有机物被完全氧化,细菌的内源呼吸,活性炭被臭氧氧化,活性炭吸附的有机物,以及空气中的二氧化碳等.砂滤过程中,分别占二氧化碳酸度的 23%、74%、0%、3%;臭氧过程中,分别占二氧化碳酸度的 74%、0%、0%、26%;炭滤过程中,分别占二氧化碳酸度的 14%、44%、31%、11%.

为了保证出水 pH 值,一些水厂通常增加混凝过程中石灰投加量,这会引起沉淀后浊度显著上升,混凝剂投量也随之增加.当使用铝盐作为混凝剂时,出水铝浓度会增加很多,存在着残留铝超标风险.当原水碱度比较低时,这种现象更加明显.

### 3 结论

(1)虽然对微生物安全性还没有统一的观点,但研究表明,迄今臭氧生物活性炭技术还未发现微生物安全问题.对这个问题必须给予足够重视,同时也应加强运行管理.

(2)在运行过程中,臭氧生物活性炭工艺中会孳生大量的水生动物,随着运行时间延长,水生动物生长表现出一定规律,在采用该工艺的部分地区已经影响到了水质安全.

(3)由于微生物的生长,臭氧生物活性炭工艺出水 pH 值会出现大幅下降现象,这在原水碱度低的情况下较为显著,引起了水质化学稳定性的降低.

#### 参考文献:

- [1] 乔铁军,安娜,尤作亮,等. 梅林水厂臭氧生物活性炭工艺运行效果[J]. 中国给水排水,2006,22(13): 10-13.
- [2] 王建平,何元春. 南洲水厂处理工艺优化运行分析[J]. 给水排水,2006,32(5): 23-26.

- [ 3 ] Van Der Kooij D, Visser A, Hijnen W A M. Determining the Concentration of Easily Assimilable Organic Carbon Drinking Water [J]. J AWWA, 1982, **74**(10): 540-545.
- [ 4 ] 刘文君, 王亚娟. 饮用水中可同化有机碳(AOC)的测定方法研究[J]. 给水排水, 2000, **26**(11): 1-5.
- [ 5 ] 乔铁军, 孙国芬. 臭氧生物活性炭工艺的微生物安全性研究[J]. 中国给水排水, 2008, **24**(05): 31-34.
- [ 6 ] Le Chevallier M W, Babock T M, Lee R G. Examination and characterization of distribution system biofilms[J]. Appl Environ Microbiol, 1987, **53**(12): 2714-2724.
- [ 7 ] 李小伟. 生物活性炭滤池无脊椎动物群落分析及控制技术[D]. 广州: 暨南大学, 2007.
- [ 8 ] 深圳市水务(集团)有限公司译. 饮用水水质标准[M]. (第二版). 北京: 人民卫生出版社, 2003. 7-9.
- [ 9 ] 乔铁军, 陈志真, 李伟光, 等. 生物活性炭滤池运行初期 pH 的控制[J]. 水务技术, 2005, **10**(5): 10-13.