

臭氧活性炭技术在水厂改造中的应用

蒋绍阶, 张海昆

(重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400045)

摘要: 随着饮用水源污染的日益加重, 现有常规工艺处理后的水质已很难满足《城市供水水质标准》(CJ/T206-2005)的要求。从水厂现有处理工艺的特点和经济等方面综合考虑, 同时结合臭氧活性炭技术发展现状, 提出用颗粒活性炭替换全部砂层滤料, 将水厂原有滤池改造为活性炭滤池和将预氯化改造为预臭氧氧化相结合的水厂工艺改造方式, 并探讨其可行性。

关键词: 水质; 水厂改造; 臭氧; 活性炭; 滤池;

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0479-(2006)03-0064-04

Application of Ozone-activated Carbon Technology in Water Plants Reconstruction

JIANG Shao-jie, ZHANG Hai-kun

(College of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: As the source of drinking water becomes more and more polluted, water quality disposed by the present conventional techniques can hardly meet the demands of *Water Quality Standard of Urban Water Supply* (CJ/T206-2005). Taking into account of the characteristics and economy of present disposal techniques of water plants and the status quo of Ozone-activated Carbon technology, a method to replace all sand seam filter material with grain activated carbon, reconstruct water plants' inhering filter chambers to activated carbon ones, and change chlorination to ozonization in advance is put forward. And its feasibility is discussed.

Key words: water quality; water plants reconstruction; ozone; activated carbon; filter chamber

0 引言

近年来, 随着我国经济建设的大规模开展, 饮用水源污染状况日益严峻, 工业发达地区水源污染尤为严重。水源普遍受到污染的状况在今后相当长的一段时期内, 将成为我国供水行业所面临的突出问题。过去饮用水水质超标大多表现在感观和细菌学指标方面, 现在则是越来越多地表现为化学甚至毒理学等指标的超标。而我国城市给水生产工艺多年来一直没有太大的发展, 以地表水为原水的水厂90%以上的生产工艺采用混凝—沉淀—过滤—消毒工艺, 地下水只进行简单消毒。这种常规处理工艺以去除浊度和细菌为主要目标, 对有机物尤其是溶解性有机物的去除能力很低。

提高供水水质, 改善人民群众的生活质量, 建设部颁布的《城市供水水质标准》(CJ/T206-2005, 以下简称《标准》), 已于2005年6月1日起开始实施。《标准》对城市供水水质提出了更高的要求, 检测总项目达101项, 其中常规检测项目42项, 非常规检测项目59项^[1]。与《饮用水卫生标准》(GB5749-85)相比, 《标准》对检测项目的限值要求更为严格。一是针对工业废水和农药污染严重的趋势, 增加了对有机污染物和农药的检测项目, 有机污染物由过去的2种增加到30种, 农药由2种增

收稿日期: 2006-04-07

作者简介: 蒋绍阶(1956-), 男, 湖南祁阳人, 副教授, 博士, 主要从事给水处理研究。

加到12种;二是针对水处理中消毒剂使用状况,在提高消毒效果的同时,有效防范消毒剂的负面影响,消毒剂及副产物的检测项目由过去的2种增加到12种;三是吸取国外的教训,增加了对原虫类病毒体的检测项目。《标准》与《饮用水卫生标准》(GB5749-85)的部分检测项目限值比较见表1。

表1 部分检测项目限值比较

项目	《饮用水卫生标准》(GB5749-85)	《城市供水水质标准》(CJ/T206-2005)
浑浊度	3 NTU, 特殊情况 \leq 5 NTU	1 NTU, 特殊情况 \leq 3 NTU
细菌总数	100 CFU/ml	80 CFU/ml
砷	0.05 mg/L	0.01 mg/L
镉	0.01 mg/L	0.003 mg/L
铅	0.05 mg/L	0.01 mg/L
硝酸盐(以N计)	20 mg/L	10 mg/L, 特殊情况 \leq 20 mg/L
四氯化碳	0.002 mg/L	3 μ g/L

随着《城市供水水质标准》(CJ/T206-2005)的实施,对我国供水行业提出了更高的要求,也必将要求对水厂常规处理工艺进行深度处理技术改造,以满足社会的安全用水需求。

1 臭氧活性炭技术在水厂中的应用分析

在各种改善水质处理效果的深度处理技术中,臭氧活性炭吸附技术是完善常规处理工艺,去除水中有机物最成熟有效的方法之一。在发达国家臭氧活性炭联用技术被广泛应用于水厂净水处理中,技术成熟,净水效果非常显著。但是与常规水处理工艺相比,臭氧活性炭处理工艺成本有所增加,主要是初期投资、活性炭消耗,设备维护等费用。一般情况下国内增设微污染原水的预处理工艺,基建投资约100元/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 左右,直接运行费用0.01元/ m^3 左右,考虑投资回报为0.04元/ m^3 左右;臭氧活性炭处理工艺,基建投资约250元/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 左右,直接运行费用0.10元/ m^3 左右,考虑投资回报为0.25元/ m^3 左右^[2]。从上述对比来看,臭氧活性炭工艺一次性投资增加较多,但运行成本增加不多,就我国目前经济实力而言,是完全有能力承受的。

目前我国大多数水厂,尤其是老水厂在建设的时候仅考虑了常规处理的用地,没有预留深度处理的用地,这给水厂深度处理工程的建设造成了困难。因此对于这类水厂,应与水厂实际情况相结合因地制宜地利用臭氧活性炭工艺对水厂进行改造。在水厂原有构筑物上,进行预臭氧化改造和将水厂原有滤池改造为活性炭滤池,不仅可以改善水厂出水水质,而且可以节省初期投资费用、降低改造后的运行成本、节约土地面积。在水源受到微污染的情况下,上述改造方式将有较大的实用性,笔者将分别对预臭氧化改造和活性炭滤池改造做进一步的探讨。

2 预臭氧在水厂中的应用

臭氧是一种强氧化剂,能有效地去除水中的色、嗅、味;降解复杂的有机分子,使大分子有机物转化为小分子有机物;在改变有机物性质的同时,氧化某些有机物使其变成无害。同时臭氧具有很强的杀菌消毒作用,它具有反应快,投量少,在水中不产生持久性残余,无二次污染,但它没有液氯消毒那样的持续作用,容易出现细菌回升现象。

臭氧加注分预臭氧和后臭氧两种方式,预臭氧位于常规处理之前、后臭氧位于常规处理之后。从降低水厂消毒副产物,提高水厂工艺对有机物的去除效率,保证出厂水消毒的持续作用等方面考虑,可用预臭氧化代替原有的预氯化工艺,同时保留后加氯工艺对滤后水进行消毒,这样既改善了水厂水处理效果,又可以降低改造费用和运行成本。

与预氯化处理比较,采用预臭氧处理具有如下优点:在致突变活性方面,预加臭氧水质 Ames 试验通常为阴性;预臭氧能够有效地去除三氯甲烷母体物,使过滤出水再经氯化消毒时三氯甲烷等氯消毒副产物生成量极微;预加臭氧除嗅作用明显,与预氯化相比,能够使过滤出水臭阈值降低一个等级^[3]。

利用臭氧预氧化作用,还可以初步氧化分解水中的一部分简单的有机物及其它还原性物质。根据汪力、高乃云等对黄浦江原水的试验研究来看,原水中 DOC 的浓度为 5.817 mg/L,经预臭氧氧化后降至 5.185 mg/L(去除率为 10.86%),表明臭氧可以将原水中少部分有机物完全氧化^[4]。预臭氧还可以将大分子有机物氧化成小分子有机物,降低原水中有机物的相对分子质量,尤其以相对分子质量大于 1×10^4 的有机物含量减少最多。分解后的小分子有机物,亲水性得到提高,有利于后续活性炭滤池的吸附。同时臭氧氧化能改变有机物生色基团的结构,形成的中间产物更容易于活性炭吸附,强化了活性炭的脱色效能^[5]。

预臭氧氧化对 UV_{254} 的去除也比较有效,去除率约为 50%^[6]。据汪力、高乃云等对黄浦江原水的试验研究表明,原水经预臭氧氧化后, UV_{254} 值由 0.117 cm^{-1} 降为 0.081 cm^{-1} ,去除率高达 30.77%^[4]。

臭氧投加量是臭氧活性炭工艺运行的重要参数,直接影响净化效果和运行费用。如果投量过低,水中有机物仅有一小部分与臭氧作用,达不到臭氧化的处理效果;如果投量过高,则会有较多的有机物被氧化成最终产物 CO_2 和 H_2O 。其余易生成极性较强的中间产物,不利于活性炭的吸附和降解。同时臭氧量投加过高也会导致臭氧发生系统的投资和运行费用增加。最佳的臭氧投加量因水中有机物的种类和浓度不同而有所差异,必须要对水厂原水做试验来确定^[7,8]。例如在上海周家渡水厂预臭氧投加量控制在 $0.76 \sim 3 \text{ mg/L}$,一般为 $1 \sim 2 \text{ mg/L}$ 左右,流量为 $250 \text{ m}^3/\text{h}$,接触时间一般为 $1 \sim 4 \text{ min}$,反应后水中剩余臭氧一般在检测限以下^[9]。

3 常规滤池改造为活性炭滤池的探讨

活性炭技术在国内水厂中已得到广泛的应用,是去除水中有机物、嗅,特别是合成有机物的有效手段。将水厂原有滤池改造为活性炭滤池有两种方式,第一种用颗粒活性炭替换部分砂滤料,成为炭砂双层滤料滤池。采用这种方式,净化效果比单层好,可以减少反冲洗次数,降低反冲洗强度,目前在瑞士、日本、美国都有采用^[10]。第二种用颗粒活性炭替换全部砂层滤料。目前美国、法国等国家采用这种方式的活性炭吸附池也比较多。我国南京中石化金陵分公司自备水厂已采用这种方式对原有的二次砂滤池改造为活性炭滤池,该水厂使用的活性炭吸附池有两种形式,一种为普通快滤池,其炭层厚度为 $0.9 \sim 1.0 \text{ m}$;另一种为无阀滤池,炭层厚度为 $1.1 \sim 1.2 \text{ m}$;该水厂工艺经过臭氧-活性炭改造后,出厂水水质有明显改善,更接近 2001 年卫生部颁布的《生活饮用水水质卫生规范》的要求^[11]。

国内大多数水厂常规滤池构筑物所设计的无烟煤厚度一般为 $300 \sim 400 \text{ mm}$ 左右,若仅用颗粒活性炭替换无烟煤,将常规滤池改造成为炭砂双层滤料滤池,显然在不改变滤池构筑物的前提下,活性炭炭层厚度不能满足水处理的要求,对有机物的去除效果甚微,起不到深度处理的作用。而用活性炭替换全部砂层,这样炭层厚度有 $700 \sim 800 \text{ mm}$,同时可考虑将滤层上面水深降低 500 mm ,在不改变原有构筑物结构的基础上,炭层厚度可达到 $1.2 \sim 1.3 \text{ m}$ 。通过上述改造,虽然滤池内原有的石英砂滤料被活性炭所替换,但是由于原水中的大分子有机物憎水性较强,较易吸附在固液界面,容易被矾花吸附而形成较大的絮体,在沉淀过程中已被有效地去除;而活性炭滤池对小分子有机物去除效果较强,这样改造后的活性炭滤池出水浊度能够满足要求。并且原水通过混凝、沉淀工艺的处理,水质的浊度一般小于 3 NTU ,能够满足活性炭滤池进水浊度要求。

采用常规处理和深度处理一体化工艺,直接将原有滤池改造为活性炭单层滤池,不仅可以提高水厂工艺对有机物的去除效率,改善出厂水水质,还省掉了常规的砂滤池,降低水厂改造费用和运行成本。特别是在水源受到微污染的情况下,上述改造方式将有较大的实用性。国内已有人利用常规处理和深度处理一体化工艺对处理高藻原水和低温低浊度等原水做了深入的研究。根据张声、刘洋、鲁巍等利用活性炭深床滤料浮池做的试验研究表明,该过滤方式处理高藻原水,对 UV_{254} 的总去除效率为 54.3%,对 COD_{Mn} 的总去除效率为 63.6%;处理北京密云低温低浊水,加药量为 $0.5 \text{ mg Al}^{3+}/\text{L}$,出水浊度为 $0.16 \sim 0.22 \text{ NTU}$,对 UV_{254} 的总去除效率为 15.4%^[12,13]。从以上论述来看,虽然将常规滤池改造为活性炭滤池时,炭层厚度稍低,但由于已在水厂常规处理工艺之前采用了预臭氧工艺,已初步分解了一部分

有机物, 降低了原水有机物相对分子量, 因此利用臭氧活性炭技术对水厂进行改造能够较好地满足水厂对水质处理的要求。

4 活性炭滤池参数的探讨

滤速和空床接触时间是活性炭滤池重要的运行参数。滤速是影响吸附层中吸附物浓度和滤池运行周期的关键因素。滤速降低, 吸附层下降速度减慢, 滤池运行周期增加, 会降低水厂的产水量。而滤速过高时, 则会出现与上述相反的情形。滤速与要求的滤后水水质和工作周期有关, 应根据相似条件的运行经验或试验资料确定。目前我国水厂使用的常规工艺滤池的设计滤速一般采用 $8 \sim 10 \text{ m}^3/\text{h}$, 国内外活性炭吸附池的滤速一般在 $8 \sim 20 \text{ m}^3/\text{h}$ 范围内, 考虑到改造后的活性炭炭层厚度稍低于单独设置的活性炭吸附池炭层厚度, 滤速可做适当的调整, 可采用原有常规滤池所设计的滤速值。

空床接触时间是粒状活性炭固定床吸附系统的基本设计参数, 它对炭床的吸附效率和吸附寿命起着重要的作用。空床接触时间的取值较大, 活性炭的吸附速率将不会得到充分发挥; 若空床接触时间的取值较小, 吸附波区内的活性炭将不能完全经历吸附作用的三个阶段并达到吸附饱和状态, 致使吸附波区很快移动到炭床的末缘, 致使炭床的穿透现象过早出现, 造成活性炭吸附能力的浪费^[14]。对一般的净水吸附处理系统, 空床接触时间取值为 $10 \sim 30 \text{ min}$ ^[14,15]。由于对常规滤池进行的改造, 炭层厚度和水深等工艺参数与单独设置的活性炭吸附池有所不同, 故在确定空床接触时间时应根据水厂的运行参数和原水情况做具体实验来确定。

5 活性炭使用应注意的问题

过去一般采用比表面积、碘值、亚甲基蓝吸附值、 CCL_4 吸附值等指标来表示活性炭的吸附性能, 但是天然水中有机物的分子量远大于一般吸附性能测试中所用的碘、亚甲基蓝、 CCL_4 等的分子量。据丁恒如等做的试验研究发现, 活性炭一般吸附性能指标 (比表面积、碘值、亚甲基蓝吸附值、 CCL_4 吸附值) 与活性炭对天然水中有机物的吸附性能相关性不好; 由于天然水中有机物分子量较大, 因此受过滤孔道多少是影响活性炭对天然水中有机物的吸附性能的主要因素^[16]。

水厂还可针对具体的原水水质情况对活性炭进行表面改性, 以使改性后的活性炭符合本厂的水处理要求。一般可以从氧化改性、还原改性、酸碱改性、负载金属离子改性等方面对活性炭进行改性。通过不同方式改性后的活性炭对水中不同种类的有机物及其它污染物的去除效果也有所不同。氧化改性可使酸性基团相对含量增多, 还原改性可使碱性基团含量增多, 从而改善活性炭对不同极性物质的吸附性能; 金属离子改性负载可增强对某些物质的吸附效果; 酸碱改性则大大改善了对金属离子的吸附^[17]。但是在活性炭改性的同时, 活性炭的物理、化学等结构特征也会随着改变, 从而会影响活性炭的吸附性能。而吸附性能指标较好的活性炭运行周期较短; 运行周期较长的活性炭, 其吸附性能指标只是处于中等水平^[15]。

因此在水厂改造中, 应根据具体的原水水质情况和水厂的水处理方向, 来选择相应的活性炭种类和合适的活性炭改性方式以满足水厂运行的需求。

6 结语

随着我国经济建设的大规模开展, 导致饮用水源的污染问题日益加重, 致使饮用水质不断恶化, 严重威胁人民群众的身体健康。结合臭氧活性炭技术的发展现状, 从我国大多数水厂常规处理工艺的特点和经济等方面综合考虑, 笔者提出将水厂原有滤池改造为活性炭单层滤池和将预氯化改造为预臭氧化相结合的改造方式, 并就预臭氧和改造后的活性炭滤池对有机物的去除效果进行探讨, 论证改造方式的可行性。同时如何根据水厂原水水质特点和水厂原有常规滤池的工艺参数来选择一个合适的活性炭种类和如何对活性炭进行表面改性, 将是水厂改造中最值得重视的问题。

(下转第 95 页)

$$\frac{N'(t)}{N(t)} = -r_2 N(t) \text{ 所以, } \frac{1}{N(t)} = r_2 t + c \text{ 由 } \begin{cases} N(0) = Q \\ N(T_2) = 2\%Q \end{cases} \text{ 得 } T_2 = \frac{49}{Qr_2}$$

所以波动周期 $T = T_1 + T_2 = \frac{\ln 50}{r_1} + \frac{49}{Qr_2}$ 。

参考文献:

- [1] 袁震东. 数学建模[M]. 上海:华东师范大学出版社,1997.
 [2] 周义仓. 数学建模实验[M]. 西安:西安交通大学出版社,1999.
 [3] 徐全智. 数学建模[M]. 北京:高等教育出版社,2003.

[责任编辑:丁世婷]

(上接第 67 页)

参考文献:

- [1] 建设部 CJ/T206-2005. 城市供水水质标准[J]. 给水排水动态,2005(3):1-5.
 [2] 戚盛豪,沈裘昌. 以提高水质为目标推进水厂技术改造[C]//中国土木工程学会水工业分会给水委员会第九次年会论文集. 长春:[出版者不详],2003,8-12.
 [3] 翁晓姚,周仰原. 臭氧-活性炭组合工艺在微污染原水深度处理中的应用[J]. 公用科技,1996,12(1):23-26.
 [4] 汪力,高乃云,朱斌,等. 从分子质量的变化分析臭氧活性炭工艺[J]. 中国给水排水,2005,21(3):12-16.
 [5] 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.
 [6] 宋文涛,潘晓丽. 臭氧生物活性炭工艺处理饮用水时各阶段的特点[J]. 工业用水与废水,2005,36(4):7-9.
 [7] 张金松,朱佳. 臭氧化-生物活性炭工艺参数的研究[J]. 净水技术,2000,18(3):28-31.
 [8] 姚宏,马放,李圭白,等. 臭氧-生物活性炭工艺深度处理石化废水[J]. 中国给水排水,2003,19(6):39-41.
 [9] 周云,罗启达. 臭氧活性炭处理工艺在周家渡水厂的应用[J]. 给水排水,2003,29(9):5-8.
 [10] 刘益萱,钟亮洁. 颗粒活性炭在饮用水深度处理中的应用[J]. 给水排水,2001,27(3):12-15.
 [11] 季淑娟. 臭氧-活性炭技术在给水厂中的应用[J]. 给水排水,2004,30(6):1-5.
 [12] 张声,鲁巍,姜登岭,等. 活性炭浮滤池去除高藻原水中有有机物[J]. 中国给水排水,2004,20(5):47-49.
 [13] 刘洋,张声,张晓健. 活性炭深床浮滤池以直接过滤方式运行处理低温低浊水研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2005,6(12):101-104.
 [14] 胡明城. 粒状活性炭固定床吸附系统的重要设计参数——空床接触时间(EBCT)[J]. 化工给排水设计,1998(3):17-18.
 [15] 丁恒如,闻人勤. 水处理活性炭的选择指标问题[J]. 中国给水排水,2000,16(7):19-22.
 [16] 刘成,高乃云,黄廷林. 活性炭的表面化学改性研究进展[J]. 净水技术,2005,24(4):50-52.

[责任编辑:孟丽涛]