

预臭氧化与臭氧生物活性炭 同步去除饮用水锰含量的研究

同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室 汪 晶 高乃云 刘 成 徐 斌
上海市自来水闵行有限公司 朱 斌 王海亮

摘 要 该文通过以流量为 $1\text{m}^3/\text{h}$, 工艺流程为预氧化(预臭氧和预氯化)→常规处理→后臭氧生物活性炭→出水消毒的中试试验, 阐明预臭氧化和臭氧活性炭工艺在保障各自效果的同时, 取得了对锰有较好的去除作用, 在 1.5mg/L 的臭氧投加量下, 臭氧生物活性炭的深度处理工艺可以将锰含量降至 0.02mg/L 。

关键词: 锰 微污染原水 预臭氧化 深度处理 臭氧-活性炭 余臭氧

上海市自来水闵行有限公司第二水厂取用的黄浦江上游原水, 属于微污染水源, 由于目前采用的是常规工艺处理, 虽对原水中大部分悬浮体和胶体有较好的去除, 可以达到 2001 年《生活饮用水水质卫生规范》的要求, 但对 COD_{Mn} 、锰特别是氨氮的去除效果较差。调查发现, 黄浦江原水的一些污染物随季节性变化很大, 就闵行段原水的锰含量而言, 五年平均值在 $0.11\sim 0.17\text{mg/L}$, 最高值为 0.70mg/L ; 出厂水平均值在 $0.04\sim 0.11\text{mg/L}$, 最高值为 0.30mg/L 。1998~

2002 年间黄浦江原水及其出厂水中锰含量的相关数据见表 1。

从表 1 可以看出, 大部分年份的出厂水中, 锰含量都不能达到 CJ94—1999 中规定的 0.05mg/L 的标准。特别是 2000 年, 年平均值不能达到我国 2001 年《生活饮用水水质卫生规范》规定的 0.1mg/L 标准。为全面改善水厂的出水水质, 决定在常规处理的基础上, 增加预处理和深度处理工艺, 并进行了中试。试验结果表明, 预臭氧化和臭氧活性炭深度处理工艺不仅对有机物、氨氮、THMFP 等有良好的去除效果, 同时对锰含量也有较好的去除作用。

表 1 1998~2002 年黄浦江原水及其出厂水中
锰含量年平均值

	1998 年	1999 年	2000 年	2001 年	2002 年
原水锰含量 (mg/L)	0.12	0.11	0.21	0.16	0.17
出厂水锰含量 (mg/L)	0.04	0.06	0.11	0.10	0.09

1 工艺流程

中试现场设在闵行水厂取水头部, 以黄浦江水为原水, 采用预臭氧化(1 号)与预氯化(2 号)两套工艺的对比试验, 每套工艺的处理能力为 $1\text{m}^3/\text{h}$ 。具体流程见图 1。

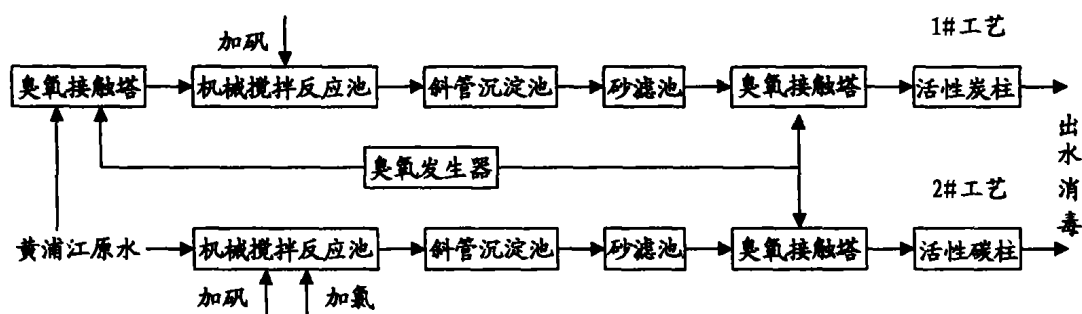
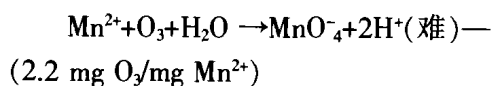
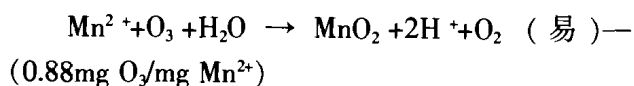


图 1 中试试验工艺流程

2 臭氧除锰机理^[12]

臭氧可将水中的二价锰氧化成高价锰,使溶解性的锰变成固态物质,在沉淀或过滤过程中去除。以阳离子形式存在的锰,用比臭氧弱得多的氧化剂即可氧化。但当锰以有机络合物形式存在时,则需使用臭氧这类强氧化剂才能使之在中性pH值条件下形成金属水合氧化物沉淀分离。臭氧与 Mn^{2+} 反应如下:



用臭氧氧化进行原水的预处理,可以将锰离子氧化为固态锰,从而在后续常规处理中予以去除,原水锰含量较高的情况下,可以降低后续深度处理的负荷。

在臭氧投加量 $0 \sim 0.88 \text{ mg}(O_3) / 1 \text{ mg}(Mn^{2+})$ 范围内, Mn^{2+} 氧化成 MnO_2 的量与 O_3 投加量成正比;当臭氧投加量达到 $0.88 \text{ mg} / 1 \text{ mg } Mn^{2+}$ 时, Mn^{2+} 氧化成 MnO_2 的效率达 95%;当剩余臭氧量达到 0.3 mg/L 时, Mn^{2+} 能被直接氧化成 MnO_4^- ,而由于铁的存在,很难全部氧化成七价锰,一部分被氧化成 MnO_2 或成水合氧化锰 $[MnO(OH)_2]$,它们都不溶于水,在后续的活性炭滤柱中通过催化还原吸附(MnO_4^-)或过滤 $[MnO_4^-$ 和 $MnO(OH)_2]$ 去除,同时 MnO_4^- 在活性炭内与余臭氧协同进行氧化作用,还可以提高其 COD_{Mn} 等水质指标的去除效果。

由于过量的臭氧可能会使锰成为完全溶于水且具有毒性的过锰酸根离子,进入管道后缓慢还原成 $Mn(OH)_4$,并形成 MnO_2 沉积,因此要根据实际情况确定臭氧的投加量,不宜太大。

3 试验结果和讨论

3.1 预处理的平行对比试验

首先于 2 月初到 5 月初进行预臭氧化与预

氯化(常规处理)的平行对比试验,停用 1、2 号工艺中的后臭氧活性炭(O_3 -BAC)深度处理装置,主要为了讨论预氧化技术对常规处理工艺锰含量的影响。

连续三个月的试验研究结果表明,在不同的臭氧投加量下,预臭氧化工艺对锰的去除效果均明显优于预氯化工艺。锰的去除率随着不同的臭氧投加量在 66%~78% 之间产生变化,而预氯化工艺对锰的去除率在 42% 左右,比预臭氧化工艺低 25%~30% 左右。预臭氧化工艺出水中,锰的含量可以达到国家饮用水水质标准,在合适的臭氧投加量下,去除率随着臭氧投加量的增加而有所提高。预氯化工艺出水中的锰含量则经常超标。试验说明,预臭氧化工艺是一种行之有效的除锰选择。

3.2 预处理与臭氧活性炭深度联用的对比试验

根据预处理对比试验的结果,考虑到整个工艺对其他水质指标的总体影响,确定预臭氧投加量为 $1.0 \sim 1.5 \text{ mg/L}$,我们在后臭氧投加量分别为 0.5 mg/L 、 1.5 mg/L 、 2.0 mg/L 的情况下进行对比试验研究,结果见表 2。

通过对锰含量平均值的对比,从表 2 中可以看到,两套工艺砂滤出水锰含量差别较大,但经臭氧—生物活性炭深度处理后,出水中的锰含量相差不大。此外,试验还表明:

3.2.1 经过有预臭氧化的 1 号工艺,常规处理出水(即砂滤出水)的锰含量就已经达到 CJ94—1999 饮用净水水质标准,其中预臭氧化单元锰的去除率平均为 20% 以上,经过后臭氧活性炭之后,去除率亦可达到 50% 以上;而 2 号工艺,因未经预臭氧化处理,砂滤出水中的锰含量偏高,但经后臭氧活性炭处理后,也可以达到理想的处理效果。

3.2.2 从 1 号工艺的情况看,似乎后臭氧投加量的变化对锰去除的影响不大,那是因为本身滤后出水已经达到 0.05 mg/L 左右,使得后面的深度处

表 2 不同后臭氧投加量下两套工艺锰含量处理情况对比(表中所列水中锰含量单位:mg/L)

臭氧投加量	原水	1#工艺					2#工艺			
		预臭氧化	砂滤	后臭氧化	K	N	砂滤	后臭氧化	K	N
0.5mg/L	0.17	0.13	0.04	0.03	0.02	0.02	0.07	0.06	0.03	0.03
1.5 mg/L	0.18	0.13	0.05	0.04	0.03	0.02	0.08	0.06	0.04	0.02
2.0 mg/L	0.16	0.11	0.03	0.02	0.02	0.01	0.07	0.04	0.03	0.01

(注:K、N 分别为活性炭柱 1.8m 和 2.4m 出水口)

理去除效果较小。但从2号工艺看出,在2.0mg/L的臭氧投加量下,测得水中余臭氧将近0.2mg/L,后臭氧深度处理的锰去除达到了最好的效果,仅仅采用后臭氧活性炭,同样2.0mg/L的臭氧投加量可以将锰含量降低90%以上。根据有关资料表明,臭氧继续提高投加量,可以达到100%的去除率,但由于余臭氧过高,严重影响活性炭的效能和其他污染物的去除,所以将后臭氧投加量定为1.5mg/L,余臭氧0.1~0.2mg/L左右。

3.2.3 从表2可以看出,虽然预臭氧化和预氯化两套工艺砂滤出水有较大的区别,但是经过深度处理后,出水中的锰含量基本差不多。说明如果仅对除锰而言,1号、2号工艺并没有多大的差别。如果将去除锰含量作为主要目的的话,从经济的角度考虑,在整个工艺流程中只需要设置一套臭氧投加装置,或者是预处理使用臭氧氧化,或者深度处理使用后臭氧活性炭(O₃-BAC)都可以达到较高的去除率,但是从上述试验数据可以看出,采用后者效果更加好。

4 结论

由以上分析可知,预臭氧化工艺和臭氧活性炭深度处理工艺可在取得对有机物、氨氮、THMFP等良好的去除率的同时,还能有效地去除原水中的锰,具体结论如下:

①采用预臭氧化—常规处理—臭氧活性炭深度处理的工艺流程,可以将黄浦江原水中的锰

含量降低至0.02mg/L以下。

②对于含锰浓度较高的原水,并且同时存在有机微污染物时,深度处理工艺可以采用预处理的方法先去除一部分锰,以减少后续处理工艺的负荷。预臭氧化对锰去除率,基本上可达20%~30%。

③虽经预臭氧化的出水锰含量较低,但预氯化后加臭氧活性炭深度处理,也同样可以达到较好的除锰效果,说明后续深度处理除锰效果突出。

④生物活性炭滤池进水中的余臭氧浓度在0.1~0.2mg/L范围内,可以使锰的去除率提高到90%,余臭氧浓度超过0.2mg/L的时候,还可以达到更高甚至100%,但鉴于其他各方面的原因,经过试验研究证明,预臭氧化的臭氧投加量为1.0~1.5mg/L,后臭氧控制在1.5mg/L左右为好。

⑤如果仅仅为了去除较高的锰含量,从经济的角度考虑,预臭氧化和臭氧活性炭深度处理取一即可,而不需要两者兼行,后者(深度处理)可将锰含量降至0.02mg/L以下,有一定优势。

参考资料

- [1]王琳,王宝贞,张维佳,等.含铁、锰水源水深度处理工艺的试验研究.环境科学学报,2001,21(2):134-139.
- [2]Wang Lin, Wang B Z, Li W G. Performance of a full scale advanced treatment plant using ozonation, BAC and Muyushi mineral filtration process. European Water Management,1999,1(2):66-69.

(收稿日期:2004-12-09)

欢迎订阅 2005 年

《城市公用事业》杂志

《城市公用事业》是有关城市公用事业综合性技术刊物,创刊于1987年,国内外公开发行。国内统一刊号CN31-1268/TU,国际刊号ISSN1001-599X。

《城市公用事业》主要介绍国内外城市交通、城市燃气、城市给排水等方面的研究成果、经营管理、信息动态、科技文摘等内容,广泛开展学术交流,努力形成知识经济,服务和促进城市公用事业科技创新和经济发展。

本刊为双月刊,大16开本。每册定价6元,全年6期,定价36元。读者可向全国各地邮局订阅,邮发代号4-649。上海地区的读者亦可拨打“185”热线电话订阅本刊。逾期亦可直接向本编辑部订阅。电话:021-64314037, E-mail: pu@shgys.com。

邮汇地址:上海市衡山路706号

收款单位:上海市公用事业研究所

《城市公用事业》编辑部

邮政编码:200030

银行汇款:

开户银行:交通银行徐汇支行

银行帐号:066179-00149041500

收款单位:上海市公用事业研究所