

预臭氧氧化强化常规工艺去除黄浦江原水中污染物

李学艳¹, 马 垚¹, 徐飞飞², 黄 勇¹, 高乃云³

(1. 苏州科技学院 环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215011; 2. 上海市水利工程设计研究院, 上海 200061; 3. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 以上海某自来水厂设计规模为 $7\,500\text{ m}^3/\text{d}$ 的臭氧/生物活性炭示范工程(预臭氧/高密度澄清池/砂滤/后臭氧/生物活性炭滤池)为研究背景,考察不同预臭氧投量下常规工艺对微污染黄浦江原水的处理效果。通过考察不同预臭氧投量下澄清池、砂滤工艺对浊度、DOC、 COD_{Mn} 、 UV_{254} 等指标的去除效果,以确定最优的预臭氧投量。结果表明,单独砂滤及澄清池对 COD_{Mn} 、DOC及 UV_{254} 基本没有去除效果,但预臭氧化工艺能强化常规工艺对这些指标的去除。预臭氧对原水中亚硝酸盐氮的去除效果较好,当水力负荷分别为 $2\,000$ 和 $6\,000\text{ m}^3/\text{d}$,预臭氧投量为 1.5 mg/L 时,工艺出水浊度均低于 0.1 NTU 。

关键词: 预臭氧; 生物活性炭; 深度处理; 黄浦江原水

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2013)23-0038-04

Conventional Treatment Process Enhanced by Pre-ozonation for Removing Pollutants in Raw Water from Huangpu River

LI Xue-yan¹, MA Yao¹, XU Fei-fei², HUANG Yong¹, GAO Nai-yun³

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China; 2. Shanghai Water Engineering Design and Research Institute, Shanghai 200061, China; 3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Based on a $7\,500\text{ m}^3/\text{d}$ demonstration project using pre-ozonation, high density clarifier, sand filter, post-ozonation and biological activated carbon filter at a waterworks in Shanghai, the effect of different pre-ozone doses on the conventional treatment processes of raw water from the Huangpu River was investigated. The turbidity, DOC, COD_{Mn} and UV_{254} of the effluent from the clarifier and the sand filters were evaluated to determine an optimal pre-ozone dose. Both the clarifier and the sand filter had no effect on the removal of DOC, COD_{Mn} and UV_{254} , but the pre-ozonation could enhance the removal of these indexes in the conventional treatment processes. The nitrite in raw water was effectively removed by pre-ozonation. When the pre-ozone dose was 1.5 mg/L , the turbidity of the effluent was below 0.1 NTU at hydraulic loading rates of $2\,000\text{ m}^3/\text{d}$ and $6\,000\text{ m}^3/\text{d}$.

Key words: pre-ozonation; biological activated carbon; advanced treatment; raw water from Huangpu River

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51108291); 苏州科技学院基金资助项目(341011204); 江苏省环境科学与工程重点实验室开放基金资助项目(ZD111025)

随着人们生活水平的提高以及水体污染的加剧, 常规给水处理工艺已经不能满足要求^[1-2]。以预臭氧氧化代替预氯化, 可以使水中一些不易生物降解的有机物变成可生物降解的有机物, 同时强化助凝效果^[3-5]。笔者以上海某水厂及国家“863”示范工程为依托, 分析了出水浊度、DOC、COD_{Mn}及 UV₂₅₄等指标的变化, 以期进一步优化工艺和提高出水水质。

1 试验材料与方法

1.1 工程概况

试验为期 9 个月, 完整工艺流程见图 1, 本研究主要考察后臭氧单元之前的去除效果。根据滤池水位调节清水阀开启度, 以保证恒水位过滤。根据过滤时间或滤池水头损失设定值确定自动反冲洗或进行人工强制反冲洗。滤池采用气水分别单独反冲洗, 以长柄滤头配水配气: 气冲强度为 55 m³/(h·m²), 气冲时间为 3~5 min; 水冲强度为 25 m³/(h·m²), 水冲时间为 10 min 左右。冲洗水泵设于活性炭滤池管廊内, 共 4 台(3 用 1 备), 每台流量为 1 317 m³/h, 扬程为 98 kPa。冲洗鼓风机设在臭氧制备车间旁。

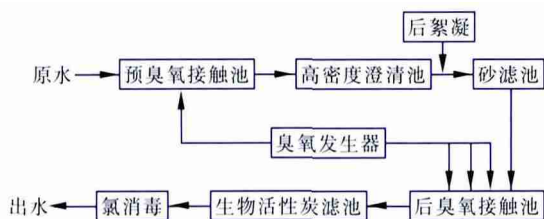


图 1 水厂示范工程工艺流程

Fig. 1 Flow chart of demonstration engineering's process in waterworks

1.2 分析项目与方法

UV₂₅₄: 分光光度法, COD_{Mn}: 酸性高锰酸钾法, 浊度: Hach 2100N 浊度仪, TOC: 岛津 TOC-V_{CPH} 测定仪。超纯水采用 MilliQ 装置制备; 高锰酸钾、草酸钠等均为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 低负荷下预臭氧投量对去除污染物的影响

臭氧投加量和臭氧接触时间是臭氧化工艺的两个重要参数。由于臭氧接触时间固定为 3 min, 因而优化预臭氧参数在于改变预臭氧投加量。据中试研究, 预臭氧投量在 1.0 mg/L 左右时, 能有效去除有机物(包括消毒副产物的前驱物)。在本研究中, 设

定预臭氧投量分别为 0.5、0.75、1.0、1.25 和 1.5 mg/L。预臭氧本身对于浊度、COD_{Mn} 的去除效果并不显著, 有时甚至会产生负影响, 故以澄清池及砂滤池处理后的去除情况表征预臭氧的作用。分别在低水力负荷(2 000 m³/d)和高水力负荷(6 000 m³/d)情况下调整预臭氧投量, 考察对各指标的去除效果。

当进水负荷为 2 000 m³/d 时, 水在澄清池和滤池中的停留时间相对较长, 有利于絮凝沉淀; 但此时的流速较慢, 紊动性减弱, 导致臭氧的传质效率降低。

浊度是反映水中悬浮物以及胶体浓度的指标。原水经预臭氧后, 对浊度的去除效果不明显, 有时还出现了负去除。分析原因可能是预臭氧破坏了藻类细胞, 使胞内物释放到水体中; 或者氧化产生的含氧官能团有机物(如羧酸等)与金属盐的水解产物、钙盐等形成了聚合物, 从而提高了出水浊度值。

经澄清池处理后对浊度的去除率都超过了 94%, 预臭氧投量的增加对于去除浊度的促进作用不明显, 在臭氧投量最小时对浊度的去除率反而最大, 这说明臭氧的助凝作用主要体现在对有机物的去除上。滤池对浊度的去除作用较小, 去除率在 2%~5% 之间。原水经预臭氧、澄清池、滤池处理后, 浊度的总降低率与预臭氧投量之间不存在明显的相关性, 均保持在 97% 以上, 滤池出水浊度 < 0.1 NTU, 说明较低投量(0.5 mg/L)的预臭氧就能起到助凝作用。低负荷下预臭氧投量对去除 COD_{Mn} 的影响见图 2。

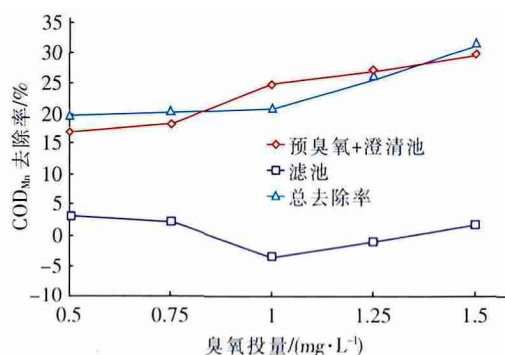


图 2 低负荷下预臭氧投量对去除 COD_{Mn} 的影响

Fig. 2 Effect of ozone dosage on COD_{Mn} removal with low load during pre-ozonation

黄浦江原水的 COD_{Mn} 值常年较高, 经过预臭氧后, COD_{Mn} 值都略有增加, 且与预臭氧投量之间呈正相关, 这是由于预臭氧可将难以被高锰酸钾氧化的

有机物氧化成可被高锰酸钾氧化的有机物。经滤池后,对 COD_{Mn} 的去除率随预臭氧投量的增加而提高,在 1.5 mg/L 时达到最大(为 31.4%)。如果继续增加臭氧投量,易于絮凝的有机物可能会被氧化成难以絮凝的小分子有机物,不利于后续的混凝沉淀,从而影响到出水水质。砂滤池对 COD_{Mn} 的去除作用不明显。

UV_{254} 代表的是水中带共轭双键、不饱和键的化合物,臭氧对该部分有机物的去除效果显著。经分析,预臭氧对 UV_{254} 的去除率在 10% 左右;水样经过滤池后,对 UV_{254} 的去除率随臭氧投量的增加呈上升趋势,预臭氧投量为 1.5 mg/L 时去除率为 24% ,较 0.5 mg/L 时提高了 6% ;臭氧投量对砂滤池去除 UV_{254} 的促进作用不明显,砂滤池对 UV_{254} 的去除前期依靠物理作用,后期还有部分生物作用(如图3所示)。

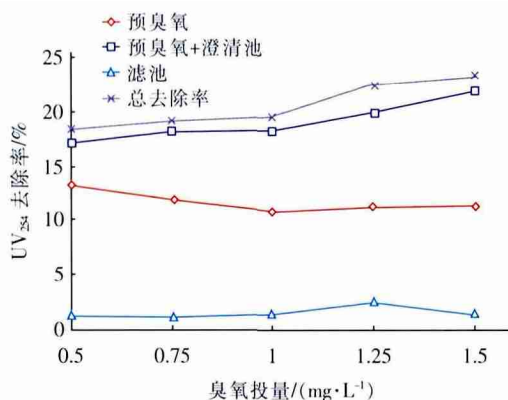


图3 低负荷下预臭氧投量对去除 UV_{254} 的影响

Fig.3 Effect of ozone dosage on UV_{254} removal with low load during pre-ozonation

臭氧能将某些难溶的有机物分解为可溶性的小分子有机物,而这些小分子有机物可附着在大的无机颗粒上,从而被滤层截留去除;另有一部分有机物被直接转化成无机物。经过澄清池和滤池后,对 DOC 的总去除率逐渐增加,在臭氧投加量为 1.25 mg/L 和 1.5 mg/L 时对 DOC 的去除率均达到 25% 左右,远大于低臭氧投量下的去除率(如图4所示)。这说明提高预臭氧投加量有利于常规工艺去除 DOC。最佳臭氧投量的确定需要综合考虑对浊度、 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、DOC 的去除,其中 UV_{254} 和 DOC 与部分有毒有害有机物有良好的相关性,应作为主要参考依据。因此在该进水负荷下,最佳预臭氧投量为 1.5 mg/L 。

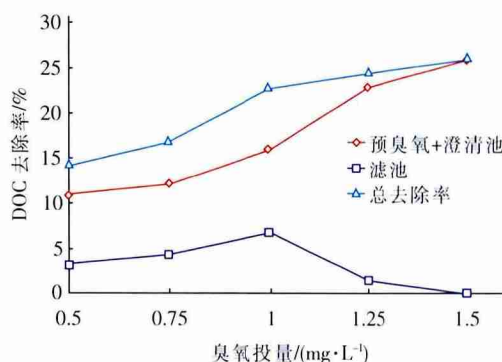


图4 低负荷下预臭氧投量对去除 DOC 的影响

Fig.4 Effect of ozone dosage on DOC removal with low load during pre-ozonation

2.2 高负荷下预臭氧投量对去除污染物的影响

待工艺运行达到稳定后,进水负荷保持在 $6000 \text{ m}^3/\text{d}$,水温相对低负荷时也有所提升($27 \sim 28^\circ\text{C}$),此时高密度澄清池的运行更加稳定,处理效果相比运行初期有较大提升。

原水至预臭氧接触池有较长一段输水管道,经过几个月的运行后,管道里积存了较多的沉积物,致使预臭氧出水浊度较黄浦江原水有较大的提高。随着预臭氧投量的增加,常规工艺对浊度的去除率略有提高,从 0.5 mg/L 时的 97.8% 提升到 1.5 mg/L 时的 98.9% 。原水经过预臭氧后 COD_{Mn} 值都略微增加,经滤池后,对 COD_{Mn} 的去除率随预臭氧投量的增加而增大,当预臭氧投量为 1.5 mg/L 时去除率达到 42.7% (见图5)。

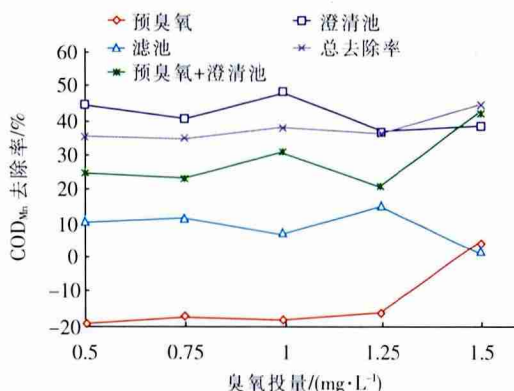


图5 高负荷下预臭氧投量对去除 COD_{Mn} 的影响

Fig.5 Effect of ozone dosage on COD_{Mn} removal with high load during pre-ozonation

滤池对 COD_{Mn} 的去除率在 10% 左右,这同水力负荷为 $2000 \text{ m}^3/\text{d}$ 时的相似。预臭氧投量为 1.5 mg/L 时滤池对 COD_{Mn} 的去除率较低,这说明高密度

澄清池的絮凝沉淀作用较理想,可有效截留有机物。经滤池后对 COD_{Mn} 的总去除率仍然是 1.5 mg/L 时最大,这与低负荷下的去除规律相同。

预臭氧对 UV_{254} 的去除率随预臭氧投量的增加而提高,但澄清池对 UV_{254} 的去除率有所降低。有研究表明^[6]:对 DOC 含量较高的原水进行预臭氧化或者采用高臭氧量和高 pH 值,则可能产生过多高电荷、小分子有机物,不利于改善混凝和过滤效果。预臭氧的投量大,生成的小分子物质反而可能会影响澄清池对有机物的去除。不过对 UV_{254} 的总去除率仍随预臭氧投量的增加而逐渐提高。当预臭氧投量为 1.5 mg/L 时,对 UV_{254} 的总去除率达到 52.7% (见图 6)。

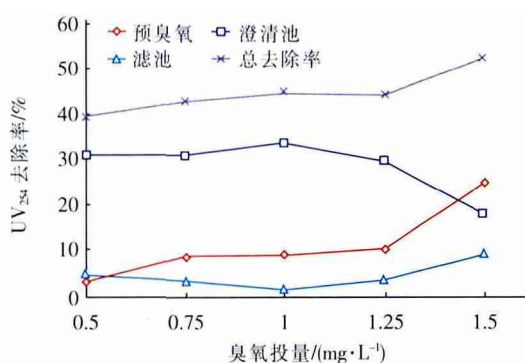


图 6 高负荷下预臭氧投量对去除 UV_{254} 的影响

Fig. 6 Effect of ozone dosage on UV_{254} removal with high load during pre-ozonation

2.3 对氨氮和亚硝酸盐氮的去除

原水中的氨氮和亚硝酸盐氮浓度分别为 0.10 mg/L 和 $0.05 \sim 0.008 \text{ mg/L}$ 。在不同进水负荷下,高密度澄清池出水的亚硝酸盐氮含量都有明显增加。预臭氧接触池出水的亚硝酸盐氮浓度都明显减少,而氨氮值提高到原水的 $3 \sim 8$ 倍。这可能是因为臭氧将部分有机氮转化为无机氮,而亚硝酸盐氮被氧化为硝酸盐氮。

3 结论

① 采用预臭氧强化常规工艺处理黄浦江原水,当进水负荷为 $2000 \text{ m}^3/\text{d}$ 、预臭氧投量为 1.5 mg/L 时,对浊度、 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、DOC 的去除率分别为 98.2% 、 31.4% 、 24% 、 25% 。

② 当进水负荷为 $6000 \text{ m}^3/\text{d}$ 、预臭氧投量为 1.5 mg/L 时,对浊度、 COD_{Mn} 、 UV_{254} 的去除率分别为

98.9% 、 42.7% 、 52.7% 。

③ 在不同进水负荷下,臭氧投量为 1.5 mg/L 时常规工艺对各污染物的去除效果最好,且在高负荷下对有机物的去除率明显高于低负荷下的。因此,在实际生产运行中,降低负荷时应适当增加预臭氧投量。

④ 在不同进水负荷下,原水经过高密度澄清池后,亚硝酸盐氮含量都有明显的增加。预臭氧接触池出水的亚硝酸盐氮浓度都明显减少,但氨氮值提高到原水的 $3 \sim 8$ 倍。

参考文献:

- [1] 马军,冯琦. 给水处理面临的主要问题与技术发展对策[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2000, 33(2): 49-52.
- [2] 肖羽堂,刘辉. 我国水资源污染与饮用水安全性研究[J]. 长江流域资源与环境, 2001, 10(1): 51-59.
- [3] 伍海辉,高乃云,贺道红,等. 臭氧活性炭工艺中卤乙酸生成潜能与相对分子质量分布关系的研究[J]. 环境科学, 2006, 27(10): 2035-2039.
- [4] 汪晶,高乃云,刘成,等. 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[J]. 城市公用事业, 2005, 19(1): 27-29.
- [5] 刘帅霞,汪蕊. 预臭氧与后臭氧-生物活性炭联用工艺研究[J]. 环境科学, 2005, 26(6): 79-83.
- [6] 王琳,王宝贞. 饮用水深度处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.



作者简介: 李学艳(1976-), 女, 黑龙江齐齐哈尔人, 博士, 副教授, 主要从事给水深度处理工艺与理论研究。

E-mail: lxyhit@sina.com

收稿日期: 2013-05-20