

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.07.005

# 超滤作为臭氧/生物活性炭前处理工艺的适用性研究

董秉直<sup>1</sup>, 何欢<sup>1</sup>, 李甜<sup>1</sup>, 陈艳<sup>2</sup>, 赵青青<sup>3</sup>

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 兰州交通大学 环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070; 3. 浙江科技大学 土木与建筑工程学院, 浙江 杭州 310023)

**摘要:** 用超滤替代常规工艺作为臭氧/生物活性炭的前处理工艺,组成超滤-臭氧/生物活性炭工艺,并与常规-臭氧/生物活性炭进行比较,考察两种工艺对污染物的去除效果及消毒副产物生成情况。结果表明,超滤可有效截留浊度和藻类,虽然对TOC和UV<sub>254</sub>的去除效果劣于常规工艺,但后续臭氧/生物活性炭的去除效果远优于采用常规工艺作为前处理的去除效果。此外,超滤替代常规工艺作为前处理可有效提升臭氧/生物活性炭去除三卤甲烷和卤乙酸前体物的效果;由于超滤有效去除了可生物同化有机碳(AOC)和生物可降解溶解性有机碳(BDOC)的前体物,后续臭氧/生物活性炭的去除效果提升。三维荧光平行因子分析表明,超滤前处理可有效提高活性炭去除有机物的效果。

**关键词:** 前处理; 超滤; 臭氧/生物活性炭; 消毒副产物; AOC

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)07-0033-06

## Applicability of Ultrafiltration as the Pretreatment for Ozonation and Biological Activated Carbon Filtration Process

DONG Bing-zhi<sup>1</sup>, HE Huan<sup>1</sup>, LI Tian<sup>1</sup>, CHEN Yan<sup>2</sup>, ZHAO Qing-qing<sup>3</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 3. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

**Abstract:** This study applied ultrafiltration (UF) as pretreatment of ozonation and biological activated carbon (O<sub>3</sub>/BAC) processes, forming a treatment train of “UF-O<sub>3</sub>/BAC”, to replace the treatment train of “conventional processes (e. g. coagulation-sedimentation-sand filtration) -O<sub>3</sub>/BAC”. The effectiveness of both trains in removing pollutants and disinfection by-product precursors were compared. The results showed that UF effectively removed turbidity and algae; and although UF reduced organic matters characterized by TOC and UV<sub>254</sub> less effectively than the conventional processes, the O<sub>3</sub>/BAC following UF performed much better than that after the conventional processes. Compared to the “conventional processes-O<sub>3</sub>/BAC” train, the “UF-O<sub>3</sub>/BAC” train exhibited higher efficiency in removing precursors of trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs); as UF effectively removed precursors of assimilable organic carbon (AOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC), the performance of the following O<sub>3</sub>/BAC process on removing AOC and BDOC was enhanced.

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07201-001)

Three-dimensional fluorescence spectroscopy in couple with parallel factor analysis showed that UF pretreatment significantly improved the capacity of the BAC in removing organic matters.

**Key words:** pretreatment; ultrafiltration; ozonation and biological activated carbon ( $O_3$ /BAC); disinfection by-products (DBPs); assimilable organic carbon (AOC)

臭氧/生物活性炭( $O_3$ /BAC)通常采用混凝-沉淀-砂滤作为前处理,形成常规-臭氧/生物活性炭深度处理工艺。混凝、沉淀和砂滤去除了部分有机物,这些有机物也可被后续的活性炭吸附,从而减轻了活性炭的负担,延长了更换周期,降低了制水成本。将常规工艺作为前处理导致工艺流程较长,不仅占地面积大,运行管理也较为复杂。缩短工艺流程,即短流程是今后工艺改进的方向。采用超滤替代常规工艺作为前处理不仅可以大大缩短工艺流程,还可最大限度地去除藻类,防止藻类被臭氧氧化破裂而释放胞内物质(臭味物质和藻毒素)。

有研究表明,在没有砂滤情况下,活性炭去除有机物的效果与有砂滤的相当<sup>[1]</sup>。但是,如果没有砂滤作为活性炭的前处理,势必对沉淀池的运行管理提出更高的要求,且活性炭稳定运行的不确定性增加。此外,仅取消砂滤对缩短工艺流程的作用有限。殷琪等<sup>[2]</sup>发现,超滤- $O_3$ /BAC工艺对浊度和藻类的去除效果优于常规- $O_3$ /BAC,但对有机物的去除效果相当。刘坤乔等<sup>[3]</sup>研究表明,超滤- $O_3$ /BAC工艺去除 $COD_{Mn}$ 的效果优于常规- $O_3$ /BAC。因此,超滤- $O_3$ /BAC去除有机物的效果还需进一步确定。此外,为保障供水安全性,也有必要研究该工艺对微量有机物如可生物同化有机碳(AOC)、生物可降解溶解性有机碳(BDOC)等的去除效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 工艺流程

常规-臭氧/生物活性炭工艺流程见图1(a)。处理水量为 $0.88\text{ m}^3/\text{h}$ ,混凝采用三段式机械搅拌,搅拌桨线速度分别为 $0.5$ 、 $0.2$ 、 $0.1\text{ m/s}$ 。混凝剂采用聚合氯化铝,投加量为 $50\text{ mg/L}$ 。斜管沉淀池的负荷为 $7\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,沉淀时间为 $1.5\text{ h}$ 。砂滤柱高为 $1.5\text{ m}$ ,直径为 $0.4\text{ m}$ ,滤速为 $7\text{ m/h}$ 。臭氧投加量为 $1\text{ mg/L}$ ,臭氧接触时间为 $15\text{ min}$ 。活性炭柱高为 $2\text{ m}$ ,直径为 $0.4\text{ m}$ ,炭层厚为 $1.8\text{ m}$ ,滤速为 $7\text{ m/h}$ ,空塔接触时间为 $12\text{ min}$ 。超滤-臭氧/生物活性炭的工艺

流程见图1(b)。臭氧接触柱和活性炭柱均高为 $1.8\text{ m}$ 、直径为 $0.2\text{ m}$ ,材质为聚乙烯(PE)。内压式聚醚砜超滤膜面积为 $6.5\text{ m}^2$ ,采用直接过滤和在线混凝。混凝剂投加量为 $4\text{ mg/L}$ (以 $Al^{3+}$ 计)。

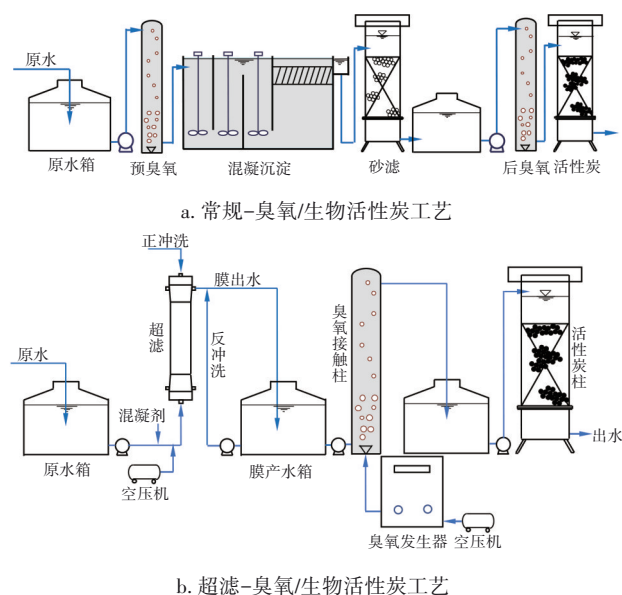


图1 不同前处理的臭氧/生物活性炭中试工艺流程

Fig.1  $O_3$ /BAC with different pretreatment processes

### 1.2 原水水质

试验原水为东太湖水,其水质如表1所示。

表1 原水水质

Tab.1 Raw water quality

项目	最小值	最大值	平均值
pH	7.4	8.7	7.98
浊度/NTU	20	178	56.2
氨氮/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.07	0.31	0.15
$COD_{Mn}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	3.11	5.36	3.89
$UV_{254}/\text{cm}^{-1}$	0.041	0.064	0.051
$TOC/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	2.13	3.44	2.89
$Br^{-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.077	0.089	0.083
藻类/( $10^4$ 个 $\cdot\text{L}^{-1}$ )	76	292	110

### 1.3 分析方法

AOC:将测试纯种荧光单细胞菌P17和螺旋菌NOX先后接入待测水样中进行培养,使其生长达到稳定期即最大浓度。采用平板涂布法对菌落计数,

根据两种试验菌株在标准浓度乙酸碳溶液中的产率,用活菌数和产率来计算水样中的AOC浓度。

**BDOC:**将待测水样用旋转蒸发仪浓缩至DOC为5 mg/L,然后用活性生物砂法曝气10 d,采用TOC-V<sub>CPH</sub>有机碳测定仪分别测定原水和活性生物砂处理出水的DOC,其差值为BDOC。

**消毒副产物:**向待测水样中投加2 mg/L氯,反应24 h后提取,而后采用安捷伦8890A气相色谱仪测定三卤乙酸和卤乙酸浓度。

**三维荧光光谱(EEMs):**采用日立F7100荧光光谱仪,激发光源为氙灯,激发波长( $\lambda_{Ex}$ )为200~400 nm,发射波长( $\lambda_{Em}$ )为250~550 nm,激发与发射狭缝宽度分别为10、2 nm,扫描速度为12 000 nm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对污染物的去除效果

两种O<sub>3</sub>/BAC工艺对污染物的去除效果见图2。

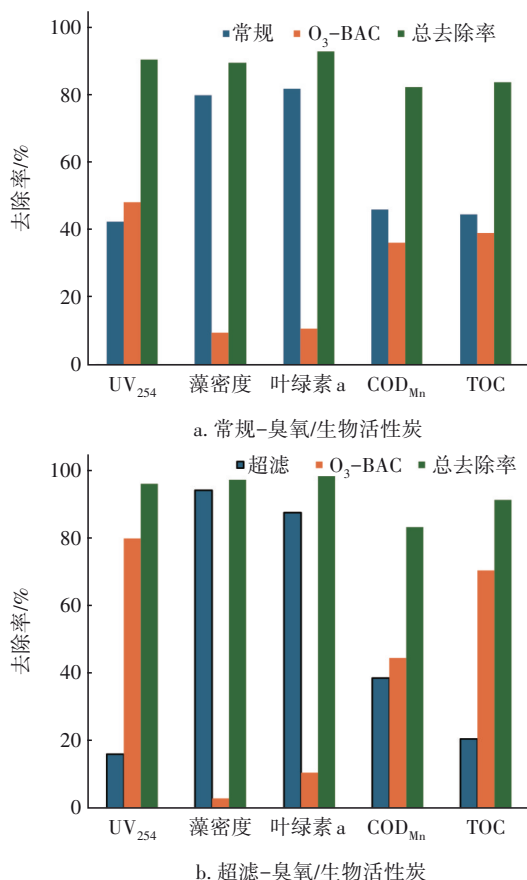


图2 不同前处理的O<sub>3</sub>/BAC工艺对污染物的去除效果

Fig.2 Removal efficiency of different pollutants by O<sub>3</sub>/BAC with different pretreatment processes

在超滤-臭氧/生物活性炭工艺中,叶绿素 a 的去除主要由超滤完成,去除率接近90%;而在常规-

臭氧/生物活性炭工艺中主要由混凝沉淀完成,去除率不足80%。对于藻类的去除,两种工艺也呈现出相似的趋势。常规工艺对TOC、COD<sub>Mn</sub>、UV<sub>254</sub>的去除效果均优于超滤,但采用超滤作为前处理的臭氧/生物活性炭的去除效果却优于采用常规工艺作为预处理去除效果。一般而言,当前处理去除有机物的效果下降时,进入活性炭的有机负荷会增加,活性炭的去除效果也相应得到提升。由于超滤去除有机物的效果低于常规工艺,导致了后续活性炭去除效果的提升,但提升效果远超预期。例如TOC,常规前处理的活性炭去除率为39%,而超滤前处理的高达70%,UV<sub>254</sub>也呈现类似的情况。由此可见,采用超滤前处理的活性炭去除有机物的效果远高于有机负荷增加所导致的去除增量。

### 2.2 AOC和BDOC的去除

两种O<sub>3</sub>/BAC工艺去除AOC的效果见图3。

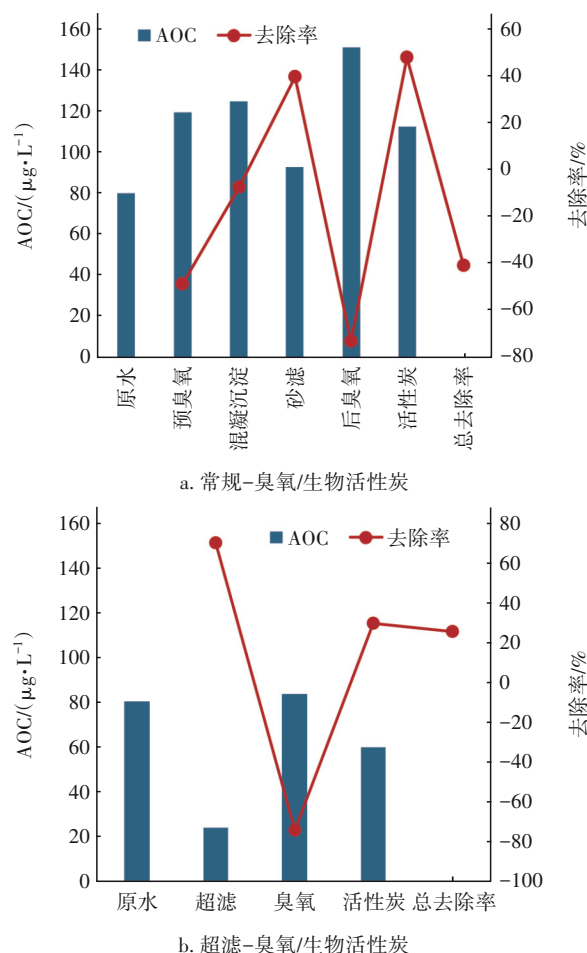


图3 不同前处理的O<sub>3</sub>/BAC工艺去除AOC的效果

Fig.3 AOC removal efficiency by O<sub>3</sub>/BAC with different pretreatment processes

由图3(a)可知,常规-臭氧/生物活性炭的预臭氧和后臭氧均造成了AOC的大幅增加,尽管活性炭能有效去除AOC,但仍导致出水浓度增加,甚至超过了原水。对于超滤-臭氧/生物活性炭而言,超滤可有效去除AOC,去除率高达80%。太湖原水中的AOC与其浊度高度相关,这是由于浊度物质多为藻类,而藻源性有机物是AOC的前体物<sup>[4]</sup>。尽管后续臭氧大幅提高了AOC,但系统出水AOC浓度仍远低于常规-臭氧/生物活性炭出水。两种 $O_3$ /BAC工艺对BDOC的去除效果见图4。

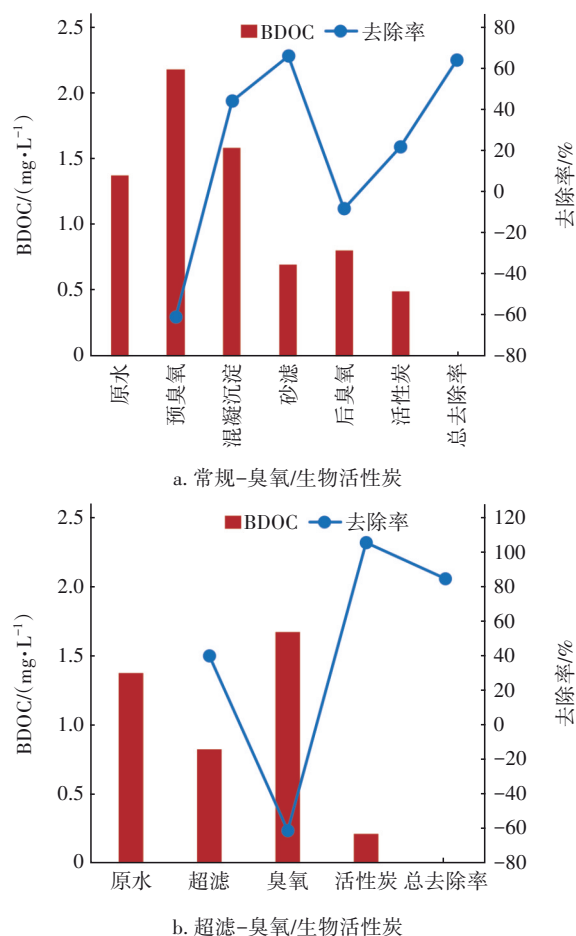


图4 不同前处理的 $O_3$ /BAC工艺对BDOC的去除效果

Fig.4 BDOC removal by  $O_3$ /BAC with different pretreatment processes

由图4(a)可知,常规- $O_3$ /BAC工艺的预臭氧造成BDOC大幅增加,这是由于臭氧氧化使藻细胞破裂,导致了胞内有机物释放。后臭氧也会造成BDOC的增加。混凝沉淀和砂滤对BDOC的去除效果明显,活性炭对其也有较好的去除效果。对于超滤- $O_3$ /BAC工艺,超滤也可有效去除BDOC,这是由

于超滤有效截留了藻类的缘故。尽管后续的臭氧导致BDOC大幅增加,但活性炭去除效果优异,出水BDOC明显低于常规前处理的BDOC。图4还表明,常规工艺对BDOC的去除效果优于超滤,但超滤前处理的 $O_3$ /BAC工艺去除效果更优。就BDOC总去除率而言,超滤- $O_3$ /BAC工艺为84.7%,优于常规- $O_3$ /BAC工艺(64.2%)。由此可见,超滤- $O_3$ /BAC工艺有利于控制AOC和BDOC,原因在于超滤有效去除了它们的前体物。

## 2.3 消毒副产物前体物的去除

### 2.3.1 三卤甲烷

两种臭氧/生物活性炭工艺沿程三卤甲烷浓度的变化如图5所示。

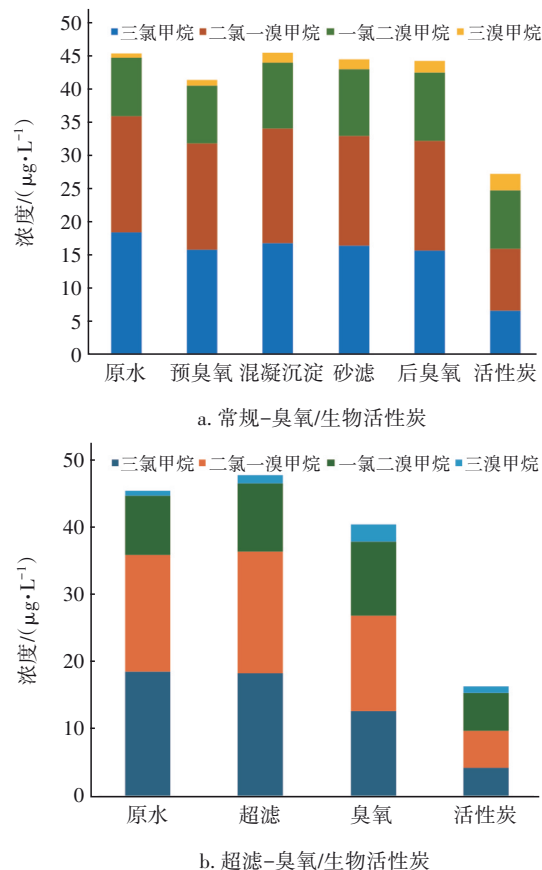


图5 两种 $O_3$ /BAC工艺中三卤甲烷浓度的变化

Fig.5 Variation of THMs in two  $O_3$ /BAC processes

对于原水而言,三氯甲烷和二氯一溴甲烷浓度最高,其次为一氯二溴甲烷,三溴甲烷最低。在常规-臭氧/生物活性炭工艺中,除了预臭氧单元出水的三卤甲烷浓度有所下降外,混凝沉淀、砂滤和后臭氧出水的三卤甲烷浓度均与原水的相似,活性炭单元则可以大幅降低其浓度。图5(b)表明,经过超



滤处理后三卤甲烷浓度略微上升,经臭氧氧化处理后下降,活性炭出水的则大幅下降,并明显低于常规前处理的活性炭出水。这说明,采用超滤前处理的臭氧/生物活性炭工艺去除三卤甲烷的效果明显优于常规前处理的臭氧/生物活性炭工艺。

BIF反映了溴代消毒副产物在三卤甲烷中所占比例。测定显示,对于常规-臭氧/生物活性炭工艺而言,原水以及预臭氧、混凝沉淀、砂滤、后臭氧、活性炭出水的BIF分别为0.817、0.867、0.913、0.924、0.959和1.255;而在超滤-臭氧/生物活性炭工艺中,原水以及超滤、臭氧、活性炭出水的BIF分别为0.817、0.880、1.083和1.200。可见,BIF均随着两种工艺的流程而增加,但超滤-臭氧/生物活性炭出水的BIF低于常规-臭氧/生物活性炭的,说明前者更有利于去除溴代消毒副产物。

### 2.3.2 卤乙酸

两种臭氧/生物活性炭工艺沿程卤乙酸浓度的变化如图6所示。

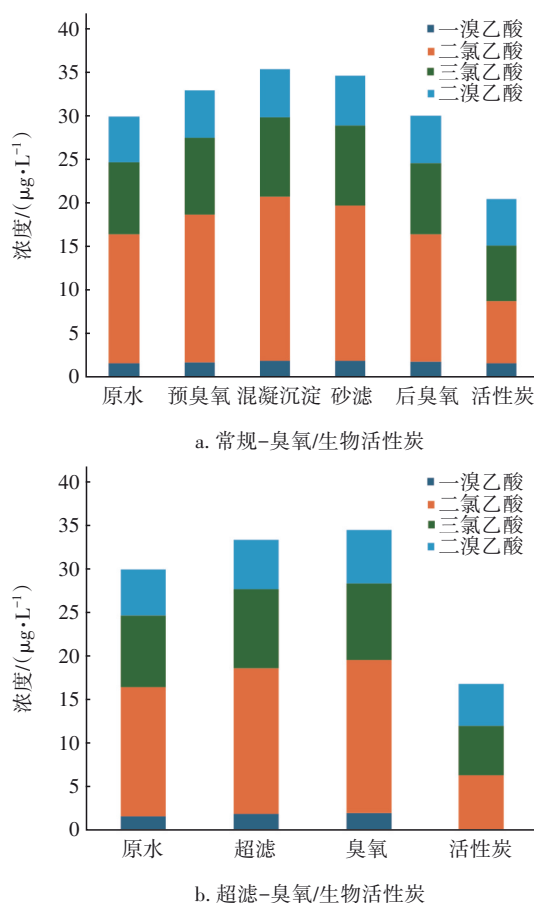


图6 两种 $O_3$ /BAC工艺中卤乙酸浓度的变化

Fig.6 Variation of HAAs in two  $O_3$ /BAC processes

图6(a)表明,预臭氧和混凝沉淀使卤乙酸浓度升高,砂滤、后臭氧和活性炭出水浓度则下降。图6(b)表明,经过超滤和臭氧处理后卤乙酸浓度升高,活性炭则可以大幅降低卤乙酸浓度,并低于常规前处理的活性炭出水卤乙酸浓度。常规工艺的预臭氧氧化导致藻细胞破裂,卤乙酸的前体物增加;而超滤前处理有效截留藻类,去除前体物<sup>[5]</sup>,因而超滤-臭氧/生物活性炭去除卤乙酸的效果优于常规-臭氧/生物活性炭工艺。

### 2.4 三维荧光平行因子分析

三维荧光平行因子分析显示,太湖水有3个荧光因子组分,其中,组分1(C1)有2个荧光响应,位于 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 为226/336和276/320 nm处,分别代表类色氨酸和类酪氨酸类物质<sup>[6]</sup>;组分2(C2)的荧光响应位于238/348 nm处,反映的是类色氨酸类物质<sup>[6]</sup>;组分3(C3)的荧光响应位于250/410 nm处,反映的是陆源腐殖酸类物质<sup>[7]</sup>。两种 $O_3$ -BAC工艺中荧光组分最大强度( $F_{max}$ )的沿程变化如图7所示。

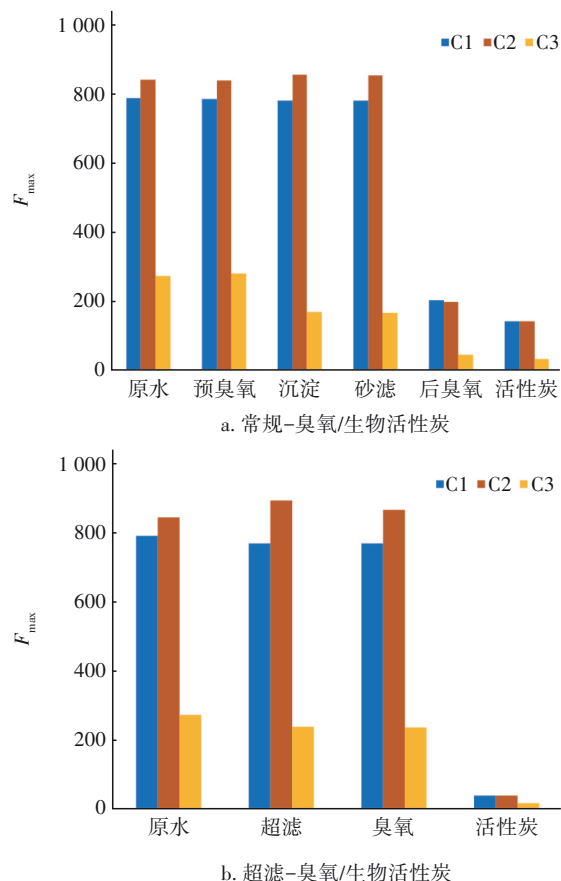


图7 两种 $O_3$ /BAC工艺中各组分 $F_{max}$ 响应值的沿程变化

Fig.7 Variation of  $F_{max}$  response of different fluorescent components in two  $O_3$ /BAC processes

原水中的组分1和组分2的 $F_{\max}$ 强烈,而组分3微弱,表明太湖水中的有机物来自于水生类(如藻类),主要由蛋白质构成。常规工艺中组分1和组分2的 $F_{\max}$ 几乎没有变化,但组分3的呈下降趋势,后臭氧导致3个组分的 $F_{\max}$ 均大幅下降,再经活性炭处理后仅略微下降。图7(b)表明,超滤和臭氧对组分1和组分2几乎没有影响,组分3也仅略微下降,但经过活性炭处理后3个组分的 $F_{\max}$ 均大幅下降,且均低于采用常规前处理的活性炭。这说明常规工艺对蛋白质类的去除效果极为有限,但可有效去除腐殖酸类有机物;臭氧/生物活性炭可有效去除蛋白质类和腐殖酸类有机物。超滤作为前处理可有效提升活性炭对蛋白质和腐殖酸的去除效果。

### 3 结论

① 超滤-臭氧/生物活性炭联用工艺对浊度、藻类、有机物(包括 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、总有机碳、 $\text{UV}_{254}$ 以及蛋白质、腐殖酸等荧光类物质)的去除效果明显优于常规-臭氧/生物活性炭工艺。

② 超滤-臭氧/生物活性炭工艺出水中的AOC和BDOC浓度远低于常规-臭氧/生物活性炭工艺出水,这是由于超滤能够最大限度地去除它们的前体物(如藻类有机物);此外,超滤-臭氧/生物活性炭工艺出水加氯后三卤甲烷和卤乙酸生成浓度亦明显低于后者,表明其对消毒副产物前体物的去除效果更优,这与二者对有机物的去除规律一致。

③ 当前超滤工艺制水成本已显著降低(与常规工艺相当),超滤可替代常规工艺作为臭氧/生物活性炭工艺的预处理,在未来饮用水处理工艺更新改造中具有良好的应用前景。

### 参考文献:

- [1] 张晓娜,何嘉莉,刘清华,等.前置臭氧/活性炭与常规工艺处理微污染水的对比[J].中国给水排水,2018,34(3):48-51.  
ZHANG Xiaona, HE Jiali, LIU Qinghua, *et al.* Comparative analysis on treatment of micro-polluted source water by pre-ozonation/BAC process and conventional process [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34 (3): 48-51 (in Chinese).
- [2] 殷琪,郭小龙,桂波,等.超滤-臭氧生物活性炭深度工艺处理太湖水的中试研究[J].给水排水,2019,45(11):9-12.  
YIN Qi, GUO Xiaolong, GUI Bo, *et al.* Pilot experiment of ultrafiltration-ozone-biological activated carbon advanced process for treatment of Taihu Lake [J]. Water & Wastewater Engineering, 2019, 45 (11): 9-12 (in Chinese).
- [3] 刘坤乔,胥倩倩,汪步云,等.不同深度处理工艺净化太湖高藻原水的中试研究[J].中国给水排水,2021,37(9):21-26.  
LIU Kunqiao, XU Qianqian, WANG Buyun, *et al.* Pilot-scale test on purification of algae-laden raw water from Taihu Lake by different advanced treatment processes [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37 (9): 21-26 (in Chinese).
- [4] HE H, LI TIAN, HE C, *et al.* Removal of natural organic matter in full-scale conventional and advanced water treatment plants: assimilable organic carbon and its precursors [J]. Chemical Engineering Journal Advances, 2021, 8(10):1-11.
- [5] 顾允轩,仇付国,刘子奇,等.水中溴代消毒副产物的生成综述[J].环境化学,2022,41(6):1934-1946.  
GU Yunxuan, QIU Fuguo, LIU Ziqi, *et al.* Brominated disinfection by-products formation in water: a review [J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (6): 1934-1946 (in Chinese).
- [6] ZHANG Y L, GAO G, SHI K, *et al.* Absorption and fluorescence characteristics of rainwater CDOM and contribution to Lake Taihu, China [J]. Atmospheric Environment, 2014, 98:483-491.
- [7] BAGHOTH S A, SHARMA S K, AMY G L. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation emission matrices and PARAFAC [J]. Water Research, 2011, 45:797-809.

作者简介:董秉直(1955—),男,福建福州人,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为饮用水处理技术。

E-mail:dbz77@tongji.edu.cn

收稿日期:2024-11-07

修回日期:2024-11-28

(编辑:李德强)