

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.09.009

# 不同水源下臭氧/生物活性炭运行参数的优化

冯俊凯<sup>1,2</sup>, 陶辉<sup>1,2</sup>, 陈卫<sup>1,2</sup>, 文晨<sup>1,2</sup>

(1. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098)

**摘要:** 近年来,臭氧/生物活性炭工艺在国内得到广泛应用,在控制饮用水中消毒副产物的生成方面起到了重要作用。研究与生产实践表明,臭氧/生物活性炭运行参数的优化对其净水效能的发挥至关重要。针对江苏J水厂采用的H和X两个水质差异较大的水源,建立了中试装置,开展了以控制消毒副产物为目标的臭氧/生物活性炭运行参数优化研究。结果表明:随着臭氧投加量的增加,系统对H与X水源中三卤甲烷生成势(THMFP)的去除率先上升后逐渐平稳,对卤乙酸生成势(HAAFP)的去除率呈现先增加后降低的趋势;随着炭床停留时间的延长,生物活性炭工艺对THMFP、HAAFP的去除率均呈先上升后平稳的趋势。综合考虑THMFP和HAAFP的去除效能,优化后的臭氧/生物活性炭工艺运行参数如下:针对H水源,臭氧投加量为0.5 mg/L,炭床停留时间为12 min;针对X水源,臭氧投加量为2.0 mg/L,炭床停留时间为12 min。

**关键词:** 臭氧/生物活性炭; 消毒副产物; 臭氧投加量; 炭床停留时间

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)09-0047-05

## Optimizing Operational Parameters of O<sub>3</sub>/BAC under Different Water Sources

FENG Jun-kai<sup>1,2</sup>, TAO Hui<sup>1,2</sup>, CHEN Wei<sup>1,2</sup>, WEN Chen<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes <Ministry of Education>, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract:** In recent years, ozone/biological activated carbon (O<sub>3</sub>/BAC) process has been widely used in China, which plays an important role in controlling the formation of disinfection by-products in drinking water. Researches and practices show that optimizing operational parameters of O<sub>3</sub>/BAC is very important to improve the purification efficiency. The J waterworks in Jiangsu Province has two water sources (H and X) with great difference in water quality. Therefore, a pilot plant was constructed, and the optimization of operational parameters of O<sub>3</sub>/BAC was carried out to control the formation of disinfection by-products. With the increase of ozone dosage, the removal efficiency of trihalomethane formation potential (THMFP) in H and X water source increased first and then gradually tended to be stable, while the removal efficiency of haloacetic acid formation potential (HAAFP) increased first and then decreased. The removal efficiencies of THMFP and HAAFP both increased first and then tended to be stable with the extension of carbon bed residence time. Considering the removal efficiencies of THMFP

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0400803); 江苏省建设厅建设科技计划项目(2018JH012)  
通信作者: 陶辉 E-mail: taohui@hhu.edu.cn

and HAAFP, the operational parameters of the optimized  $O_3$ /BAC were as follows: ozone dosage and carbon bed residence time were 0.5 mg/L and 12 min for H water source, and those were 2.0 mg/L and 12 min for X water source.

**Key words:** ozone/biological activated carbon ( $O_3$ /BAC); disinfection by-products; ozone dosage; carbon bed residence time

臭氧/生物活性炭深度处理技术是当今世界饮用水深度处理技术的主流工艺,它集臭氧氧化、活性炭吸附、生物降解、臭氧消毒于一体,对水中多种污染物具有良好的去除效果<sup>[1]</sup>。研究与生产实践表明臭氧/生物活性炭工艺的运行参数对其净水效果有明显的影响,因此水源切换或同一水源在不同水质条件下,均应当进行臭氧/生物活性炭工艺运行参数的优化,以最大程度地保障供水水质安全。

消毒副产物(DBPs)由于具有强烈的“三致”性,广受业内关注。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)对三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)等消毒副产物进行了严格的规定<sup>[2]</sup>。依托江苏某水厂开展中试研究,该水厂采用多水源供水:H水源为水库水,水质情况较好;X水源为太湖水,水质较差且在夏季或枯水期存在突发性污染状况。本研究在该水厂建立了中试装置,以控制消毒副产物为目标,开展针对不同水源的臭氧/生物活性炭运行参数优化研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置

臭氧/生物活性炭工艺中试装置如图1所示。系统设计流量为3 m<sup>3</sup>/h,将江苏某水厂H和X水源的生产滤后水作为臭氧接触柱进水。两根炭柱分别为BAC1、BAC2,试验前两根炭柱均已运行6个月左右,完成了挂膜,且除污效果稳定。

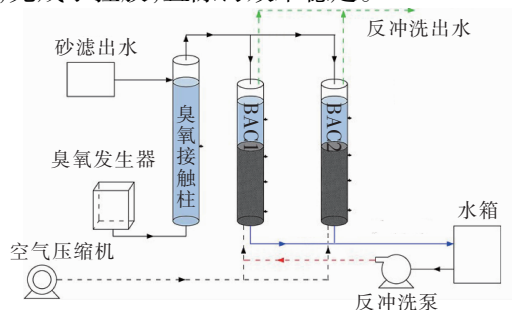


图1 中试装置示意

Fig.1 Schematic diagram of pilot-scale experimental device

### 1.2 分析项目及方法

常规指标根据《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750—2006)与《水和废水监测分析方法》(第4版)相关规定进行检测。

由于在中试过程中没有加氯,所以不会有DBPs的生成。本研究主要监测DBPs的生成潜能,以及在一定条件下DBPs可能生成的最大量。消毒副产物生成势(DBPsFP)测定方法:投氯量为15 mg/L,消毒时间为3 d,pH值为7.5,温度为11℃,投氯量较高和接触时间较长导致DBPsFP的量比出厂水的要高。

三卤甲烷生成势(THMFP)与卤乙酸生成势(HAAFP)均采用GC-MS测定,采用的色谱柱为HP-5MS,规格为20 m×0.25 mm。测定条件如下:样品在50℃条件下振荡40 min后,取0.5 mL顶空瓶顶部气体进入GC-MS,取样时取样针保持50℃恒温以防止气体冷凝。进样口温度为120℃,载气流速为1 mL/min,分流比为5:1。色谱柱升温程序:35℃保持5 min、以8℃/min升至120℃并保持4 min、以15℃/min升至180℃并保持4 min<sup>[3]</sup>。

HAAFP在检测前需进行衍生化处理,具体步骤如下:取30 mL水样,加入至少1.5 mL浓硫酸将pH值调至0.5以下,再加入13.5 g经马福炉烘烤过的硫酸钠,振荡3~5 min至全部溶解为止;加入3 mL含有内标的甲基叔丁基醚(MTBE),振荡3 min;待样品分层后,移取MTBE层3 mL至离心管,加入3 mL含10%硫酸的酸化甲醇,盖盖儿后放入50℃水浴中酯化2 h;取出离心管冷却,加入4 mL饱和碳酸氢钠溶液中和,振荡2 min,取上层MTBE溶液进入GC-MS进行测定<sup>[4]</sup>。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 臭氧氧化对DBPsFP的去除效能

根据水厂实际工艺条件,考察臭氧投加量为0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mg/L时,H水源和X水源的臭氧柱进出水中DBPsFP含量,从而确定最佳臭氧投加量。

1.3.2 生物活性炭对 DBPsFP 的去除效能

在最佳臭氧投加量条件下,考察炭床停留时间为8、10、12、14、16 min时,炭柱进出水中DBPsFP含量,从而确定最佳炭床停留时间。

2 结果与分析

2.1 水源水质和滤后水水质

表1为试验期间H水源和X水源及其经过常规处理后滤后水的水质情况。可见,H水源水浊度在5 NTU以下、COD<sub>Mn</sub> < 4 mg/L、氨氮 < 0.4 mg/L,

水源水质较好;而X水源水的浊度最大达到40 NTU、COD<sub>Mn</sub>浓度在3~6 mg/L之间、氨氮浓度最高达到0.9 mg/L,其水质较H水源水差。另一方面,H水源滤后水的浊度、COD<sub>Mn</sub>、氨氮浓度已达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求,而X水源滤后水的COD<sub>Mn</sub>、氨氮浓度最大值则不能满足标准要求。除了浊度、COD<sub>Mn</sub>、氨氮这3个指标外,TOC、UV<sub>254</sub>、总氮等指标也表现出H水源水明显优于X水源水的规律。

表1 水源水质及滤后水水质

Tab.1 Quality of source water and filtered water

项 目	浊度/ NTU	TOC/ (mg · L <sup>-1</sup> )	COD <sub>Mn</sub> / (mg · L <sup>-1</sup> )	UV <sub>254</sub> / cm <sup>-1</sup>	氨氮/ (mg · L <sup>-1</sup> )	总氮/ (mg · L <sup>-1</sup> )
H 水源水	1 ~ 4	3 ~ 4.5	2.5 ~ 4	0.025 ~ 0.04	0.05 ~ 0.4	1 ~ 3
X 水源水	20 ~ 40	4 ~ 7	3 ~ 6	0.05 ~ 0.2	0.3 ~ 0.9	2 ~ 5
H 滤后水	0.05 ~ 0.15	1 ~ 3.5	1 ~ 2.5	0.02 ~ 0.03	0.05 ~ 0.25	1 ~ 3
X 滤后水	0.1 ~ 1	2 ~ 5	1 ~ 4	0.02 ~ 0.1	0.1 ~ 0.6	1 ~ 4

2.2 臭氧投加量对DBPsFP 去除效果的影响

臭氧氧化去除水中三卤甲烷与卤乙酸生成潜能的途径有两个:一是通过臭氧对有机物的直接氧化来削减三卤甲烷、卤乙酸生成潜能;二是通过臭氧氧化改善有机物的生化降解性,从而通过后续的生物活性炭来削减三卤甲烷和卤乙酸生成潜能<sup>[5]</sup>。

对于H水源和X水源,臭氧投加量对滤后水中THMFP去除效果的影响如图2所示。可以看出,随着臭氧投加量的增加,系统对两种水源滤后水中THMFP的去除率均是先上升后逐渐平稳。对于H水源,当臭氧投加量由零增加至0.5 mg/L时,对THMFP的去除量由83.0 μg/L增加至173.3 μg/L,去除率由8.6%提高到22.4%。继续增加臭氧投加量,系统对THMFP的去除效果并无明显提高。对于X水源,当臭氧投加量为2.0 mg/L时,系统对THMFP的去除率为26.4%,继续增加臭氧投加量并不能明显提高其去除效果。

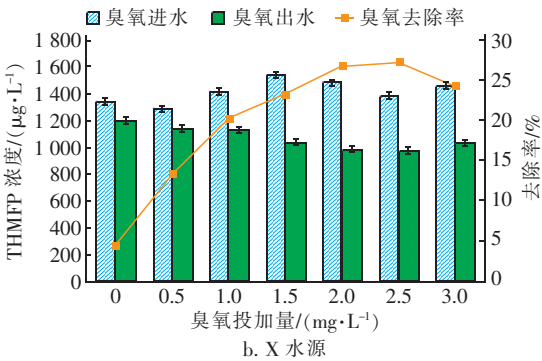
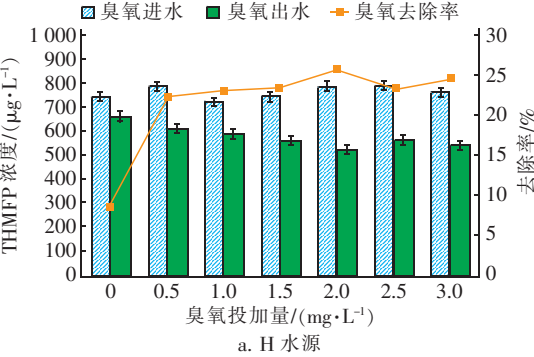


图2 不同水源下臭氧投加量对 THMFP 去除效果的影响  
Fig.2 Effect of ozone dosage on THMFP removal efficiency under different water sources

这是由于随着臭氧投加量的增加,其他易消耗臭氧的物质不断被消耗,与THMFP发生反应的有效臭氧浓度增加,臭氧氧化作用加强。去除相同比例的THMFP时,H水源较X水源所需臭氧投加量少,这是由于X水源水质较差,部分臭氧被水中其余有机污染物所消耗。

中试结果还表明,臭氧氧化对HAAFP的去除率随着臭氧投加量的增加呈“先增加后降低”的趋势,总体去除率在30%以上,比THMFP的去除效果好。对于H水源,当臭氧投加量由零增至1.5 mg/L时,系统对HAAFP的去除率由9.7%提高到了40.5%,继续增加臭氧投加量至3.0 mg/L,其去除率变化不大。对于X水源,当臭氧投加量由零增至2.5 mg/L时,系统对HAAFP的去除效能增加最快,

由1%增至58.9%,继续增加臭氧投加量,其去除效能提高缓慢。

当臭氧投加量较低时,随着臭氧投加量的增加,有机物的可生化性和可吸附性逐渐增加,水中溶解氧浓度逐渐增加,对HAAFP的去除效果不断提高;当臭氧投加量过高时,较大分子质量的有机物不能被彻底矿化,而是会产生含醛、酮等结构的较小分子质量的有机物,且这些有机物又是较强的消毒副产物前体物,故HAAFP去除效果降低<sup>[6]</sup>。因此,针对HAAFP的去除存在最佳的臭氧投加量:对于H水源,最佳臭氧投加量为1.5 mg/L;对于X水源,最佳臭氧投加量为2.5 mg/L。

综合对比发现,臭氧/生物活性炭工艺对HAAFP的去除效果较对THMFP的去除效果更好,而且臭氧投加量对HAAFP去除效果的影响更为明显,这可能与HAAFP的可生化性更高有关<sup>[7]</sup>。综合臭氧对THMFP和HAAFP的去除效能以及成本来看,对于H水源,最佳臭氧投加量为0.5 mg/L;对于X水源,最佳臭氧投加量为2.0 mg/L,主要是由于增加0.5 mg/L的臭氧投加量对于DBPs的去除效果提升不明显,且电耗较高,也会导致后续处理构筑物臭氧含量较高(超过0.1 mg/L)。

### 2.3 炭床停留时间对DBPsFP去除效果的影响

根据2.2节,对于H、X水源,后续研究中臭氧投加量分别设定为0.5 mg/L和2.0 mg/L。

由中试可知,随着炭床停留时间的延长,生物活性炭工艺对THMFP、HAAFP的去除率都呈现出“先上升后平稳”的趋势(见图3),当炭床停留时间由8 min延长至12 min时,对于H水源,对THMFP的去除率由6.5%增加到23.4%,继续延长炭床停留时间,系统对THMFP的去除效果并无明显提升;对于X水源,当炭床停留时间为12 min时,系统对THMFP的去除率为20.3%,继续延长炭床停留时间并不能明显提升其去除效果。不同水源水条件下,达到THMFP最佳去除效果所需的炭床停留时间都为12 min,这是由于水中的THMFP经过臭氧氧化阶段已被大量去除,到达炭床时其含量基本一致,因此最优炭床停留时间都为12 min。

由中试还可知,随着炭床停留时间的延长,生物活性炭工艺对HAAFP的去除率都呈现出“先上升后平稳”的趋势,当炭床停留时间由8 min延长至12 min时,去除率逐渐增加,对于H水源,HAAFP去

率由6.3%增加到29.3%,对于X水源,HAAFP去除率由4.1%增加到31.2%,继续增加炭床停留时间,HAAFP去除率变化不明显。

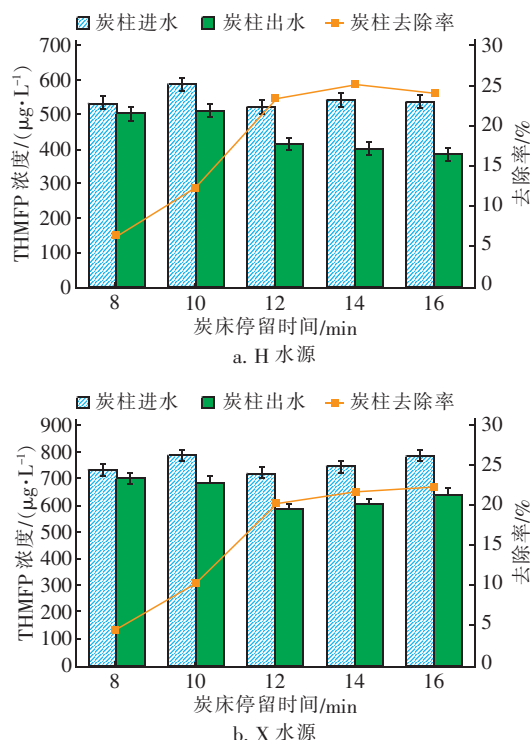


图3 不同水源下炭床停留时间对THMFP去除效能的影响

Fig.3 Effect of carbon bed residence time on removal efficiency of THMFP under different water sources

不同水源下,生物活性炭工艺对HAAFP的去除率均比THMFP的去除率高,但所需的最佳炭床停留时间一样。生物活性炭对DBPs的去除综合了物理吸附和生物降解作用,吸附水中污染物的过程实质上就是污染物相的转移过程,这需要一定的时间<sup>[8]</sup>;此外,微生物摄取水中的污染物及通过新陈代谢将其去除也需要一定的时间,因此适当延长炭床停留时间能明显提升生物活性炭工艺对DBPs的去除效果,但延长炭床停留时间会造成滤速降低,亦即生物活性炭池产水量下降。因此,综合考虑DBPs去除效能与产水能力,确定针对H和X水源的炭床接触时间为12 min。

针对不同水源情况,优化后臭氧/生物活性炭工艺运行参数如下:对于H水源,臭氧投加量为0.5 mg/L,炭床停留时间为12 min;对于X水源,臭氧投加量为2.0 mg/L,炭床停留时间为12 min。最优工况下,臭氧/生物活性炭工艺的运行效果见表2。计算得到,对于H水源,优化后臭氧/生物活性炭工



对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$  和氨氮的去除率分别为 44.29%、64.68%、42.86%;对于 X 水源,优化后臭氧/生物活性炭工艺对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$  和氨氮的去除率则分别为 52.16%、75.49%、64.29%。

表 2 参数优化后臭氧/生物活性炭出水水质

Tab.2 Effluent quality of ozone/biological activated carbon after parameters optimization

项 目		$\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	氨氮/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
H 水源	臭氧进水	1.49	0.023 5	0.14
	臭氧出水	1.39	0.011 5	0.22
	活性炭出水	0.83	0.008 3	0.08
X 水源	臭氧进水	2.32	0.046 1	0.28
	臭氧出水	2.10	0.015 2	0.46
	活性炭出水	1.11	0.011 3	0.10

3 结论

对于不同水源,臭氧/生物活性炭的运行参数差别较大,运行过程中应根据水源切换及水质变动,及时调整运行参数。针对 H 水源,优化后臭氧/生物活性炭工艺的运行参数如下:臭氧投加量为 0.5 mg/L,炭床停留时间为 12 min。针对 X 水源,优化后臭氧/生物活性炭工艺的运行参数如下:臭氧投加量为 2.0 mg/L,炭床停留时间为 12 min。

参考文献:

[1] 陈丽珠,巢猛,刘清华,等. 臭氧—生物活性炭控制有机物和消毒副产物研究[J]. 给水排水,2015,41(11):37-40.  
Chen Lizhu, Chao Meng, Liu Qinghua, *et al.* Study on ozone - biological activated carbon to control organics and disinfection by-products [J]. Water & Wastewater Engineering,2015,41(11):37-40(in Chinese).

[2] 王洁,朱光灿,余冉,等. 臭氧—生物活性炭工艺对消毒副产物前体物的去除特性[J]. 净水技术,2017,36(12):22-26,37.  
Wang Jie, Zhu Guangcan, Yu Ran, *et al.* Removal of disinfection byproducts precursors by ozone - biological activated carbon process [J]. Water Purification Technology,2017,36(12):22-26,37(in Chinese).

[3] 史丽芳,王越,李攀. 微纳米气泡曝气提升臭氧/生物活性炭工艺的处理效能[J]. 中国给水排水,2018,34(19):1-5.  
Shi Lifang, Wang Yue, Li Pan. Improvement of treatment

efficiency of ozonation - biological activated carbon process by microbubble aeration technology [J]. China Water & Wastewater,2018,34(19):1-5(in Chinese).

[4] Kinani A, Olivier J, Roumigières A, *et al.* A sensitive and specific solid-phase extraction - gas chromatography - tandem mass spectrometry method for the determination of 11 haloacetic acids in aqueous samples [J]. Eur J Mass Spectrom (Chichester),2018,24(5):375-383.

[5] Rinke C, Schwientek P, Sczyrba A, *et al.* Insights into the phylogeny and coding potential of microbial dark matter [J]. Nature,2013,499:431-437.

[6] 黄辉,程志鹏,林芳,等. 河流型水源地源水有机物种类分布特性及其与消毒副产物关系[J]. 长江流域资源与环境,2013,22(12):1602-1607.  
Huang Hui, Cheng Zhipeng, Lin Fang, *et al.* Species distribution characteristic of organic matters in the river-type water source and its relationship with disinfection by-products[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin,2013,22(12):1602-1607(in Chinese).

[7] Zhang X J, Yue S Q, Zhong H H, *et al.* A diverse bacterial community in an anoxic quinoline-degrading bioreactor determined by using pyrosequencing and clone library analysis[J]. Appl Microbiol Biotechnol,2011,91(2):425-434.

[8] Kwon S, Moon E, Kim T S, *et al.* Pyrosequencing demonstrated complex microbial communities in a membrane filtration system for a drinking water treatment plant[J]. Microbes Environ,2011,26(2):149-155.



作者简介:冯俊凯(1994 - ),男,江苏泰州人,硕士研究生,研究方向为水处理技术。  
E-mail:928754408@qq.com  
收稿日期:2019-09-22