

预氧化 /BAC 与常规工艺去除 AOC 的效果对比

梁 涛^{1,2}, 马 军^{1,2}, 任芝军^{1,2}

(1 城市水资源开发利用国家工程研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150090 2 哈尔滨工业大学
市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 为提高出水水质的生物稳定性, 明确是否应在生物活性炭 (BAC) 滤池前设置预氧化工艺, 比较了预氧化 /生物活性炭联用工艺与常规给水处理工艺中 AOC 的变化规律及对有机物的去除效果。研究发现, 常规给水处理工艺对 AOC 的去除率仅为 31.8%, 出厂水中高浓度的 AOC 造成了管网中细菌的再生长。高锰酸钾预氧化与生物活性炭联用工艺对 AOC 的去除率为 67.7%, AOC 浓度降至 121 $\mu\text{g/L}$, 提高了水质的生物稳定性。臭氧预氧化与生物活性炭联用工艺对 AOC 的去除率为 48.3%, 低于单独活性炭工艺的; 对有机物的去除效果则低于高锰酸钾预氧化 /生物活性炭联用工艺的。可见, 在生物活性炭前设置高锰酸钾预氧化单元, 更有利于去除水中的有机物及保障水质的生物稳定性。

关键词: 生物可同化有机碳; 生物活性炭; 预氧化; 生物稳定性

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2009)19-0024-04

Comparative Study on Variation of AOC in Conventional Treatment Processes and Preoxidation/BAC Process

LIANG Tao^{1,2}, MA Jun^{1,2}, REN Zhi-jun^{1,2}

(1 National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin 150090 China;

2 School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090 China)

Abstract In order to increase the biostability of drinking water and to confirm the importance of preoxidation before the biological activated carbon (BAC) process, the variation of AOC in conventional water treatment processes and preoxidation/BAC process and the removal of organic matters were compared. The results demonstrate that the removal rate of AOC by conventional treatment processes is only 31.8% and the high AOC value in the finished water leads to the regrowth of bacteria in the distribution system. The removal rate of AOC by permanganate preoxidation/BAC process is 67.7%, the AOC value is reduced to 121 $\mu\text{g/L}$, and the biostability of water quality is improved. The removal rate of AOC by ozone preoxidation/BAC process is 48.3%, which is lower than that by single BAC process. The permanganate preoxidation/BAC process is superior to ozone preoxidation/BAC process in treating organic matters. It is concluded that permanganate preoxidation in conjunction with BAC is helpful to remove organic matters and ensure the biostability of water quality.

Key words AOC; biological activated carbon (BAC); preoxidation; biostability

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50578051)

生物可同化有机碳 (AOC)是目前国外通行的表示饮用水中可生物降解有机物的指标,它代表了有机物中最易被微生物合成菌体并支持异养菌生长繁殖的营养基质^[1]。50%~70%的 AOC由分子质量<1 000 u的物质组成,只占 TOC的很小一部分,主要成分为羧酸、酮类、醛类和醇类^[2]。迄今为止,我国对饮用水 AOC浓度的调查还很有限,对不同水处理工艺中 AOC的变化规律更是缺少对比性研究。

高锰酸钾和臭氧氧化技术均具有良好的氧化和助凝效果,近年来在一些水厂得到了应用。笔者将生物活性炭 (BAC)分别与高锰酸钾及臭氧预氧化联用,考察了其对 AOC的去除效果。

1 试验装置与方法

1.1 工艺流程

考察了 4种不同的工艺对 AOC的去除效果,具体流程见图 1。

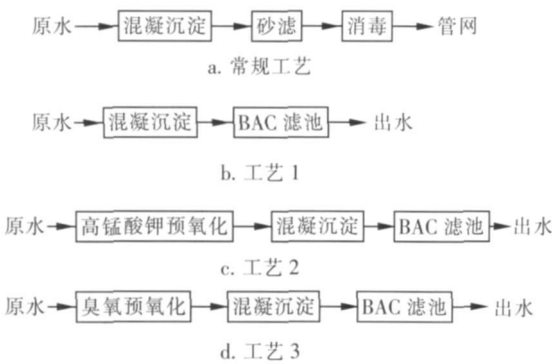


图 1 工艺流程

Fig. 1 Flow chart of water treatment processes

某市 S 水厂以松花江水为原水,采用常规工艺进行处理。供水量为 $30 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 以聚合铝铁作混凝剂,采用水力混合方式;采用斜管沉淀池,滤池为石英砂快滤池;在清水池前投加氯气。松花江水水质见表 1。

表 1 松花江水水质

Tab. 1 Water quality of Songhua River

项目	温度 /℃	pH	浊度 / NTU	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	TOC / (mg·L ⁻¹)
范围	20~27	7.78~7.91	20.8~83.60	106~0.601	5.08~5.97
均值	23	7.85	42.7	0.188	5.35

在 3个中试工艺中,工艺 2的高锰酸钾投量为 1.5 mg/L,预氧化 20 min后,加入 20 mg/L的氯化铝进行混凝、沉淀。工艺 3投加臭氧进行预氧化,臭氧投量为 1.5 mg/L;臭氧接触柱高为 1.5 m,直径为

160 mm,采用底部曝气方式,为气水同向流,臭氧投量通过气体流量计控制。经臭氧预氧化后,加入 20 mg/L的氯化铝进行混凝、沉淀。BAC 滤池高为 3 000 mm,内径为 100 mm,活性炭装填高度为 1 200 mm,石英砂垫层厚为 200 mm,滤速为 2 m/h,采用下向流方式;试验采用国产 DH-15粒状活性炭,炭上生物采用人工固定化方式进行培养。

1.2 分析项目及方法

UV₂₅₄采用岛津 UV-2550型紫外分光光度计测定;TOC采用 Multi N/C 3100仪测定;AOC采用先后接种法测定^[3],接种水样体积为 40 mL,培养基为 LLA,培养温度为 20℃。

2 结果与讨论

2.1 常规工艺中AOC的变化

2007年 5月和 6月(分别为枯水期和丰水期)对 S 水厂常规处理工艺中的 AOC进行了测定,结果如图 2所示。

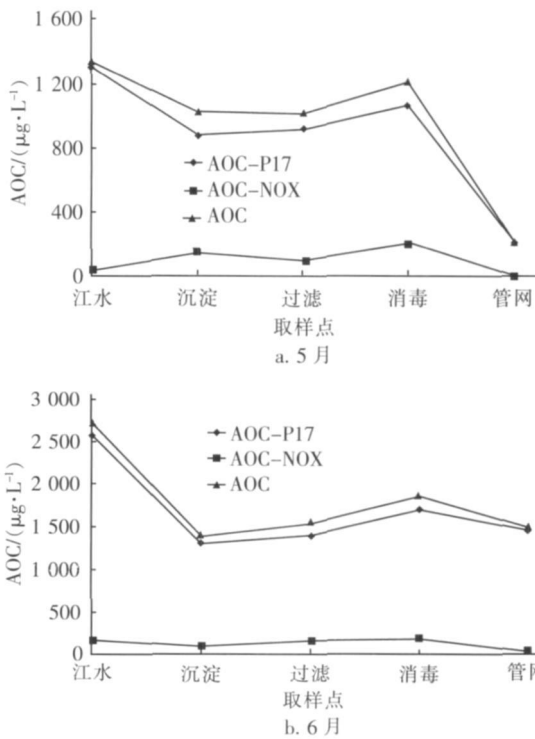


图 2 AOC在常规给水处理工艺中的变化规律

Fig. 2 Variation of AOC in conventional treatment process

由图 2可知,原水中的 AOC浓度非常高,其中丰水期(6月)达到了 $2\,557 \mu\text{g/L}$,在国内外的研究报道中都是罕见的。这充分说明了松花江水体受污染的严重性。在整个流程中 AOC-P17与 AOC的比值都在 90%以上,而代表羧酸类物质的 AOC-

NOX 则变化很小,说明常规给水处理工艺对 AOC 组分的影响不大。

常规给水处理工艺不能有效去除 AOC, 整个流程中 AOC 都处于一个非常高的水平。在丰水期和枯水期,沿程 AOC 的变化规律基本相同,其中混凝沉淀单元对 AOC 的去除率分别达到 24.1% 和 49.5%; 过滤对 AOC 不但没有去除,反而有小幅度的增加;经过加氯消毒后, AOC 浓度均有显著上升,这是因为氯能氧化水中的部分大分子有机物,使之生成分子质量较小的中间产物,这些产物能被异养菌利用,造成 AOC 的增加。

值得注意的是, AOC 在市政管网内消耗巨大(枯水期为 850 $\mu\text{g/L}$, 丰水期也有 380 $\mu\text{g/L}$), 表明有大量的细菌在管网中生长繁殖。再生长的细菌主要以管壁生物膜的形式存在,生物膜的老化脱落会恶化水质,使水的色度和浊度上升。消毒出水具有较高的 AOC 值, 远大于 LeChevallier^[4] 提出的在有余氯的条件下保持浓度为 50~100 $\mu\text{g/L}$ 的生物稳定性指标, 对饮用水安全构成严重威胁。同时, 枯水期 AOC 在管网内的消耗远大于丰水期的,说明枯水期的 AOC 成分更易被细菌吸收, 细菌更为活跃, 管网内的污染也更加严重。

UV₂₅₄ 主要代表水中的芳香族化合物或具有共轭双键的有机物, 它和 TOC 在整个流程中都持续下降, 说明常规工艺可以有效去除此类污染物。进入市政管网后 UV₂₅₄ 有明显升高, 证明了出厂水的高 AOC 值确实导致了市政管网的二次污染。在枯水期流经市政管网后 TOC 将升高, 而丰水期则无明显变化, 也证明了枯水期管网内的污染更为严重。

2.2 深度处理工艺对 AOC 的去除效果

BAC、高锰酸钾预氧化/BAC 和臭氧预氧化/BAC 等三种深度处理工艺对 AOC 的去除效果见图 3。

混凝沉淀后, AOC 在工艺 1 中的去除率为 38.4%, 这与 S 水厂的处理效果类似。工艺 2 和工艺 3 的沉后水 AOC 值较工艺 1 的分别高 15.1% 和 59.3%。这主要是由于一些大分子有机物在高锰酸钾或臭氧的氧化作用下, 断裂成为可以被细菌吸收的小分子物质。向水中投加氧化剂后都会造成可生物降解有机物的增加, 其增加幅度主要取决于氧化剂的氧化能力强弱^[5]。两种预氧化工艺都提高了水的可生化性, 为后续的生物处理创造了条件。而

高氧化还原电位的臭氧与水中带不饱和键的有机物(苯酚等多环芳烃)发生氧化反应, 生成的醛、酮、醇和羧酸等中间产物为 P17 和 NOX 菌提供了丰富的营养物质, 造成工艺 3 中 AOC 的升幅远大于工艺 2 的。

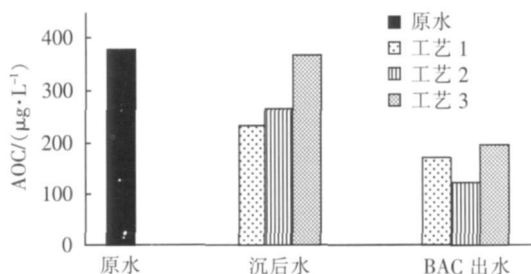


图 3 深度处理工艺对 AOC 的去除效果

Fig 3 Removal of AOC by pre-oxidation and biological activated carbon

经生物活性炭处理后 3 个工艺的 AOC 浓度均有较大幅度的下降, 去除率分别为 26.8%、55.5% 和 47.3%。生物处理工艺对 AOC 的去除效果显著, 但由于臭氧预氧化后 AOC 的增幅过大, 导致工艺 3 BAC 的出水 AOC 高于工艺 1 的, 难以达到水质稳定性的要求; 而高锰酸钾预氧化工艺则取得了很好的效果, 其 BAC 的出水 AOC 比工艺 1 的降低了 28.4%, 已经接近生物稳定性指标。

测定显示, 原水的 COD_{Mn} 为 4.18 mg/L, 3 种工艺的沉后水 COD_{Mn} 分别为 3.24、2.86、3.73 mg/L, BAC 出水的分别为 1.73、1.43、1.76 mg/L。这表明, 混凝沉淀和生物活性炭对有机物都有去除, 其中生物活性炭单元对有机物的去除效果更为明显。由于高锰酸钾预氧化强化了混凝工艺对有机物的去除, 并提高了原水的可生化性, 因而降低了后续 BAC 的有机负荷, 使其出水有机物含量明显降低。而臭氧预氧化能够使大分子有机物转化成小分子有机物, 一方面提高了原水的可生化性, 与单独生物活性炭工艺相比具有较高的有机物去除率; 另一方面则增加了后续生物活性炭工艺的有机负荷, 使得 BAC 出水中的有机物含量较高。

3 结论

① 常规处理工艺对 AOC 的去除效果不佳, 易导致市政管网中细菌的再生长, 且枯水期的污染更为严重。

② 预氧化工艺可以提高水的可生化性, 为后

(下转第 30 页)

原因是粗粒径填料与污水的接触效果较差,且保温性能不及细粒径滤池。

4 结论

① 生物滤池对新沂河水的净化效果明显,粗、中、细三种粒径滤池对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 COD_{Mn} 的平均去除率为 30% ~ 80% 和 8% ~ 36%,对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的平均去除率分别为 33.7%、51.2% 和 80.3%。硝化反应是去除氨氮的主要机制,生物滤池的硝化效果较好。受污染河水可生化性差的影响,生物滤池对 COD_{Mn} 的去除率相对较低。

② 细粒径滤料床受水力负荷变化的影响较小,而粗粒径滤料床则对进水流量的变化反应敏感,抗冲击能力低于细粒径滤料床。池长与氨氮浓度近似呈指数关系,增加滤池长度或延长水力停留时间均可以提高对污染物的去除率,细粒径滤池的长度为 15 m 左右时即可获得稳定的去除效果;而中、粗粒径滤池的长度则应大于 30 m。

③ 要取得较高的污染物去除效果,必须保证一定的水力停留时间,其中细粒径滤料床的水力停留时间应在 15 h 左右,中、粗粒径滤料床的则应控制在 20 h 左右。

④ 生物滤池的净化效果对温度较为敏感,但细粒径滤料床受温度的影响较粗、中粒径滤池的要小得多。

参考文献:

- [1] 马军,邱立平. 曝气生物滤池及其研究进展 [J]. 环境工程, 2002, 20(3): 7-11.
- [2] Chen J J, McCarty D, Slack D, *et al*. Full scale studies of a simplified aerated filter (BAF) for organic and nitrogen removal [J]. Water Sci Technol 2000, 41(4-5): 1-4.
- [3] 姚磊,叶正芳,倪晋仁,等. 固定化曝气生物滤池处理污染河水的中试研究 [J]. 中国给水排水, 2007, 23(13): 20-23.
- [4] 程晓虎,程晓玲,刘明坤. 曝气生物滤池在污水再生利用中的应用 [J]. 给水排水, 2008, 34(1): 65-66.
- [5] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 (第 4 版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [6] 吕锡武,马春,陈俊. 粗滤慢滤工艺去除氨氮的实践与机制 [J]. 中国环境科学, 1998, 18(4): 319-323.
- [7] 刘雨,赵庆良,郑兴灿. 生物膜法污水处理技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000.

作者简介:贾永志 (1975-), 男, 蒙古族, 内蒙古赤峰人, 博士研究生, 主要从事水资源保护、水体生态修复的管理和研究工作。

电话: (025) 86338068 13951088688

E-mail: jsw@yahoo.cn

通讯地址: 210029 江苏省南京市上海路 5 号江苏省水利厅水资源处

收稿日期: 2009-06-02

(上接第 26 页)

续的生物处理创造条件。由于臭氧预氧化工艺使 AOC 的增幅过大,经生物活性炭处理后仍难以达到水质稳定性的要求。

③ 无论从对有机物的去除效果还是从提高水质生物稳定性的能力来看,高锰酸钾预氧化/生物活性炭工艺均优于臭氧预氧化/生物活性炭工艺。

参考文献:

- [1] 鲁巍,姜登岭,张晓健. 配水管网中 AOC 与细菌再生长的关系 [J]. 中国给水排水, 2004, 20(5): 5-8.
- [2] Ham L J, Efrim H. Assimilable organic carbon in molecular weight fraction of natural organic matter [J]. Water Res 2001, 35(4): 1106-1110.
- [3] Kaplan L A, Bott T. Evaluation and simplification of the assimilable organic carbon nutrient bioassay for bacterial

growth in drinking water [J]. Appl Environ Microbiol 1993, 59(5): 1532-1539.

- [4] LeChevallier M W, Shaw N E, Kaplan L A, *et al*. Development of a rapid assimilable organic carbon method for water [J]. Appl Environ Microbiol 1993, 59(5): 1526-1531.
- [5] 马军,刘晓飞,王刚,等. 臭氧/高锰酸盐控制臭氧氧化副产物 [J]. 中国给水排水, 2005, 21(6): 12-15.

作者简介:梁涛 (1979-), 女, 黑龙江哈尔滨人, 博士研究生, 研究方向为饮用水深度处理技术。

电话: (0451) 86736650

E-mail: jlb354@163.com

收稿日期: 2009-04-10