

臭氧-生物活性炭联合应用提高电厂补给水水质

张瑛洁¹, 郝丽娟¹, 高燕宁¹, 田野¹, 马军²

(1. 东北电力学院, 吉林市 132012; 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] 针对于目前火力发电厂补给水中的有机物含量过高的问题, 采用臭氧-生物活性炭(O_3 -BAC)工艺对其进行处理。实验结果表明, 当 O_3 的投加质量浓度为 3 mg/L、接触时间为 20 min、炭柱停留时间为 20 min, O_3 -BAC 工艺对 COD_{Mn} 的平均去除率为 52.57%, UV_{254} 的平均去除率为 68.15%。同时 O_3 和 BAC 协同作用使 O_3 -BAC 的活性炭柱出水水质稳定, 延长了活性炭的使用寿命。实验表明, O_3 -BAC 工艺在锅炉补给水处理中的应用可行。

[关键词] 臭氧-生物活性炭; 补给水处理; 有机物

[中图分类号] TQ085+.412 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2004)12-0028-03

Ozone - biological activated carbon process for the treatment of boiler make-up water

Zhang Yingjie¹, Xi Lijuan¹, Gao Yanning¹, Tian Ye¹, Ma Jun²

(1. Northeast China Institute of Electric Power Engineering, Jilin 132012, China;

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

Abstract: Aiming at the high organic substance problem in the make-up water of boilers in heat power plants, the process of ozone(O_3) - biological activated carbon (BAC) is applied. The result shows that when the dosage of ozone is 3 mg/L, the contact time of ozone is 20 min and the retention time for BAC column is 20 min, the average removal rate of COD_{Mn} is 52.57% and the removal rate of UV_{254} is 68.15%. In the meantime, the effluent of the BAC column is stable and its lifetime is prolonged when the ozone is in coordination with BAC. The result shows that the process of O_3 -BAC is feasible in the application of make-up water treatment of boilers.

Key words: ozone; biological activated carbon; make-up water treatment; organic substance

臭氧-生物活性炭(biological activated carbon, BAC)联用技术在 20 世纪 60 年代起源于德国,在西欧的自来水厂应用较广泛^[1,2]。我国从 20 世纪 80 年代开始应用该项技术,其中以北京村山水厂、九江炼油厂生治水厂^[3]和吉林省松原市前郭炼油厂原水处理厂^[4]为代表。臭氧-生物活性炭工艺在电厂补给水处理中的应用目前仍处于起步阶段,马军等人已将此工艺应用于牡丹江第二发电厂的补给水的处理中^[5]。

臭氧-生物活性炭工艺是将活性炭物理吸附、臭氧化学氧化、生物氧化降解及臭氧灭菌消毒四种技术合为一体的工艺^[6]。利用臭氧预氧化作用初步分解水中有机物及其他还原性物质,以降低生物活性炭的负荷,同时臭氧可以使水中难降解的有机物断裂开环,使它们能被生物降解;臭氧氧化工艺还能在处理水中起到充氧的作用,使生物活性炭有充分的溶解氧,用于生物氧化的作用。活性炭能够迅速地

吸附水中的溶解性有机物,同时也能富集水中的微生物;活性炭表面吸附的大量有机物也为微生物提供了充足的养分。在有丰富的溶解氧的情况下,微生物以有机物为养料来生存和繁殖,同时也使活性炭表面得以再生,从而使其有继续吸附有机物的能力,即大大地延长了活性炭的再生周期。

笔者以松花江上游吉林某热电厂的补给水为研究对象。由于该水体有机物污染严重,原水经混凝、澄清、过滤后, COD_{Mn} 仍在 5 mg/L 左右,而凝胶型离子交换树脂要求进水 $COD_{Mn} < 2$ mg/L。补给水系统中有机物过高将造成离子交换树脂的污染,致使树脂的工作交换容量降低,制水周期缩短,制水量下降,酸碱耗增加,出水水质下降,更为严重的是有机物进入热力系统,将造成热力设备的酸性腐蚀。所以提高对有机物的去除效率,对确保补给水的水质和热力设备的安全运行具有十分重要的意义。笔者旨在验证在补给水生产工艺的预处理部分增设臭氧-

生物活性炭工艺的可行性,为将来的现场改造提供理论依据和运行参数。

1 试验部分

1.1 原水水质及检测方法

水质及分析方法见表 1。

表 1 水质及分析方法

项 目	原水水质	分析方法
COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	4.66	SS-18-2-1984
酚酞碱度/(mmol·L ⁻¹)	0	GB/T 14419-1993
全碱度/(mmol·L ⁻¹)	0.9	GB/T 14419-1993
pH	5.9	GB 6904.1-1986
硬度/(mmol·L ⁻¹)	1.6	GB 60909.1-1986

试验装置由高位水箱、臭氧发生器、臭氧接触吸收柱、生物活性炭过滤柱、臭氧尾气吸收装置组成。臭氧接触吸收柱与生物活性炭柱均为 $D 50 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$ 的玻璃柱,臭氧接触吸收柱内部填料为 $D 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的玻璃环,装填的高度为 670 mm 。生物活性炭过滤柱内活性炭的装填高度为 540 mm ,有效的装填体积为 $89\,700 \text{ mm}^3$,臭氧发生器的额定电压为 220 V 的交流电,最大进气速度为 50 L/min ,发生臭氧的体积分数为 0.58% 。尾气吸收装置是由硫代硫酸钠和碘化钾以及淀粉溶液组成,当硫代硫酸钠消耗完时,就会有游离的碘单质出现,表示臭氧吸收装置已经失效。臭氧发生器产生的 O_3 由吸收塔的底部进入吸收塔扩散于水中,试验水则自高位水箱逆向由吸收塔的顶部进入吸收塔。通过调节流量控制水在反应器中的停留时间。

1.2 活性炭的挂膜

首先利用取自吉林市污水处理厂活性污泥的菌种进行培养和驯化,使之能适应试验用水的生存环境,直到不必再加入营养基和磷酸盐以及氮盐,只用原水就可以使之正常的生存、工作。在培养驯化 30 天以后,微生物菌种就可以挂膜了。

活性炭的挂膜采取动态水循环的方法,利用粒状活性炭的物理吸附性能将微生物吸附在其表面。即将盛有微生物溶液的容器置于高处,然后使溶液以缓慢、均匀的流速通过活性炭过滤柱。挂膜的时间需 12 h ,每两小时一个循环,完成一个循环后静置 20 min 。经过 6 个循环以后,微生物会在粒状活性炭的表面形成一层均匀的薄膜。运行的初期,微生物的量可能大于原水中的有机物需要的量,会造成微生物的泄漏。但运行到达稳定的阶段后,微生物的分裂和死亡降解的量会相同,形成动态的平衡状态。

2 结果与分析

2.1 O_3 停留时间对氧化效果的影响

试验用水中有机物种类较多、数量微小,不宜做到单项检测,故试验采用测定比较简单、结果较为可靠的 COD_{Mn} 表示有机物的总量。水样中紫外吸光值测定基于大多数溶解性有机物对紫外光的吸收,尤其是不饱和烃类和芳香族化合物吸收紫外光更为强烈,能够敏捷地反映臭氧对水中有机物的去除。

在 O_3 加入质量浓度为 3 mg/L ,停留时间为 5 min 、 10 min 、 15 min 、 20 min 、 25 min ,测定出水 COD_{Mn} 和 UV_{254} ,其结果如图 1。

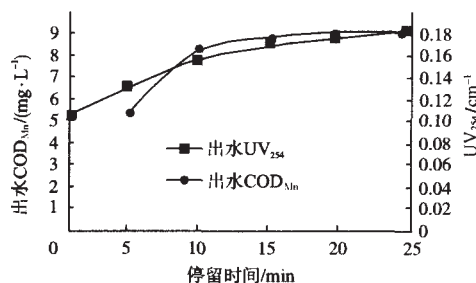


图 1 停留时间对出水 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的影响

由图 1 可以看出:(1)原水经过臭氧氧化, COD_{Mn} 的值不仅没有降低,反而有所升高,原因是原水中开始不能被高锰酸钾氧化的有机物,经过臭氧的氧化后,由于物质的形态的改变,又可以被高锰酸钾氧化了,导致 COD_{Mn} 的值升高,这说明臭氧的氧化能力比高锰酸钾还要强,是一种良好的氧化剂;(2)停留时间在 10 min 以前, COD_{Mn} 的值变化很快,说明臭氧与有机物发生反应需要一定的时间;(3) COD_{Mn} 在 20 min 以后的变化不大,说明在 20 min 以后水中的有机物氧化已趋于稳定;(4)吸光度的变化趋势和 COD_{Mn} 的变化是一致的;(5)在通入臭氧后,氧化的最佳时间是 20 min 。

2.2 生物活性炭接触时间对氧化效果的影响

为了取得生物活性炭过滤器运行接触时间的最佳值,我们进行如下实验:

将臭氧氧化部分与生物活性炭过滤器分离,在臭氧接触吸收柱的后面置一个中间水箱。臭氧氧化部分的运行参数:臭氧的投加质量浓度为 $3 \sim 4 \text{ mg/L}$,接触时间为 20 min ;分别调整流量,使生物活性炭过滤器的接触时间分别为 5 min 、 10 min 、 15 min 、 20 min 、 25 min 、 30 min ;在生物活性炭过滤器出口取样,分别测定其 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的值。实验结果表明:在接触时间小于 20 min 时,出水的 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的值随着

接触时间的增加不断的降低,这说明出水中有机物的量在不断的降低。在接触时间大于 20 min 后,出水中 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的变化趋于缓慢,基本维持在一个稳定的值,这时随着接触时间的增长,水中有机物不再随着时间的增加而降低。因此,生物活性炭过滤器的最佳接触时间为 20 min。

2.3 O_3 -BAC 工艺对有机物去除率的影响

臭氧-生物活性炭联用系统是利用臭氧-生物活性炭的协同优势,对水中的有机物进行联合降解,现考察该系统对有机物的去除效果,进出水的 COD_{Mn} 和 UV_{254} 变化如图 2。

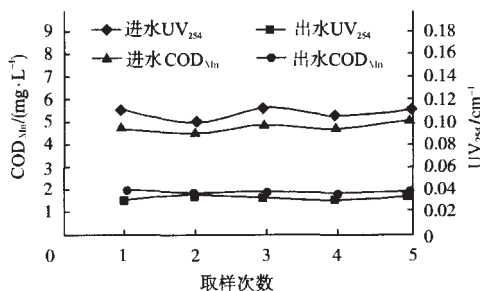


图 2 O_3 -BAC 工艺处理时水中 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的变化

由图 2 可知,原水在经过整个系统后,有机物的含量有明显的降低,其中 COD_{Mn} 的平均去除率为 52.57%, UV_{254} 的平均去除率为 68.15%。

3 臭氧-生物活性炭系统的技术经济分析

3.1 臭氧-生物活性炭的技术特点

O_3 -BAC 处理技术的优势首先在于臭氧较高的氧化能力,它能将水中的难降解有机物进行深度氧化,部分人工合成的有机物会被转化成为能被活性炭吸附和可生物降解的形式;其次在于微能将活性炭吸附的有机物去除,将活性炭内这部分物质所占有的吸附位置重新空出来,从而达到自身再生的过程,因此可以长时间地保持活性炭的吸附能力。活性炭的生物再生作用既可以在连续运行状态下进行,又可以在过饱和后单独进行,从而大大地延长了活性炭的使用寿命。西欧各水厂预臭氧化和生物活性炭联合工艺运行结果表明:有机物的去除能力比原有系统增加约 10 倍;活性炭的运行寿命增加约 6 倍,可达 3 年;在活性炭床中,同时去除有机物和溶解氧,这样既可以减少有机物对补给水处理系统的破坏,又降低了溶解氧对补给水处理系统的威胁^[1,2]。

3.2 臭氧-生物活性炭的经济性分析

若按臭氧投加质量浓度为 3 mg/L 计,每千克臭氧可处理 330 m^3 自来水,每 kg 臭氧耗电约 30~35 $\text{kW}\cdot\text{h}$,按 0.75 元/($\text{kW}\cdot\text{h}$) 计算,则处理 1 m^3 自来水所需费用约 0.08 元;每 m^3 自来水的耗炭成本约为 0.05~0.06 元,总的制水成本在 0.15 元/t 左右。因此,臭氧生物活性炭净水工艺的制水成本是比较经济的。另据报道,马军等人已将上述工艺用于牡丹江第二发电厂化学补给水的生产中,每年酸碱费可节约 23 万元,树脂费可节约 12 万元以上^[5]。因此采用臭氧-生物活性炭工艺,其技术是可靠的,处理效果良好,经济可行。

4 结论

(1)对于松花江吉林市段江水,经过常规的混凝、澄清、过滤处理后,再单独用臭氧进行处理时,不能有效的降低 COD_{Mn} 。经过臭氧的氧化反而会使 COD_{Mn} 的值升高,这与水中的有机物的种类有关。

(2)在臭氧-生物活性炭的系统中,臭氧接触吸收柱的最佳接触时间和生物活性炭过滤器的最佳停留时间均为 20 min。

(3)臭氧-生物活性炭系统可以有效的降低原水中的有机物含量,在最优运行参数的条件下,对 COD_{Mn} 的平均去除率为 52.57%, UV_{254} 的平均去除率为 68.15%。

(4)臭氧-生物活性炭工艺用于电厂补给水的生产,可有效地降低水中的有机物,这将减少阴阳树脂的有机物污染,提高周期制水率,降低补给水的制水成本。

[参考文献]

- [1] Greering F. Experience with ozone treatment of water in Switzerland [A]. In: Andrews G F eds. Proceedings Ozone World Congress[C]. Zurich, 1987. 49-54
- [2] Gomella C. Ozone Practices in France [J]. J. AWWA., 1972, 64 (1): 41-45
- [3] 张金松. 臭氧生物活性炭除微污染工艺过程研究[D]. 哈尔滨建筑大学市场与环境工程系, 1995
- [4] 王琳. 臭氧-生物活性炭净化水厂的运行效能[J]. 中国环境科学, 1998, 18(6): 552-556
- [5] 马军. 臭氧催化氧化与活性炭联用提高电厂供水水质[J]. 给水排水, 2001, 27(11): 43-46
- [6] 周大佐. 臭氧生物活性炭技术在微污染水处理中的应用[J]. 重庆环境科学, 1998, 20(2): 41-43

[作者简介] 张瑛洁(1969—), 东北电力学院副教授。电话: 0432-4806620, E-mail: zhangyingjie@mail.neiep.edu.cn。

[收稿日期] 2004-07-26