

饮用水臭氧应用安全性研究

刘海龙^{1,2} 王东升² 王瑞军³

(1 山西大学环境与资源学院,太原 030006; 2 中国科学院生态环境研究中心,北京 100085;

3 山西吉瑞新能源科技有限公司,太原 030006)

摘要 对预臭氧、臭氧—生物活性炭等技术与常规水处理工艺联用中有机物去除效果、消毒副产物 THMFP 的消除等进行了研究。结果表明:采用适量臭氧(如 1 mg/L)预氧化,可有效提高混凝过程中有机物去除率;THMFP 从常规处理的 116 $\mu\text{g/L}$ 降至 78 $\mu\text{g/L}$ (1 mg/LO₃)。与预臭氧强化混凝联用的臭氧—生物活性炭工艺能进一步降低 DOC 和 THMFP。研究发现:溴酸盐随着臭氧含量呈现起伏变化,溴酸盐相关前驱物不易分离去除。两次臭氧投加(预臭氧和主臭氧)均导致溴酸盐、AOC 和甲醛升高;其含量可分别在后续的混凝过滤及生物活性炭过程中得到控制,仅 AOC 含量较原水和常规工艺出水有所升高。

关键词 臭氧 混凝 消毒副产物 安全性

Study on the safety of the application of ozonation in drinking water treatment

Liu Hailong^{1,2}, Wang Dongsheng², Wang Ruijun³

(1. School of Environmental Sciences and Resources, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Shanxi Jirui New Energy Technology Co., Ltd., Taiyuan 030006, China)

Abstract: This paper studied the organic and DBPs (disinfection by-products) removal and the ozone related by-products in the preozonation, ozonation-BAC (biological activated carbon) and their combination with conventional treatment. Results showed that preozonation in proper dosage (e. g. 1 mg/L) would improve organic matter removal during coagulation and filtration markedly. THMFP was decreased from 116 $\mu\text{g/L}$ to 78 $\mu\text{g/L}$. The optimized control treatment (OCT) combined with preozonation, coagulation, settlement, filtration and major ozonation-BAC decreased DOC and THMFP further. It was found that the concentrations of bromate were changed according to the dosages of ozone in waters; and the precursors were not ready to be removed by separations such as coagulation, settlement and filtration. Preozonation and major ozonation both resulted in increased concentrations of formaldehyde, bromate and AOC. They could be controlled effectively by following treatment such as coagulation, filtration, and BAC, besides a moderate increase of AOC compared with conventional treatment.

Keywords: Ozonation; Coagulation; Disinfection by-products; Safety

臭氧在水处理中的应用最初是消毒^[1,2],早在 1886 年就已经开始研究和使用;但因其消毒作用

有效时间短、成本高等原因而被氯等其他消毒药剂取代。近年来氯消毒产生的消毒副产物对健康的危害受到普遍关注,臭氧独特的强氧化性和高效的消毒功能被重新认识和深入研究。臭氧能去除水中卤

太原市科技局战略性新兴产业培育专项项目(2010)。

素系列消毒副产物 (DBPs, Disinfection By-Products) 及其前驱物以降低水中潜在危害;但臭氧在水处理应用中的一些不利影响也屡有报道,典型的如臭氧的使用可能产生溴酸盐、甲醛等臭氧消毒副产物,臭氧化过程可能引起水体中 AOC (Assimilable Organic Carbon) 的增加,出水致突变性有可能增强以及臭氧使用对混凝造成的影响等问题^[1-5],臭氧水处理应用安全性成为研究的焦点问题之一。

本研究以某水厂进厂水为处理原水,在两个不同的臭氧投加点,预氧化和主臭氧—生物活性炭 (BAC),结合常规工艺 (混凝、沉淀、过滤),研究 DOC、三卤甲烷 (THMFP) 等的去除效果以及 AOC、甲醛、溴酸盐等臭氧作用产物的形成、含量、在净水流程中的变化,以评价臭氧在水处理中应用的安全性。

1 材料与方法

1.1 材料和水样

样品准备:取某水厂入厂原水,测温度、pH、浊度、碱度、TOC 等指标;取部分原水,分离分级原水加压过 0.45 μm 膜。

采用自制聚合氯化铝混凝剂,碱化度 2.5,浓度 0.1 mol/L,投量按 Al_2O_3 计。

1.2 试验方法和流程

臭氧由臭氧发生器 OS-IN (Mitsubishi Electric) 产生,气源为氧气。水处理流程采用预臭氧、混凝、沉淀、过滤、主臭氧、生物活性炭,流量 200 L/min;停留时间分别为预臭氧接触柱 15 min,混合池 2 min,絮凝池 15 min,沉淀池 30 min,滤柱滤速约 5 m/h,主臭氧 15 min,生物活性炭 10 min。在每一个工艺段取适量水样,取样频率为工艺稳定后,每 1 小时取样 1 次,取样至少 3 次之后将各工艺段不同时间的水样混合,混合样进行 AOC、甲醛、溴酸盐、有机物、THMFP 检验。上述工艺确定参数后称为优化控制工艺,与模拟常规工艺 (混凝、沉淀、过滤) 对比处理效果及安全性指标。

仪器和方法:TOC/DOC, TOC 分析仪 (Phoenix 8000); UV₂₅₄, 紫外-可见分光光度计 (上海棱光); 浊度, 浊度仪 (2100AN Turbidimeter Hach.); THMFP, GC (日本岛津); 甲醛, 分光光度法 (GB 13197—91), Cary-50 紫外可见分光光度计; 溴酸

盐, 离子色谱法^[6], Dionex Ics-2500, 色谱柱型号为 AS9-HC 2mm; AOC 用先后接种法测定; 余铝用 ICP-MS 法测定。

2 结果与讨论

2.1 预臭氧剂量对臭氧消毒副产物的影响

混凝—沉淀—过滤过程采用模拟常规工艺,混凝剂投量为 2 mg/L; 预臭氧投量分别采用 0、0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L; 取原水、预臭氧后、过滤后水样测定 AOC、甲醛、溴酸盐、DOC、THMFP 等指标,研究不同预氧化臭氧剂量对水中臭氧消毒副产物等的影响。结果如表 1。

由表 1 可知,预臭氧可在一定程度上降低浊度、DOC、THMFP; 预臭氧对混凝沉淀过程去除浊度、DOC、THMFP 均有促进作用,且效果和臭氧投量有关。

预臭氧投量在 1 mg/L 左右效果较好,DOC 去除率从常规混凝滤后水的 26.3% 提高到 40.1%, DOC 降到 1.339 mg/L; THMFP 从常规处理的 116 $\mu\text{g/L}$ 降至 78 $\mu\text{g/L}$ 。原水中溴酸盐含量很低,预臭氧导致溴酸盐升高,且随着臭氧投量的增加而加大,由未加臭氧时的 < 2 $\mu\text{g/L}$ 升高到 25 $\mu\text{g/L}$ (2 mg/ LO_3); 混凝沉淀和过滤对溴酸盐有良好的控制作用,滤后水溴酸盐 < 2 $\mu\text{g/L}$ 。与文献报道^[2]不同,研究范围内甲醛未出现超标的现象,砂滤后降至 0.008 mg/L 以下,较不采用预臭氧 (0.003 mg/L) 为高,但仍远低于国家标准^[7]。AOC 在预臭氧后显著升高,1 mg/ LO_3 时达到 286 $\mu\text{g/L}$,但经过混凝沉淀和砂滤后,分别降至 87 $\mu\text{g/L}$ 、57 $\mu\text{g/L}$ 。预臭氧混凝滤后水余铝含量 0.09~0.1 mg/L,与常规混凝滤后水差别不大,符合《生活饮用水卫生标准》^[7]。

2.2 不同主臭氧投量对臭氧消毒副产物的影响

预氧化臭氧投量选用 1 mg/L,混凝—沉淀—过滤过程仍采用模拟常规工艺,混凝剂投量采用 2 mg/L; 主臭氧投量选择 1.5 mg/L、2.5 mg/L。取过滤后、主臭氧后、生物活性炭后水样测定 DOC、AOC、甲醛、溴酸盐、余铝等指标。部分结果如表 2。

由表 2 可知,主臭氧对滤后水 DOC 有一定程度的去除,去除率分别为 14% (1.5 mg/ LO_3) 和 16.9%

表 1 预臭氧强化混凝处理效果及安全性指标

水样	臭氧/mg/L	浊度/NTU	DOC/mg/L	THMFP/ μ g/L	溴酸盐/ μ g/L	甲醛/mg/L	AOC/ μ g/L	余铝/mg/L
原水	0	6.65	2.235	213	< 2.00	0.035	86	0.04
预臭氧	0.5	6.34	2.153	142	16	0.039	268	0.04
	1.0	6.01	2.019	102	18	0.041	286	0.05
	2.0	5.91	1.985	79	25	0.038	297	0.03
混凝沉淀	0	0.68	1.834	138	< 2.00	0.004	59	0.19
	0.5	0.55	1.692	92	13	0.006	146	0.10
	1.0	0.57	1.593	86	11	0.010	87	0.17
	2.0	0.61	1.659	83	11	0.008	98	0.10
过滤	0	0.109	1.648	116	< 2.00	0.003	59	0.10
	0.5	0.092	1.429	83	< 2.00	0.004	86	0.09
	1.0	0.087	1.339	78	< 2.00	0.006	57	0.10
	2.0	0.091	1.459	75	< 2.00	0.008	58	0.10

表 2 臭氧—生物活性炭处理安全性指标

臭氧/mg/L	水样	DOC/mg/L	AOC/ μ g/L	甲醛/mg/L	溴酸盐/ μ g/L	余铝/mg/L
1.5	滤后水	1.317	68	0.006	< 2.00	0.09
	主臭氧	1.133	303	0.027	15	0.10
	BAC	0.44	96	0.009	5	0.09
2.5	滤后水	1.339	71	0.006	< 2.00	0.10
	主臭氧	1.117	336	0.039	17	0.10
	BAC	0.46	102	0.017	5	0.09

(2.5 mg/LO₃); 后续生物活性炭 DOC 去除率达 65% 以上。AOC 在主臭氧处理后显著增加, 1.5 mg/LO₃ 时由滤后水的 68 μ g/L 升高到 303 μ g/L, 并且臭氧增加到 2.5 mg/L, AOC 增加到 336 μ g/L; BAC 对 AOC 控制效果良好, BAC 出水中 AOC 降低到 100 μ g/L 左右, 较原水略有升高。鉴于本研究中 BAC 空床停留时间 (EBCT, Empty bed contacting time) 仅 10 min, 若加大 EBCT, 则 AOC 有望降到更低水平。尽管主臭氧导致甲醛略有增高, 但浓度都不超过 0.04 mg/L, 远低于国家标准 (GB 5749—2006)^[7]; 并且 BAC 处理后, 甲醛降低到 0.02 mg/L 以下。溴酸盐在主臭氧后分别增加到 15 μ g/L (1.5 mg/LO₃) 和 17 μ g/L (2.5 mg/LO₃), BAC 后均降至 5 μ g/L, 处于安全限值以内。主臭氧和 BAC 对余铝影响不大。

结合表 1、表 2 可见, 两次臭氧投加(预臭氧和主臭氧)均导致溴酸盐、甲醛和 AOC 升高。与李继等研究^[8]发现的在臭氧投加量相同和接触时间一致的条件下, 采用连续投加或多点投加时生成的溴酸盐量大大低于瞬时单点投加时生成的溴酸盐量相互印证。溴酸盐和甲醛可以在混凝过滤及生物活性炭过程中得到有效控制, 但控制机理不同; AOC 也可得到一定的去除, 但总体上较原水(86 μ g/L)略有升高。预臭氧和主臭氧过程中都发现, 臭氧投量增多, 溴酸盐含量也增高。预臭氧后溴酸盐升高到 16~25 μ g/L, 经过混凝、过滤, 滤后水溴酸盐均降至 2 μ g/L 以下。主臭氧阶段, 溴酸盐再度增高, 表明前期溴酸盐及其前驱物并未完全被混凝沉淀、过滤分离出水体, 有部分被降解成其他形式存留于水中, 再次被氧化导致溴酸盐增高。上述主臭氧形成的溴酸盐经 BAC 处理后, 降低到 5 μ g/L 左右, 表明 BAC 可以有效控制溴酸盐, 与相关报道一致^[9]。

为研究溴酸盐及其前驱物去除机理, 进一步对 BAC 出水做臭氧(2.5 mg/LO₃)氧化, 发现溴酸盐仍可达到 15 μ g/L。结果表明: 首先, 溴酸盐的出现是一个动态过程, 臭氧导致其含量升高, 其他工艺如混凝、过滤、BAC 等对其有一定的去除能力; 其次, 溴酸盐相关前驱物并不易分离除去, 其经过混凝过滤、BAC 处理后含量降低更大程度上表现为形态的变化, 可能被 NOM 及 BAC 上的某些物质

还原。

总体上看,臭氧-生物活性炭联用能有效去除有机物,副产物甲醛和溴酸盐等并未出现显著的不良影响;主臭氧采用中等浓度如 1.5 mg/L O₃ 与 BAC 联用既可对 DOC 等消毒副产物前驱物实现有效控制,又可减少臭氧副产物的形成和不良影响。结合运行成本考虑,此臭氧投量即为主臭氧优化投量。据此以预臭氧、混凝沉淀、过滤、主臭氧、BAC 形成优化控制工艺,和水厂同时实际处理出水进行了对比。

2.3 优化控制工艺和常规工艺对比

对优化控制工艺的中试处理效果和同一时间水厂常规工艺处理效果进行比较,测定了 THMFP、DOC、UV₂₅₄、余铝,计算了 SUVA (Specific Ultraviolet Absorbance) 值^[10],比较残余有机物的主要特征,部分结果如图 1,图中 RW、PO、St、Ft、MO、BAC、BS、BF 分别表示原水、预臭氧、混凝沉淀、滤后水、主臭氧、生物活性炭、厂内混凝沉淀、厂内滤后水等水样。

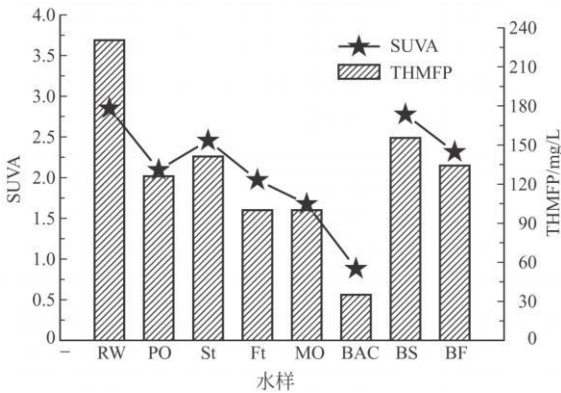


图 1 优化控制工艺和常规工艺的 SUVA 和 THMFP

优化控制工艺大幅降低 THMFP,预臭氧、混凝沉淀、过滤、主臭氧、BAC 对 THMFP 都有一定去除,总体去除率达到 84.8%,较常规工艺的 42% 提高一倍。预臭氧显著降低 THMFP,去除率达 45%;SUVA 随之由原水的 2.851 下降到 2.094。预臭氧导致水中有机物的初步氧化,且更多地集中在对共轭双键结构的氧化^[1,2,5],也正是对 UV₂₅₄ 吸收物质结构的改变,对有机物矿化能力有限,因而 SUVA 大幅下降。根据 Edzwald 等人报道^[10] 的 SUVA 体现的 NOM 特征和处理规律, SUVA 的下

降导致混凝沉淀去除有机物的效率降低。研究结果证实了这一点,混凝沉淀、过滤对 THMFP 有约 10% 的去除,较常规处理 32.7%~41.7% 的去除率为低。BAC 是去除 THMFP 的另一个重要工艺段,去除率达 28%,相应地 SUVA 也明显下降;结合对 DOC 的去除率可见, BAC 对臭氧处理后水中的各类有机物都有较强的去除能力,具体去除的机理属于吸附、吸收还是转化仍需进一步研究。

处理工艺各阶段 SUVA 随着 DOC 和 THMFP 总体呈下降趋势,到 BAC 出水时达到 0.83,相应的 THMFP 也降到最低为 35.1 μg/L。SUVA 与 THMFP 呈现良好的相关性,试验中相关系数 0.983;SUVA 测定简单,对 THMFP 变化趋势有一定的指示作用。

3 结论

(1) 适当剂量预臭氧促进水体中有机物和 DBPs 降解,提高预臭氧强化混凝的总体去除效果。DOC 去除率从常规混凝滤后水的 26.3% 提高到 40.1%, DOC 浓度降到 1.339 mg/L; THMFP 从常规处理的 116 μg/L 降至 78 μg/L (1 mg/L O₃)。

(2) 主臭氧对滤后水 DOC 有一定程度的去除,而后续生物活性炭对 DOC 去除率达到 65% 以上。AOC、溴酸盐在主臭氧处理后显著增加,而 BAC 对 AOC、溴酸盐控制效果显著, BAC 出水中 AOC 降低到 100 μg/L 左右,较原水略有升高; BAC 后溴酸盐降至 5 μg/L,处于安全限量以内。尽管主臭氧导致甲醛略有增高,但浓度都不超过 0.04 mg/L;并且 BAC 处理后,甲醛降低到 0.02 mg/L 以下,远低于国家标准限值。

(3) 溴酸盐随着水体中臭氧含量高低呈现起伏变化;溴酸盐相关前驱物并不易分离除去,其经混凝过滤、BAC 后含量降低更大程度上表现为形态的变化,可能被 NOM 及 BAC 上的某些物质还原。

(4) 优化控制工艺对消毒副产物控制效果好, THMFP 去除率成倍提高,达 84.8%;未出现甲醛、溴酸盐超标的问题,对余铝没有显著影响; AOC 含量比常规混凝过滤出水略有升高,可能增进微生物的繁殖和对管网等的腐蚀,需要控制,提高生物活性炭 EBCT 有望将其降低到更低水平。

用于污水深度处理的慢滤池三种启动方式比较

曹相生 董小莉 李秀强 孟雪征

(北京工业大学建筑工程学院水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 北京 100124)

摘要 将慢滤池用于污水深度处理, 并对3种启动方式进行了对比试验。结果发现, 初沉池出水接种启动然后逐步增加滤速、以设计滤速直接启动和逐步增加滤速启动等3种启动方式虽然在启动初期对COD_{Cr}、色度、浊度和氨氮等的去除表现出不同的特性, 但最终到达慢滤成熟的时间大致相同, 均为32天左右。无论何种启动方式, 随着慢滤池逐渐成熟, 慢滤池出水pH趋于稳定。建议对用于污水深度处理的慢滤池, 没有必要采用接种或逐步增加滤速的方式启动。直接采用设计滤速进水, 以出水pH稳定为滤池成熟标志是操作最为简单的启动方式。

关键词 污水深度处理 慢滤池 启动 滤速

0 前言

慢滤工艺是一项历史悠久的水处理技术, 在给水处理领域曾有广泛应用。但20世纪以来由于其占地面积大的缺点, 在土地资源日趋紧缺的形势下, 应用逐渐减少。在我国, 除了将慢滤少量用于农村小型给水处理外^[1,2], 不再将其用于城市给水厂。事实上, 在欧美等地慢滤一直没有被淘汰, 进而成为与快滤并行的过滤技术^[3]。英国泰晤士水务局目前运行着七套慢滤装置, 总处理能力约250万m³/d^[4]。

除了用于给水领域, 慢滤池也被应用于污水的深

度处理^[5~8]。慢滤池不仅被用来脱氮、去除浊度和溶解性有机物, 而且也被用于和纳滤联用等^[9~11]。

慢滤主要依靠滤床表面生长的一层粘性滤膜起净水作用。而粘性滤膜的形成需时较长, 一般为1~2个月^[11]。如果能找到合适的方法, 加快慢滤启动, 无疑对慢滤技术的推广和应用有重要意义。然而到目前为止, 关于慢滤启动的研究较少^[12,13]。本文将慢滤应用到污水深度处理领域, 并对慢滤的3种启动方式进行对比试验研究, 以期找到适合污水深度处理的慢滤池启动方式。

1 试验装置

采用3根内径75 mm、高3 000 mm的有机玻

参考文献

- 1 Edwards M, Benjamin M. Effect of preozonation on coagulant-NOM interactions. JAWWA, 1992, 8: 63~72
- 2 Urs von Gunten. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. Water Research, 2003, 37: 1469~1487
- 3 Schneider O D, Tobiason J E. Preozonation effects on coagulation. JAWWA, 2000, 92(10): 74~87
- 4 Tobiason J E, Reckhow D A, Edzwald J K. effects of ozonation on optimal coagulant dosing in drinking water treatment. Jour Water SRT Aqua, 1995, 44(3): 142~150
- 5 Reckhow D A, Singer P C. The removal of organic halide precursors by preozonation and alum coagulation. JAWWA Assoc, 1984, 76(4): 151~157

- 6 纪苑, 邹月春, 赵李霞. 离子色谱法测定饮用水中溴酸盐的含量. 中国卫生检验杂志, 2006, (3): 366~367
- 7 GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准
- 8 李继, 董文艺, 贺彬, 等. 臭氧投加方式对溴酸盐生成量的影响. 中国给水排水, 2005, 21(4): 1~4
- 9 申素芳. 水中痕量溴酸根的测定与催化氧化控制溴酸根的初步研究: [学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006
- 10 Edzwald J K, Tobiason J E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view. Water Science and Technology, 1999, 40(9): 63~70

○ E-mail: hlliu827@yahoo.com.cn

收稿日期: 2009-09-17

修回日期: 2009-11-23