

南方某水厂臭氧/活性炭深度处理工艺运行效果

张晓娜, 何嘉莉, 陈卓华, 巢 猛
(东莞市东江水务有限公司, 广东 东莞 523112)

摘 要: 以南方地区微污染水源水为对象,研究臭氧/活性炭深度处理工艺对有机物综合指标 UV_{254} 、 COD_{Mn} 、TOC 的去除效果以及对消毒副产物的控制效果,并结合三维荧光光谱技术分析溶解性有机物的荧光特性。结果表明,与常规处理工艺相比,增加臭氧/活性炭深度处理工艺后,对 UV_{254} 、 COD_{Mn} 、TOC、三卤甲烷前体物的去除率分别提高了 47.05%、20.24%、31.11%、37.70%。三维荧光光谱分析结果表明,该地区微污染水源水主要由芳香性蛋白质类物质、溶解性微生物代谢产物类物质和富里酸类物质组成,臭氧/活性炭深度处理工艺对荧光溶解性有机物的去除效果明显。

关键词: 臭氧/活性炭; 深度处理; 有机物; 消毒副产物; 三维荧光光谱

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)01-0043-04

Performance of Ozone/Biological Activated Carbon Advanced Treatment Process in a Water Treatment Plant in South China

ZHANG Xiao-na, HE Jia-li, CHEN Zhuo-hua, CHAO Meng
(Dongjiang Shuiwu Co. Ltd., Dongguan 523112, China)

Abstract: The removal of UV_{254} , COD_{Mn} , TOC, and the control of disinfection by-products in micro-polluted source water using ozone/biological activated carbon (O_3 /BAC) advanced treatment process were researched in south China. The fluorescence characteristics of the dissolved organic matter was analyzed by the three-dimensional fluorescence spectrum. The results showed that in comparison with the conventional treatment process, the removal rate of UV_{254} , COD_{Mn} , TOC and the trihalomethane formation potential (THMFP) was increased by 47.05%, 20.24%, 31.11% and 37.70%, respectively, in the O_3 /BAC advanced treatment process. Three-dimensional fluorescence spectrum results indicated that aromatic proteins, soluble microbial metabolic wastes and the fulvic acids were the major components of dissolved organic matter. The removal of fluorescent dissolved organic matter by the O_3 /BAC advanced treatment process was evident.

Key words: ozone/biological activated carbon; advanced treatment; organic matter; disinfection by-products; three-dimensional fluorescence spectrum

人口剧增和水源地污染导致全球范围内水质型缺水,水厂深度处理工艺成为了核心净化单元,我国在全国范围内逐步推广臭氧/活性炭深度处理工艺^[1-2]。臭氧/活性炭工艺集物理吸附和生物降解于一体,去除水体中有机物的效果良好,能保障饮用水水质安全。臭氧通过氧化作用将水体中的大分子

有机物分解为小分子有机物,提高水体的可生化性,同时也提高了水体中的溶解氧浓度;活性炭比表面积大,表面粗糙多孔,易于微生物附着生长。笔者以南方地区微污染水源水为对象,研究臭氧/活性炭深度处理工艺对 UV_{254} 、 COD_{Mn} 、TOC 的去除效果以及对消毒副产物的控制效果,并结合三维荧光光谱技

术分析溶解性有机物的荧光特性,旨在为水厂传统工艺改造提供一定的理论依据和技术支持。

1 工艺流程和分析方法

1.1 工艺流程

某水厂设计供水能力为 $50 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,于2009年投产运行。原水取自东江水,属于微污染水源水,试验期间原水水质指标如下: UV_{254} 为 $0.014 \sim 0.045 \text{ cm}^{-1}$ (均值为 0.034 cm^{-1})、 COD_{Mn} 为 $1.19 \sim 2.24 \text{ mg/L}$ (均值为 1.68 mg/L)、 TOC 为 $1.148 \sim 3.241 \text{ mg/L}$ (均值为 2.758 mg/L)。

该水厂采用“混凝/沉淀/砂滤/臭氧/活性炭/消毒”处理工艺,混凝剂采用液体聚合氯化铝,投加量(以 Al_2O_3 计)为 $1.8 \sim 2.5 \text{ mg/L}$,采用网格絮凝池、平流沉淀池和 V 型滤池,臭氧总投加量为 1 mg/L ,主臭氧分 3 级投加,投加量分别为 0.5 、 0.25 、 0.25 mg/L ,总接触时间为 15 min ,各级接触时间分别为 3 、 6 、 6 min ;滤池滤料为煤质破碎炭,炭层厚度为 1.2 m ,滤速为 14 m/h 。炭滤池反冲洗方式为气水分别单独反冲,先气冲 3 min 、再水冲 10 min ,气冲和水冲强度分别为 $18 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 和 $7.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,反冲洗周期为 5 d 。此外,炭滤池新、旧活性炭相关指标变化如下:新活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝值、强度分别为 802 mg/g 、 173 mg/g 、 93% ;旧活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝值、强度分别为 152 mg/g 、 71 mg/g 、 78% 。

1.2 分析项目及方法

TOC :岛津 $\text{TOC} - \text{VCPH}$ 总有机碳分析仪; UV_{254} :水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后,采用紫外可见分光光度计测定; COD_{Mn} :酸性高锰酸钾滴定法;消毒副产物生成势:采用吹扫捕集气相色谱-质谱仪测定生成势,试验条件是水样中加入 20 mg/L NaClO 溶液(以有效氯计),密封后于暗处反应 72 h ,测定消毒副产物浓度。

三维荧光光谱:使用日立 $\text{F} - 7000$ 荧光光度计,激发光源为氙灯,激发波长为 $200 \sim 400 \text{ nm}$ 、步长为 5 nm ,发射波长为 $280 \sim 550 \text{ nm}$ 、步长为 2 nm ,狭缝宽度为 10 nm ,光电倍增管电压为 500 V ,扫描速度为 $30\,000 \text{ nm/min}$,在 1 cm 石英荧光比色皿中测量。

2 结果与讨论

2.1 各工艺单元出水有机物指标

各工艺单元对微污染水源水有机物综合指标 UV_{254} 、 COD_{Mn} 、 TOC 的平均去除效果见图 1。

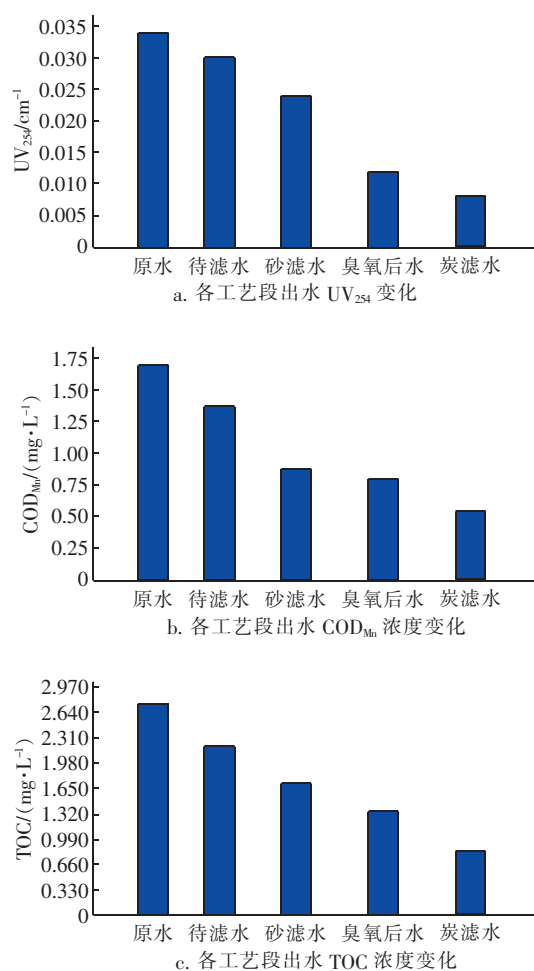


图1 各工艺单元对 UV_{254} 、 COD_{Mn} 、 TOC 的去除效果

Fig. 1 Removal effect of UV_{254} , COD_{Mn} and TOC in each process unit

由图 1 可以看出,水厂处理工艺全流程对 UV_{254} 的总去除率为 76.46% ,混凝沉淀、砂滤池、臭氧氧化单元、炭滤池对 UV_{254} 的去除率分别为 11.76% 、 17.65% 、 35.29% 和 11.76% ;对 COD_{Mn} 的总去除率为 67.86% ,混凝沉淀、砂滤池、臭氧氧化单元、炭滤池对 COD_{Mn} 的去除率分别为 19.05% 、 28.57% 、 4.76% 和 15.48% ;对 TOC 的总去除率为 69.11% ,混凝沉淀、砂滤池、臭氧氧化单元、炭滤池对 TOC 的去除率分别为 20.09% 、 17.91% 、 13.23% 和 17.88% 。相对常规工艺,增加臭氧/活性炭深度处理工艺可使 UV_{254} 、 COD_{Mn} 、 TOC 的去除率分别提高 47.05% 、 20.24% 、 31.11% 。臭氧氧化作用可以使大分子有机物分解为小分子有机物,提高水体的可生化性,有利于后续活性炭滤池进行生物降解。同时,投加臭氧也增加了水中溶解氧浓度,有利于后续

活性炭滤料表面好氧微生物的生长,使微生物活性增强,促进了对有机物的去除。另外,该水厂运行了将近9年,虽然活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝值都显著降低,吸附性能下降,但对有机物的去除效果仍较好,说明活性炭滤池在运行后期,主要依靠活性炭表面附着的微生物的生物降解作用去除有机物。

2.2 控制消毒副产物效果

消毒副产物生成势用来表征水中潜在的全部消毒副产物前体物的量,各工艺单元对微污染水源水中消毒副产物前体物的平均去除率见图2。可以得出,水厂处理工艺全流程对三卤甲烷前体物的总去除率为63.85%,其中,混凝/沉淀、砂滤池、臭氧氧化单元、炭滤池对三卤甲烷前体物的去除率分别为15.25%、10.90%、18.74%和18.96%。增加臭氧/活性炭深度处理工艺可使三卤甲烷前体物的去除率提高37.70%。可见,三卤甲烷前体物主要是小分子有机物,常规工艺对其去除效果有限。东江原水中三卤甲烷主要以三氯甲烷为主,炭滤水三氯甲烷

生成势为60.54 $\mu\text{g/L}$,超出了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中三氯甲烷的限值(60 $\mu\text{g/L}$)。不过,这种检测方法是在高浓度消毒剂长时间接触的条件下进行的,在正常消毒工艺的运行参数下,对炭滤水进行加氯消毒,出厂水三氯甲烷浓度为2~15 $\mu\text{g/L}$,平均值为6 $\mu\text{g/L}$,远低于国标限值。

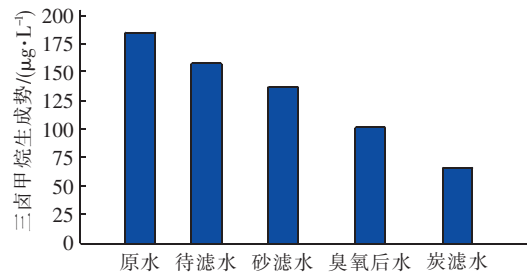


图2 各工艺单元出水三卤甲烷前体物浓度变化

Fig. 2 Changes of THMFP from different units

2.3 三维荧光光谱分析结果

运用三维荧光光谱技术分析各工艺单元出水溶解性有机物(DOM)的荧光特性,荧光图谱见图3。

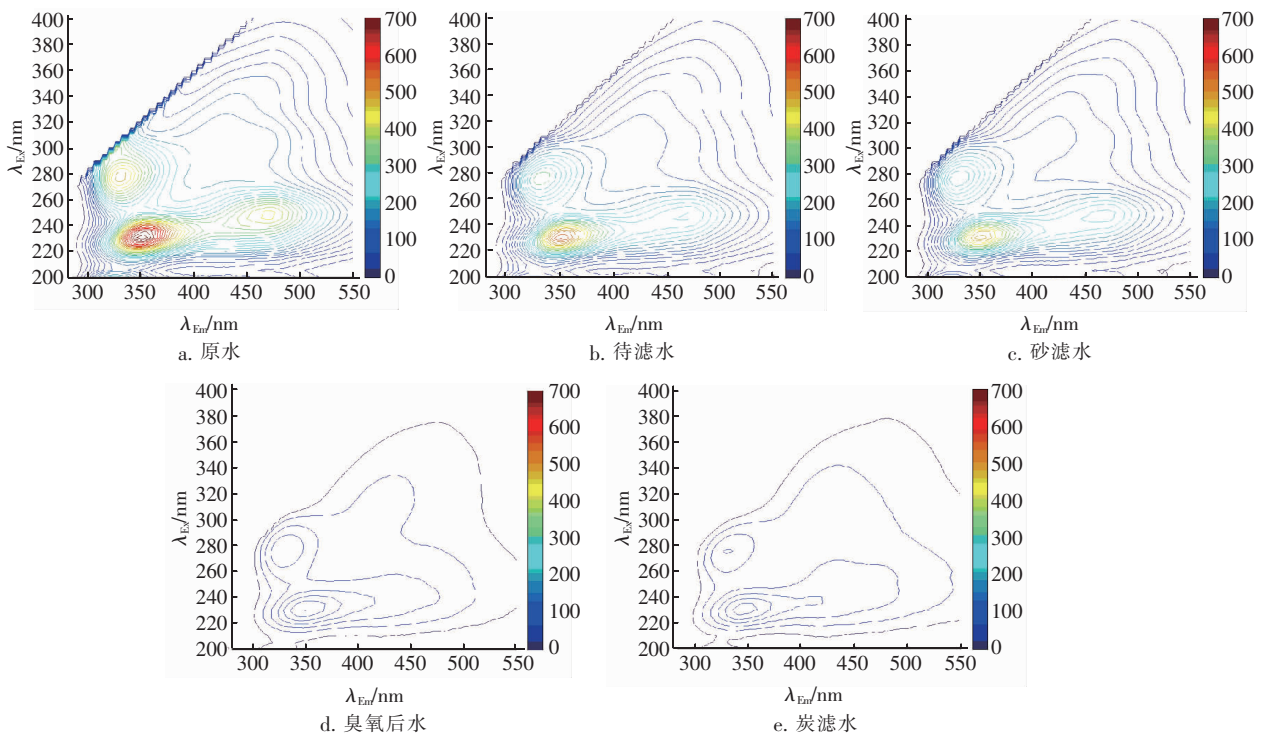


图3 各工艺单元出水 DOM 荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectrum of DOM from different units

三维荧光光谱根据模式化合物的荧光特性分为5个区域,区域I ($\lambda_{\text{Em}} < 330 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Ex}} < 250 \text{ nm}$) 和区域II ($330 \text{ nm} < \lambda_{\text{Em}} < 380 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Ex}} < 250 \text{ nm}$) 表征芳香性蛋白质类物质;区域III ($\lambda_{\text{Em}} > 380 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Ex}} <$

250 nm) 表征富里酸类物质;区域IV ($\lambda_{\text{Em}} < 380 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Ex}} > 250 \text{ nm}$) 表征溶解性微生物代谢产物类物质;区域V ($\lambda_{\text{Em}} > 380 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Ex}} > 250 \text{ nm}$) 表征腐殖酸类物质。由图3可以看出,在区域II、III、IV均有明显

的特征峰,说明 DOM 主要以芳香性蛋白质类物质、溶解性微生物代谢产物类物质和富里酸类物质为主。原水中溶解性有机污染物的荧光强度随工艺段逐渐减弱,说明各个工艺段都对荧光污染物有一定的去除效果,其中,臭氧氧化作用最为显著。

荧光光谱技术可以对多组分体系中荧光光谱的重叠对象进行光谱识别和表征,灵敏度较高。区域标准体积可以间接表征有机物的含量,对各工艺段出水溶解性有机物荧光光谱各区域的荧光强度进行积分得到各区的区域标准体积,如图4所示。

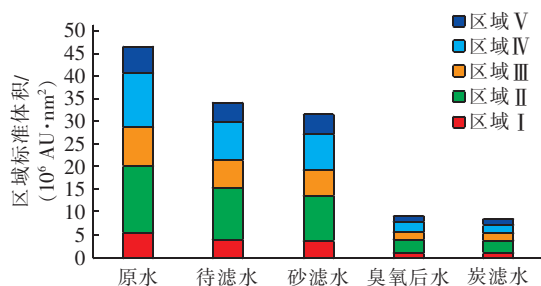


图4 各工艺单元出水 DOM 荧光强度

Fig.4 Fluorescence intensity of DOM from different units

由图4可知,区域II和区域IV所占比例较高,与其荧光光谱存在明显的特征峰是一致的。整个处理工艺对区域标准总体积的削减率为80.94%,其中混凝沉淀、砂滤池、臭氧氧化单元以及炭滤池对区域标准总体积的削减率分别为26.26%、6.23%、47.71%和0.77%。由此可见,传统常规工艺对区域标准总体积的削减率为32.49%,增加臭氧/活性炭深度处理工艺使区域标准总体积的削减率提高了48.48%。臭氧氧化发挥了至关重要的作用,其对I、II、III、IV、V区的标准体积削减率分别为43.99%、48.59%、48.44%、47.02%、49.38%。臭氧主要通过两种途径与有机物反应,一种是与易氧化的有机物直接反应生成 CO_2 和 H_2O ,另一种是与溶解性有机物的 $\text{C}=\text{C}$ 双键反应,降低有机物的芳香性,中间产物多为有机酸、醛类、酮等可生物降解的小分子有机物,破坏荧光物质官能团的化学结构,从而改变各区域有机溶解物质的荧光特性。

3 结论

① 相对常规工艺,采用臭氧/活性炭深度处理工艺,可使有机物综合指标 UV_{254} 、 COD_{Mn} 、TOC的去除率分别提高47.05%、20.24%、31.11%;在炭滤

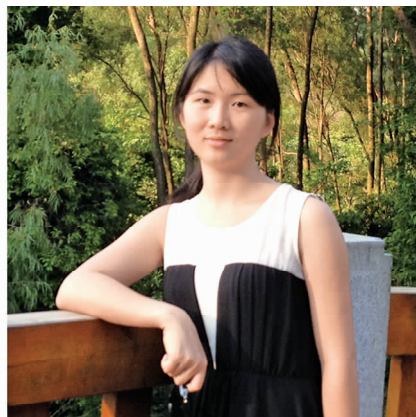
池运行后期,有机物主要靠活性炭表面微生物的生物降解作用去除。

② 采用臭氧/活性炭深度处理工艺,对三卤甲烷前体物的去除率可以达到63.85%,相比常规处理工艺提高了37.70%。

③ 从三维荧光光谱可知,该地区的微污染水源水中溶解性有机物主要由芳香性蛋白质类物质、溶解性微生物代谢产物类物质和富里酸类物质组成。增加臭氧/活性炭深度处理工艺对荧光溶解性有机物的去除效果显著,去除率提高了48.48%。

参考文献:

- [1] 吴悦,吴纯德,胡冰,等. O_3/GAC —常规处理珠江水系不同原水[J]. 环境工程学报,2014,8(2):520-524.
Wu Yue, Wu Chunde, Hu Bing, et al. Purification of different raw waters of Pearl River using O_3/GAC —conventional treatment [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(2): 520-524 (in Chinese).
- [2] 左金龙,崔福义,赵志伟,等. 国内外臭氧活性炭工艺在饮用水处理中的应用实例[J]. 中国给水排水,2006,22(10):68-72.
Zuo Jinlong, Cui Fuyi, Zhao Zhiwei, et al. Application examples of ozone/activated carbon process to drinking water treatment [J]. China Water & Wastewater, 2006, 22(10): 68-72 (in Chinese).



作者简介:张晓娜(1988-),女,广东东莞人,硕士,工程师,主要研究方向为给水处理技术。

E-mail:741246917@qq.com

收稿日期:2019-06-12