抑制饮用水中亚硝酸盐形成的研究

王 琳,王宝贞,秦晓荃(哈尔滨工业大学市政环境工程学院,黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:利用强氧化剂对活性炭进行改性,改变了活性炭表面官能团的性质,使原来具有催化还原能力的官能团,改性为具氧化能力的官能团,从而抑制了活性炭吸附水中亚硝酸盐的形成,使出水中亚硝酸盐浓度从未改性活性炭的 2.0mg/L,降低为改性后的 0.01 mg/L.

关键词:亚硝酸盐;饮用水;活性炭;改性

中图分类号:X131.2 **文献标识码**:A **文章编号**:1000–6923(2001)01–0058–03

Study on restrain of nitrite formation in drinking water. WANG Lin, WANG Bao-zhen, QIN Xiao-quan (Municipal & Environmental Engineering Institute, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China). *China Environmental Science.* 2001,21(1):58~60

Abstract: The functional groups on the surface of activated carbon were changed from reduction groups to oxidation ones, when the characteristic change of activated carbon was carried out using strong oxidants. Thus, the nitrite concentration in effluent decrease from original 2.0 mg/L to 0.01mg/L after characteristic change.

Key words: nitrite; drinking water; activated carbon; characteristic change

随着水源中营养物污染加剧,一些水源中氨氮、硝酸盐等的含量相当高,在适宜条件下(如低溶解氧含量和低氧化还原电位),无论是在天然水体还是在人工环境或在人体消化道中,硝酸盐将转化为亚硝酸盐[1].在 pH<6.5 时,会与仲氨反应形成具有强致癌性的亚硝胺基[2].因此对亚硝酸盐浓度的要求基准要比硝酸盐严格,欧共体对亚硝酸盐最大浓度极限(MCL)定为 0.03mg/L[3].在我国采用活性炭吸附技术或采用活性炭为主体家用净水器去除饮用水中有机微污染,其出水中亚硝酸盐含量均超过生活饮用水标准(GB574485)[4].家用净水器贮存水中亚硝酸盐含量是进水的几十倍至数百倍,也远超过标准[4].如何抑制亚硝酸盐的形成已成为家用净水器普及应用的关键问题之一.从 1998 年开始对活性炭进行改性抑制亚硝酸盐形成的研究.结果表明,改变活性炭表面官能团的性质,将有效地抑制亚硝酸盐的形成.

1 亚硝酸盐的成因

1.1 生物氧化作用

净水器或饮用水深度净化设备中的活性炭具有发达的孔隙结构,表面积大,对有机污染和杂质的吸附能力强,也为细菌生长繁殖提供了条件,水中 NH_4^+-N 在有氧条件下,经亚硝酸菌和硝酸菌的作用转化为 NO_2^--N 及 NO_3^--N.

1.2 反硝化作用

当净水器中溶解氧(DO)不足时,厌氧菌中反硝化细菌通过反硝化作用将 NO_3^-转化为 NO_2^-,亚硝酸菌比硝酸菌多而且占优势,使硝化仅进行到形成亚硝酸盐为止.当净水器内 DO 较高时,净水器内硝酸菌占绝对优势,反硝化菌生长受到抑制.

1.3 还原作用

净水器中填装的活性炭,本身也是还原剂,在其还原作用下可使进水中的 $NO_3^- \rightarrow NO_2^-$.

在净水器或饮用水深度净化设备运行初期,在活性炭表面还未形成微生物,此时由于活性炭本身是强还原剂.在缺氧条件下(DO≤0.5mg/L),水中的硝酸盐被还原为亚硝酸盐.造成出水亚硝酸盐浓度的升高;在运行中期,由于水中含有有

收稿日期:2000–03–27

基金项目:哈尔滨市攻关项目(1997-26)

机微污染,致使活性炭表面大量的细菌繁殖.水中 NH_4^+-N 在有氧条件下,经亚硝酸菌和硝酸菌的作用转化为 NO_2^--N 及 NO_3^--N.此时出水中亚硝酸盐浓度的升高是活性炭还原和亚硝酸菌生物氧化共同作用的结果.在运行后期,活性炭表面覆盖有大量的细菌,活性炭的还原作用已十分微弱,这时出水中亚硝酸盐浓度的升高主要是由于亚硝酸菌生物氧化作用.

从采用活性炭的饮用水深度净化设备和家用净水器出水中亚硝酸盐升高的成因看,抑制出水中的亚硝酸盐浓度的升高有两条途径:一是抑制活性炭表面的还原性,即将活性炭表面的具有催化还原能力的官能团改性,变成为具有氧化能力的官能团,这既能抑制活性炭表面的催化还原能力,还能强化活性炭氧化降解有机微污染的能力.另一条途径是抑制活性炭表面的亚硝酸菌的形成.本文着重阐述活性炭表面的改性处理,以减少或去除具有催化还原能力的官能团,增加具有氧化能力官能团的实验.

2　试验方法

采用强氧化剂稀溶液,分别在室温及在一定的 pH 值范围内,在 150 r/min 磁力搅拌条件下,对活性炭(RCT)进行改性,经 2h 搅拌后,放入烘箱中在 300℃下加热烘干 24h.然后取出备用.

用蒸馏水加硝酸钠配制 NO_3^--N 浓度为 5mg/L 的溶液,用于进行 GAC 滤柱过滤试验.

使用 4 根 Φ25 玻璃管装成床高 1m 的 GAC 柱,其中在柱 1 和柱 2 中分别装填 RC-40 和 RC-40M(改性炭)型粒状活性炭,在柱 3 和柱 4 中分别填装 GH-16 和 GH-16M(改性炭)型粒状活性炭,它们共用一个高位水箱,其中盛装实验用水样,往其中 2 根 GAC 柱中进水,以下向流的方式和 5m/h 的滤速过滤,滤出水定期取样分析 NO_2^--N 和 NO_3^--N.

3　结果与讨论

RC-40 和 RC-40M 活性炭柱(柱 1 和柱 2)的 NO_3^--N 和 NO_2^--N 流出曲线见图 1.由图 1 可见,RC-40 和 RC-40M 两种 GAC,即原状 RC-40 和改性的 RC-40M 对 NO_3^--N 都有相当好的去除能力,主要是通过 GAC 表面上的一些官能团的化学吸附完成,分别从原水的 5mg/L 降至 1.0~1.35(平均 1.21mg/L)(RC-40 柱出水)和 0.85~0.98mg/L(平均 0.87mg/L)(RC-40M 柱出水).GH-16 和 GH-16M 型 GAC 滤柱的 NO_3^--N 和 NO_2^--N 的流出曲线见图 2.

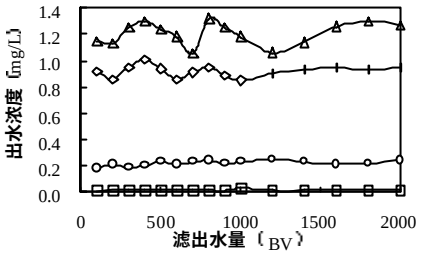

图 1　RC-40 和 RC-40M 活性炭柱(1 和 2)的 NO_3^--N 和 NO_2^--N 的流出曲线

Fig.1　NO_3^--N and NO_2^--N variation in effluent from RC-40 and RC-40M GAC column

—△— RC-40M NO_3-N　—◇— RC-40 NO_3-N　—○—RC-40 NO_2-N　—□— RC-40M NO_2-N

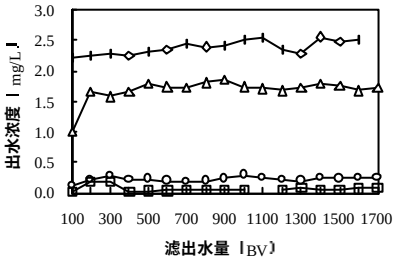

图 2　GH-16 和 GH-16M 活性炭柱(3 和 4)的 NO_3^--N 和 NO_2^--N 的流出曲线

Fig.2　NO_3^--N and NO_2^--N variation in effluent from GH-16 and GH-16M GAC column

—◇— GH-16 NO_3-N　—△— GH-16M NO_3-N　—○—GH-16 NO_2-N　—□— GH-16M NO_2-N

由图 2 可见,GH-16 和 GH-16M GAC 滤柱对 NO_3^--N 也有相当多的去除效果,由进水中 5mg/L 的 NO_3^--N 浓度降低为 GH-16 出水的

2.21~2.56 mg/L(平均 2.35 mg/L),去除率为 53% 及 GH-16M 出水的 1.60~1.85 mg/L(平均 1.7 mg/L),去除率为 74%,其去除机制主要是表面化学吸附,此时由于还未形成细菌繁殖或形成菌胶团,基本上没有生物同化作用.但与 RC-40 和 RC-40M 相比,去除 NO_3^--N 的效果要差一些.由图 2 还可发现,改性的 GH-16M GAC 滤柱出水 NO_2^--N 浓度为 0.02~0.08 mg/L(平均 0.05 mg/L)远小于原状 GH-16 GAC 滤柱出水的 NO_2^--N 浓度 0.21~0.26 mg/L(平均 0.23 mg/L).

原状 GAC(RC-40)柱出水中亚硝酸盐浓度明显升高,这主要是由于其表面还原性官能团的催化还原作用才使原水中的 NO_3^--N 被部分地催化还原为 NO_2^--N 而进入滤出水中,其浓度为 0.18~0.23mg/L(平均 2.0mg/L),而改性的 GAC (RC-40M)柱出水的亚硝酸盐含量很少,其浓度为 0.005~0.02mg/L(平均 0.01mg/L).这说明改性活性炭 RC-40M 比其原型炭 RC-40 能更有效地抑制出水中亚硝酸盐的增高,这是由于改性活性炭在其表面上增加了氧化基团,而减少了还原性基团所致.

此外,GAC 滤柱过滤时要保持柱中呈好氧状态,而不处于缺氧还原状态,这样可保证 GAC 柱不发生或少发生 NO_3^--N 被还原为 NO_2^--N 的过程.

4 结论

原状活性炭由于其表面催化还原能力强,使出水中的亚硝酸盐浓度显著增加,作为饮用水对人体的健康危害极大.改性后的活性炭,将活性炭表面的具有催化还原能力的官能团,氧化为具有氧化能力的官能团,使其还原能力大为降低,使出水中的亚硝酸盐浓度从未改性活性炭的 2.0mg/L,降低为改性后的 0.01 mg/L.

参考文献:

[1] John W hassler. Purification with activated carbon, industrial, ommercial and environmental [M]. New York: Chemical Publication Co. Inc., 1974.

[2] Mckay G, Bino M J Adsorption of pollutants from wastewater onto activated carbon vased on external mass transfer and pore diffusion [J]. Water Research, 1998, 22(3):279–286.

[3] Uranowski L J, Tessmer C H, Vidic R K. The effect of surface metal oxides on activated carbon adsorption of phenols [J]. Water Research, 1998, 32(6):1841–1851.

[4] 王 琳,王宝贞. 优质饮用水深度净化技术 [M]. 北京: 科学出版社,2000.167–169.

作者简介: 王 琳(1966-),女,黑龙江哈尔滨人,哈尔滨工业大学副教授,博士后,主要从事饮用水深度净化,污水生态处理系统和膜处理工艺方面的研究工作.承担过"八五"攻关项目"饮用水源水高效除浊与安全氯化消毒技术"(获国家科技进步三等奖)及"九五"国家攻关项目"臭氧生物活性炭成套设备"等研究工作.发表论文近 30 篇.