

微污染原水深度处理技术研究现状

吴振东¹, 吕学研¹, 雷天学²

(1. 宿迁市宿豫区环境监测站, 江苏 宿迁 223801; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要: 水源水微污染问题的日益加剧以及饮用水常规处理工艺的局限性, 迫使人们研究和开发新的净水工艺。深度处理技术作为新工艺的一个发展方向, 得到了长足的发展。以膜过滤法、活性炭法和光催化氧化法为代表, 介绍了微污染水源水深度处理技术的研究现状。

关键词: 微污染; 水源水; 深度处理

中图分类号: X-1

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2010)-05-0050-03

The Current Research Situation of Advanced Treatment Processes of Micropolluted Source Water

WU Zhen-dong¹, LU Xue-yan¹, LEI Tian-xue²

(1. Suyu Environmental Monitoring Station, Suqian, Jiangsu 223801, China; 2. Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

ABSTRACT: With the severity of drinking water micro-pollution and the limitation of traditional clarification processes, advanced treatment process, as a branch of the new processes, has been developed rapidly. In this paper, we introduced the research of some typical advanced treatment processes in drinking water treatment technologies on micro-polluted source water, such as membrane separation, activated carbon treatment and photocatalytic oxidation.

KEY WORDS: micropollution; source water; advanced treatment

近年来水源水质的恶化导致很多自来水厂被迫采用微污染原水生产自来水。微污染原水的定义主要包括两个方面:一是指水源水部分指标超过《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中Ⅲ类水体的限值,主要考察指标包括 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 COD_{Mn} 、 COD_{Cr} 和 BOD_5 等^[1-3]。二是指水源水受到微量有机物污染,对人体具有潜在的危害性。这些有机污染物的种类多,性质复杂,但质量浓度比较低(常处于 $\mu\text{g/L} \sim \text{mg/L}$ 级),其对人体的潜在危害往往在经过常规处理工艺后表现出来或更加严重。

微污染原水经常规净水工艺处理后无法保证供水水质的安全性,为确保饮用水供水的安全性,国内外研究人员相继研发了一系列新的处理工艺,近期的研究热点是在保留或强化传统处理工艺的同时,附加生化或特种物化处理工序,形成微污染原水的预处理和深度处理技术。笔者从膜过滤法、臭氧-活性炭法、生物活性炭法、光催化氧化法等方面论述了微污染原水深度处理技术的研究现状。

1 微污染原水深度处理技术

深度处理技术是指在常规处理工艺之后用于去除水厂常规处理工艺不能有效去除的污染物或消毒副产物前体物,以提高和保证饮用水水质的处理工艺。应用较广泛的有:膜过滤法、臭氧-活性炭法、生物活性炭法、光催化氧化法等。

1.1 膜过滤法

膜过滤法采用分子薄膜作介质,以附加能量为推动力实现对双组分或多组分溶液进行表面过滤分离处理,是一种新兴的、高效的水质净化技术。膜处理技术可根据原水水质,选用不同的膜截留水中的物质。

根据所用膜的不同,将膜过滤技术分为反渗透(RO)、超滤(UF)、微滤(MF)和纳滤(NF)。RO的前处理,有利于气凝胶对无机盐进行电吸附^[4]。

收稿日期: 2009-12-11

作者简介: 吴振东(1982-),男,助理工程师,本科,从事环境监测管理工作。

NF 和 RO 对水中 COD_{Mn} 、 UV_{254} 和致突变物质具有很好的去除效果;且 RO 比 NF 的去除效果好;而 UF 对水中有机物的去除效果较差,出水仍具有一定的致突变活性^[5]; $0.1 \mu\text{m}$ 的微滤膜可以保证出水浊度小于 1 NTU,但对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率较低,分别为 20% 和 40%^[6]。

在膜过滤技术的基础上,研究人员又开发出一系列新型的水处理反应器。基于 MF 或 UF 工艺研究开发的反应器有 2 种:膜生物反应器 (MBR) 和膜混凝反应器 (MCR)^[7]。MBR 是传统活性污泥法和膜分离技术的结合,MCR 是混凝和膜分离技术的结合。两种反应器对微污染地表水浊度的去除效果类似,但 MBR 对 COD_{Mn} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果明显优于 MCR,在平均水温较高及固定应用的情况下可优先选用;MCR 的出水水质比 MBR 的出水水质稳定,且在低温 ($<5 \text{ }^\circ\text{C}$) 条件下仍有良好的处理效果,更适用于水温变化大且可能出现低温的情况。

在膜生物反应器中进一步投加粉末活性炭 (PAC) 可形成 PAC-MBR 组合工艺^[8]。该工艺集活性炭的物理吸附、生物反应器的生物净化和膜的高效分离作用为一体,可提高微污染原水中的污染物,特别是难生物降解的腐殖质、农药等物质的去除效果,保证出水水质的优质和稳定。

将膜组件完全浸入生物反应器中,形成淹没式膜生物反应器 (SMBR),如果反应器中进一步投加 PAC 可形成 PAC-SMBR 组合工艺^[9,12]。PAC 与 SMBR 组合有较强的互补性,对 COD_{Mn} 的去除率较高,一般在 50% ~ 65%,去除效果稳定,优于常规工艺 (25% ~ 30%)。试验结果还表明,该工艺对浊度的去除率在 90% 以上,出水浊度 $0.2 \sim 0.5 \text{ NTU}$,对 UV_{254} 的去除率可达 33% ~ 65%。组合工艺中膜过滤周期较长,可达 $60 \sim 70 \text{ h}$ ^[13]。

膜处理技术可以去除从颗粒杂质到离子、细菌和病毒等广大范围内的污染物,可在不需要投加药剂的情况下提供稳定可靠的水质;还具有设备占地少、容易实现自动控制、可与其他工艺组合等优点。但在实际应用中,也还存在膜的选择性、膜的水通量、膜的污染、操作的可靠性等主要问题。

1.2 生物活性炭法

生物活性炭 (BAC) 法利用活性炭表面微生物的氧化作用去除原水中的有机污染物。在合适的

条件下,活性炭表面的微生物对于提高水处理效果,特别是延长活性炭的使用周期能够起到积极的作用。在水温大于 $10 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度大于 0.8 mg/L 的情况下, BAC 法对 COD_{Mn} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率均比普通滤池高,而且对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 具有良好的耐冲击负荷能力^[14]。但是, BAC 工艺受前处理工艺,特别是预氯化工艺的影响较大。预氯化可能抑制微生物在活性炭表面的生长,也可能产生 BAC 工艺法无法降解的三氯甲烷,导致整体处理效果下降。此外,温度、污染物进水浓度、DO 等对 BAC 工艺处理效果的影响也较大^[14, 15]。

在 BAC 工艺基础上开发出的臭氧-生物活性炭 ($\text{O}_3\text{-BAC}$) 处理工艺集臭氧氧化和活性炭吸附以及生物降解于一体,先通过臭氧对污染物进行氧化,然后再利用活性炭对污染物进行吸附,吸附过程中剩余的臭氧又对污染物继续进行氧化。臭氧氧化可以将大分子有机物转化为小分子有机物,更有利于活性炭的吸附,活性炭将小分子有机物吸附在其表面,又有利于臭氧对其进行进一步氧化。此外,臭氧氧化又为活性炭上的好氧型异养菌创造了良好的生长环境,在促进污染物生物降解的同时,也延长了活性炭的使用寿命^[16],经过该工艺处理后,出水水质得到很大改善。但是付乐等人的研究发现,由于 BAC 滤池中生物膜的脱落,该工艺对浊度的去除效果较单纯的颗粒活性炭 (GAC) 工艺差,且生物膜的脱落可能导致出水的致突变活性升高^[17]。

1.3 光催化氧化法

光催化氧化以 n 型半导体为催化剂。首先在水中投加一定量的光敏半导体材料,材料在具有一定能量光的照射下激发出电子-空穴对,光敏半导体表面吸附的 DO 、水及污染物分子接受光生电子或空穴,从而发生一系列的氧化还原反应,将有毒污染物降解为无毒或毒性较小的物质。

光催化氧化的突出特点是氧化能力极强,通过 2 h 的作用, $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{微 O}_3$ 工艺可以去除 70% 以上的腐殖酸^[18]。其他具有多相光催化性能的半导体材料还包括 TiO_2 ^[19]、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ ^[20]、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ^[21]、 CeO_3/WO_3 ^[22] 等,去除的污染物也涵盖了染料、甲醛、微囊藻毒素^[23] 等多种类别^[19-23]。

与其他深度处理方法相比,光催化氧化具有如下优点:① 可以使大多数污染物直接矿化而不产生中间体,确保出水的安全性;② 对于低浓度污染物也具有良好的去除效果,可用于高标准超纯水的

制备;③ 具有较好的普适性,适用面广,几乎所有的污染物均可通过多相光催化氧化过程得到降解或转化;④ 以空气或氧气为氧化剂,以太阳光为光源,具有良好的经济性和安全性。

目前在多相光催化反应机理和动力学方面,已取得可喜的进展^[24];在光催化反应的过程、半导体金属氧化物的界面化学等方面达成一定的共识,这些成果为该技术的广泛应用提供了理论根据^[25-27]。但是在实际应用中,光催化氧化对污染物的去除效果受催化剂用量、pH值、温度、相对湿度、污染物的初始浓度、作用时间等因素的影响,关于这些因素影响的大小,目前多处于试验研究阶段;此外,较低的光量子效率、较慢的反应速率以及光生电子与光生空穴容易复合等几个关键的技术难题也限制了光催化氧化技术实用化进程的推进。

2 结语

微污染原水的深度处理技术对确保饮用水的供水安全极为重要,以膜过滤、生物活性炭、臭氧-活性炭以及光催化氧化技术为代表的微污染原水深度处理技术已经获得了大量积极的研究成果。同时,随着研究的深入,这些技术存在的问题也逐渐显现出来。为了确保居民饮用水的安全,还需要开展更为深入、细致的研究以利于这些技术的推广应用。

[参考文献]

- [1] 李小忠. 聚合十三铝混凝与纳米二氧化铈光催化氧化联用处理微污染水的研究[D]. 南京:南京理工大学,2006.
- [2] 铁志毅. 城市饮用水水源污染管理对策[J]. 福建工学院学报,2006,4(2):183-185.
- [3] 张宝军,冯启言,张雁秋. 微污染水源水处理技术的研究与发展[J]. 徐州建筑职业技术学院学报,2004,4(2):30-33.
- [4] CHRISTOPHER J G. Effect of pretreatment on reverse osmosis membrane performance and an evaluation of the electrosorption of inorganic salts onto carbon aerogels[D]. Los Angeles, USA: University of California,2001.
- [5] 杨玉楠,李文兰,吴舜泽,等. 膜法处理工艺去除微污染有机物的对比研究[J]. 哈尔滨工业大学学报,2002,34(6):780-783.
- [6] 莫罹,黄霞. 微滤膜处理微污染原水研究[J]. 中国给水排水,2002,18(4):40-43.
- [7] 张光辉,郝爱玲,张颖,等. MBR与MCR处理微污染原水的效果[J]. 中国给水排水,2004,20(2):47-50.
- [8] 迪莉拜尔·苏力坦,莫罹,黄霞. PAC-MBR组合工艺处理微污染水源水的研究[J]. 水处理技术,2003,29(3):143-146.
- [9] 左金龙,崔福义,赵志伟,等. PAC-SMBR处理低温低浊微污染原水的研究[J]. 沈阳建筑大学学报:自然科学版,2006,22(2):311-314.
- [10] DROUCHE M, LOUNICL H, BELHOCINE D. Economic study of the treatment of surface water by small ultrafiltration units[J]. Water SA,2001,27(2):199-204.
- [11] YEH H H, LIN S H, KAO S J. Comparison of the finished water quality among an integrated membrane process, conventional and other advanced treatment processes [J]. Desalination, 2000, (131):237-244.
- [12] KONIECZNY K, KLMFAS G. Using activated carbon to improve natural water treatment by porous membranes [J]. Desalination, 2002(147):109-116.
- [13] SYLWIA M, MARIA T. Treatment of surface water using hybrid processes-adsorption on PAC and ultrafiltration [J]. Desalination, 2004(162):23-31.
- [14] 张林军,刘晓玲. 生物活性炭滤池处理微污染源水的效能[J]. 中国给水排水,2005,21(12):39-40.
- [15] 刘建广,张晓健,王占生. BACF处理高氨氮进水的硝化与反硝化作用[J]. 环境科学,2006,27(1):69-73.
- [16] NISHIJIMA W, OKADA M. Partial separation as a pretreatment of an advanced drinking water treatment process by ozonation and biological activated carbon [J]. Water Science & Technology, 1998,37(10):117-124.
- [17] 付乐,陶涛,曹国栋,等. 臭氧与活性炭深度处理微污染原水实验研究[J]. 给水排水,2007,33(5):31-34.
- [18] 高湘,王瑞,刘娟. 光催化微O₃氧化饮用水中腐殖酸研究[J]. 西安建筑科技大学学报:自然科学版,2006,38(2):281-285.
- [19] MUSZKAT L, FEIGELSON L, BIR L, et al. The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 58(11):1143-1148.
- [20] 崔玉民,孙文中,张文保. Y₂O₃/WO₃光催化降解酸性红B [J]. 北京科技大学学报,2008,30(5):482-486.
- [21] 朱亦仁,李爱梅,鲁玲,等. 纳米Fe₂O₃/Fe₃O₄光催化法处理造纸废水的研究[J]. 太阳能学报,2007,28(10):1125-1129.
- [22] 白秀敏,邹丽霞,齐文刚,等. 微波法制备CeO₃/WO₃光催化剂及其催化氧化甲醛的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2006,22(4):361-366.
- [23] 朱莹佳,肖羽张,张爱勇,等. 湖泊源水中微囊藻毒素的光催化降解研究进展[J]. 现代化工,2008,28(2):24-29.
- [24] DIONYSIOS D D. Engineered process for the photocatalytic treatment of organic contaminants in water[D]. Cincinnati, USA: University of Cincinnati,2000.
- [25] 左言军,刁海玲,张建宏,等. TiO₂悬浮体系光催化降解反应动力学模型的建立[J]. 催化学报,2001,22(2):198-201.
- [26] 王传义,刘春艳,沈涛. 半导体光催化剂的表面修饰[J]. 高校化学学报,1998,19(12):2013-2019.
- [27] 曹亚安,陈咏梅,吴志芸,等. TiO₂纳米粒子膜的表面态性质及其光催化活性的研究[J]. 感光科学与光化学,1999,17(2):100-102.

(本栏目编辑 熊光陵)