

生物炭形成过程对溴酸盐和有机物的去除能力研究

施东文¹, 谢曙光², 汪蕊³, 韩海燕³,
刘春霞³, 奚旦立¹, 王占生⁴

(1. 东华大学 环境科学与工程学院, 上海 200051; 2. 北京大学 环境学院, 北京 100871; 3. 郑州市自来水总公司, 河南 郑州 450013; 4. 清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 含有溴离子的原水经臭氧氧化后会生成具有致癌性的溴酸盐, 因此研究溴酸盐的控制对策成为饮用水处理领域的热点。通过模拟配水试验考察了新鲜活性炭向生物活性炭转化过程中对溴酸盐和有机物去除能力的变化。结果表明, 活性炭滤池能有效去除溴酸盐, 新炭在向生物活性炭转化的过程中滤池对溴酸盐的去除能力表现出逐渐减弱的趋势, 待完全成为生物活性炭滤池后对溴酸盐的去除效果较差。不过, 活性炭滤池和生物活性炭滤池对 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、致色有机物和 CCl_4 都有较好的去除效果。

关键词: 生物活性炭; 溴酸盐; 有机物; 黄河水

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2006)19-0005-03

Removal of Bromate and Organic Substances during Transition from Fresh Activated Carbon to BAC

SHI Dong-wen¹, XIE Shu-guang², WANG Rui³, HAN Hai-yan³,
LIU Chun-xia³, XI Dan-li¹, WANG Zhan-sheng⁴

(1. School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China; 2. College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 3. Zhengzhou Water Supply Corporation, Zhengzhou 450013, China; 4. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Potential carcinogenic bromate is produced during ozonation of raw water containing bromide, and consequently the control of bromate has become a hot research topic in drinking water treatment. The change of organic and bromate removals during the transition from fresh activated carbon (FAC) to biological activated carbon (BAC) was investigated. The results indicate that the FAC filter can effectively reduce bromate but the reduction capacity gradually decreases during the transition. The reduction of bromate in the BAC filter is ineffective. However, both the FAC filter and the BAC filter can reduce COD_{Mn} , UV_{254} , color and CCl_4 .

Key words: biological activated carbon; bromate; organic substance; Yellow River water

以黄河水为原水的自来水厂多采用常规处理工艺,但随着黄河水污染的日益严重,其出水水质很难得到保证。颗粒活性炭的比表面积巨大,具有良好的吸附性能,若将其与常规工艺相结合则是处理受污染黄河原水的理想净化方式。

当黄河原水的水质较差时,自来水往往带有较强烈的嗅味,这就使得臭氧氧化工艺有可能得以应用。然而黄河水中的 Br^- 平均浓度在 $200 \mu\text{g/L}$ 左右^[1],经臭氧氧化后会生成对人体具有致癌作用的 BrO_3^- 。国外的一些研究表明,新炭能有效还原 BrO_3^- 为 Br^- ,而生物活性炭(BAC)对溴酸盐几乎无去除能力^[2~4]。为此,考察了新鲜活性炭向生物活性炭转化中对溴酸盐和有机物去除能力的变化,以便给实际工程提供指导。

1 试验装置与方法

试验装置如图 1 所示。

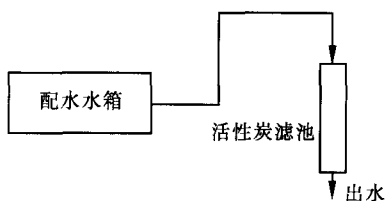


图 1 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up

首先向水箱内注入 1 m^3 的 S 水厂(原水取自黄河,采用混凝、沉淀、砂滤常规工艺)出水,然后加入溴酸盐和 CCl_4 ,使混匀后的溴酸盐浓度为 $30 \mu\text{g/L}$ (或 $10, 90 \mu\text{g/L}$)、 CCl_4 浓度为 $90 \sim 160 \mu\text{g/L}$ 。水箱水由计量泵提升进入活性炭滤池,进水流量为 8 L/h 。滤池高为 2 m ,内径为 10 cm ,内装层高为 1 m 的新鲜活性炭。进水的 pH 值为 $8.0 \sim 8.3$,水温为 $15 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$,溶解氧约为 6.0 mg/L 。

2 试验结果与讨论

2.1 对 COD_{Mn} 的去除能力变化

图 2 反映了新炭向生物活性炭转化过程中对 COD_{Mn} 去除能力的变化。

由图 2 可看出,在运行初期($1 \sim 21 \text{ d}$),活性炭滤池对 COD_{Mn} 的去除效果十分显著,平均去除率 $> 70\%$,此时主要通过吸附作用去除有机物,而生物作用基本可以忽略;在随后的一段时间($22 \sim 50 \text{ d}$)内,对 COD_{Mn} 的去除率迅速下降,这主要是由于活性炭对有机物的吸附能力逐渐达到饱和所致,但在此阶

段滤池内的生物膜逐渐成熟,对有机物具有生物去除作用; $51 \sim 140 \text{ d}$ 时,滤池已成为生物活性炭滤池,主要通过生物氧化和生物过滤作用去除有机物,对 COD_{Mn} 的去除率为 $38\% \sim 45\%$,波动较小。

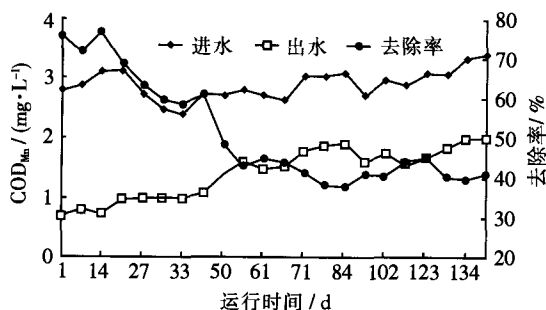


图 2 转化过程中对 COD_{Mn} 去除能力的变化

Fig. 2 Change of COD_{Mn} removal during transition from FAC to BAC

2.2 对溴酸盐的去除能力变化

图 3 反映了新炭向生物活性炭转化过程中滤池对溴酸盐的去除能力变化。

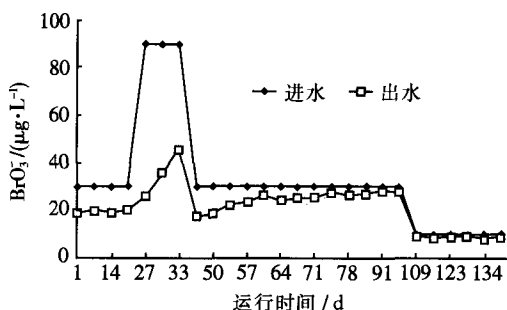


图 3 对溴酸盐的去除能力变化

Fig. 3 Change of bromate removal during transition from FAC to BAC

由图 3 可以看出,在运行初期($1 \sim 21 \text{ d}$)进水 BrO_3^- 浓度为 $30 \mu\text{g/L}$ 时,活性炭滤池能有效去除 BrO_3^- , $21 \sim 40 \text{ d}$ 时进水 BrO_3^- 浓度增加到 $90 \mu\text{g/L}$,滤池仍能有效去除 BrO_3^- ,但去除能力表现出逐渐减弱的趋势;运行约 43 d 后,进水 BrO_3^- 浓度降低至 $30 \mu\text{g/L}$,起初对 BrO_3^- 仍有良好的去除效果,之后表现出明显的下降趋势;运行至约第 100 d 时,即使进水中的 BrO_3^- 浓度降至 $10 \mu\text{g/L}$,对 BrO_3^- 的去除率仍较低。综上所述,新炭能有效去除溴酸盐,其在向生物活性炭转化的过程中滤池对溴酸盐的去除能力逐渐减弱。由图 3 还可知,当进水溴酸盐浓度较高时,活性炭滤池对溴酸盐的去除量较大,这说明活

性炭滤池具有较强的抗溴酸盐冲击能力。

2.3 对 UV_{254} 的去除能力变化

清华大学方振东的研究表明,对波长为 254 nm 的紫外光有吸收的物质主要为大分子的芳香族化合物,其结构复杂、可生物降解性差,主要通过吸附作用得到去除,而生物氧化作用对其去除效果不佳。测定结果显示,在滤池运行初期对 UV_{254} 的去除效果十分显著(最高去除率可达 76%),这时活性炭滤池主要通过吸附作用去除大分子有机物。随着运行时间的延长则滤池对 UV_{254} 的去除效果呈下降的趋势(特别是成为生物活性炭滤池以后),这是由于活性炭的吸附能力逐渐达到了饱和,当滤池内的生物膜成熟后活性炭滤池主要通过生物过滤作用去除有机物。

2.4 对 CCl_4 的去除能力变化

为了考察突发污染事故时活性炭滤池对难生物降解有机物的去除能力,人为添加高浓度 CCl_4 进行试验。结果表明,虽然外加 CCl_4 浓度较高,运行约 90 d 后方在滤池出水中检测出 CCl_4 ,这说明活性炭滤池对 CCl_4 有很高的吸附容量,能有效去除高浓度的 CCl_4 。运行了 102 ~ 140 d 后,滤池出水的 CCl_4 浓度才开始逐渐升高,这说明活性炭滤池吸附 CCl_4 达到饱和的时间较晚。结合对 UV_{254} 的去除可知,即使成为生物活性炭滤池并对大分子有机物的吸附能力较差时,对 CCl_4 仍有很强的吸附能力。

2.5 对色度的去除能力变化

由于进水中铁、锰含量很低(经常低于检出限),故色度主要是由致色有机物即腐殖酸所引起。对于地表水而言,形成色度的物质主要是胶体有机物和分子质量 $> 1\ 000\ u$ 的有机物^[5]。试验结果表明,在整个试验过程中滤池对色度都有很好的去除效果(对其平均去除率约 60%),这说明化学吸附作用(新鲜炭阶段)和生物过滤作用(生物炭阶段)都能有效去除致色有机物。新鲜活性炭具有巨大的比表面积和发达的孔隙,易于吸附水中的苯类化合物和小分子质量的腐殖质,而活性炭上附着的微生物及其絮体具有吸附、絮凝作用,能够很好地截留胶体和悬浮物。

3 结论

① 在新鲜活性炭向生物活性炭转化的过程中,滤池对溴酸盐的去除能力呈逐渐减弱的趋势,当完全成为生物活性炭滤池后对溴酸盐的去除效果较差。因此在实际工程中,如原水的 Br^- 浓度较高,则应将臭氧氧化置于常规处理之前(氨氮可干扰溴酸盐的生成)而将活性炭滤池作为深度处理工艺。

② 活性炭滤池和生物活性炭滤池对 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、致色有机物和 CCl_4 都有很好的去除效果。

③ 活性炭滤池对溴酸盐和 CCl_4 具有较强的抗冲击能力。

参考文献:

- [1] 谢曙光,张湛军,刘好笑,等. 臭氧生物炭深度处理低温黄河水研究[J]. 中国给水排水,2004,20(7):21 - 24.
- [2] Siddiqui M, Zhai W, Amy G, et al. Bromate ion removal by activated carbon[J]. Water Res, 1996, 30(7): 1651 - 1660.
- [3] Mari A, Takako A, Takayuki M, et al. Bromate removal during transition from new granular activated carbon (GAC) to biological activated carbon (BAC)[J]. Water Res, 1999, 33(12): 2797 - 2804.
- [4] Bao M L, Griffini O, Santianni D, et al. Removal of bromate ion from water using granular activated carbon[J]. Water Res, 1999, 33(13): 2959 - 2970.
- [5] 吴红伟,刘文君,王占生. 臭氧组合工艺去除水源水中有机物的效果[J]. 环境科学, 2000, 21(7): 29 - 33.
- [6] 王玲玲,朱叙超,李明. 河南境内黄河流域集中式城市饮用水源水有机污染特性研究[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(2): 104 - 106.

作者简介:施东文(1963 -), 男, 河南民权人, 博士研究生, 主要从事饮用水净化理论与技术研究。

电话:(0371)67696305

E-mail:sdw@zzwater.com.cn

责任作者:谢曙光

收稿日期:2006 - 04 - 20