

三种预氧化方法分别与常规处理工艺联用的中试研究¹

王宝奎¹, 高乃云¹, 王海亮², 朱斌², 郑小明²

(1. 同济大学水污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092; 2. 上海市自来水闵行有限公司, 上海 200245)

摘要: 通过高锰酸钾预氧化、臭氧预氧化、预氯化分别与常规处理工艺联用的中试对比试验研究, 发现饮用水处理中无机物的去除, 预臭氧化工艺效果最好; 在除锰方面高锰酸钾预氧化工艺最好; 有机物指标 COD_{Mn} , DOC、 UV_{254} 的去除预臭氧工艺最好, 高锰酸钾预氧化与预氯化效果接近; 对 AOC 指标的去除效果高锰酸钾预氧化最好; 又进行了高锰酸钾预氧化和臭氧预氧化的经济费用分析, 发现在处理效果相近时, 高锰酸钾预氧化的费用大大低于臭氧预氧化。

关键词: 高锰酸钾预氧化; 预臭氧化; 预氯化; 常规处理; 饮用水

饮用水常规处理工艺的主要去除对象是水源水中的悬浮物、胶体物质和细菌。以水中的浊度、色度和细菌总数为工艺控制的主要目标, 对于水质良好的水源, 常规处理工艺可获得安全合格的饮用水, 随着水源的污染, 常规处理工艺也可去除部分有机物。随着工业的迅速发展, 水体的污染日益加重, 同时随着水质分析技术逐渐改进, 水源水和饮用水中微量污染物的种类不断增加, 使水体的物理、化学性质认识发生了显著变化, 面对这些变化常规工艺处理显得力不从心。大量文献表明^[1,2,3], 受污染原水经常规的混凝、沉淀和过滤, 只能去除水中有机物 20%—30%。黄浦江原水中的微污染物质主要为有机物、氨氮、锰等物质^[4]。预处理通常是指在常规处理工艺前面, 采用适当的物理、化学和生物的处理方法, 对水中的污染物进行初级处理^[5]。同时可以使常规处理更好的发挥作用, 减轻常规处理的负担, 改善和提高饮用水水质。本文针对黄浦江微污染水源进行三种不同预氧化工艺的对比研究, 以确定最佳预氧化工艺。

1 材料与方法

1.1 试验装置与流程

试验装置与工艺流程见图 1。

1.2 试验条件和工艺参数

在对比试验期间, 试验条件见表 1。

1.3 测定指标及其方法

- 1) 浊度的测定: 采用 HACH 2100 型实验室浊度仪;
- 2) 色度的测定: 采用铂钴标准比色法;
- 3) 氨氮的测定: 采用纳氏试剂比色法 (使用 722—GW 型分光光度计);
- 4) 铁的测定: 采用邻二氮菲比色法 (使用 722—GW 型分光光度计);
- 5) 锰的测定: 采用过硫酸铵比色法 (使用 722—GW 型分光光度计);
- 6) 亚硝酸盐的测定: 采用重氮化偶合比色法 (使用 722—GW 型分光光度计);
- 7) 溶解氧的测定: 采用碘量法;
- 8) COD_{Mn} 的测定: 采用酸性高锰酸钾法 (使用指针式电热恒温水浴锅);
- 9) UV_{254} 的测定: 采用 751—GW 型分光光度计;
- 10) DOC 的测定: 采用 TOC 仪测定 (外送测定);

¹基金项目: 国家 863 高技术研究发展计划资助项目(2002AA601130); 国家科技攻关计划重大项目资助 (2003BA808A17)

11) AOC 的测定：外送国环清华大学环境工程设计研究院测定。

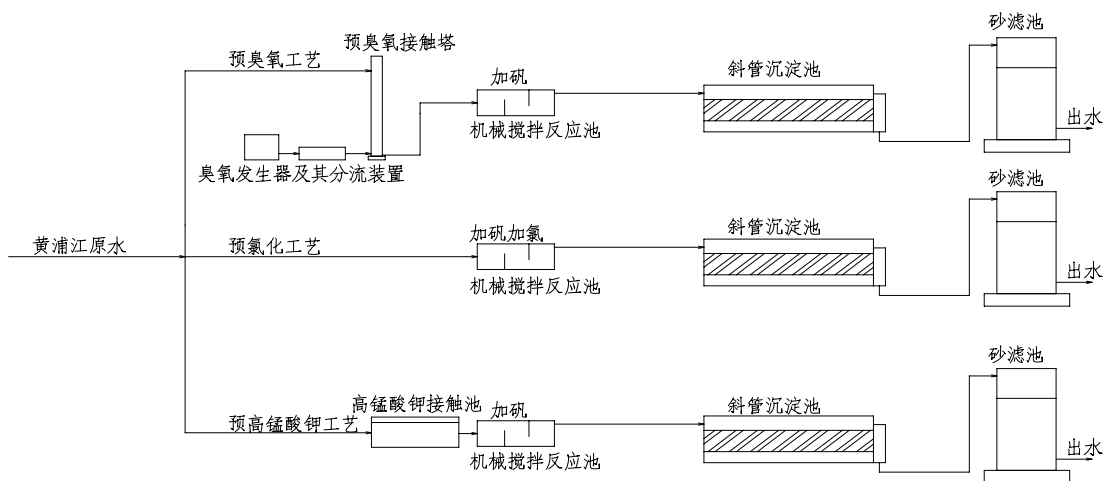


图 1 三种预氧化工艺试验流程图

表 1 三种预氧化工艺参数对照表

条件\工艺	预氯化	高锰酸钾预氧化	预臭氧化
水量 (m ³ /h)	1.0	1.0	1.0
硫酸铝加注量 (mg/L)	40-47	41-49	30-45
氧化剂加注量 (mg/L)	3.5-4.5	1.0	1.0
混凝时间 (min)	15	15	15
沉淀时间 (min)	90	90	90
砂滤时间 (min)	8	8	8
滤后水浑浊度 (NTU)	0.2-0.5	0.2-0.5	0.2-0.5

2 结果与讨论

2.1 浊度去除效果

由表 2 可知，相同加矾量条件下三种预处理工艺系统出水浑浊度各不相同。三种预处理工艺系统加矾量近似相等，预氯化工艺系统出水浑浊度比预臭氧化工艺系统出水浑浊度高出 1.38 倍；高锰酸钾预氧化工艺系统出水浑浊度比预臭氧化工艺系统出水浑浊度高出 1.55 倍。

由表 3 可知，在相同出水浑浊度条件下三种预处理工艺系统加矾量各不相同。

虽然三种预处理工艺系统出水浑浊度大致一样，预臭氧化工艺系统与预氯化工艺系统相比可以节约混凝剂投加量 23.8%，预臭氧化工艺系统与高锰酸钾化预氧化工艺系统相比可以节约混凝剂投加量 40.6%。因此原水采用预臭氧化工艺系统优于预氯化工艺系统和高锰酸钾预氧化工艺系统，可以大大的节约矾耗成本。

表 2 三种预处理工艺系统在相同加矾量条件下的出水浑浊度

工艺	加 矾 量 (mg/L)	原 水 浑 浊 度 (NTU)	出水浑浊度 (NTU)
臭氧预处理+常规处理	40	36	0.29
加氯预处理+常规处理	42	36	0.4
高锰酸钾预处理+常规处理	41	36	0.45

表 3 三种预处理工艺系统在相同出水浑浊度条件下的加矾量

工艺	加矾量 (mg/L)	原水浑浊度 (NTU)	出水浑浊度 (NTU)
臭氧预处理+常规处理	32	32	0.37
加氯预处理+常规处理	42	32	0.356
高锰酸钾预处理+常规处理	45	32	0.36

由表 4 可知，预臭氧化+常规处理工艺（简称预臭氧工艺）对浑浊度的平均去除率为 99.3%，预氯化+常规处理（简称预氯化工艺）对浑浊度的平均去除率为 99.0%，高锰酸钾预氧化+常规处理工艺（简称高锰酸钾预氧化工艺）对浑浊度的平均去除率为 98.87%。

2.2 色度去除效果

由表 4 可知，预臭氧化工艺系统对色度的平均去除率为 86.4%，预氯化工艺系统对色度的平均去除率为 62.3%，高锰酸钾预氧化工艺系统对色度的平均去除率为 47.9%。预氯化工艺系统比预臭氧化工艺系统出水色度平均去除率下降 24.1 个百分点，高锰酸钾预氧化工艺系统比预臭氧化工艺系统出水色度平均去除率下降 38.5 个百分点。由此可见，预臭氧化工艺系统能大幅度提高滤后水的感官性状指标，充分体现出臭氧较强的脱色的能力，能将天然水中

带色的腐殖酸氧化而达到除色目的。

2.3 铁和锰的去除效果

由表 4 可知，预臭氧工艺系统平均去除水中铁 98.7%，去除锰 66.5%；预氯化工艺系统平均去除水中铁 98.2%，去除锰 44.7%；高锰酸钾预氧化工艺系统平均去除水中铁 98.6%，去除锰 77.3%；三种预处理工艺系统对铁的去除能力相等，但对锰的去除有较大差别，高锰酸钾工艺系统去除效果最好，预氯化系统最差，结果与高锰酸钾预氧化除锰静态试验结果一致。

2.4 氨氮的去除

由表 4 可知，预臭氧化净水工艺滤后水中氨氮基本不变，且有时略有升高现象，其原因是氨氮的去除关键是靠生物硝化作用完成，低臭氧投加量不能分解氨氮，相反臭氧还能把水中有机氮转化为氨氮，使出水氨氮升高。预臭氧化工艺系统全程氨氮去除率只有 13.2%。预氯化工艺系统氨氮去除率为 20.1%，主要是氨能和氯结合形成氯胺及其它氯的消毒副产物，从而提高了原水氨氮的去除率。高锰酸钾预氧化工艺系统氨氮去除率为 4.8%，去除效果不明显。

表 4 三种预处理工艺与常规工艺联用对无机物的去除

水样 项目	原水 1	预臭氧+ 常规处理	原水 2	预高锰酸钾 +常规处理	原水 3	预氯化+ 常规处理
平均浑浊度 (NTU)	45.7	0.3	44.3	0.5	45.7	0.47
去除率 (%)	99.3		98.87		99.0	
平均色度 (CU)	22	3	19.4	10.1	22	8.3
去除率 (%)	86.4		47.9		62.3	
平均总锰 (mg/L)	0.21	0.07	0.22	0.05	0.21	0.11
去除率 (%)	66.5		77.3		47.4	
平均总铁 (mg/L)	1.45	0.019	1.55	0.022	1.45	0.026
去除率 (%)	98.7		98.6		98.2	
平均氨氮 (mg/L)	1.89	1.64	2.45	2.38	1.89	1.51
去除率 (%)	13.2		4.8		20.1	
亚硝酸盐 (mg/L)	0.116	0.023	0.123	0.099	0.116	0.014
去除率 (%)	80.2		19.5		87.9	
硝酸盐 (mg/L)	1.65	2.68	1.12	1.55	1.65	2.73
去除率 (%)	-62.4		-38.4		-65.5	
溶解氧 (mg/L)	7.5	18.4	7.03	9.61	7.5	11

2.5 亚硝酸盐去除效果比较

由表 4 可知，预臭氧化工艺系统滤后水中的亚硝酸盐平均浓度为 0.023mg/L，去除率 80.2%；预氯化工艺系统滤后水中亚硝酸盐平均浓度为 0.014mg/L，去除率 87.9%；高锰酸钾预氧化工艺系统滤后水中亚硝酸盐平均浓度为 0.099mg/L，去除率 19.2%。预臭氧化工艺和预氯化工艺滤后水中亚硝酸盐的去除率高低还取决于原水预氧化剂投加量的多少，预氧化剂投加量多，则亚硝酸盐去除率高，预氧化剂投加量少，则亚硝酸盐去除率低。但高锰酸钾预氧化工艺系统对亚硝酸盐去除率很低。

2.6 对水中溶解氧的影响

由表 4 可知，预臭氧化工艺系统滤后水溶解氧达到了过饱和状态，说明臭氧不但具有强氧化剂作用，而且臭氧分子进入水中与还原物质氧化后，迅速释放出氧气，使水中溶解氧大量增加，达到溶解氧饱和状态，这为以后生物活性炭滤池生物生长繁衍提供了必要条件。

2.7 三种预处理工艺分别与常规处理联用对水中有机物的去除效果

1) 耗氧量 COD_{Mn} 的去除效果

由表 5 和图 2 可知, 原水预臭氧化净水工艺系统滤池出水全程 COD_{Mn} 的平均去除率为 52.1%, 原水预氯化净水工艺系统滤池出水全程 COD_{Mn} 的平均去除率为 44.1%, 原水高锰酸钾预氧化净水工艺系统滤池出水全程 COD_{Mn} 的平均去除率为 33.8%。臭氧的氧化能力大于氯和高锰酸钾, 预臭氧化净水工艺系统比预氯化工艺系统对 COD_{Mn} 的平均去除率高 10 个百分点。预臭氧化净水工艺系统比预高锰酸钾净水工艺系统对 COD_{Mn} 的平均去除率高 18.3%。

2) UV_{254} 的去除效果比较

由表 5 和图 2 可知, 原水预臭氧化工艺净水工艺滤池出水全程 UV_{254} 的去除率为 85.3%, 原水预氯化工艺净水工艺滤池出水全程 UV_{254} 的去除率为 79.8%, 原水高锰酸钾预氧化净水工艺滤池出水全程 UV_{254} 的去除率为 74.4%。臭氧的氧化能力大于氯和高锰酸钾的氧化能力, 预臭氧化净水工艺比预氯化净水工艺对 UV_{254} 的平均去除率高 5.5 个百分点。预臭氧化净水工艺比高锰酸钾预氧化净水工艺对 UV_{254} 的平均去除率高 10.9 个百分点。臭氧预处理去除 UV_{254} 高的原因是臭氧能将水中芳香族化合物的苯环打开, 将大分子、难被吸收、难生物降解的有机物(如芳香族化合物)氧化为小分子有机物, 这将为常规处理工艺的后续深度处理臭氧—生物活性炭工艺提供了去除有机物的条件。

3) DOC(溶解性有机碳)去除效果

由表 5 和图 3 可知, DOC 值通常用来评价水体被溶解性有机物污染程度的大小和净水后水质的好坏, 该指标是用碳的含量的多少来描述水中含碳有机物总量的多少。通过该指标来观察滤后水中 DOC 的含量, 考察各工艺流程对 DOC 的去除能力, 也为三种预处理净水工艺选择提供依据。原水预臭氧化净水工艺滤池出水全程 DOC 的平均去除率为 34.6%, 原水预氯化净水工艺滤池出水全程 DOC 的平均去除率为 32%, 原水高锰酸钾预氧化净水工艺滤池出水

全程 DOC 的平均去除率为 28.2%。预臭氧化处理比预氯化处理后的滤后水 DOC 去除率提高 2.6 个百分点, 比高锰酸钾预氧化处理后的滤后水中 DOC 去除率提高 6.4 个百分点。

表 5 三种预氧化方法分别与常规处理联用出水中有机物的浓度

项目 \ 水样	原水 1	预臭氧 + 常规处理	原水 2	预高锰酸钾 + 常规处理	原水 3	预氯化 + 常规处理
平均耗氧量 (mg/L)	5.37	2.57	5.37	3.0	6.0	3.97
平均 UV_{254} 值 (cm^{-1})	0.400	0.059	0.4	0.081	0.383	0.098
平均 DOC 值 (mg/L)	5.2	3.4	5.0	3.4	6.4	4.6

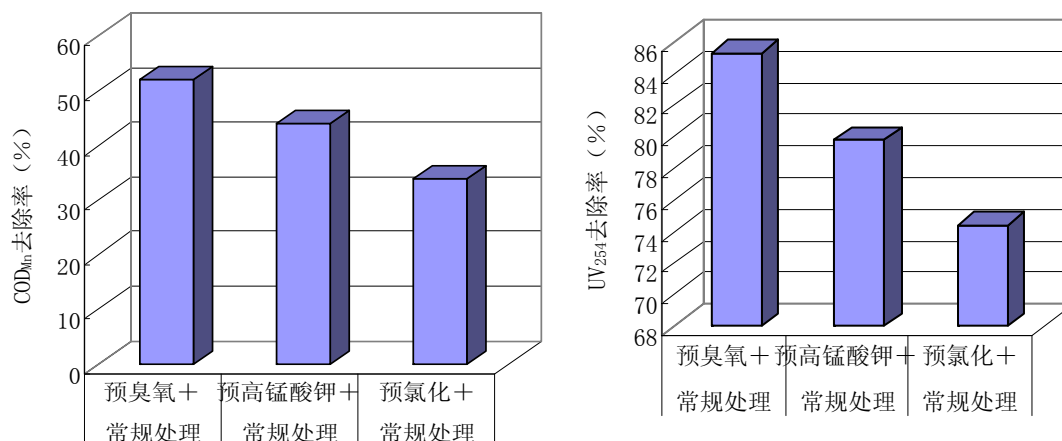


图 2 三种预氧化方法分别与常规处理联用对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率

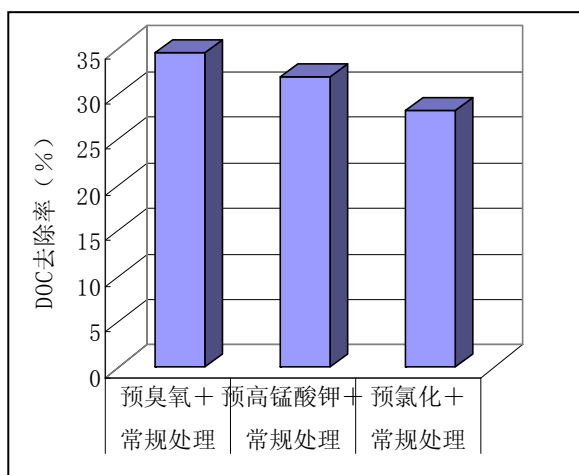


图3 三种预氧化方法分别与常规处理联用对 DOC 的去除率

2.8 AOC 的去除效果

由表 6 中的可同化有机碳 AOC (Assimilable Organic Carbon) 测定数据可以看出, 不管是接种 P17 菌还是接种 NOX 菌, 培养计数结果均一致, 经臭氧氧化后的水中的 AOC-P17 和 AOC-NOX 浓度均大幅度上升。尤其是 AOC-P17 增长量更大, 沉淀后水中的 AOC-P17 由 212 $\mu\text{g/L}$ 上升到 788 $\mu\text{g/L}$, 净增长 270%; 石英砂过滤工艺可去除 46.8% 的 AOC-P17, 这对研究饮用水中 AOC 去除技术有重要意义; 但经氯消毒后, AOC-P17 上升到 1112 $\mu\text{g/L}$, 净增 165%。从 AOC-NOX 的测定结果看, 沉淀后水中的 AOC-NOX 净增 340%, 滤后水中下降 16%, 经氯消毒后, AOC-NOX 仍旧增加到 124 $\mu\text{g/L}$ 。混凝、沉淀和过滤工艺可去除总 AOC 约 42.7%, 经氯消毒会增加 136%。综上所述, 由于臭氧可以分解、氧化部分大分子的、细菌不易降解利用的有机物, 生成小分子的、易被细菌氧化分解的有机物 (有利于 GAC 去除), 导致臭氧氧化后 AOC 增加。因而, 臭氧氧化后溶解性 NOM 的可生化降解性得到了提高, 臭氧常与生物活性炭过滤相结合以去除臭氧氧化后所产生的可生化降解有机物。根据有关文献报道, 当臭氧投加量不大于 2 mg/L , 即低投加量条件下, 这种氧化没有彻底进行, 也就是说臭氧并没有将有机物都氧化成为二氧化碳和水, 而是生成了一些小分子易降解的中间产物, 如小分子有机酸, 醛, 酮等。这些小分子易降解物质可被细菌利用以合成自身组成物质, 因此水中的 AOC 含量有所提高, 而且 AOC 的增加量与臭氧投加量之间存在线性关系。但臭氧投加到临界点时, 可使水中难降解有机物彻底氧化为水和二氧化碳, 水中 AOC 含量不会提高。但臭氧投加量达到临界点时, 如王占生等认为超过 2 mg/L , 可使水中 AOC 值下降, 因为臭氧投加到一定程度, 会将臭氧氧化的中间产物进一步氧化为二氧化碳和水。根据国内外有关报道, 臭氧对水中 AOC 含量的影响与水中 TOC 的含量密切相关。

表 6 三种预氧化方法分别与常规处理联用工艺中 AOC 含量的变化

水样	AOC-P17 ($\mu\text{g/L}$)			AOC-NOX ($\mu\text{g/L}$)			总 AOC ($\mu\text{g/L}$)		
	预 臭 氧 化	预 高 锰 酸 钾	预 氯 化	预 臭 氧 化	预 高 锰 酸 钾	预 氯 化	预 臭 氧 化	预 高 锰 酸 钾	预 氯 化
原水	2 27	227	2 27	1 0	10	1 0	2 37	237	2 37
滤后水	5 0	23	3 6	1 3	11	6 . 25	6 3	34	4 1
去 除 率 (%)	7 8. 0	89 . 9	8 4. 9	— 30	— 10	3 7. 5	7 3. 4	85 . 7	8 2. 5

在预氯化工艺过程中, 水中 AOC 含量也与水中 TOC 的含量密切相关。有关文献中介绍, 氯化过的水样中 AOC 值有所增加。王占生等得出氯化可使水中 AOC 含量大幅度增长, 且少量氯 (1 mg/L) 可使水中 AOC 含量升至初始值的 3 倍以上; 同时发现一个转折点, 但当加氯量在大于约 1 mg 氯/ mgDOC 左右时, AOC 值将降低, 表明氯将部分可同化有机物进一

步氧化成二氧化碳和水,使 AOC 值下降;但如果再增加投氯量来降低 AOC 是不合适的,会导致氯代消毒副产物的增加。本课题预氯化过程中,一次性向原水中加氯,投加量为 3.5-4.5mg/L,滤后出水余氯量控制在 1.5-2.5mg/L。原水中 DOC 接近 5.0 mg/L。加氯量与 DOC 的比值接近于 1。因此,从表 6 中的数据可见,预氯化之后的 AOC 值下降基本接近上所述情况。

3 高锰酸钾预氧化和臭氧预氧化工艺的经济比较

采用臭氧预氧化去除水中微污染物质,需要臭氧发生器、臭氧反应接触塔、空压机、尾气回收装置及相应的耐腐蚀设施,投资巨大,对于一个中等规模的水厂(10 万 t/d)投资高达几千万;对于高锰酸钾预氧化工艺主要投资是增加一套高锰酸钾的投加和控制系统,相同规模的水厂投资仅为预臭氧化工艺的 1/20~1/50。

预臭氧化工艺不仅初期投资巨大,而且日常运行费用(包括电费、人工费、设备折旧费等)较高,国内预臭氧化工艺的运行费用为 0.06-0.20 元/m³水;高锰酸钾药剂费为每吨 10000 元,以每千吨水平平均加注 1.0 公斤高锰酸钾溶液计算,每吨水药剂费用为 0.01 元,考虑人工、电费等,每吨水运行费用 0.015 元,大大低于预臭氧化工艺的运行费用。

4. 结论

通过高锰酸钾预氧化、臭氧预氧化、预氯化的中试对比试验,发现对水中有机物、铁、锰、消毒副产物和致突变活性的去除方面,高锰酸钾预氧化、臭氧预氧化都优于预氯化;还进行了高锰酸钾预氧化和臭氧预氧化的经济费用分析,发现在处理效果相近时,高锰酸钾预氧化的费用大大低于臭氧预氧化,最终选择了高锰酸钾预氧化作为预处理方法,和常规工艺以及臭氧-生物活性炭工艺组合联用。三种预处理+常规处理工艺对比试验的结论要点如下:

1) 对比试验结果表明,三种预处理工艺对水中无机污染物(除锰外)的去除效果,预臭氧工艺最好,高锰酸钾预氧化与预氯化效果接近。高锰酸钾预氧化工艺除锰效果最好。

2) 对水中有机污染物指标 COD_{Mn}, DOC、UV₂₅₄、的去除效果预臭氧工艺为最好,高锰酸钾预氧化与预氯化效果接近。对 AOC 指标的去除效果高锰酸钾预氧化最好。

3) 从总体出水水质上看,预臭氧化+常规处理工艺优于高锰酸钾预氧化+常规处理工艺,但通过费用分析可知高锰酸钾预氧化工艺投资和运行费用远低于预臭氧化工艺。

参考文献:

- [1] Carlson Gary, Silverstein Joann. Effect of ozonation on sorption of natural organic matter by biofilm. Water Research, 1997, Vol.31 (10): 2467-2478.
- [2] Alex A Yavich, Kyung-Hyuk Lee, KDaan-Chung Chen, et al. Evaluation of biodegradability of NOM after ozonation. Water Research, 2004, Vol.38(12):2839-2846.
- [3] Urs von Gunten. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Water Res, 2003, Vol.37(7):1443-1467.
- [4] 高乃云,严敏,乐林生. 饮用水强化处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [5] 张红专,高乃云,王海亮,等. 给水预臭氧化与预氯化对比试验研究[J]. 给水排水, 2005, 31(4): 34-37.