

臭氧-生物活性炭处理微污染水源水的工艺及其发展

杜喆华, 何正浩, 瞿晶晶, 李 劲, 何 欣

(华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要 :介绍了臭氧-生物活性炭处理微污染水源水的基本原理、工艺流程,以及国内外该技术的研究和发 展状况,提出了应用该法时需注意的一些问题。研究表明,臭氧-生物活性炭净水技术能够有效地去除水中的有机物、氨氮,对水中的无机还原性物质等也有很好的去除效果,并且能有效地降低出水致突变活性,保证饮用水安全,是一种值得推广的净水技术。

关键词 :臭氧;生物活性炭;微污染水源水;净水工艺

中图分类号 :TU991.2 **文献标识码** :A **文章编号** :1004-693X(2005)02-0009-03

Process and development of ozone-biological activated carbon method in the treatment of micro-polluted raw water

DU Zhe-hua, HE Zheng-hao, QU Jing-jing, LI Jin, HE Xin

(Department of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract :An analysis is given to the basic principle and technological process of the ozone-biological activated carbon technology in treating micro-polluted raw water. The study on the technology at home and abroad is reviewed. Some attention in the application of the technology are proposed. It is concluded that this technology has great effects on the removal of organic matters, $\text{NH}_3\text{-N}$, and inorganic reducing wastes from water. And the mutagenic activities of the outflow decrease effectively. The ozone-biological activated carbon technology is useful in practical application because of its unique advantage in ensuring security of drinking water.

Key words :ozone; biological activated carbon; micro-polluted raw water; water treatment technique

目前,世界上大多数国家,特别是发展中国家的饮用水净化基本上采用“混凝→沉淀→砂滤→投氯消毒”的常规处理工艺。大量文献表明,自来水厂传统水处理工艺虽然能够使水澄清、消除水传染病原菌^[1],但是现代工业产生的许多有毒、有害物质,特别是大量有机污染物,并不能得到很好的去除,某些污染物与城镇居民的发病率具有相关性,对人类健康构成了威胁。特别是经加氯消毒后,产生具有致畸致癌作用的有机物,更是引起了人们对饮用水安全性的普遍关注。因此,以去除水中微污染有机物

为目的的饮用水深度净化技术,得到了深入的研究和广泛的应用,其中臭氧与生物活性炭相结合的饮用水除污染新技术,即臭氧-生物活性炭净水工艺,因其具有的高效去除水中溶解性有机物和致突变物,出水安全、优质等优点,而备受瞩目和重视^[2]。

1 工艺及其特点

1.1 基本工艺流程

1969年联邦德国的不来梅水厂将臭氧与生物活性炭处理连接起来,发现可以达到多重效果。常

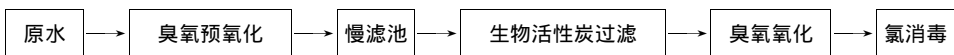


图 1 常用给水处理厂工艺流程

用的流程如图 1 所示^[3]。

在基本工艺流程的基础上,各自来水厂可以根据自身的条件因地制宜采取具体的工艺。例如,图 2 就是一种增加了臭氧-生物活性炭工艺的给水处理厂工艺流程图^[4]。

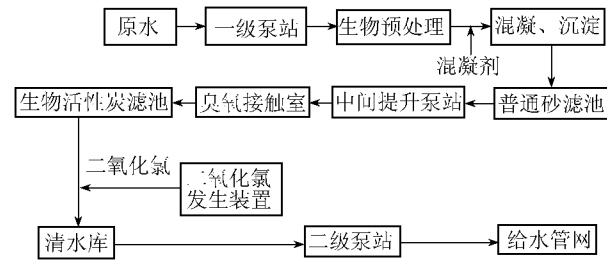


图 2 一种增加了臭氧-生物活性炭工艺的给水处理厂工艺流程

1.2 臭氧-生物活性炭净水工艺的基本原理和作用

臭氧-生物活性炭处理饮用水工艺,将臭氧的化学氧化作用与活性炭的物理化学吸附、生物氧化降解作用紧密结合在一起,互相促进,取得了多重效应^[5]。其做法是以预臭氧氧化代替预氯化,在快滤池后设置生物活性炭滤池,然后进行臭氧后氧化。

a. 原水的臭氧预氧化。初步氧化分解水中的有机物及其他还原性物质,以降低生物活性炭滤池的有机负荷,同时臭氧氧化能使水中难以生物降解的有机物断链、开环,将大分子有机物氧化为小分子有机物,提高原水中有机物的可生化性和可吸附性,使其能够被生物降解^[6]。臭氧同时氧化水中溶解性的锰和铁,生成难溶性的氧化物,提高砂过滤的效果,使锰、铁的去除率增加^[7]。臭氧分解后生成的氧气,能在处理水中起到充氧作用,使生物活性炭滤池有充足的溶解氧(DO),补充了水中 DO 消耗,创造好氧菌生长的环境,使好氧微生物活动增强,提高了微生物增长潜力,加快了生物的氧化和硝化作用,延长了活性炭的使用寿命,加快了有机物的生物降解,从而提高了其对有机物的去除效果^[8]。

b. 生物活性炭处理和臭氧后氧化。经过臭氧处理后,再进行活性炭处理,主要发挥几种作用:①破坏水中残余臭氧;②通过吸附去除化合物或臭氧副产物;③通过活性炭表面细菌的生物活动降解有机物;④活性炭作为一种多孔的物质,能够吸附水中浓度较低、其他方法难以去除的有臭味或异味的物质;⑤活性炭附着硝化菌还可以降低水中氨氮的浓度^[9]。在后氧化工艺中,臭氧的作用主要有:臭氧的氧化性强于液氯,它破坏细菌体上的脱氢酶,干扰了细菌的呼吸作用,从而导致细菌的死亡,氧化有机物,如杀虫剂、清洁剂、苯酚等;去除 DOC^[10];氧化分解螯合物,如 EDTA 和 NTA 等^[11];饮用水与臭氧反

应后经 Ames 试验检测,无致突变性物质产生^[8]。

c. 氯消毒。由于臭氧的化学性质不稳定,不能在水中长期保留,为了保证在运输的过程中水质不受污染,因此在最后一步中投加氯。由于有机污染物通过臭氧-生物活性炭已经基本被去除,最后生成的水水质清洁^[7]。

2 典型工艺流程

2.1 桐乡市果园桥水厂^[12]

桐乡市果园桥水厂设计规模为 8 万 m³/d,原采用传统的水处理工艺。目前作为主要饮用水水源的康泾塘属于 IV 至 V 类水体,主要超标项目是有机物和氨氮,而且水质污染有日趋严重的趋势。由于常规处理工艺不能有效去除污染物,因此确定在水厂原有常规处理基础上,增加原水生物预处理工艺和臭氧-生物活性炭深度处理工艺。改建后的水厂工艺流程见图 3。

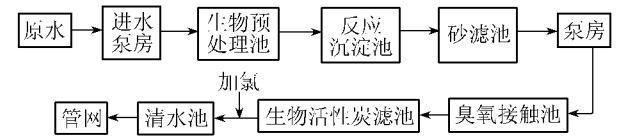


图 3 桐乡市果园桥水厂工艺流程

2.2 上海周家渡水厂^[13]

周家渡水厂是上海市自来水浦东有限公司下属的一家老水厂,1999 年起进行了深度处理改造工程,2001 年完工。改造后水厂采用黄浦江水作为原水,制水能力为 1 万 m³/d,处理工艺分 2 条处理流程,见图 4。

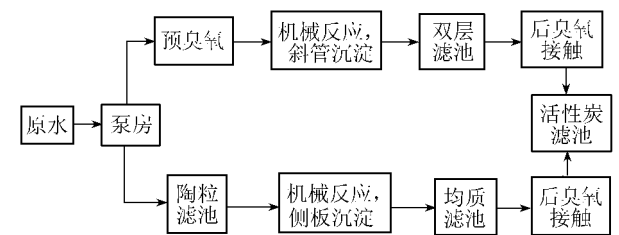


图 4 周家渡水厂工艺流程

2.3 中国石油前郭石化分公司水厂^[14]

该厂原饮用水水源为浅层地下水,由于浅层地下水被不断开采,现已日渐枯竭,且污染日趋严重。1994 年该厂决定将松花江水进行处理后作为生活饮用水水源,采用“臭氧氧化与生物活性炭吸附”的先进水处理工艺。江水处理后水质各项指标均达到国家现行饮用水标准,特别是能够反映水中有机物去除效果的化学耗氧量 COD_{Mn} 值达到国际饮用水水质标准,出水 COD_{Mn} 质量浓度小于等于 2.5 mg/L,见图 5。

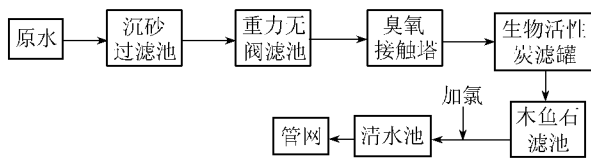


图5 前郭石化分公司水厂工艺流程

3 国内研究状况

任基成等人^[15]发现, COD_{Mn} 的去除率并不是随着臭氧投加量的增加而一直增加, 对于不同水质, 存在不同的最佳经济投加范围。超过这个范围过量投加, 不仅极不经济, 而且还可能反而使 COD_{Mn} 的去除率有所下降。 COD_{Mn} 的去除率随着活性炭吸附时间延长而提高, 但提高幅度逐步变小。当超过一定的吸附时间后, COD_{Mn} 的去除率不再进一步提高。

李灵芝等人^[16]发现, O_3/BAC 联用对 AOC 的去除率为 83.8%, 使 AOC 的质量浓度降为 $70.3 \mu\text{g}/\text{L}$, 但加氯消毒时又使一些未被去除的有机污染物转化成了细菌易利用的基质, 因而使 AOC 的质量浓度升高至 $97 \mu\text{g}/\text{L}$, 所以, 研究科学的消毒方法以控制 AOC 的浓度将是下一步工作的重点。

叶辉等人^[17]证明, O_3/BAC 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 有一定的去除能力。受水中溶解氧的限制, 当进水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度较高时, 对 O_3/BAC 工艺有两个不良影响: ① $\text{NO}_2\text{-N}$ 在炭层内积累, 可能生成致癌的亚硝胺类化合物; ② 由于硝化反应过度消耗溶解氧, 影响 O_3/BAC 工艺去除有机物的效率。

吴红伟等人^[18]的研究结果表明, 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%。

4 有待进一步研究解决的问题

a. 臭氧-生物活性炭法的投资和运行费用较高。根据常州二水厂运行经验, 臭氧-生物活性炭单位水量投资约为 200 元/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, 运耗费小于 0.2 元/ m^3 。深圳诸水厂增加臭氧-活性炭设计(包括增设加压泵站)的投资在 250~270 元/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, 运耗费也在 0.2~0.3 元/ m^3 。

b. 用解析方法计算系统中存在的最佳臭氧投量问题还需进一步研究。

c. 生物活性炭的运行效果受各种条件, 如水温、pH 值、菌种等的影响, 效果不稳定, 特别是在挂

膜期间, 由于生物膜没有形成, 处理效果欠佳。因此, 寻求活性炭的适宜生长条件及对优势菌种的筛选, 成为此工艺的重点^[7]。

d. 投加的臭氧不可能将微污染源中的有机物彻底氧化成无机物, 而会生成各种中间产物, 即臭氧处理的副产物。臭氧的副产物多是亲水性物质, 国外的研究报告近来指出, 有些副产物是致癌或可能致癌的物质^[19, 20]。

e. 还需完善系统模型, 以明确进水水质, 臭氧及生物活性炭装置的停留时间、滤速, 臭氧投加量和臭氧浓度之间存在着的关系。

5 工艺的发展

伴随着臭氧-生物活性炭系统的研究和发展, 新的工艺组合也不断地得到开发。例如, 将臭氧尾气回用, 以增加污水中臭氧的吸收率和污水混凝、反应、沉淀的效果。近年来法国等欧洲国家为了进一步改善水质, 也不断改进其臭氧-生物活性炭系统: 在取水口附近修建蓄水池, 并让原水在那里停留 2~3 d, 利用生物絮凝与生化氧化作用去除氨氮, 同时通过沉淀去除重金属, 然后再在蓄水池前后及活性炭滤池前分三次投加臭氧。改进后系统臭氧投加量更少, 出水水质也更好^[21]。

6 结论

综上所述, 臭氧-生物活性炭净水技术能够有效地去除水中的有机物、氨氮, 对水中的无机还原性物质等也有很好的去除效果, 并且能有效地降低出水的致突变活性, 保证了饮用水安全。但该法并非十全十美, 因而如何使该法更完善, 还需进一步的研究。随着人们对环境质量和饮用水水质认识的不断提高, 臭氧-生物活性炭工艺作为一种优水质、低能耗、无污染的绿色工业水处理技术必将获得更广泛的发展和应用。

参考文献:

- [1] Crawford H B. Water quality and treatment(3rd edition) [M]. New York: Mc-Graw Hill Company, 1971. 156~165.
- [2] Magara Y, Itoh M, Morioka T. Application of ozone to water treatment and power consumption of ozone generating systems [J]. Progress in Nuclear Energy, 1995, 29(3): 175~182.
- [3] 祁鲁梁, 李永存. 水处理工艺与运行管理实用手册 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2002. 596~632.
- [4] 周大佐, 邱凌峰. 臭氧-生物活性炭技术在微污染水处理中的应用 [J]. 重庆环境科学, 1998, 20(2): 40~43.

(下转第 15 页)

进行的污水灌溉试验也表明利用污废水灌溉会对地下水和土壤质量产生影响,土壤中重金属含量和地下水硝酸根离子超标;节水灌溉下大量使用化肥会导致土壤富营养化;井灌区大量开采地下水,在渠道和田间渗漏减少情况下,使地下水水位剧烈下降。所以,在节水灌溉的同时,也要对因大范围节水产生的生态环境问题作监测和研究,使北方节水灌溉走可持续发展的模式。

4.3 重视水管理

北方地区在节水中现在仍存在着“重工程不重管理”的做法。实际上,50%以上的节水潜力在于管理^[4]。我国节水灌溉管理技术水平虽在理论研究上与国外相比差距不大,但应用技术研究差距尚大。例如,土壤墒情监测技术与设备及土壤墒情预测技术,非充分灌溉条件下的节水高效灌溉制度,特别是不同节水灌溉技术(如喷微灌条件下的节水高效灌溉制度),适合于我国国情的节水灌溉预报技术等,都是会产生积极节水效果的管理措施^[7]。加大水管理从理论到应用的研究转化推广,将是今后相当长时期内北方农业灌溉节水研发的主要技术之一。

4.4 节水应纳入生态需水研究

生态需水量目前成为水科学领域较新和非常热门的研究领域,涉及生态学、水文学、地学等学科,需

要多学科联合研究。在其水量平衡原理和河道外人工植被需水量的计算方法中,都涉及到植被蒸腾量的计算。对于大空间尺度灌溉区,节水灌溉会对所在流域的生态需水量产生有益的影响,对维持脆弱的北方生态系统和纳入流域生态耗水的联合调度有着长远的意义。

参考文献:

- [1] 刘真,刘平贵.我国北方水资源及其可持续利用[J].地下水,2002,2(1):63~64.
- [2] 韩洪云.节水农业经济分析[M].北京:中国农业出版社,2001.14~15.
- [3] 钟瑜,毛显强.中国城市污水处理良性运营机制探讨[J].中国人口·资源与环境,2003,13(3):52~56.
- [4] 沈振荣,汪林.节水新概念——真实节水的研究和应用[M].北京:中国水利水电出版社,2000.52~53,57~58,107~108.
- [5] 程满金.内蒙古丘陵山区集雨节水工程试验与推广技术简介[A].中国水利学会优秀论文集[C].北京:中国三峡出版社,1999.223~229.
- [6] 王卫光,王修贵,沈荣开.微咸水灌溉[J].节水灌溉,2003(2):9~11.
- [7] 吴普特,冯浩.我国北方地区节水农业技术水平及评价[J].灌溉排水学报,2003,22(1):26~32.

(收稿日期 2004-01-08 编辑 高渭文)

(上接第 11 页)

- [5] 左社强,唐志坚,张平.臭氧-生物活性炭饮用水处理技术及其应用前景[J].能源工程,2003(1):33~36.
- [6] Hozalski R M, Bouwer E J, Goel S. Removal of natural organic matter (NOM) from drinking water supplies by ozone-biofiltration[J]. Water Science and Technology, 1999, 35(9): 157~163.
- [7] 刘晖,简放陵,周康群,等.臭氧-生物活性炭在给水处理中的应用[J].仲恺农业技术学院学报,1999,2(2):52~56.
- [8] 于万波.臭氧-生物活性炭技术在微污染饮用水处理中的应用[J].环境技术,2003(2):11~15.
- [9] Rajala-Mustonen R L, Heinonen-Tanski H. Effect of advanced oxidation processes on inactivation of coliphages[J]. Water Science and Technology, 1995, 31(5~6):131~134.
- [10] Nishijima W, Fahmi, Mukaidani T, et al. DOC removal by multi-stage ozonation-biological treatment [J]. Water Research, 2003, 37(1):150~154.
- [11] Graham Nigel J D. Removal of humic substances by oxidation/biofiltration processes-a review [J]. Water Science and Technology, 1999, 35(9):141~148.

- [12] 周胜普,姚忠东.桐乡市果园桥水厂深度处理工艺设计和运行[J].给水排水,2004,30(1):6~10.
- [13] 周云.新臭氧技术及其应用[J].净水技术,2001,20(3):26~28.
- [14] 张德新.臭氧-生物活性炭饮用水处理新工艺[J].石油化工环境保护,1999(3):26~30.
- [15] 任基成,费杰.臭氧-活性炭工艺去除饮用水中 COD_{Mn} 的应用试验[J].给水排水,2001,27(4):21~25.
- [16] 李灵芝,王占生.臭氧-活性炭组合工艺对饮用水中 AOC 的去隔[J].环境科学与技术,2003,26(5):45~46.
- [17] 叶辉. O₃-BAC 工艺处理高氨氮原水的问题探讨[J].水处理技术,2001,27(5):300~302.
- [18] 吴红伟.臭氧组合工艺去除饮用水源水中有机物的效果[J].环境科学,2000(4):29~33.
- [19] 周云,梅胜.给水处理中的臭氧副产物[J].中国给水排水,1999,19(2):27~28.
- [20] EPA822-R-96-001, Drinking water regulation and health advisories[S]. 1996.
- [21] 田禹,曾祥荣,周定.臭氧生物活性炭联用技术发展状况[J].哈尔滨工业大学学报,1998,30(2):21~25.

(收稿日期 2004-02-20 编辑 徐娟)