

黄浦江原水的生产性试验研究

周超^a 高乃云^a 王文清^{a,b} 楚文海^a

(同济大学 a 污染控制与资源化研究国家重点实验室;

b 建筑设计研究院(集团)有限公司, 上海 200092)

摘要 采用杨树浦水厂新建的组合工艺(预臭氧氧化→高密度澄清池→砂滤→后臭氧氧化→生物活性炭)处理有机物和氨氮含量较高的黄浦江原水,研究水力负荷对该工艺处理黄浦江原水效果的影响,并分析该工艺在最佳水力负荷下长期运行时处理效果的变化情况. 结果表明:该工艺能够长期稳定运行,出水水质达到国家饮用水标准,适宜作为微污染水源水的有效处理工艺;在设计水力负荷范围内,适当增加处理水量可更好地发挥该工艺的效用,且对有机污染物的去除率不会有明显降低;杨树浦水厂调试运转中该工艺流程的最佳水力负荷定为 1 200 m³/h.

关键词 原水; 饮用水; 臭氧; 生物活性炭; 水力负荷; 有机物

中图分类号 TU991 **文献标志码** A **文章编号** 1671-4512(2011)07-0128-05

Productive experiment of Huangpu River raw water

Zhou Chao^a Gao Naiyun^a Wang Wenqing^{a,b} Chu Wenhai^a

(a State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse; b Architectural Design and Research Institute of Tongji University (Group) Co. Ltd., Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract The combined process (preozonation→high dense settling pond→filter→postozonation→biological activated carbon) was used to treat Huangpu River raw water containing high levels of organic matters and NH₃-N. Based on the productive experiment in Yangshupu Waterworks, the effect of hydraulic loading on the performance of this combined process treating Huangpu River raw water was studied. The results show that this process can work steadily for a long time and the water quality of finished water is up to the national drinking water standards. In the range of design hydraulic loading, increasing treatment capacity can increase the performance of the process without inhibiting the removal of organic matters. The optimal hydraulic loading of this process is 1 200 m³/h in Yangshupu Waterworks.

Key words raw water; drinking water; ozone; biological activated carbon; hydraulic loading; organic matters

常规处理工艺已不能满足现有的国家饮用水标准,必须开发新的饮用水处理技术^[1]. 臭氧-生物活性炭工艺^[2]是一种深度水处理技术,臭氧提高了活性炭的处理效率^[3],从而提高了水处理效果,其在饮用水处理中有着常规处理工艺无法比拟的优越性. 臭氧氧化-生物活性炭技术^[4]在 20 世纪 70 年代传入我国,并从 80 年代开始应用^[5].

目前上海市自来水厂仍然以常规处理工艺为主,虽然其对水体浑浊度的去除效果较好,但对微污染物质的去除能力较低, COD_{Mn} (化学需氧量)去除率在 40% 左右. 因此对以黄浦江水为原水的水厂,出厂水很难达到 COD_{Mn} 质量浓度 ≤ 3 mg/L 的国家饮用水标准 (CJ/T206—2005). 此外,氨氮、锰等也时有超标^[6]. 为了去除黄浦江原水的腐

收稿日期 2010-12-17.

作者简介 周超(1985-),男,博士研究生;高乃云(通信作者),教授, E-mail: gaonaiyun@sina.com.

基金项目 国家科技重大专项基金资助项目 (2008ZX07421-002, 2008ZX07421-004); 国家高技术研究发展计划资助项目 (2008AA06A412); 住房和城乡建设部研究开发项目 (2009-K7-4).

臭味,消毒时需增大氯投加量,导致氯后水嗅阈值超标,消毒副产物生成量也随之增大^[7]. 基于常规工艺处理黄浦江原水存在的问题,上海市杨树浦水厂以国家 863 示范工程项目为依托,在已完成的小试和中试成果的基础上,将臭氧-生物活性炭工艺引入到生产实践中. 本研究以杨树浦水厂的臭氧活性炭组合工艺为基础,重点探讨水力负荷

对该工艺各阶段处理效果的影响,并分析该工艺在最佳水力负荷下长期运行的总体处理效果.

1 实验装置与方法

本实验原水取自黄浦江水,试验期间,原水水质变化情况如表 1 所示(表中 ρ 为质量浓度).

表 1 试验期间原水水质

年-月	数值	水温/℃	浑浊度/ NTU	pH 值	$\rho_{\text{COD}_{\text{Mn}}}$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho_{\text{氨氮}}$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho_{\text{铁}}$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho_{\text{锰}}$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
2008-6	最大值	25.5	28	7.8	6.5	0.74	0.92	0.26
	最小值	23.0	8	7.2	4.6	0.01	0.24	0.05
	平均值	24.2	14	7.4	5.6	0.15	0.47	0.11
2008-7	最大值	30.5	28	7.5	6.3	0.19	1.24	0.10
	最小值	25.0	10	7.0	4.8	0.01	0.42	0.01
	平均值	28.7	18	7.2	5.4	0.11	0.68	0.05
2008-8	最大值	30.0	28	7.5	6.5	0.21	0.76	0.07
	最小值	27.0	8	7.0	4.8	0.01	0.14	0.01
	平均值	28.7	14	7.2	5.5	0.08	0.41	0.02

1.1 水厂工艺流程

杨树浦水厂臭氧-生物活性炭组合工艺流程见图 1 所示. 根据黄浦江原水污染物特性进行优化试验,确定了预臭氧氧化过程臭氧投加质量浓度为 1.5 mg/L、接触时间为 10 min,后臭氧投加质量浓度为 2.5 mg/L,接触时间为 12 min;混凝剂为硫酸铝 60~65 mg/L(以十八水合硫酸铝计);炭床厚度为 2 m,反冲洗周期 120 h. 试验时间 2008 年 6 月~2008 年 8 月.

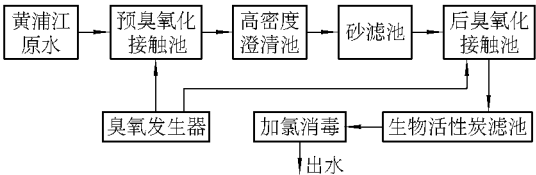


图 1 臭氧-生物活性炭组合工艺流程图

1.2 试验方法

试验阶段水力负荷分别设置为 400, 600, 1 200 以及 1 500 m³/h,以研究水力负荷对该工艺处理黄浦江原水效果的影响,确定该工艺的最佳水力负荷,并分析该工艺在最佳水力负荷下长期运行时的总体处理效果. 试验期间原水水质略有差别(见表 1). 下面的分析均以各指标的去除率表征该工艺对污染物的去除效果. 检测方法和仪器:浑浊度采用浊度仪(HACH2100N, 美国); COD_{Mn}采用酸性高锰酸钾法;紫外吸光度 UV₂₅₄采用紫外分光光度法;溶解性总碳(TOC)采用 TOC 仪(Shimadzu TOC-VCPH, 日本);氨氮、铁、锰以及硝酸氮均根据国家标准检测方法采用

分光光度法.

2 结果与讨论

2.1 不同负荷下工艺流程对常规指标的去除率

由表 2 可知:预臭氧氧化和后臭氧氧化过程对浑浊度的去除率均为负值. 相对来说,后臭氧氧化对浑浊度的影响没有预臭氧大,这是因为原水中的大颗粒物质远远大于并多于后臭氧的进水. 预臭氧氧化对浑浊度的负去除率及澄清池对浑浊度的去除率大于 1,随着水力负荷的增加,澄清池对浑浊度的去除率略有下降. 这是因为高负荷时平均水力停留时间缩短,很多颗粒物还没来得及沉淀,就随水流到了沉淀出水区. 生物活性炭的最大设计水力负荷是 1 500 m³/h,该负荷下,生物活性炭的滤料结合更加紧密,有利于截留吸附小的颗粒物. 若继续提高负荷,则生物活性炭上吸附的颗粒物可能会被冲刷下来;因此,对于浑浊度的去除,水力负荷不宜大于 1 500 m³/h.

5 个不同的水力负荷下,黄浦江原水中 COD_{Mn}含量变化不大,均在 5.0~6.0 mg/L 之间. 整个工艺对 COD_{Mn}的去除主要体现在澄清池和生物活性炭阶段. 预臭氧氧化以及后臭氧氧化对 COD_{Mn}的去除效果不大,其中在负荷为 400 和 600 m³/h 时,预臭氧氧化对 COD_{Mn}为负去除. 砂滤池对 COD_{Mn}的去除率最大(为 20%),在 600 及 1 500 m³/h 的负荷下对 COD_{Mn}的去除率为负值. 有研究表明^[8],臭氧生物活性炭深度处理工艺中

表 2 不同负荷下工艺流程对常规指标的去除率 %

水力负荷/(m ³ ·h ⁻¹)	工艺	浑浊度	COD _{Mn}	UV ₂₅₄	TOC	NH ₃ -N
400	预臭氧氧化	-159.71	-4.20	8.00	3.60	-244.06
	澄清池	254.24	29.58	12.00	12.25	143.56
	砂滤	4.17	20.00	1.33	1.16	-23.93
	后臭氧氧化	-1.08	0.00	18.00	8.23	-17.55
	生物活性炭	0.54	27.73	26.00	57.00	71.78
	总去除率	98.17	73.11	65.33	82.24	-70.19
600	预臭氧氧化	-202.31	-29.42	8.05	2.60	-216.68
	澄清池	296.42	54.19	12.08	12.75	139.74
	砂滤	4.64	-1.30	-1.34	2.61	-1.57
	后臭氧氧化	-0.40	11.55	19.46	8.47	-12.56
	生物活性炭	0.22	38.92	26.85	72.60	50.24
	总去除率	98.55	73.93	65.10	99.03	-40.82
1 200	预臭氧氧化	-45.13	11.36	23.53	-2.53	-630.24
	澄清池	133.54	26.70	24.84	28.63	277.66
	砂滤	9.82	6.82	1.96	5.89	449.55
	后臭氧氧化	-0.06	5.30	21.57	2.53	-110.18
	生物活性炭	0.01	20.64	18.95	30.32	113.22
	总去除率	98.18	70.83	90.85	64.84	100.00
1 500	预臭氧氧化	-10.22	1.59	26.32	1.00	-316.17
	澄清池	101.31	37.10	22.56	30.00	70.86
	砂滤	7.71	-1.77	2.26	6.00	275.28
	后臭氧氧化	-0.16	6.89	23.31	2.00	-35.43
	生物活性炭	-0.04	18.90	12.78	28.00	105.45
	总去除率	98.61	62.72	87.22	67.00	100.00

的砂滤池有较强的生物作用,对有机物、氨氮以及亚硝酸盐氮有较好地去除效果.在负荷为 1 500 m³/h,水温为 31 ℃时,适合生物生长,但是砂滤池并没有体现出对有机物有良好的去除效果.

由表 2 可看出:水力负荷越大越有利于 UV₂₅₄ 的去除,1500 m³/h 的负荷下常规工艺部分对于 UV₂₅₄ 的去除率达到 51%,远远高于在 400 m³/h 负荷下常规工艺部分的去除率,后者仅仅为 21.3%.前者整体深度处理工艺对于 UV₂₅₄ 的去除率达到 87.2%,也远远大于后者的 65.3%.这可能是由于随着水力负荷的增大,水中溶解氧含量减小,促进了臭氧与有机物分子的化学反应,而臭氧能有效氧化非饱和键,这就大大减少了水中芳香烃非饱和键物质,因此 UV₂₅₄ 减小.但大分子被氧化成小分子后,不利于高密度澄清池的去除效果,且水中溶解氧的减小会影响到生物活性炭中微生物的生长,最终影响其对有机物、有毒有害物质的降解,不利于出水的安全性.

生物活性炭滤池对 TOC 的去除占整个工艺去除率的 70%左右.由于 TOC 检测前水样要进行 0.45 μm 膜过滤,因此测得的 TOC 代表的是一类可溶性小分子有机物,而臭氧对该类有机物

的去除效果不明显.由表 2 可以看出,高密度澄清池对 TOC 有部分去除效果,这可能是该过程有机物吸附在大的颗粒或絮体中,从而得到了去除.生物活性炭对 TOC 的去除规律与其对 COD_{Mn} 以及 UV₂₅₄ 相似,随着负荷的增大略有下降.

当负荷为 1500 m³/h 时,高密度澄清池对 TOC 的去除率为 30%,远远高于其在 400 m³/h 和 600 m³/h 下的 12%左右.在负荷较大的情况下,颗粒的碰撞增强,因此可溶性的物质更易吸附在大颗粒的表面而得到去除.常规工艺过程对 TOC 的去除率在小负荷下为 17%~18%,在较大的负荷下为 32%.整个深度处理工艺对 TOC 的去除率在 60%~90%之间.

黄浦江原水中的有机物含量较高,有较多的消毒副产物前体物,因此以黄浦江水作为原水的饮用水都要采取氯胺消毒,来降低出水中的消毒副产物含量^[9].氨氮含量同样是考察工艺去除效果的一个指标.由表 2 可知,预臭氧氧化后的氨氮含量是原水中的 3~8 倍,原因有以下 2 个方面:一是由输水管道中的沉积物导致;二是预臭氧氧化过程将部分有机氮转化为无机氮,从而导致氨氮的增加.1 200 和 1 500 m³/h 负荷下砂滤池对

氨氮有一部分去除效果,这说明砂滤池中的环境可能适合亚硝酸菌的生长.由于1 200及1 500 m^3/h 的负荷运行在7,8月份,水温较高,原水中的氨氮含量比较低,经过整个工艺处理后,生物活性炭出水中没有检测出氨氮,因此去除率几乎达到100%.氨氮的去除率受负荷变化的影响不大,这可能是由于受到温度以及原水中氨氮含量的影响所致.由于生物活性炭出水中的氨氮浓度较低,因此在加氯消毒时还要投加部分的氯.

由上述所示不同负荷下工艺流程对常规指标的去除效果分析总结得出,在杨树浦水厂该工艺中选取的最佳水力负荷应为1 200 m^3/h .

2.2 工艺长期运行的处理效果

由于试验周期的限制,无法兼顾季节和温度的影响,生物活性炭的吸附作用随着运行时间逐渐下降,到后期主要靠生物膜的降解作用来去除有机物^[10];因此,这里以60 d作为一个运行周期,选择使用工艺流程的最佳水力负荷1 200 m^3/h 来考察该工艺长期运行的处理效果.

2.2.1 浑浊度的去除

实验结果表明:原水经过预臭氧氧化后,浑浊度显著提高,最高时为原水的4倍.但相应的高密度澄清池的去除率也增大,最大达到4.5倍.砂滤池对浑浊度的去除率不高,平均在10%左右,滤池后的出水浑浊度都在0.15 NTU左右.后臭氧氧化以及生物活性炭对浑浊度基本没有去除,有时还会出现负去除作用.整个工艺对浑浊度的去除率在96%以上,生物活性炭出水浑浊度在0.1~0.2 NTU之间.

2.2.2 COD_{Mn} 的去除

结果表明,预臭氧氧化对 COD_{Mn} 的去除前期偶有正去除,50 d后都是负去除.这与管道中颗粒物的不断沉积密不可分.澄清池对 COD_{Mn} 的去除率在30%上下波动,50 d后由于预臭氧过程较高的负去除率,导致澄清池的去除率提升到了50%~60%.随着运行时间的延长,生物活性炭仅能保持20%上下的 COD_{Mn} 去除率.从总去除率来看,初期去除率能达到70~80%,出水 $\rho_{\text{COD}_{\text{Mn}}} < 1.0 \text{ mg/L}$,而50 d后,总去除率下降了10%~20%,最终工艺出水的 $\rho_{\text{COD}_{\text{Mn}}}$ 经常会超过2.0 mg/L .在吸附过程中,活性炭吸附性能会逐渐降低,吸附作用逐渐被生物降解作用所取代,活性炭失效的判定以及换炭的时机都需要慎重把握.

2.2.3 UV_{254} 的去除

运行周期内工艺对 UV_{254} 的去除效果表明:生物活性炭对 UV_{254} 的去除前期衰减速度比较

快,运行前5 d去除率能达到32%左右,半个月后去除率大部分在15%~20%之间,此时活性炭的吸附与解吸基本达到动态平衡,主要靠生物去除作用来弥补吸附性能的减弱.预臭氧氧化、高密度澄清池和后臭氧氧化对 UV_{254} 去除的变化情况与GAC基本上相反.常规工艺处理部分对 UV_{254} 的去除率初期仅为20%,后期能达到40%左右.相应地,总去除率也从初期的65%提高到后期的83%左右,有时去除率达到了90%.最终生物活性炭滤池出水的 UV_{254} 值稳定在0.03 cm^{-1} 以内.

与 COD_{Mn} 的去除规律对比可知: UV_{254} 的去除率随着工艺运行周期的延长,先逐渐提高后缓慢下降,而 COD_{Mn} 的去除率随着运行天数的增加衰减较快.这也说明了生物作用能很好地去除 UV_{254} ,但对 COD_{Mn} 的去除效果并不理想,只有较小的有机物分子才容易被生物降解或者同化.

2.2.4 TOC的去除

TOC总去除率随着运行时间呈现对数衰减,其去除率下降的速率远远大于 COD_{Mn} 以及 UV_{254} .生物活性炭对TOC的去除占整个工艺去除的绝大部分,因此整个工艺对TOC去除的变化规律取决于生物活性炭对TOC的去除效果.运行天数的增加对生物活性炭去除TOC的影响较大,这比较符合活性炭吸附去除有机物的一般情况,说明生物活性炭对TOC的去除绝大部分依靠吸附作用.生物降解作用主要是将大分子有机物转化为小分子有机物,很难将有机物进行矿化.前期整个工艺对TOC的去除率能达到80%以上,而运行到中后期仅仅只有53%左右.

2.2.5 其他污染物质的去除

据相关文献报道^[11],预臭氧氧化和臭氧-生物活性炭工艺对锰有较好的去除作用.该工艺中预臭氧氧化并没有对铁、锰有直接的去除作用,经过高密度澄清池后,铁、锰含量有明显下降,之后的工艺对铁、锰没有明显的去除作用.可能预臭氧氧化将铁、锰氧化成带正电的络合物,在混凝过程中与带负电的大絮体物质结合在一起,得以沉淀去除.

部分小试、中试研究表明^[12],预臭氧氧化及臭氧-生物活性炭工艺能有效地去除水中的色度及嗅味.黄浦江原水的色度较大,在20度左右,预臭氧氧化对色度的去除效果不太明显,预臭氧氧化出水的色度值在15~18之间.经过高密度澄清池和砂滤池过滤后,色度基本 ≤ 5 度.原水中有时会有嗅味,但经过高密度澄清池后都能得到去除.

3 讨论

在臭氧-生物活性炭组合工艺中,臭氧氧化大大提高了活性炭的处理效率,延长了活性炭的使用周期.该工艺能长期稳定运行,出水水质达到国家饮用水标准,适宜作为微污染水源水的有效处理工艺.臭氧氧化导致活性炭进水有机物分子量减小,进而使有机污染物可吸附性、可生化性提高,使有机物尺寸等特性更适应活性炭孔径分布,使活性炭滤池中的微生物易于吸收消化有机污染物.在杨树浦水厂该工艺中选取的最优处理水量为 $1\,200\text{ m}^3/\text{h}$.水力负荷在一定范围内上升对浑浊度的去除有促进作用,但过大的水冲击力又会将小颗粒物冲出滤池.水力负荷对 COD_{Mn} 的去除率影响不大,而对 UV_{254} 在一定范围内有促进作用,因此在一定范围内,提高水力负荷有利于发挥工艺的作用.另外水力负荷的增加会降低 TOC 的去除率.水力负荷对氨氮的去除影响不大,主要受原水氨氮含量的影响,在低含量时去除率基本上达到 100%,因此在考虑化合氯(氯胺)消毒时,可能须要补充一定量的氨.

参 考 文 献

- [1] 张燕,王志奇,陈英旭.微污染水源水的控制技术[J].环境污染与防治,2001,23(2):69-71.
- [2] 沈琪,张旭.臭氧-生物活性炭技术[J].辽宁化工,2010,39(11):1166-1167.
- [3] 黎雷,高乃云,张可佳,等.饮用水臭氧生物活性炭净化效果与传统工艺比较[J].同济大学学报:自然科学版,2010,38(9):1309-1314.
- [4] Weissenhorn F J. The behavior of ozone in the system and its transformation[J]. Berlin: AME, 1977(2): 51-57.
- [5] 张金松.臭氧生物活性炭除微污染工艺过程研究[D].哈尔滨:哈尔滨建筑大学市政与环境工程系,1995.
- [6] 周云.周家渡水厂臭氧活性炭组合工艺的运行[J].给水排水,2006,32(5):19-22.
- [7] Chu Wenhai, Gao Naiyun, Deng Yang. Performance of a combination process of $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{micro-aeration}$ for oxidation of dichloroacetic acid in drinking water[J]. Clean-soil Air Water, 2009, 37(3): 233-238.
- [8] 杜敬,陆少鸣,朱争亮.臭氧-生物活性炭工艺中砂滤池作用的研究[J].环境科学与管理,2006,31:129-131.
- [9] 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,2006,27:2035-2039.
- [10] Liang Chunhui, Pen Chichiang, Chang E E. Modeling the behaviors of adsorption and biodegradation in biological activated carbon filters[J]. Water Research, 2007, 41: 3241-3250.
- [11] 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,2005,19:27-29.
- [12] 郭召海,杨敏,张昱,等.预臭氧与后臭氧-生物活性炭联用工艺研究[J].环境科学,2005,26:79-83.