

The Removal Performance of COD_{Mn} and UV₂₅₄ in Xijiu Lake by Combination of Different Ozone Pretreatment Process and Conventional Process

Zhiyuan Wang¹, Yaoling Lv², Min Wu^{1*}, Naiyun Gao¹

¹State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai

²Shanghai Urban Construction Design & Research Institute, Shanghai

Email: *1531426@tongji.edu.cn

Received: Nov. 14th, 2017; accepted: Nov. 28th, 2017; published: Dec. 6th, 2017

Abstract

The COD_{Mn} and UV₂₅₄ in Xijiu Lake could be slightly removed by conventional process. Moreover, the COD_{Mn} and UV₂₅₄ in effluent can't satisfy the standard for drinking water quality of GB5749-2006 due to the high background level in raw water. Thus, it is to be considered to add with pretreatment process involved ozone to ensure water quality. It was founded by research that the removal efficiency of COD_{Mn} and UV₂₅₄ was 29.96% - 33.73% and 24.11% - 37.89% respectively when conventional process was adopted, the quality of effluent can't reach the standard stably. The removal efficiency of COD_{Mn} and UV₂₅₄ was 30.93% - 38.11% and 32.04% - 45.63% respectively when combination of ozone and conventional process was adopted (the amount ozone was 2.17 mg/L). It was partly better than conventional process but still can't reach the standard stably. The removal efficiency of COD_{Mn} and UV₂₅₄ was 48.78% - 49.69% and 41.52% - 49.38% when combination of ozone/hydrogen peroxide and conventional process was adopted, the quality of effluent was better than first two process and more stable. Comparing with single ozone pretreatment unit in same ozone amount, the removal efficiency of COD_{Mn} and UV₂₅₄ was improved by 4.74% - 26.29% and 7.34% - 22.94%.

Keywords

COD_{Mn}, UV₂₅₄, Ozone, Pretreatment, Combined Process

*通讯作者。

文章引用: 王致远, 吕药灵, 吴敏, 高乃云. 不同臭氧预处理工艺组合常规工艺对西沱水中 COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 的去除效果[J]. 水污染及处理, 2018, 6(1): 7-17. DOI: 10.12677/wpt.2018.61002

不同臭氧预处理工艺组合常规工艺对西泑水中COD_{Mn}和UV₂₅₄的去除效果

王致远¹, 吕药灵², 吴敏^{1*}, 高乃云¹

¹同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海

²上海城市建设设计研究总院(集团)有限公司, 上海

Email: *1531426@tongji.edu.cn

收稿日期: 2017年11月14日; 录用日期: 2017年11月28日; 发布日期: 2017年12月6日

摘要

常规工艺对西泑水中的COD_{Mn}和UV₂₅₄处理效果不佳。并且, 由于原水中较高的本底值, 出水中的COD_{Mn}和UV₂₅₄已无法满足日趋严格的国家标准。因此考虑采用臭氧相关预处理工艺以保障出水水质。研究发现, 采用常规工艺时, COD_{Mn}和UV₂₅₄的去除率分别为29.96%~33.73%和24.11%~37.89%; 采用预臭氧(O₃) - 常规工艺时, 预臭氧投加量为2.17 mg/L时, COD_{Mn}去除率在30.93%~38.11%, UV₂₅₄去除率在32.04%~45.63%; 采用O₃/H₂O₂ - 常规工艺时, COD_{Mn}和UV₂₅₄的去除率分别为48.78%~49.69%和41.52%~49.38%; 采用O₃/UV预处理工艺时, 与相同臭氧投加量的单一臭氧预处理单元相比, 对COD_{Mn}和UV₂₅₄的去除率分别提高了4.74%~26.29%和7.34%~22.94%。

关键词

COD_{Mn}, UV₂₅₄, 臭氧, 预处理, 组合工艺

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

西泑水地处太湖以南, 太湖以西, 是当地重要的备用水源, 水质常年为III类甚至IV类。西泑水中有有机物结构复杂, 种类繁多, 主要超标指标为COD_{Mn}和UV₂₅₄等。当当地主要供水水源——水库水量不足时, 西泑水承担着补充水源的供水重任。如何确保稳定高效的去除西泑水中COD_{Mn}和UV₂₅₄应该引起足够重视。

臭氧(O₃)作为水处理领域常用的强氧化剂, 在降解污染物方面有独特的优势。臭氧与污染物接触时间短、处理效率高、不受温度影响且无二次污染的问题, 在水处理中应用广泛。研究表明, 采用臭氧预氧化处理难降解有机废水, 废水的可生化性能够提高到原来的5倍左右, 可大幅度减轻后续处理负荷[1][2][3]。但是, 单独臭氧预氧化存在着运行成本高、反应具有选择性、投加量过高时易生成消毒副产物等缺点[4]。近年来, H₂O₂/O₃, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃等联用技术得到了广泛的运用, 其反应速率和氧化效果相较于单独臭氧氧化更有优势, 且能氧化单独臭氧氧化难以降解的有机物, 大大提高了有机物降解的范围。有研究者开展了O₃/H₂O₂对酸性红B染料废水的处理效果研究, 结果表明, 与单独臭氧氧化相比, O₃/H₂O₂

高级氧化工艺可显著地提高水中难降解有机污染物的氧化速度和降解效率,且废水中色度和 COD 去除率与 O_3 和 H_2O_2 的摩尔比有关,单独 O_3 时(O_3 投加量为 180 mg/L),废水 COD 去除率为 37.9%;当 H_2O_2 和 O_3 物质的量比分别为 0.4、0.6、0.8 时, COD 去除率分别为 50.4%、53.5%和 54.0% [5];刘芬等人处理水中六氯苯(HCB)时发现,UV 本身对 HCB 并无明显去除效果,但 HCB 可被 UV/ O_3 联用技术和单独 O_3 法快速降解,其去除效果的优劣为: $UV < O_3 < UV/O_3$ [6]。

2. 材料与方法

2.1. 试验水质

试验原水取自西沱湖,经过长期监测,浊度、氨氮(NH_3-N)、pH、 COD_{Mn} 和 UV_{254} , 等常规指标变化趋势如图 1 所示。

由图 1(a)可知,监测期间西沱原水的温度在 $11.1^{\circ}C \sim 19.3^{\circ}C$, pH 值为 7.13~7.45,水质呈中性;由图 1(b)可知,浊度为 11.8 NTU~47.8 NTU,氨氮浓度为 0.41 mg/L~1.31 mg/L,氨氮浓度在冬季偏高;由图 1(c)可知, COD_{Mn} 值的变化范围为 3.56 mg/L~6.88 mg/L, UV_{254} 值为 $0.082 \text{ cm}^{-1} \sim 0.228 \text{ cm}^{-1}$,进水中 COD_{Mn} 和 UV_{254} 值较高。

2.2. 试验装置及主要参数

试验所涉及常规工艺流程为原水 - 混凝 - 沉淀 - 砂滤 - 出水。根据不同试验要求调整工艺流程。中试装置进水流量为 1000 L/h,具体参数如表 1 所示。

2.3. 水质指标及试验方法

实验中测定的主要水质指标及实验方法如表 2 所示。

Table 1. Major parameter of pilot plant

表 1. 中试装置主要参数

装置名称	规格(单位:米)	备注
预臭氧接触柱	$\Phi = 0.16, H = 2.75$	三柱串联,气水同向流
机械搅拌絮凝池	$L = 1.25, W = 0.4, H = 0.6$	三级串联,混凝剂:聚合氯化铝
斜管沉淀池	$L = 1.25, W = 0.73, H = 1.65$	
砂滤柱	$\Phi = 0.4, H = 1.7$	滤床高 1.2 米
后臭氧接触柱	$\Phi = 0.16, H = 2.75$	三柱串联.臭氧接触时间 10 分钟
炭滤柱	$\Phi = 0.4, H = 2.5$	炭柱高 1.85 米

Table 2. The main index and its tested methods

表 2. 实验所测主要指标及测定方法

水质指标	分析方法	备注
温度	温度计测定 ^(a)	
pH	膜电极法 ^(a)	
浊度	浊度仪	(a) 中华人民共和国国家标准 GB3838-2002《地表水环境质量标准》, 2002-06-01 实施。
UV_{254}	紫外分光光度法 ^(b)	(b) 《水和废水监测分析方法》第四版, 中国环境科学出版社, 2002。
COD_{Mn}	酸性高锰酸钾法 ^(a)	
NH_3-N	纳氏试剂比色法 ^(a)	

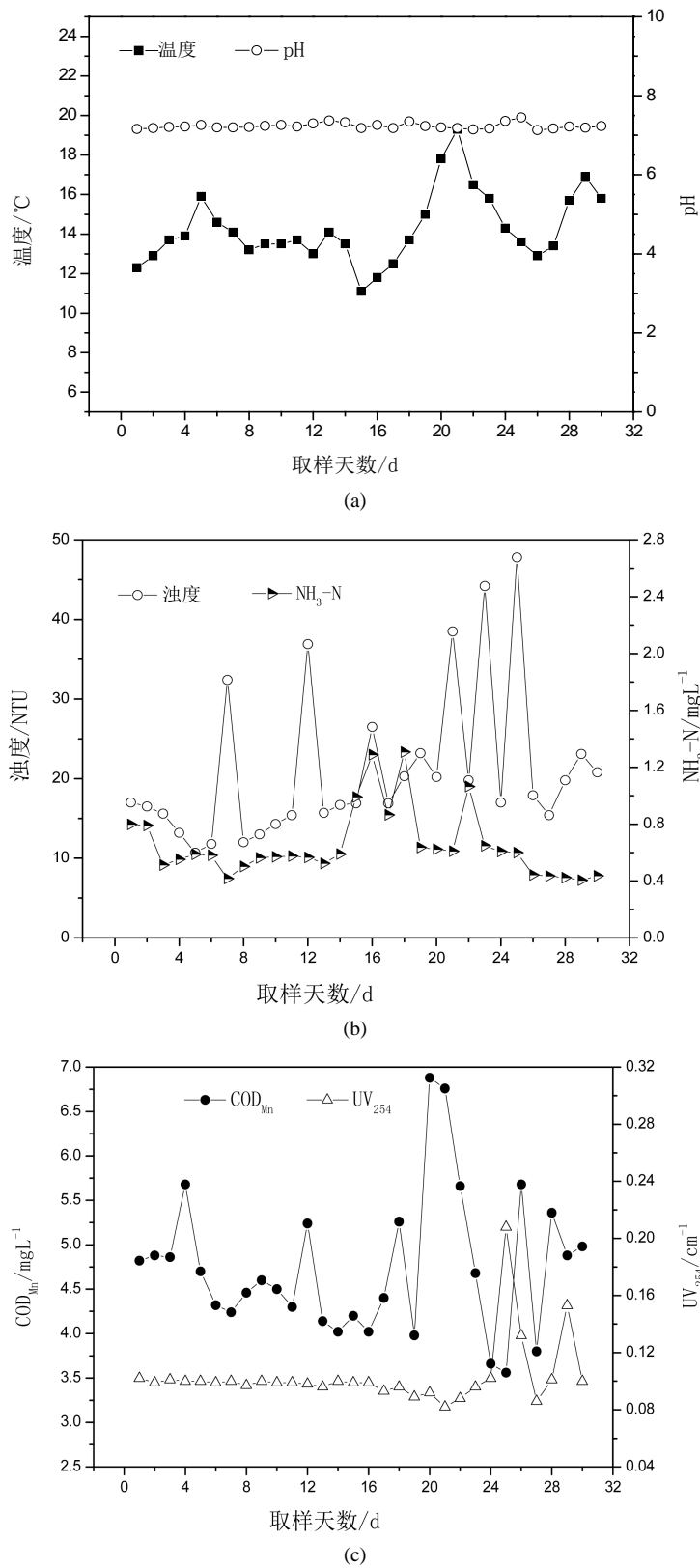


Figure 1. The water quality during experiment: (a) Temperature and pH; (b) NH₃-N and turbidity; (c) COD_{Mn} and UV₂₅₄
图 1. 实验期间水质监测图: (a) 温度和 pH; (b) NH₃-N 和浊度; (c) COD_{Mn} 和 UV₂₅₄

3. 结果与讨论

3.1. 常规工艺对西沱水中 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除效果

由图 2 可知, 常规工艺对西沱水中 COD_{Mn} 的去除率为 29.96%~33.73%, 对 UV_{254} 的去除率为 24.11%~37.89%。由于原水中 COD_{Mn} 和 UV_{254} 本底值较高, 即使在斜管沉淀池及时排泥, 砂滤池及时反冲洗的情况下, 砂滤出水 COD_{Mn} 值仍基本在 3 mg/L 以上, UV_{254} 在 0.06 cm^{-1} 以上, 均无法达标。因此要进一步提高 COD_{Mn} 值和 UV_{254} 的去除率, 使其稳定达标, 保障出水水质, 可考虑增设臭氧相关预处理工艺。

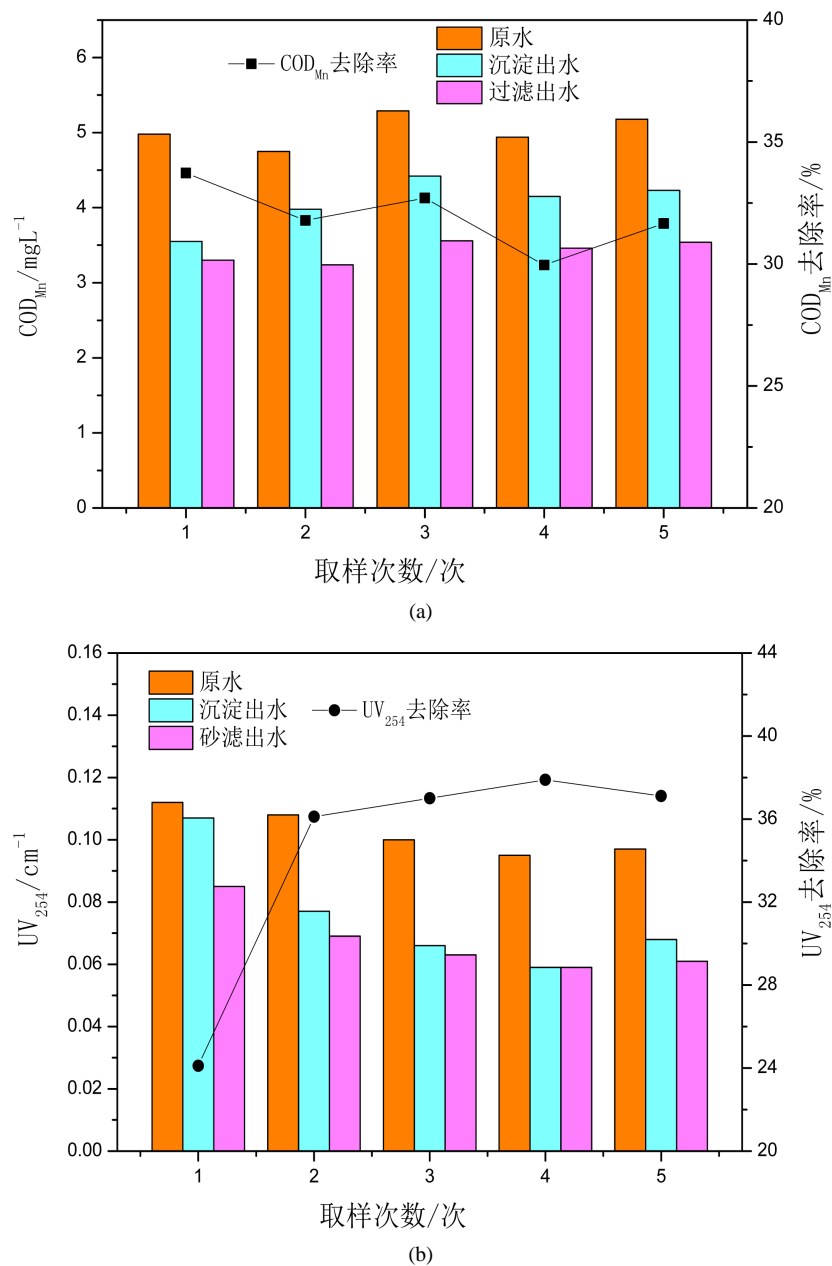
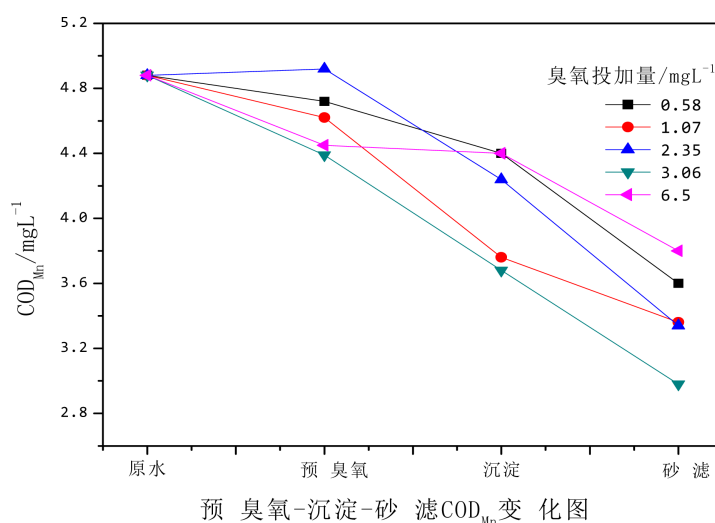


Figure 2. The treatment effect of conventional process for COD_{Mn} and UV_{254} of Xijiu Lake
图 2. 常规工艺对西沱水 COD_{Mn} 和 UV_{254} 处理效果

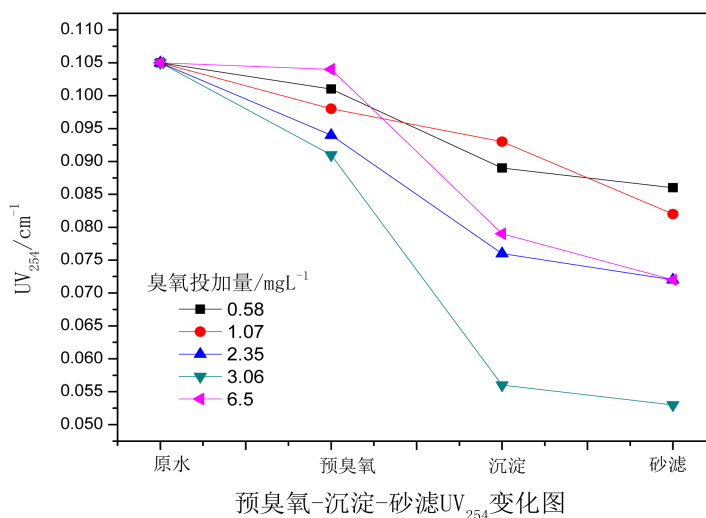
3.2. 预臭氧(O₃) - 常规工艺对西沱水中 COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 的去除效果

常规工艺对 COD_{Mn} 值和 UV₂₅₄ 去除率有限, 并不能保障出水水质达标。有研究指出, 预臭氧可以有效降解有机污染物、降低混凝剂投量、强化常规工艺除污效能[7] [8]。开展预臭氧 - 常规工艺去除西沱水 COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 实验。实验中, 臭氧投加量分别为 0.58 mg/L, 1.07 mg/L, 2.35 mg/L, 3.06 mg/L 和 6.5 mg/L, 以研究不同工况下 COD_{Mn} 值和 UV₂₅₄ 去除情况, 实验结果如图 3 所示。

已有相关小试研究表明, 在预臭氧投加量较小时, 臭氧化在接触时间 10 min 后, 各处理去除率逐渐趋于稳定, 且体现出一定的效果[9]。本实验臭氧接触时间为 10 min。由图 3(a)可知, 原水 COD_{Mn} 均值为 4.88 mg/L, UV₂₅₄ 为 0.105 cm⁻¹。预臭氧后, 各工况 COD_{Mn} 去除率分别为 0.82%, 5.33%, 10.25%, 13.73% 和 13.53%。由此可见, 单独预臭氧对 COD_{Mn} 去除作用并不明显。Siddiqui 等人已经发现, COD_{Mn} 去除率与臭氧的投加量有很大的关系, 当臭氧投加量低时, 其主要作用是将大分子转化成羧酸或醛类等小分子,



(a)



(b)

Figure 3. The treatment effect of different pre-ozone dosing quantity-conventional processes for COD_{Mn} and UV₂₅₄ of Xijiu Lake: (a) COD_{Mn}; (b) UV₂₅₄

图 3. 不同预臭氧投加量 - 常规工艺对西沱水 COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 的去除效果: (a) COD_{Mn}; (b) UV₂₅₄

此时 COD_{Mn} 去除率不高, 当预臭氧投加量进一步增高时, 部分小分子物质能进一步得到氧化[8]。在预臭氧投加量为 $0.58 \text{ mg/L} \sim 3.06 \text{ mg/L}$ 时, 出水 COD_{Mn} 去除率不断增大, 最高为 24.59% 。随着预臭氧投加量提高至 6.5 mg/L 时, COD_{Mn} 去除率反而下降了。Yan 等人发现预臭氧可改变溶解性有机质(DOM)性质, 使得疏水性酸性物质和亲水性带电颗粒减少, 而疏水性碱性物质和疏水性中性颗粒增多, 且弱疏水性酸和亲水性中性 DOM 增加; 对比不同投加量实验, 结果表明, 适宜投量臭氧可能在水中产生疏水性中性物质和中等分子量 DOM, 有利于后续混凝, 较高投加量臭氧可能会产生亲水性中性物质或更多的转化成小分子, 不利于混凝[9]。臭氧在投加量为 3.06 mg/L 时 COD_{Mn} 去除率最高为 38.93% , 且此时 UV_{254} 小于 0.06 cm^{-1} , 能够达到饮用水出水标准, 实验发现臭氧投加量在 $2 \text{ mg/L} \sim 3 \text{ mg/L}$ 左右时, COD_{Mn} 去除率比其他投加量时略高。

在此基础上, 开展预臭氧 - 常规工艺处理西沱水效果研究。进水流量 1000 L/h , 实际预臭氧投加量控制为 2.17 mg/L , 臭氧化接触时间 10 min , 实验结果如图 4 所示。

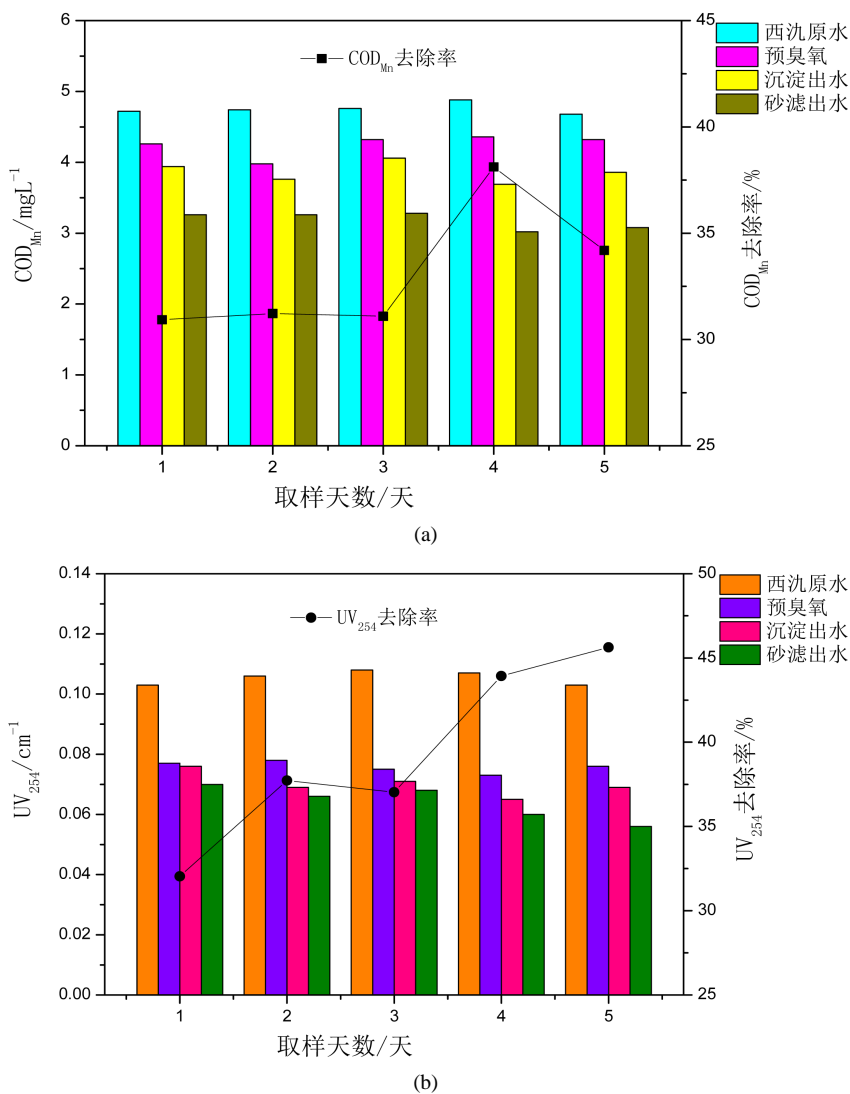


Figure 4. The treatment effect of different pre-ozone dosing quantity-conventional processes for COD_{Mn} and UV_{254} of Xijiu Lake: (a) COD_{Mn} ; (b) UV_{254}

图 4. 预臭氧 - 常规工艺对西沱水中 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除效果: (a) COD_{Mn} ; (b) UV_{254}

由图 4 可知, 预臭氧投加量为 2.17 mg/L 时, COD_{Mn} 去除率在 30.93%~38.11%, UV_{254} 去除率在 32.04%~45.63%。

由以上分析可知, 采用单独 O_3 预氧化联合常规工艺时, 臭氧投加量在 2 mg/L~3 mg/L 效果最佳, 但此时 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的总去除率依然很低。当臭氧投加量过高时, 不但成本昂贵, 水体还会产生臭氧消毒副产物等二次污染问题[10] [11]。所以针对西泇水 COD_{Mn} 和 UV_{254} 污染问题, 不建议采用单独预氧化联合常规工艺处理西泇水。

3.3. O_3/H_2O_2 - 常规工艺对西泇水中 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除效果

O_3/H_2O_2 - 常规工艺工况控制如下: 中试试验进水流量 1000 L/h, 实际预臭氧投加量控制为 2.17 mg/L, 臭氧化接触时间 10 min。在开展中试实验之前, 通过预实验得出过 H_2O_2 与 O_3 摩尔比为 0.4 左右为宜。 O_3/H_2O_2 - 常规工艺对西泇水中 COD_{Mn} 和 UV_{254} 处理效果如图 5 所示。

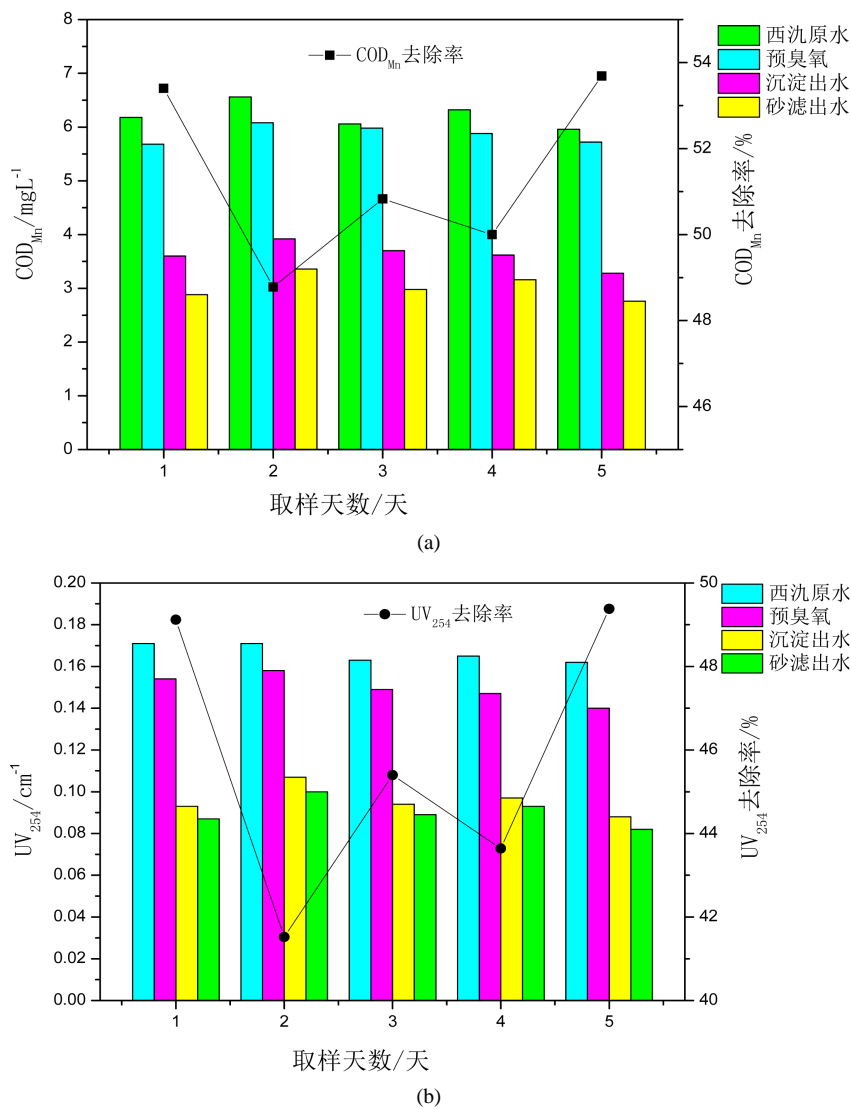


Figure 5. The treatment effect of O_3/H_2O_2 -conventional processes for COD_{Mn} and UV_{254} of Xijiu Lake: (a) COD_{Mn} ; (b) UV_{254}

图 5. O_3/H_2O_2 - 常规工艺对西泇水中 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除效果: (a) COD_{Mn} ; (b) UV_{254}

由图 5 可知, O_3/H_2O_2 - 常规工艺对 UV_{254} 的去除率为 41.52%~49.38%, 对 COD_{Mn} 的去除率为 48.78%~53.69%。与 3.2 中的数据对比, O_3/H_2O_2 - 常规工艺比预臭氧 - 常规工艺对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除效果略有改善, 但改善效果不够显著。

3.4. 不同 O_3 投加量下 O_3/UV 与单一 O_3 预处理工艺对西沱水中 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除效果对比

利用臭氧接触柱中的紫外灯管(15 W), 研究 O_3/UV - 常规工艺对西沱水中 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的处理效果。臭氧接触柱高 30 cm, 直径 40 cm, 紫外灯管完全没入水中。中试实验工况控制如下: 中试试验进水流量 1000 L/h, 臭氧化接触时间 10 min。试验结果如图 6 所示。

由图 6 可知, O_3/UV 和单独预臭氧相比, 前者对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除效果明显优于后者, 去除率分别提高了 4.74%~26.29% 和 7.34%~22.94%。去除效果的提高是由于 O_3/UV 工艺是以自由基型的反应为主,

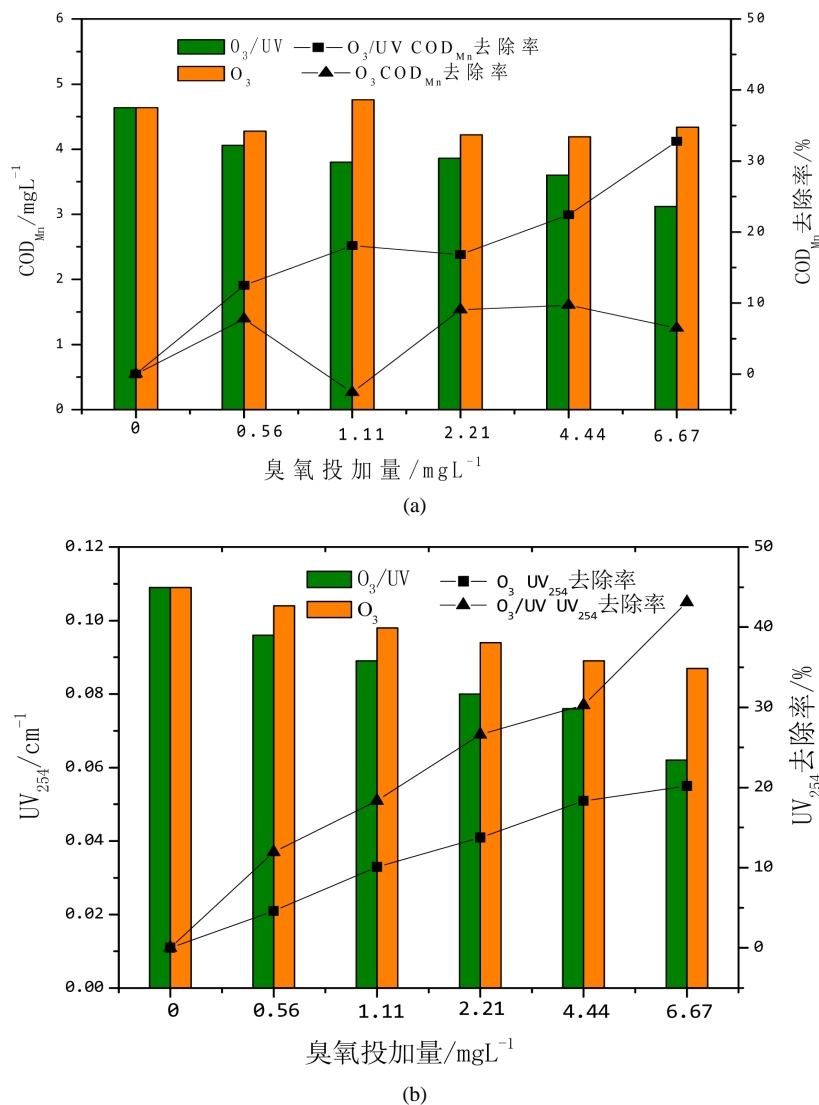


Figure 6. The treatment effect of O_3/UV -conventional processes and Pre-ozone-conventional processes for COD_{Mn} and UV_{254} of Xijiu Lake: (a) COD_{Mn} ; (b) UV_{254}

图 6. O_3/UV - 常规工艺和预臭氧 - 常规工艺对 COD_{Mn} 和 UV_{254} : (a) COD_{Mn} ; (b) UV_{254}

而不是利用 O_3 与有机物的直接反应, 即液相中 O_3 在紫外光辐射作用下发生分解产生 $\cdot OH$, 由 $\cdot OH$ 与水中 DOM 进行反应。UV 催化 O_3 产生自由基的机理有以下两种解释[12]:



由式 3.1~3.4 可知, 虽然反应的途径不同, 但是均能得出 1 mol O_3 在 UV 光辐射下产生 2 mol $\cdot OH$ 的结论, $\cdot OH$ 进而诱发后续链式反应, 强化氧化作用[13]。

因此在考虑增设臭氧相关预处理工艺应对备用水源有机微污染时建议优先选择 O_3/UV 。

4. 结论

1) 常规处理工艺对西沱水中 COD_{Mn} 和 UV_{254} 有一定去除效果, 对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率分别为 29.96%~33.73% 和 24.11%~37.89%; 但由于原水 COD_{Mn} 和 UV_{254} 本底值较高, 最终出水仍不能达标。

2) 预臭氧 - 常规工艺的臭氧投加量在 2 mg/L~3 mg/L 时, 对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的处理效果最佳; 中试实验中臭氧投加量为 2.17 mg/L 时, COD_{Mn} 、 UV_{254} 的总去除率分别为 30.93%~38.11%, 32.04%~45.63%, 较常规工艺有所改善, 但仍无法稳定达标。

3) O_3/H_2O_2 - 常规工艺对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率分别为 48.78%~49.69% 和 41.52%~49.38%, 较前两种工艺去除效果更佳, 出水水质更稳定, 但 UV_{254} 无法稳定达标。

4) 采用 O_3/UV 预处理工艺时, 与相同臭氧投加量的单一臭氧预处理单元相比, 处理效果明显改善, 对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率分别提高了 4.74%~26.29% 和 7.34%~22.94%。

基金项目

本课题来源于国家水体污染控制与治理科技重大专项课题“江苏太湖水源饮用水安全保障技术集成与综合示范”的子课题“宜兴市水源调度与原水预处理工艺优化及示范”(2012ZX07403-001-001)。

参考文献 (References)

- [1] 张娜, 刘永泽, 李若愚, 封莉, 马辉, 张立秋. 臭氧预氧化对焦化废水中有机污染物的去除规律研究[C]//2016 全国水环境污染控制与生态修复技术高级研讨会论文集, 2016.
- [2] 邱壮, 王锐, 金鹏康. 臭氧预氧化 - 混凝深度处理印染二级生化出水[J]. 印染, 2016(17): 15-19.
- [3] 谭娟, 于衍真, 冯岩. 臭氧预氧化在废水处理中的研究进展[J]. 江苏化工, 2008, 36(1): 39-44.
- [4] 赵亮, 李星, 杨艳玲. 臭氧预氧化技术在给水处理中的研究进展[J]. 供水技术, 2009(4): 6-10.
- [5] 胡俊生, 任雪冬, 马广韬, 郝苓汀, 孙剑平. 臭氧高级氧化技术处理酸性红 B 染料废水[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2009, 25(2): 320-324.
- [6] 刘芬, 魏东洋, 许振成, 李杰. 催化臭氧降解氯苯类化合物的研究进展[J]. 广东化工, 2009, 36(9): 62-63.
- [7] Edwards, M. and Benjamin, M.M. (1991) A Mechanistic Study of Ozone-Induced Particle Destabilization. *Journal of American Water Works Association*, **83**, 96-105.
- [8] Siddiqui, M.S., Amy, G.L. and Murphy, B.D. (1997) Ozone Enhanced Removal of Natural Organic Matter from Drinking Water Sources. *Water Research*, **31**, 3098-3106. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00130-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00130-9)
- [9] Yan, M., Wang, D., Shi, B., Wang, M. and Yan, Y. (2007) Effect of Pre-Ozonation on Optimized Coagulation of a Typical North-China Source Water. *Chemosphere*, **69**, 1695-1702. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.06.014>
- [10] Hicks (1991) Ozone in Water Treatment. *New Zealand Engineering*, **46**, No 8.
- [11] Yao, C.C.D. and Haag, W.R. (1991) Rate Constants for Direct Reactions of Ozone with Several Drinking Water Contaminants. *Water Research*, **25**, 761-773. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90155-J](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90155-J)

-
- [12] Gogate, P.R. and Pandit, A.B. (2004) A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods. *Advances in Environmental Research*, **8**, 553-597. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00031-5)
- [13] 刘金泉, 李天增, 王发珍, 胡晓辉, 陈伟山. O₃、H₂O₂/O₃ 及 UV/O₃ 在焦化废水深度处理中的应用. 环境工程学报, 2009, 3(3): 501-505.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-8010, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: wpt@hanspub.org