用 UFC方法评价对消毒副产物前质的去除效果

陶 辉[1], 李 星[2], 杨艳玲[2], 何文杰[3], 韩宏大[3], 李爱斌[3],
陈 杰[1], 李圭白[1]
(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 北京工业大学
建筑工程学院, 北京 100022; 3. 天津市自来水集团有限公司, 天津 300040)

摘 要: 目前经常采用的消毒副产物前质的评价方法有 3种,即生成潜能 (FP)试验、模拟管网 (SDS)试验和标准生成势 (UFC)试验。经比较发现 FP试验所采用的培养条件与实际偏离较大; SDS试验的虽与实际最符,但不同时期、不同水源之间所得数据的可比性较差; UFC试验所采用的培养条件与实际生产的较为接近,无论在生成量还是在物种分布上,所得数据均与实际生产的较为符合。采用 UFC方法评价了四种常用水处理工艺对 THMs前质的去除效果。结果表明,常规处理工艺对 THMs前质的去除效果较差,去除率仅为 27%;在预臭氧投量为 2.0 mg/L的条件下,其对常规工艺去除 THMs前质的效果没有明显的改善作用;活性炭吸附能较为有效地去除水中的 THMs前质,去除率可达 47%;臭氧—生物活性炭对 THMs前质的去除效果最好,能够使出水的 THMs前质含量降到 90 μg/L以下,去除率达到了 75%。

关键词: 消毒副产物; 消毒副产物前质; UFC方法; 臭氧—生物活性炭
中图分类号: TU991.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-4602(2006)23-0039-05

Using UFC Test to Evaluate the Removal of DBPs Precursors

TAO Hui[1], LI Xing[2], YANG Yan-ling[2], HE Wen-jie[3], HAN Hong-da[3],
LIA i-bin[3], CHEN Jie[1], LI Gui-bai[1]
(1. *School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin* 150090, *China*; 2. *College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing* 100022, *China*; 3. *Tianjin Waterworks Group Co. Ltd., Tianjin* 300040, *China*)

Abstract: Currently, there are three methods for evaluating DBPs precursors: the formation potential (FP) test, the simulated distribution system (SDS) test and the uniform formation condition (UFC) test. It is found through comparison that the conditions used for the FP test in practice do not meet the conditions required by the test guidelines; though the results from the SDS test match with that of the actual distribution system, data obtained among different incubation times and water sources are incomparable in the distribution system. Results for the UFC test are accurate to actual production results in both speciation and concentration. The UFC test was used to evaluate the effects of four common water treatment techniques on the removal of THMs precursors. The results show that conventional processes remove THMs precursors ineffectively, with a 27% removal rate. Under preozone dosage at 2.0 mg/L, removal

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863)项目 (2002AA601140)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

of THMs precursors is not evident. Activated carbon adsorption can remove THMs precursors effectively with removal rate of 47%. O_3 - BAC proves with best THMs precursor's removal results. THMs precursor's concentration in the O_3 - BAC process is below 90 μg/L, the removal rate reaching 75%.

Key words: DBPs; DBPs precursors; UFC test; O_3 - BAC

饮用水的安全性表现在两个方面,即微生物安全性和化学安全性,其中化学安全性是针对水中消毒副产物(DBPs)所产生的毒性提出的。自1974年Rook等人在饮用水中首次发现三卤甲烷并确认其具有致癌性以来,消除饮用水中的消毒副产物一直是水处理领域的研究热点。Symons等人于1975年对美国主要城市饮用水中的氯化消毒副产物进行了较全面的调查,发现三卤甲烷(THMs)所占比例最大,卤代有机酸次之。在我国24个大中城市的饮用水普查中,也普遍检测出了氯仿和其他卤仿[1]。鉴于其毒性,各国都制定了严格的饮用水水质标准,如美国将饮用水中三卤甲烷和卤乙酸的最高允许浓度分两阶段降低,第一阶段将三卤甲烷从目前的100 μg/L降为80 μg/L,卤乙酸(HAAs)定为60 μg/L;第二阶段则进一步降为40 μg/L(THMs)和30 μg/L(HAAs)。我国2005年6月出台的《城市供水水质标准》对三卤甲烷和卤乙酸限值也做了明确规定:三卤甲烷总量为100 μg/L,卤乙酸为60 μg/L。

消毒副产物是由氯与水中有机物反应生成的。由于水中有机物的组成较复杂,溴离子含量的测定也较为困难,因此将天然有机物(NOM)和 Br^- 统称为消毒副产物前质。同时消毒副产物的生成量受众多因素影响,如消毒副产物前质含量、加氯量、pH、接触时间等。因此,为了更好地控制水处理工艺及配水管网中的消毒副产物生成量,有必要研究水中消毒副产物前质的含量及其在水处理工艺中的去除情况。

1 消毒副产物前质的评价方法

目前经常采用的消毒副产物前质的评价方法有3种,即消毒副产物生成潜能(FP)试验、模拟管网(SDS)试验和标准生成势(UFC)试验。其所采用的培养条件如表1所示[2~4]。

由表1可见,FP试验所采用的培养时间为7 d,大大超出了一般管网的水力停留时间,所采用的余氯量为3~5 mg/L,也远远超出了管网的余氯量。根据以往的经验,在FP试验中投氯量一般在20 mg/L左右,这比实际水厂的投氯量高约10倍。因此FP试验所得结果较实际管网的副产物生成量要大很多,其所表征的只是水中的副产物前质在加氯条件下的副产物生成潜能,不能用来模拟配水管网中的副产物生成量。同时,过高的加氯量也使 Cl_2/Br^- 值较大,导致氯代消毒副产物大量生成,而溴代物的生成量则较少。因此,FP试验所得结果在消毒副产物的物种分布上也与实际生产有较大差别。

表1 3种评价方法的培养条件

Tab. 1 Incubation conditions for the three evaluation methods of DBPs precursors

培养条件	FP试验	UFC试验
时间/h	168	24±1
温度/℃	25±2	20±1
自由余氯/(mg·L^{-1})	3~5	1±0.4
pH	7±0.2	8±0.2
缓冲液	磷酸盐	硼酸盐
注:SDS试验所采用的培养条件视当地管网情况而定。		

SDS试验所采用的培养条件全部通过管网调查而来,与实际条件相同,因此所得到的结果也最接近于实际生产的。但是该方法也存在一定的局限性:首先,对管网条件的调查极为困难,如管网的停留时间一般不能通过实测得到,而是通过软件模拟获得,因而不能保证结果的准确性;其次,余氯值和管网水温是随季节变化而变化的,因此在不同季节得到的结果之间不具有可比性;最后,各城市的管网条件不同,因此不同城市之间的结果也不具有可比性,这就大大降低了数据的可用性。

UFC试验是Summers等人在SDS试验的基础上发展而来的,是通过对318个城市的管网调查得出的较为普遍的管网条件。由表1可以看出,UFC方法所采用的培养时间为24 h,余氯为1 mg/L,与实际情况较为符合。同时,由于采用了统一的培养条件,因此所得结果在不同城市、不同水源及不同季节间都具有可比性。另外与FP试验相比,UFC试验的测试周期较短,因而减轻了工作强度。

2 试验装置及方法

2.1 中试系统

中试系统的流程见图1。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

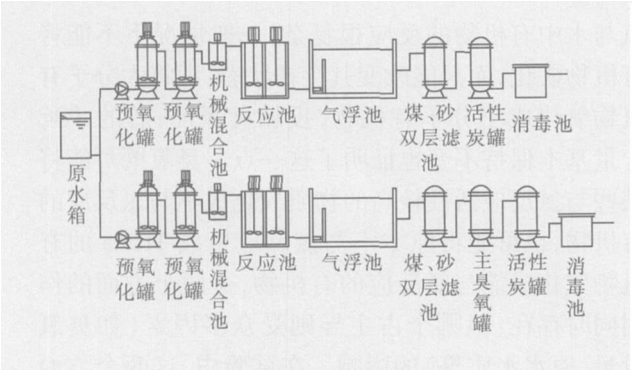

图 1　中试流程

Fig 1　Flow chart of pilot-scale system

中试系统分为两个子系统,除 2#系统在过滤后增加了一主臭氧工艺外,两套系统的其他设计参数均相同。每套系统的设计产水量为 120 m^3/d,由电磁流量计精确控制流量。原水引自中试系统所在水厂的进水管,依重力流入原水箱,经缓冲后由原水泵提升进入预氧化罐。2#系统的预臭氧投量为 2.0 mg/L (臭氧发生器产生的臭氧通过钛板直接加入预氧化罐)。每个预氧化罐的设计停留时间为 10 min,总停留时间为 20 min。1#系统未投加预氧化剂,原水投加 $FeCl_3$ (投量为 14.8 mg/L)后直接进入机械搅拌混合池 (超越预氧化罐),搅拌桨的转数为 130 r/min,停留时间为 1 min。经充分混合后的水进入两级机械搅拌反应池,每级反应池的停留时间均为 9 min,第一级反应池的搅拌桨转数为 30 r/min,第二级反应池的搅拌桨转数为 20 r/min。经混凝后的水进入加压溶气气浮池,回流比为 7%,回流水压力为 0.3～0.4 MPa;接触室的上升流速为 19.1 mm/s,停留时间为 2 min;分离室的水力负荷为 10.55 m/h,停留时间为 13.5 min。渣水分离后的清液进入煤、砂双层滤料滤池进行过滤。煤的粒径为 1.2～1.5 mm,层厚为 600 mm;砂的粒径为 0.5～1.0 mm,层厚为 400 mm;卵石的粒径为 8～10 mm,垫层厚为 200 mm。滤池的滤速为 8 m/h,采用先气冲后水冲的冲洗方式,气冲强度为 31.5 $m^3/(h\cdot m^2)$,时间为 3 min;水冲强度为 23.6 $m^3/(h\cdot m^2)$,冲洗时间为 8 min。1#系统的滤后水直接进入 GAC滤池过滤,GAC填充厚度为 1 500 mm,砂垫层厚为 300 mm,滤速为 5 m/h; GAC出水进入消毒接触池 (投加氯或氯胺),接触 2 h后排放。2#系统的滤后水进入主臭氧罐 (由水射器投加臭氧为 2.0 mg/L),在其中停留 12 min后进入 GAC滤池,其出水经消毒后排放。

2.2　分析方法

中试系统稳定运行 24 h后取各工艺出水分析 TOC、UV_{254}、THMs前质 (以 THMs表征)等指标。其中 TOC采用催化燃烧—非分散红外吸收法测定; THMs采用吹扫捕集—气相色谱—电子捕获法测定;将水样通过 0.45 μm滤膜过滤后,采用分光光度法测定 UV_{254}。需氯量是指投氯量与反应 24 h后的余氯量之差。

3　试验结果与讨论

考察了常规、单独 GAC吸附、预臭氧氧化以及臭氧—生物活性炭四种常用水处理工艺对 UV_{254}和 THMs前质的去除效能,以及控制需氯量的效果。

试验于 2005年 4月进行,原水水质见表 2。

表 2　原水水质

Tab. 2　Raw water quality

项目	浊度/NTU	UV_{254}/cm^{-1}	TOC/(mg·L^{-1})	pH	碱度/(mg $CaCO_3$·L^{-1})	NH_3-N/(mgN·L^{-1})	NO_2^--N/(mgN·L^{-1})
均值	8.35	0.113	5.90	8.13	194	0.17	0.83

3.1　对需氯量的控制效果

含有芳香环及碳碳共轭双键等不饱和键的有机物在波长为 254 nm处具有强烈的吸收,因而 UV_{254}值可反映水中不饱和有机物的多寡。由于不饱和键具有很高的电子云密度,而氯是一种亲电试剂,因此 UV_{254}在一定程度上代表了水中可与氯发生取代反应的有机物的含量。有研究表明,需氯量与消毒副产物生成量有很好的线性关系[5],同时需氯量还可在一定程度上指示实际生产中的氯耗。试验过程中,需氯量和 UV_{254}值的变化如图 2所示 (气浮 1代表 1#系统中的气浮池出水,其他同此)。

由图 2可见,常规处理工艺对 UV_{254}和需氯量都有一定的控制效果,能够使 UV_{254}从 0.113 cm^{-1} (原水)降至 0.091 cm^{-1} (滤后水),去除率为 19%;使需氯量由原水的 9.0 mg/L降至滤后水的 5.8 mg/L。这主要是由于混凝过程对有机物的去除所致。同时可以看到,煤、砂双层滤池对 UV_{254}没有去除效果但能降低需氯量约 0.7 mg/L。这说明,水中的耗氯物质不仅仅是溶解性不饱和有机物,还包括其他形态的有机物。常规工艺后的 GAC滤池对 UV_{254}有较好的去除效果,但对需氯量的控制效果较

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

差,同样证明了上述观点。

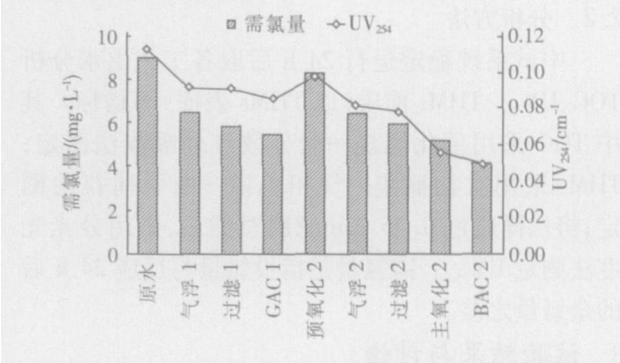

图 2　各工艺对需氯量及 UV_{254}的控制效果

Fig 2　Control of chlorine demand and UV_{254} by different processes

预氧化工艺能够有效地去除 UV_{254},仅在预臭氧氧化段就使 UV_{254}降低了 0.015 cm^{-1},去除率达 13%,同时还强化了后续混凝、气浮工艺对 UV_{254}的去除。滤后水的 UV_{254}为 0.078 cm^{-1},对其总去除率为 31%,比未采用预氧化工艺的提高了 10%以上。由此可见,臭氧具有明显的助凝效能。不过,预臭氧氧化并没有改善常规工艺对需氯量的控制效果。在后续的主臭氧工艺中,UV_{254}被进一步降低到 0.056 cm^{-1},单元去除率为 28%;而对需氯量的单元降低率只有 13%,不及 UV_{254}的一半。生物活性炭池出水的 UV_{254}为 0.05 cm^{-1},单元去除率为 12%,总去除率达 56%;对需氯量的单元降低率则达 20%,约为 UV_{254}单元去除率的 2倍。

这说明,水中的耗氯物质不只是溶解性的不饱和有机物,还包括其他形态的有机物(如饱和性的有机物等),并且这部分有机物所消耗的氯也是相当可观的。因此,对需氯量的控制必须同时考虑到这两个方面。

3.2　对 THMs前质的去除

各工艺对 THMs前质的去除效果见图 3。

由图 3可知,原水中的 THMs前质浓度相当高(近 350 μg/L),同时含溴物质的浓度也较高,占到总量的 75%,说明水中含有较高浓度的 Br^-。常规处理工艺对 THMs前质的去除效果较差,过滤出水的 THMs前质含量为 242 μg/L,对其去除率仅为 27%。投加 2.0 mg/L的臭氧进行预氧化后,对 THMs前质的去除效果并没有得到明显的提高,与常规工艺的去除率大致相同。有研究表明[6~8],臭氧与水中有机物的反应很复杂,一般情况下不能将有机物矿化,而只能改变其存在状态,即将大分子有机物氧化成小分子有机物,投加臭氧前、后的 TOC含量基本保持不变也证明了这一点。臭氧既可能将某些与氯反应活性较高的物质氧化成不与氯反应的有机物,也可能将原本不与氯反应生成 THMs的有机物氧化成能与氯反应的有机物,这两个方面的作用同时存在,但哪个占主导则受众多因素(如臭氧投量、原水水质等)的影响。在试验中,这两个方面的作用基本持平,因而预臭氧氧化对 THMs前质没有强化去除作用。但是经主臭氧氧化工艺处理后,尽管 TOC没有得到较好的去除,但对 THMs前质的去除率有较大幅度的提高:由砂滤出水的 230 μg/L降到 160 μg/L,总去除率为 50%,单元去除率高达 30%。这说明,在主臭氧氧化段,第一种作用占主导。

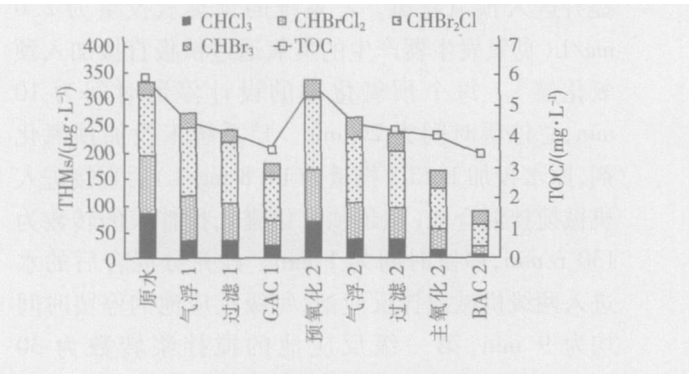

图 3　THMs前质在水处理流程中的去除

Fig 3　Removal of THMs precursors in treatment flow

由图 3还可以看到,单纯的 GAC吸附对 THMs有较好的去除效果,可以将 THMs前质降到 180 μg/L以下,去除率达 47%,同时对 TOC也有较好的去除。与单纯 GAC吸附相比,臭氧—生物活性炭对 THMs前质的去除效果更好,其出水的 THMs降到了 88 μg/L,总去除率近 75%。这主要是由于臭氧的氧化作用使得水中的大分子有机物转化为小分子有机物,从而有利于活性炭及微生物对其进行吸附和降解。

4　结论

在 FP、SDS和 UFC 3种评价消毒副产物前质的方法中,UFC方法所采用的参数值与实际生产的较为接近,是最适宜的方法。常规处理工艺对 THMs前质的去除效果较差,去除率仅为 27%;在预臭氧

(下转第 46页)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

> Zn^{2+},故渗滤液中 Zn^{2+}浓度降低较 Cu^{2+}缓慢。

综上所述,污泥复合土作为防渗层材料,既能满足垃圾填埋场防渗要求,又可有效截留渗滤液中的重金属,有利于环境保护。

3 结论

① 污泥掺入量对复合土的渗透性能影响较大,污泥掺入量太大或太小,均可导致复合土垂直渗透系数加大,试验表明污泥掺入量宜为 40%。

② 提高复合土的干密度可显著降低渗透系数,增强复合土的抗渗性能;污泥粉颗粒大小对复合土的抗渗性能影响较小。

③ 渗滤液中的电解质浓度对复合土的渗透系数影响较大,当电解质浓度较大时,复合土渗透性能随之提高。

④ 以城市污水厂的污泥和高岭土制备的复合土,其抗渗性能可满足垃圾填埋场防渗层标准,对渗滤液中的 Cu^{2+}、Zn^{2+}等具有较好的截留作用,有利于环境保护。

参考文献:

[1] CJJ 17—2003,城市生活垃圾卫生填埋技术规范 [S].

[2] Malmstead M J. Closure of a nine-acre industrial using pulp and paper mill residuals[J]. Tappi Journal, 1999, 82(2): 153 - 160.

[3] 张鹏,吴志超,陈绍伟,等. 污水厂污泥作填埋场覆盖材料的试验研究 [J]. 环境科学研究, 2002, 15(2): 45 - 47.

[4] 任欣,刘和平,刘金洁,等. 铬(VI)在粘土衬层中迁移转化的研究 [J]. 环境科学研究, 1994, 7(4): 25 - 29.

E - mail: lsz790111@163.com

收稿日期: 2006 - 08 - 01

(上接第 42页)

投量为 2.0 mg/L的条件下,对 THMs前质没有明显的去除效果; GAC吸附能有效去除水中的 THMs前质,对其去除率可达 47%;臭氧—生物活性炭对 THMs前质的去除效果最好,能够使出水的 THMs前质降到 90 μg/L以下,总去除率高达 75%。

与预臭氧氧化相比,主臭氧氧化虽不能有效去除 TOC,但可有效去除 THMs前质,单元去除率高达 30%。

参考文献:

[1] 岳舜琳. 上海市自来水中氯化消毒副产物研究 [J]. 中国给水排水, 1992, 8(5): 8 - 10.

[2] Philip Singer. Foramtion and Control of Disinfection By-products in Drinking Water[M]. Denver: AWWA, 1999.

[3] Xie Yuefeng. Disinfection By-products in Drinking Water: Formation, Analysis and Control[M]. New York: Lewis Publishers, 2003.

[4] Summers R Scott, Stuart M Hooper, Hiba M Shukairy, *et al*. Assessing DBP yield: Uniform formation conditions [J]. J AWWA, 1996, 88(6): 80 - 93.

[5] Daniel Dianchen Gang, Robert L Segar Jr, Thomas E Clevenger, *et al*. Using chlorine demand to predict TTHM and HAA9 formation[J]. J AWWA, 2002, 94(10): 76 - 86.

[6] 王晓昌. 臭氧用于给水处理的几个理论和技术问题 [J]. 西安建筑科技大学学报, 1998, 30(4): 307 - 311.

[7] Bose P, Bezbarua B K, Reckhow D A. Effect of ozonation on some physical and chemical properties of aquatic natural organic matter[J]. Ozone Sci Eng, 1994, 16(2): 89 - 112.

[8] Ferguson D W, Gramith J T, McGuire M J. Applying ozone for organics control and disinfection: a utility perspective, controlling disinfection by-products[J]. J AWWA, 1993, 85(1): 64 - 71.

作者简介:陶辉(1981 -), 男, 安徽寿县人, 博士研究生, 主要从事饮用水安全保障技术和水厂优化运行研究。

电话: (0) 13936648058

E - mail: taohuihit@126.com

收稿日期: 2006 - 06 - 20

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net