

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.23.008

真空紫外耦合多级过滤深度处理自来水中试

罗从伟^{1,2}, 王金晓¹, 王士顺¹, 杨曦凯³, 翟学东⁴, 谭凤训¹,
武道吉^{1,2}, 成小翔¹, 陈飞勇²

(1. 山东建筑大学 市政与环境工程学院, 山东 济南 250101; 2. 山东建筑大学 资源与环境
创新研究院, 山东 济南 250101; 3. 济南市市政工程设计研究院<集团>有限公司, 山东
济南 250003; 4. 鄂尔多斯市安信泰环保科技有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯 017000)

摘要: 采用处理能力为1.5 m³/d的真空紫外耦合多级过滤系统对市政供水管网末端出水进行处理,连续监测该系统对管网末端出水中有机微污染物(莠去津)、可同化有机碳(AOC)、微生物、余氯、消毒副产物(三氯甲烷)和溶解性有机物的去除效果。结果表明,该系统在运行期间可以将水中的莠去津全部去除,出水AOC保持在70 μg/L以下,菌落总数保持在10 CFU/mL以下。此外该系统对饮用水中溶解性有机物也有很好的去除效果。该系统可以有效地提升管网出水水质,为人民群众的饮用水健康安全提供保障。

关键词: 真空紫外; 多级过滤; 自来水; 深度处理

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)23-0053-06

A Pilot Study on Vacuum Ultraviolet Coupled with Multistage Filtration for Advanced Treatment of Tap Water

LUO Cong-wei^{1,2}, WANG Jin-xiao¹, WANG Shi-shun¹, YANG Xi-kai³,
ZHAI Xue-dong⁴, TAN Feng-xun¹, WU Dao-ji^{1,2}, CHENG Xiao-xiang¹, CHEN Fei-yong²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China; 2. Resources and Environment Innovation Institute, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China; 3. Jinan Municipal Engineering Design & Research Institute <Group> Co. Ltd., Jinan 250003, China; 4. Ordos Anxintai Environment Protection Technology Co. Ltd., Ordos 017000, China)

Abstract: A vacuum ultraviolet coupled with multistage filtration system with a treatment capacity of 1.5 m³/d was employed to treat the effluent from the end of a municipal water supply network. The performances of the system for the removal of organic micropollutants (atrazine), assimilable organic carbon (AOC), microorganisms, residual chlorine, disinfection byproducts (trichloromethane) and dissolved organic matter were continuously monitored. The system removed all atrazine in water during the operation. The effluent AOC was always less than 70 μg/L, and the total number of microbial colonies was below 10 CFU/mL. In addition, the system also had a good removal efficiency on dissolved organic matter

基金项目: 山东省引进顶尖人才“一事一议”项目(0031504); 国家自然科学基金资助项目(52270200); 济南市市校融合发展战略工程项目(JNSX2021048)

通信作者: 罗从伟 E-mail: luocongwei2009@163.com

in drinking water. The system effectively improved the water quality of the water supply network and ensured the health and safety of drinking water for the people.

Key words: vacuum ultraviolet; multistage filtration; tap water; advanced treatment

随着我国经济的高速发展,饮用水安全问题越来越受到重视。当前我国制定了严格的饮用水水质标准以保障人民群众的用水安全,然而工农业的高速发展使得大量有毒有害污染物进入水源水中,导致水源水质污染持续加剧,给水厂采用的传统饮用水处理工艺难以有效去除水体中的原生有毒有害物质,从而导致管网末端用户用水存在风险^[1]。莠去津是一种典型的有毒有害物质,其除草效果显著且成本低,在国内外被广泛使用,但其对生物体具有明显的“三致”作用^[2],并且化学性质稳定,在自然条件下降解缓慢,往往能够通过雨水径流、淋溶等方式进入水源水中,对管网末端用户用水产生影响^[3]。此外,饮用水经过输配水管网和贮水设备后会产生二次污染,其中管网腐蚀、结垢以及管道内微生物再生长和消毒副产物的产生等将导致出水浊度升高、细菌总数增多和有机物浓度增大等一系列水污染问题。当饮用水到达用户时,其水质已经不能达到规定的生活饮用水标准^[4]。

真空紫外(VUV)指的是波长在100~200 nm之间的一系列紫外光,其能量要高于常规的254 nm紫外光,在光解有机微污染物的同时也能够直接作用于水体产生羟基自由基,紫外光解和羟基自由基氧化的共同作用能够使得水中的有机微污染物被高效降解^[2]。过滤技术主要是通过活性炭、细砂等滤料截留水中的有毒有害物质,其主要通过离子吸引力、范德华力等作用力将污染物吸附或截留到滤料上,从而起到净化水质的作用^[5]。此外膜滤工艺也被广泛地应用于优质饮用水生产过程中,其对硬度、有机物质和色度等有很好的去除效果^[6]。

笔者采用粗砂过滤、真空紫外、活性炭过滤、细砂过滤和膜滤组合工艺对市政管网出水进行处理,考察了该组合工艺对水中微污染有机物、微生物、消毒副产物和余氯的去除效果,旨在为小区二次供水提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 进水水质

中试系统设计水量为1.5 m³/d,试验开始前检

测管网末端出水的水质指标,并与《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)和《饮用净水水质标准》(CJ 94—2005)进行比较,结果见表1。可知,所测的管网末端出水的水质指标符合《生活饮用水卫生标准》,COD_{Mn}、浊度和菌落总数略高于《饮用净水水质标准》,但是对于标准中未要求严格执行的非常规指标,如莠去津、可同化有机碳(AOC)和三氯甲烷等,尽管检出值远低于国家标准,但是大量文献证明长期饮用含有莠去津和三氯甲烷等具有“三致”作用的微污染物饮用水将对人体造成极大的危害^[7]。因此本研究主要检测莠去津、AOC、菌落总数、余氯和三氯甲烷等水质指标,以期降低管网末端出水对人体造成的潜在性危害。

表1 进水水质

Tab.1 Quality of influent

项 目	管网末端出水	GB 5749—2006	CJ 94—2005
COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	1.5~2.6	<3	<2.0
浊度/NTU	0.7~1.0	<1	<0.5
pH	7.1~7.8	6.5~8.5	6.0~8.5
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.04~0.06	—	—
NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹)	0.09~0.51	0.5	—
色度/度	<5	<15	<5
莠去津/(ng·L ⁻¹)	13~40	2 000	—
AOC/(μg·L ⁻¹)	70~93	—	—
菌落总数/(CFU·mL ⁻¹)	79~95	<100	<50
余氯/(mg·L ⁻¹)	0.10~0.14	>0.05	>0.01
三氯甲烷/(μg·L ⁻¹)	13~20	60	—

1.2 工艺流程

中试装置由多级过滤模块和真空紫外消毒模块组成,工艺流程如图1所示。

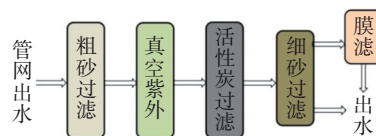


图1 中试工艺流程

Fig.1 Flow diagram of pilot scale test

多级过滤模块:过滤模块由粗砂过滤、活性炭过滤、细砂过滤和膜滤组成。滤罐尺寸为 $\varnothing 0.4 \text{ m} \times$

1.6 m,粗滤滤料的粒径为0.5~1.0 mm,不均匀系数 K_{80} 为1.6;精滤滤料的粒径为0.3~0.5 mm,不均匀系数 K_{80} 为1.4;颗粒活性炭的粒径为0.3~1.0 mm,不均匀系数 K_{80} 为1.3,对亚甲基蓝的吸附值大于120 mg/g。3个过滤单元的滤层高度均为1.3 m。滤速为0.5 m/h,进水及反冲洗完全依靠市政管网水压。当滤罐压差大于0.5 MPa时,对滤料进行反冲洗40 min,反冲洗结束后系统运行15 min再进行产水。膜滤采用PES-450型中空纤维超滤膜组件,有效膜面积为1.3 m²,产水通量为100 L/(m²·h),采用内压式过滤模式,膜滤模块每隔24 h进行一次反冲洗,反冲洗时间为5 min,反冲洗结束后系统运行5 min再进行产水。

真空紫外模块:该模块由三支功率为5 W的真空紫外灯和一支功率为10 W的真空紫外灯构成。输入功率最低为5 W,以5 W为一档最大可以调节到25 W,其辐照强度为130 μ W/cm²。真空紫外体系采用紫外杀菌器作为模块的反应装置,接触时间为90 s。

1.3 检测项目及方法

市政管网出水口接中试装置进水口,打开进水阀后水流依次经过粗砂过滤单元、真空紫外单元、活性炭过滤单元、细砂过滤单元和超滤膜单元,定时在各模块出水口处取样并检测相关水质指标。 COD_{Mn} 采用高锰酸钾指数法测定;浊度采用浊度测定仪测定;pH采用pH仪测定; UV_{254} 采用紫外可见分光光度计测定;色度采用色度测量仪测定;AOC及菌落总数均采用流式细胞仪检测;莠去津采用高效液相色谱仪检测,具体条件:C18色谱柱(5 μ m×4.6 mm×150 mm),流动相为甲醇(69%)、水(30%)和乙酸(1%),流速为1.0 mL/min,进样量为100 μ L,配备紫外检测器,检测波长为230 nm;三氯甲烷采用气相色谱仪检测,具体条件:RESTEK-RTX毛细管色谱柱(0.25 μ m×0.25 mm×30 mm),使用电子捕获检测器,检测器温度为270 $^{\circ}$ C,进样口温度为200 $^{\circ}$ C,柱温为85 $^{\circ}$ C并维持3 min,载气为高纯氮气,流速为1.0 mL/min,分流进样,分流比为10:1,进样量为1 μ L;余氯采用N,N-二乙基对苯二胺分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 对莠去津的去除效果

中试系统对莠去津的去除效果如图2所示。可

知,粗砂过滤对莠去津的去除效果较差,去除率基本低于10%。而真空紫外单元对莠去津的去除率接近50%,剩余莠去津经过活性炭单元后被全部去除。粗砂主要通过机械筛滤、沉淀作用和接触黏附等机制截留粒径较大的悬浮颗粒,也可以通过颗粒黏附作用(利用范德华力或静电力等)拦截部分小分子物质^[8-9]。Bagheri等人分析了真空紫外单元对莠去津的去除机理,认为一方面是紫外光对莠去津的直接光解作用,另一方面则通过光解水来产生羟基自由基^[10]。其中,水对紫外光的吸收远大于莠去津对紫外光的吸收,且羟基自由基与莠去津的反应速率较高,故在真空紫外单元中对莠去津的去除过程以间接光解为主,而直接光解起到了促进作用。活性炭过滤单元通过过滤和吸附作用去除分子质量较大的疏水性有机物^[5],莠去津在水中的溶解度为33 mg/L,属于微溶于水的有机物,活性炭过滤单元对其具有良好的吸附效果,能够将紫外真空单元未去除的莠去津完全吸附截留。综上所述,该中试系统对莠去津的去除效果较好。

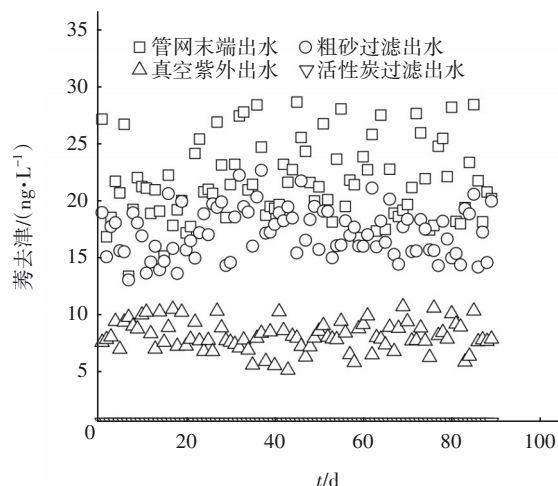


图2 中试系统对莠去津的去除效果

Fig.2 Removal efficiency of atrazine by pilot test system

2.2 对AOC的去除效果

中试系统对AOC的去除效果如图3所示。可以看出,管网末端出水经过真空紫外单元处理后,AOC浓度显著升高,这是由于真空紫外能够将水体中难降解的大分子质量有机物直接光解或者通过羟基自由基间接氧化成小分子质量有机物,从而使得水体的可生化性显著提高。活性炭对AOC的去除效果较好,可能是由于活性炭对AOC的吸附作用和活性炭上的微生物对AOC的生物降解作用。在活性

炭上形成的生物膜中,最外层的好氧层对小分子质量有机物具有良好的降解能力,故被真空紫外单元氧化成小分子质量的有机物能够更好地被降解。此外,后续细砂过滤单元也对小分子质量有机物具有一定的截留能力。一般认为,饮用水的AOC浓度在50~100 $\mu\text{g/L}$ 之间,并且能够检测到余氯,或者在10~20 $\mu\text{g/L}$ 的范围内且不含氯,则饮用水具有生物稳定性^[11]。该系统最终出水AOC浓度始终稳定在70 $\mu\text{g/L}$ 以下,且保持了一定水平的余氯,这说明组合工艺对水体中有机碳物质具有很好的去除效果,即该中试系统出水具有生物稳定性。

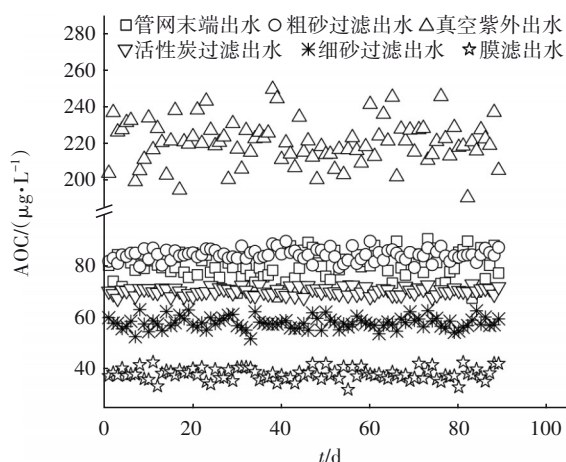


图3 中试系统对AOC的去除效果

Fig.3 Removal efficiency of AOC by pilot test system

2.3 对微生物的去除效果

中试系统对微生物的去除效果如图4所示。可知,装置运行稳定后,管网末端出水中菌落总数基本在100 CFU/mL以下。经过粗砂滤罐单元后菌落总数有所增大,这主要是装置在预运行阶段,水流经过滤料时,疏水性有机物和微生物被吸附,微生物利用有机物生长繁殖,形成了生物膜,而部分生物膜会脱落导致滤池出水中的微生物数量增加;经真空紫外单元处理后菌落总数明显下降,基本小于200 CFU/mL,这是由于真空紫外主要通过辐射损伤和破坏蛋白质对微生物进行灭活,可在短时间内大量杀死微生物^[12];经过活性炭滤池后的菌落总数高达约530 CFU/mL,这主要是由于活性炭上的微生物个体或生物膜脱落引起的;经过膜滤单元处理后菌落总数基本在10 CFU/mL以下,这表明膜工艺对微生物有较好的截留作用,超滤膜孔径远小于微生物尺寸,能够有效保证出水的生物安全性。可见,该

系统可有效控制管网末端出水中的微生物数量,降低了微生物对用水安全的危害。

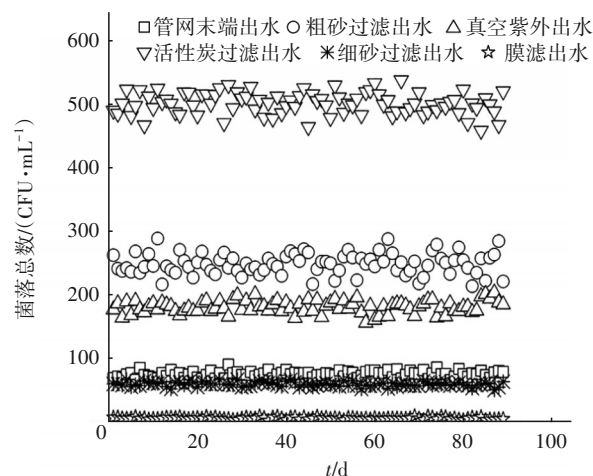
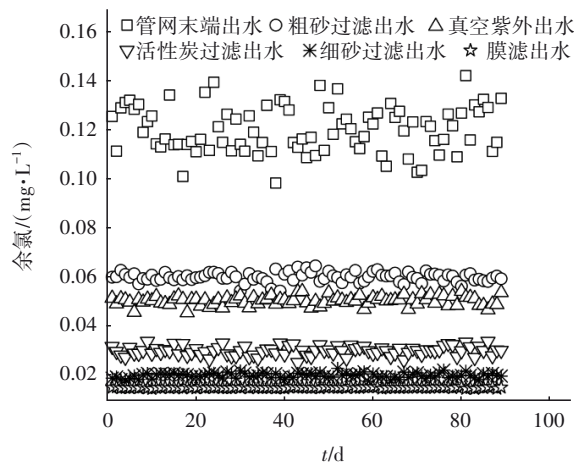


图4 中试系统对微生物的去除效果

Fig.4 Removal efficiency of microorganism by pilot test system

2.4 对余氯及三氯甲烷的去除效果

出厂水中余氯含量过高会使饮用水带有臭味,过低将无法保证消毒过程彻底。另外水体中的氯和有机酸反应,还会产生许多致癌的副产物,比如三卤甲烷等^[13]。当前绝大多数水厂采用氯对水体进行消毒,三氯甲烷成为较为常见的消毒副产物,其对人体有较强的致癌致突变作用。中试系统对市政管网出水中余氯及三氯甲烷的去除效果如图5所示。可以看出,过滤单元对余氯的去除效果较好,去除率可达70%~80%,最后出水余氯均大于0.01 mg/L,满足《饮用净水水质标准》(CJ 94—2005)。



a. 对余氯的去除效果

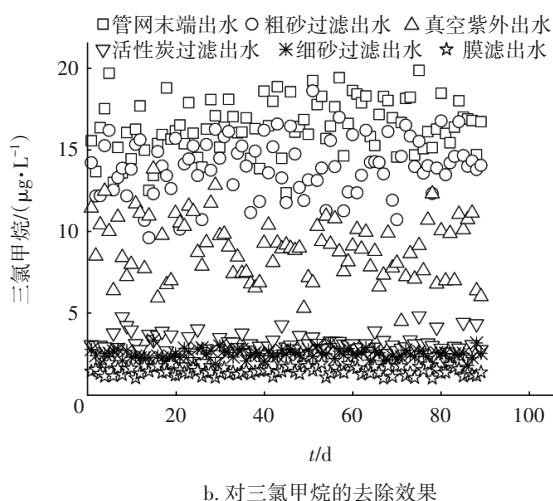


图5 中试系统对余氯和三氯甲烷的去除效果

Fig.5 Removal efficiency of residual chlorine and trichloromethane by pilot test system

此外,大部分三氯甲烷在真空紫外和活性炭单元被去除,这是由于在真空紫外体系中会产生大量的羟基自由基和还原性的自由基,这些自由基会与水中的消毒副产物快速反应;而活性炭可以吸附三氯甲烷,对三氯甲烷的去除率达到80%以上。最终经该系统处理后的出水中余氯和三氯甲烷的含量都有了明显降低,消除了管网末端出水的潜在危害性,也提升了饮用水的口感。

2.5 荧光光谱分析

按有机物类型,荧光光谱一般分为5大区,即A、B、C、D、E。A区主要是不容易被生物利用的芳香性蛋白质类有机物;B区代表易被生物利用的芳香性蛋白质类有机物;C区主要指分子质量较小的富里酸及类富里酸类有机物;D区通常代表含有较多有机氮的类蛋白质类有机物;E区则代表分子质量较大的腐殖酸及类腐殖酸类有机物^[14]。图6为各工艺单元出水的荧光光谱。可知,原水中主要的荧光团位于区域B和区域C,荧光强度的最高峰在 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=240\text{ nm}/390\text{ nm}$ 左右,代表含芳香结构的蛋白质和类富里酸类物质。另外,原水中还有一个稍弱的荧光团,位于区域D内,表明管网中有一定的微生物新陈代谢活动,导致饮用水中还含有较多的溶解性微生物代谢物。经过粗砂过滤、活性炭过滤、真空紫外和二级砂滤后,两个荧光团强度呈现出逐渐减弱的趋势。当原水经过真空紫外和活性炭过滤后区域B、C和D内的荧光团强度大幅降低,表明砂滤和活性炭过滤对蛋白质、类富里酸类物质和溶解性

微生物代谢物有较好的去除效果。经过细砂过滤和膜滤处理之后的水体中,区域D和区域E内的荧光团基本消失,主荧光团强度出现明显降低,说明该组合工艺对饮用水中溶解性有机物有良好的去除效果。

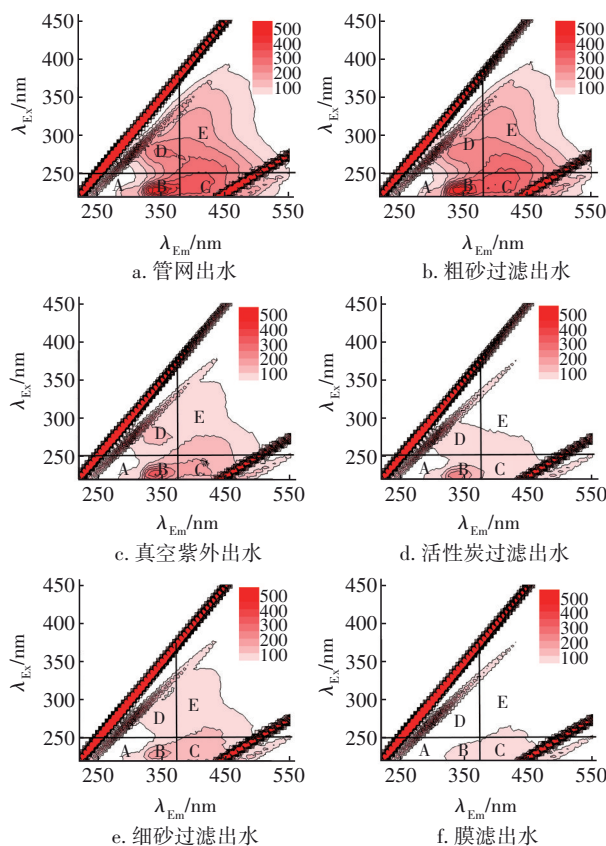


图6 各工艺单元出水的荧光光谱

Fig.6 Fluorescence spectrum of each process unit effluent

3 结论

真空紫外及活性炭过滤单元对莠去津有较好的去除效果,在中试系统出水中基本检测不到莠去津。真空紫外单元能够降解水中大分子质量物质,提高了水体的可生化性,使得中试系统对水中溶解性有机碳有较好的去除作用。该系统对水体中微生物、余氯及三氯甲烷的去除作用比较明显。荧光光谱分析结果表明,该工艺对水体中的芳香性蛋白质类有机物、腐殖酸等溶解性有机物有较好的去除效果。处理后的出水除余氯满足《饮用净水水质标准》(CJ 94—2005)外,其余指标均满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求,消除了管网末端用水的潜在危害性。

参考文献:

- [1] 霍志刚, 郑彦华, 邵爽. 臭氧/生物活性炭深度处理工艺的设计参数研究[J]. 中国给水排水, 2014, 30(13): 50-53.
HUO Zhigang, ZHENG Yanhua, SHAO Shuang. Study on design parameters of ozonation and biological activated carbon processes [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(13): 50-53(in Chinese).
- [2] LUO C W, JIANG J, GUAN C T, *et al.* Factors affecting formation of deethyl and deisopropyl products from atrazine degradation in UV/H₂O₂ and UV/PDS[J]. RSC Advances, 2017, 7(46): 29255-29262.
- [3] BOFFETTA P, ADAMI H O, BERRY S C, *et al.* Atrazine and cancer: a review of the epidemiologic evidence[J]. European Journal of Cancer Prevention, 2013, 22(2): 169-180.
- [4] 孙子为, 高乃云, 王奕岚, 等. 紫外激活过硫酸盐降解水中氯霉素的研究[J]. 中国给水排水, 2015, 31(21): 124-128.
SUN Ziwei, GAO Naiyun, WANG Yilan, *et al.* Study on UV-activated persulfate oxidation of chloramphenicol in water [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(21): 124-128(in Chinese).
- [5] STOQUART C, SERVAIS P, BÉRUBÉ P R, *et al.* Hybrid membrane processes using activated carbon treatment for drinking water: a review [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 411/412: 1-12.
- [6] LI P J, CHENG X X, ZHOU W W, *et al.* Application of sodium percarbonate activated with Fe (II) for mitigating ultrafiltration membrane fouling by natural organic matter in drinking water treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 269: 122228.
- [7] WANG A Z, HU X, WAN Y J, *et al.* A nationwide study of the occurrence and distribution of atrazine and its degradates in tap water and groundwater in China: assessment of human exposure potential [J]. Chemosphere, 2020, 252: 126533.
- [8] 沈悦啸, 王利政, 莫颖慧, 等. 微滤、超滤、纳滤和反渗透技术的最新进展[J]. 中国给水排水, 2010, 26(22): 1-5.
SHEN Yuexiao, WANG Lizheng, MO Yinghui, *et al.* State-of-art of microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis technologies [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(22): 1-5 (in Chinese).
- [9] 范小江, 张锡辉, 苏子杰, 等. 超滤技术在我国饮用水厂中的应用进展[J]. 中国给水排水, 2013, 29(22): 64-70.
FAN Xiaojiang, ZHANG Xihui, SU Zijie, *et al.* Application of ultrafiltration technology in drinking water treatment plants in China [J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(22): 64-70(in Chinese).
- [10] BAGHERI M, MOHSENI M. A study of enhanced performance of VUV/UV process for the degradation of micropollutants from contaminated water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 294: 1-8.
- [11] LECHEVALLIER M W, SHAW N, KAPLAN L A, *et al.* Development of a rapid assimilable organic carbon method for water [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1993, 59(5): 1526-1531.
- [12] SONG K, MOHSENI M, TAGHIPOUR F. Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: a review [J]. Water Research, 2016, 94: 341-349.
- [13] 谢鹏超, 岳思阳, 邹景, 等. 四种预氧化方式对AOC及消毒副产物影响的对比[J]. 中国给水排水, 2015, 31(7): 6-9.
XIE Pengchao, YUE Siyang, ZOU Jing, *et al.* Comparison of effects of four different preoxidation processes on formation of assimilable organic carbon and disinfection by-products [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(7): 6-9(in Chinese).
- [14] 高洁, 江韬, 李璐璐, 等. 三峡库区消落带土壤中溶解性有机质(DOM)吸收及荧光光谱特征[J]. 环境科学, 2015, 36(1): 151-162.
GAO Jie, JIANG Tao, LI Lulu, *et al.* Ultraviolet-visible (UV-Vis) and fluorescence spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in soils of water-level fluctuation zones of the Three Gorges Reservoir Region [J]. Environmental Science, 2015, 36(1): 151-162(in Chinese).

作者简介: 罗从伟(1988-), 男, 山东莒县人, 博士, 研究员, 主要研究方向为高级氧化水处理技术。

E-mail: luocongwei2009@163.com

收稿日期: 2020-06-25

修回日期: 2020-09-09

(编辑: 任莹莹)