

GAC、UF、RO 去除饮用水中氯仿、四氯化碳性能的试验研究

范延臻, 孙治荣, 王宝贞

(哈尔滨建筑大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150008)

摘要: 研究了粒状活性炭(GAC)、超滤(UF)和反渗透(RO)对自来水中氯仿和四氯化碳的去除性能,探讨了 GAC 对氯仿和四氯化碳去除的物理吸附和微生物降解机理。试验发现 UF 膜对氯仿和四氯化碳的快速吸附与脱附现象,并讨论了 RO 膜对不同浓度氯仿、四氯化碳的去除效果和作用机理。

关键词: 饮用水; GAC; UF; RO; 氯仿; 四氯化碳

中图分类号: TU991.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(1999)10-0009-04

Experimental Studies on Removal of Chloroform and Tetrachloromethane from Potable Water by GAC, UF and RO Process

FAN Yan-zhen, SUN Zhi-rong, WANG Bao-zhen

(School of Munic. and Environ. Eng., Harbin Univ. of Civil Eng. and Architect., Harbin 150008, China)

Abstract: This paper reports the results of applying granular activated carbon (GAC), ultrafiltration (UF) and reverse osmosis (RO) to the treatment of potable water containing chloroform and tetrachloromethane. The physical adsorption and biological degradation mechanisms of removing chloroform and tetrachloromethane by GAC are discussed. Quick adsorption and desorption of chloroform and tetrachloromethane by UF were found in the study. In addition, the influence of the concentrations of chloroform and tetrachloromethane in raw water on their removal by RO process and its mechanism were studied.

Keywords: potable water; GAC; UF; RO; chloroform; tetrachloromethane

1974 年自 Rook 首次报道加氯消毒过程会产生以氯仿为主的三卤甲烷 (THMs) 以来,氯仿作为一种可疑致癌的消毒副产物,其形成和控制受到了普遍的关注。美国环保署规定饮用水中总三卤甲烷 (TTHMs,包括氯仿、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷和溴仿) 的最大污染物浓度 (MCL) 标准为 $100 \mu\text{g/L}$,并准备分两阶段降至 80 和 $40 \mu\text{g/L}$ ^[1]。我国的饮用水试行标准(1985 年)中规定氯仿不超过 $60 \mu\text{g/L}$ 。四

氯化碳因具有对人体致癌作用而受到了严格的控制,其虽不是一种消毒副产物,但由于饮用水水源受到各种工业废水的污染,自来水中的四氯化碳有时会严重超标,因此有必要研究其控制技术。

1 试验装置及分析方法

1.1 试验装置及方法

GAC 柱为 $\varnothing 32.5 \text{ mm} \times 340 \text{ mm}$ 有机玻璃柱,柱容积 0.28 L, GAC 为太原产 Z-15 型。用自来水配

基金项目:“九五”国家科技攻关课题(96-9-03-03-02)

制含一定浓度的氯仿($100\sim 200\text{ }\mu\text{g/L}$)和四氯化碳($20\sim 40\text{ }\mu\text{g/L}$)原水,直接进入 GAC 柱,流向为上向流。

UF 膜为孔径 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 的中空纤维膜,由自来水配制的原水经烧结滤芯微滤后进入 UF 膜组件,排污水(浓水)仅在取样时经排污口少量排放。

RO 膜为美国 DOW 公司的 TW30-1812-36 型卷式膜。为防止膜污染和其他因素的影响,原水为蒸馏水配制,直接经增压泵打入 RO 膜组件,浓水、淡水比为 $1:4\sim 1:5$ 。试验中的每一个水样均为稳定运行 0.5 h 后取得。

1.2 分析方法

气相色谱仪 SQ203(北京分析仪器厂),ECD 检测器,2 m 玻璃柱,Chromsorb WAW DMCS 80-100 目担体,10%的 OV101 固定液,柱温 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,检测器汽化室温度 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$,高纯氮作载气,流速为 25 mL/min ,用峰高外标法定量。

2 试验结果及讨论

2.1 GAC 对氯仿和四氯化碳的去除性能及机理

利用粉末活性炭去除 THMs 及其前质是十分有效的,并有应用的实例;而关于粒状活性炭去除 THMs,国内外说法很不相同。美国的经验表明,活性炭滤池去除 THMs 的效率为 $23\%\sim 60\%$,平均寿命为 $3\sim 4$ 个月,有的几周就失效了;英国的经验与美国相似,THMs 在前几千倍体积的过滤中被中等程度地吸附;而法国蒙桑塞纳水厂的运转经验与英美有很大不同,在 15 个月的运行期间,以 10 m/h 的滤速经活性炭滤池时可去除 40% 的 THMs;与此相反,西德当奈水厂的运转经验表明,活性炭不能去除 THMs。

2.1.1 吸附等温线

GAC 对水中氯仿和四氯化碳的去除机理主要有两种:物理吸附作用和微生物降解作用。为了验证 GAC 的物理吸附作用及其能力,测定了 GAC 对氯仿和四氯化碳的吸附等温线,并用 Freundlich 公式进行拟合。结果表明,GAC 对氯仿和四氯化碳的吸附满足 Freundlich 公式,当氯仿的平衡浓度为 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ 时,该 GAC 的吸附容量为 0.22 mg/g ,当四氯化碳的平衡浓度为 $20\text{ }\mu\text{g/L}$ 时,该 GAC 的吸附容量为 0.046 mg/g 。由此可见,GAC 可通过物理吸附作用去除氯仿和四氯化碳,但吸附容量不大。

2.1.2 动态试验及机理探讨

在静态试验的基础上,又测定了不同流速下 GAC 对氯仿和四氯化碳的去除效果,结果如图 1。

由图 1 可得出:新炭可快速有效地去除氯仿和四氯化碳,在空床接触时间(EBCT)为 3 min 时,氯仿的去除率 $> 90\%$,EBCT 为 5 min 时,四氯化碳的去除率接近 90% 。

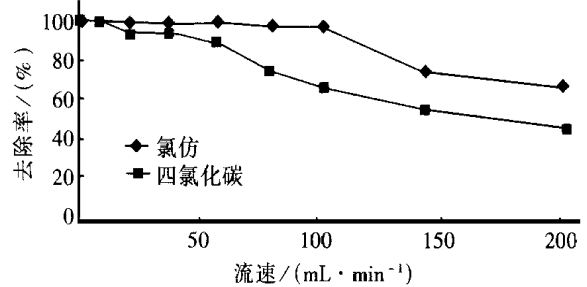


图 1 流速对氯仿、四氯化碳去除效果的影响

试验中采用的活性炭柱共填充 150 g GAC,理论上可通过物理吸附作用处理含氯仿 $100\sim 200\text{ }\mu\text{g/L}$ 、四氯化碳 $20\sim 40\text{ }\mu\text{g/L}$ 的原水 300 L 左右,试验结果很好地验证了这一点。在该条件下,当通水量为 1000 倍床层体积时,氯仿和四氯化碳都开始穿透,氯仿的去除率降到了 30% 以下,四氯化碳降为 50% 以下(见图 2)。

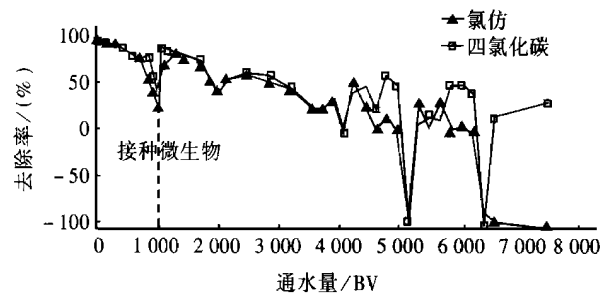


图 2 GAC 对氯仿、四氯化碳的去除效果

试验中,采用较短的 EBCT ($3\sim 4\text{ min}$),使该柱能在 3 d 内穿透以避免细菌滋生对试验结果的影响。此时,对该 GAC 柱接种微生物,并将 EBCT 从 $3\sim 4\text{ min}$ 增加到 $10\sim 20\text{ min}$,以考察微生物对去除效果的影响。

由图 2 可知,在接种微生物以后,氯仿和四氯化碳的去除率有了明显的回升。这可归因于:

① 较长的接触时间有利于物理吸附。这种作用随着通水时间的增加而逐渐减弱,在 $1000\sim 2000$ 倍床体积时,又出现了与穿透曲线很相似的流出曲线。

② 微生物的降解作用。在特定的条件下,厌氧和好氧微生物可降解废水中的氯仿和四氯化碳等卤代烃^[2]。在通水量超过 2 000 倍床体积后,氯仿和四氯化碳的去除率并没有进一步下降,在 2 000~4 000 倍床体积时,去除率一直稳定在 50 % 左右,这应归因于微生物的作用。并且试验也证明,在 1 000~1 500 倍床体积时,相同 EBCT 的去除率要比 1 000 倍床体积时(接种前)高 20 %~30 %,这也应为微生物的作用。由此可见,在适宜的条件下,微生物确实能起到降解氯仿和四氯化碳的作用。但随着通水倍数的进一步增加,问题变得复杂起来,氯仿和四氯化碳的去除率时高时低,甚至出现增长一倍以上的情况。出水中氯仿和四氯化碳的增长可能由于以下两方面原因:一是在原水氯仿和四氯化碳浓度较低时,已吸附在 GAC 上的氯仿和四氯化碳被解析;二是卤代烃的厌氧生物降解以及厌氧微生物产生的甲烷通过自由基取代反应生成氯仿。

2.2 UF 对氯仿和四氯化碳的去除性能

UF 主要用于去除分子量较大的污染物,孔径为 0.01 μm 的 UF 膜,其截留分子量约为 100 000 u,远大于氯仿和四氯化碳的分子量,不可能对氯仿和四氯化碳具有截留作用。但经试验发现新的 UF 膜确实可以有效去除氯仿和四氯化碳。图 3 为不同流速下新的 UF 膜对氯仿和四氯化碳的去除效果。

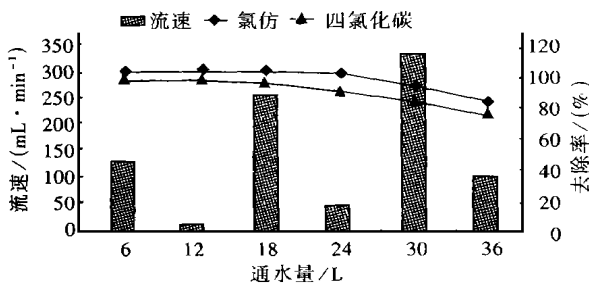


图3 不同流速下UF对氯仿和四氯化碳的去除效果

由图可知,在流速为 0~300 mL/min 时,该 UF 膜的去除率与流速关系不大,而主要受通水量的影响,这说明新的 UF 膜可快速有效地去除氯仿和四氯化碳,但去除容量有限。

为了进一步确定 UF 在动态下的去除性能,用自来水配制了一定浓度的氯仿和四氯化碳,在流速 300 mL/min 下测定 UF 膜的穿透曲线,结果见图 4 和图 5。

由图可知,膜前排污水和原水中氯仿和四氯化碳

的浓度差别不大,而出水中氯仿和四氯化碳有所下降。由于排污水仅在取样时少量排放,其水量远小于出水水量,因此可以说,膜对氯仿和四氯化碳没有截留作用,这与理论分析一致。而被去除的氯仿和四氯化碳被“留”在了膜上,这应归因于膜的吸附作用。

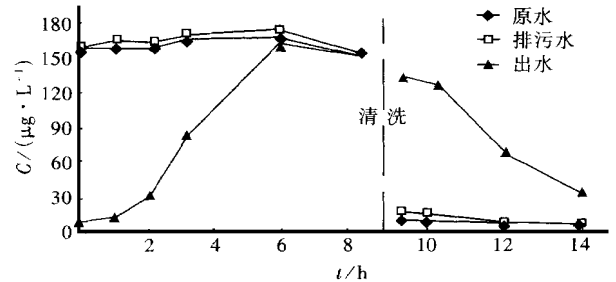


图4 UF对氯仿的去除效果

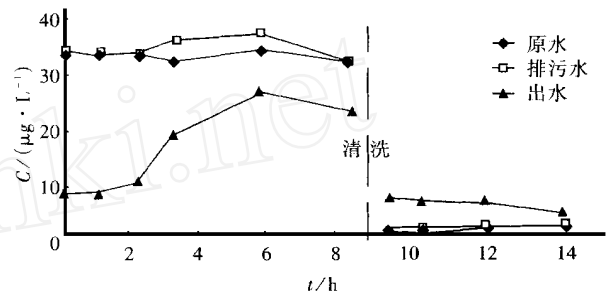


图5 UF对四氯化碳的去除效果

在 UF 膜为氯仿所穿透后,用较清洁的自来水对膜表面进行清洗,洗去膜表面残存的含氯仿和四氯化碳浓度较高的配水和其他一些杂质,然后通入含氯仿和四氯化碳浓度较低的自来水,结果氯仿和四氯化碳均发生了明显的脱附现象。由于在清洗前,氯仿已完全饱和而四氯化碳还未完全饱和,因此氯仿的脱附现象更明显。这种快速的吸附和脱附也表明该 UF 膜对氯仿和四氯化碳的吸附为物理吸附,吸附饱和后可方便地再生。吸附容量和再生条件有待进一步研究。

2.3 RO 膜对氯仿和四氯化碳的去除性能

2.3.1 试验结果

氯仿浓度对去除率的影响很大,在较高的浓度时(氯仿 > 100 $\mu\text{g/L}$)去除率为 90 % 左右,而低浓度时(氯仿 < 5 $\mu\text{g/L}$)出水反而比原水高出几倍。在该试验条件下,不论原水的氯仿浓度为多大,出水一直稳定在 13~17 $\mu\text{g/L}$ (图 6)。对于四氯化碳,也表现出随原水浓度的降低去除率下降的趋势,但程度要轻一些(图 7)。

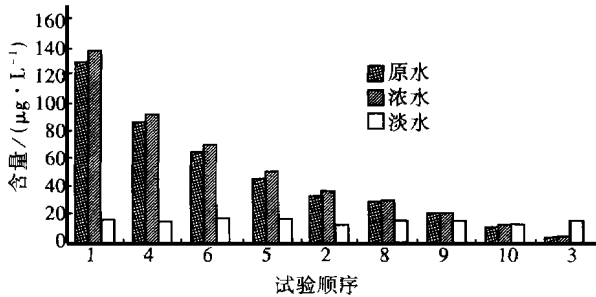


图6 RO膜对氯仿的去除性能

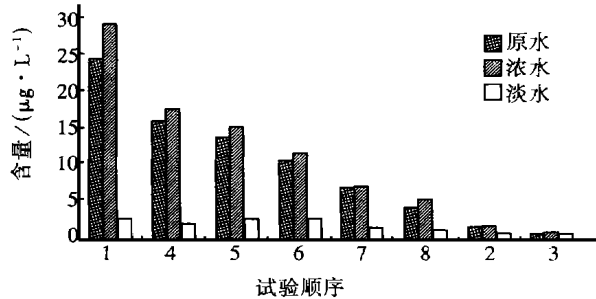


图7 RO膜对四氯化碳的去除性能

2.3.2 机理探讨

RO膜对氯仿和四氯化碳的去除存在着两种机理,截留作用和吸附-脱附作用。根据物料衡算,膜在单位时间内吸附量的增量 ΔX 为:

$$\Delta X = C_{\text{原水}}V_{\text{原水}} - (C_{\text{浓水}}V_{\text{浓水}} + C_{\text{淡水}}V_{\text{淡水}})$$

式中 C ——浓度

V ——流量

当 $C_{\text{原水}} = C_{\text{平衡}}$ 时, $\Delta X = 0$, 膜的吸附和脱附达到平衡, 去除率主要受截留作用的影响;

当 $C_{\text{原水}} > C_{\text{平衡}}$ 时, $\Delta X > 0$, 主要表现为吸附作用, 原水浓度高时截留量亦大, 去除率较高;

当 $C_{\text{原水}} < C_{\text{平衡}}$ 时, $\Delta X < 0$, 主要表现为脱附作用, 原水浓度低时截留量亦小, 去除率较低, 甚至为负值。

正是由于以上两种机理的共同作用, 该 RO 膜在经一定阶段运行之后, 出水中氯仿达到一稳定值。对于四氯化碳, 由于原水中的含量很低, 经一段时间运行后, 膜上吸附的四氯化碳量仍很少, 平衡浓度较低, 起主要作用的是截留作用, 而吸附-脱附作用表现得不明显。

3 结论

① GAC 可通过物理吸附和微生物降解两种作用去除水中的氯仿和四氯化碳。但单纯的物理吸附作用吸附容量有限, 而微生物降解需要适宜的条件, 条件控制不好可能造成出水中氯仿和四氯化碳的增长。

② 新的 UF 膜可以通过物理吸附作用快速有效地去除水中的氯仿和四氯化碳, 但吸附容量有限, 被吸附的氯仿和四氯化碳能够快速脱附, 有可能造成出水中氯仿和四氯化碳的浓度高于进水浓度。这一特性也说明该膜可方便地再生。

③ RO 膜在去除水中氯仿和四氯化碳时存在截留和吸附-脱附两种机理。因此去除率不仅与膜材质有关, 而且还受到原水浓度的影响, 原水浓度高时去除率高, 浓度低时去除率也低甚至为负值。

参考文献:

- [1] Pontius F W. Future directions in water quality regulations[J]. J. AWWA, 1997, 89(3): 40 - 54.
- [2] Long J L, Stensel H D, Ferguson J F et al. Anaerobic and aerobic treatment of chlorinated aliphatic compounds[J]. Journal of Environmental Engineering, 1993, 119(2): 300 - 320.

作者简介: 范延臻(1974 -), 男, 山东青岛人, 哈尔滨建筑大学在读博士生。

电话: (0451) 6282108

E-mail: fanyz@263.net

收稿日期: 1999 - 02 - 19

本期责任编辑: 张炳焄 江 荣