

生物稳定性及生物稳定水制备工艺研究

李发站¹, 吕锡武², 朱晓超²

(1. 华北水利水电学院环境与市政工程学院, 河南 郑州 450011; 2. 东南大学环境工程系, 江苏 南京 210096)

摘要 生物稳定性是评价饮用水水质的重要指标。饮用水常规处理工艺不能有效去除 AOC 和 BDOC, 加氯消毒甚至会使 AOC 值升高, 以太湖、黄浦江和长江为水源的常规处理工艺水厂的出厂水均不能满足生物稳定性的要求。曝气生物滤池和臭氧生物活性炭处理单元可以有效去除 AOC 和 BDOC, 曝气生物滤池+混凝气浮+臭氧生物活性炭+砂滤组合工艺出水经过消毒后能够满足生物稳定性的要求。

关键词 AOC BDOC 生物稳定性 净水工艺

中图分类号 TU991.25

文献标识码 A

文章编号 1000-3770(2011)02-0059-006

生物稳定的饮用水是指水中微生物不再生长的饮用水, 是评价饮用水水质的重要方面。有机物是水中异养菌生长的主要营养基质, 如果水厂出厂水中有机物含量偏高, 会促进供水管网中细菌的再生长, 产生诸多危害。可同化有机碳(AOC)和生物可降解溶解性有机碳(BDOC)是饮用水生物稳定性的主要评价指标, 只有控制出厂水中 AOC 和 BDOC 含量才能从根本上解决管网中细菌再生长问题。

有研究者通过对实际给水系统调查, 研究两者的相互关系。Van Der Kooij 在调查了 20 个水厂后认为当 AOC<10 μg 乙酸碳 $\cdot\text{L}^{-1}$ 时异养菌几乎不能生长^[1], 饮用水生物稳定性很好。Lechevallier 调查了北美供水管网中大肠杆菌数与 AOC 关系后表明, 当 AOC 浓度低于 100 μg 乙酸碳 $\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 给水管网中大肠杆菌数大为减少。Kaplan 等人对美国的 79 个水厂研究表明, 95% 的地表水源水厂和 50% 的地下水源水厂的饮用水达不到 AOC<50 μg 乙酸碳 $\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准, 而所有的水厂出厂水均达不到 AOC<10 μg 乙酸碳 $\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准^[2]。也有研究者通过模拟管网细菌生长情况, 建立 AOC 与细菌生长关系的模型来确定 AOC 控制标准。Gagnon 等综述了几种描述管网中细菌生长和 AOC 利用的计算机模型, 认为 AOC 达到 50 μg 乙酸碳 $\cdot\text{L}^{-1}$ 后在管网中趋于稳定。目前国际上一般认为: 在不加氯时 AOC 在 10~20 μg 乙酸碳 $\cdot\text{L}^{-1}$ 的饮用水为生物稳定水; 在加

氯时 AOC 在 50~100 μg 乙酸碳 $\cdot\text{L}^{-1}$ 的饮用水为生物稳定的饮用水^[3-4]。

也有研究者以 BDOC 作为生物稳定性的控制指标。Joret 研究认为 $\rho(\text{BDOC})<0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时大肠杆菌不能在水中生长^[5]。Dukan 等通过动态模型计算出管网中 BDOC 质量浓度低于 0.2~0.25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时能达到水质生物稳定^[6]。Laurent 等人通过 SANCHO 模型计算出 $\rho(\text{BDOC})<0.15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时异养细菌不能在水中生长^[7]。

根据国际给水界对于生物稳定性水中 AOC 和 BDOC 含量的建议限值, 提出饮用水 AOC 和 BDOC 的建议控制值分别为 50~100 μg 乙酸碳 $\cdot\text{L}^{-1}$ ^[3] 和 0.20~0.25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[8]。

1 材料与方法

1.1 AOC 的测定

菌种: 荧光假单胞菌 P17 菌株和螺旋 NOX 菌株。在 4℃ 冰箱中用 LLA 斜面作纯种保存。

接种液的准备: 从斜面分别取活化后的 P17 与 NOX 菌种各一环, 分别放至 50 mL 中和余氯、高压灭菌的自来水中, (22±2)℃ 培养 7 d, 使菌种适应贫营养生长条件, 各取 100 μL 初培养的菌液分别移至 50 mL 高压灭菌后 2 000 μg 乙酸碳 $\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液中, (22±2)℃ 培养 7 d 至稳定期, 对培养后的细菌进行

收稿日期 2010-04-12

基金项目 国家高技术研究发展(863)计划太湖流域饮用水安全保障技术(2002AA601130)

作者简介 李发站(1973—), 男, 博士, 研究方向为水处理技术与水污染控制, E-mail: lifazhan2000@sina.com

平板计数以确定接种液浓度。4℃保存 2 个月内使用。

水样的采集与预处理：水样收集于 250 mL 经无碳化和灭菌处理的磨口玻璃瓶中。若水样中含有余氯，应立即加入适量的硫代硫酸钠溶液加以中和；水样在 7 h 内送到实验室，在 50 mL 磨口具塞三角瓶（培养瓶）中加入 40 mL 的水样，在 70℃ 的水浴锅中巴氏灭菌 30 min 以杀死非芽孢细菌和植物细胞，水样保存在 4℃ 冰箱内，24 h 内测定。

水样的接种：向水样中同时接种 P17 与 NOX 菌种，每种菌种的接种浓度约为 10^4 cfu·mL⁻¹，接种液体积按下式计算。

$$\text{接种液体积} = \frac{\text{接种浓度} \times 40}{\text{接种液浓度}}$$

无机营养元素的添加：向 40 mL 水样中添加 40 μL 质量浓度分别为 4.55 mg·L⁻¹ (NH₄)₂SO₄、0.2 mg·L⁻¹ KH₂PO₄、0.1 mg·L⁻¹ MgSO₄·7H₂O、0.1 mg·L⁻¹ CaCl₂·2H₂O、0.2 mg·L⁻¹ NaCl 的无机营养液，消除无机盐对 P17 和 NOX 生长的限制作用。

水样的培养：接种后的水样放至 (22±2)℃ 左右的生化培养箱中静置黑暗培养 3 d，一般可达到稳定期。到达稳定期即可进行平板计数。

细菌的平板计数：从 50 mL 培养瓶中取 1 mL 摇匀的培养液，用无机盐溶液稀释 10^3 或 10^4 倍。稀释方法是：将 1 mL 培养液移至含有 9 mL 无机盐溶液的试管中，混匀后即成为稀释 10 倍的稀释液，吸取 1 mL 稀释 10 倍的稀释液移至另一支 9 mL 无机盐溶液的试管中，混匀后即成为稀释 10^2 倍的稀释液，按同样的方法稀释到适当的倍数以备涂平板之用，取 100 μL 最终稀释液涂布于 LLA 平板上，置于 (22±2)℃ 培养箱中培养 3~5 d 后计数。

测定精度的控制：为消除试验过程中的有机物污染、产率系数的不同对试验结果的影响，在试验中分别作空白对照和产率对照。

(1) 空白对照：在 50 mL 培养瓶中加入 40 mL 超纯水，并加入 100 μL 稀释了 10 倍的无机盐溶液。加入与实际水样等量的硫代硫酸钠后，按相同的步骤灭菌、接种、培养与计数。

(2) 产率对照：在 50 mL 培养瓶中加入 40 mL 含 100 μg 乙酸碳·L⁻¹ 的乙酸钠溶液，并加入 100 μL 稀释了 10 倍的无机盐溶液。加入与实际水样等量的硫代硫酸钠后，按相同的步骤灭菌、接种、培养与计数。

产率与 AOC 的计算：

P17 与 NOX 菌株的产率系数计算：

所谓产率系数是细菌利用单位数量的有机碳标准物能产生的最大细胞数量。将产率对照的菌落数减去空白对照的菌落数可以计算出 P17 与 NOX 菌株的产率系数（以采用 100 μg 乙酸碳·L⁻¹ 溶液进行产率对照为例）。

$$\text{P17 产率系数} = \frac{(\text{P17 产率对照} - \text{P17 空白对照}) \times 1000}{100}$$

$$\text{NOX 产率系数} = \frac{(\text{NOX 产率对照} - \text{NOX 空白对照}) \times 1000}{100}$$

AOC 的计算：将待测水样的菌落数减去空白对照的菌落数，利用产率系数，即可求得 AOC 值。

$$\text{AOC}_{\text{P17}} = \frac{(\text{水样 P17 菌落数} - \text{P17 空白对照}) \times 1000}{\text{P17 产率系数}}$$

$$\text{AOC}_{\text{NOX}} = \frac{(\text{水样 NOX 菌落数} - \text{NOX 空白对照}) \times 1000}{\text{NOX 产率系数}}$$

$$\text{AOC}_{\text{总}} = \text{AOC}_{\text{P17}} + \text{AOC}_{\text{NOX}}$$

1.2 BDOC 的测定

测定原理：BDOC 的生物砂培养测定法是先是将待测水样经 0.45 μm 膜过滤，去除悬浮物和胶体，同时去除微生物，然后向待测水样中接种含有同源细菌的生物砂，在恒温条件下（一般为 20℃）培养 10 d，测定培养前后 DOC（溶解性有机碳）的差值即为 BDOC。

测定方法：(1) 取样。在取样点将待测水样取 1 000 mL 入玻璃瓶中，立即将水样送到实验室，放入冰箱中保存，尽快测定。如水样中有余氯，应立即加入适量硫代硫酸钠中和（余氯当量的 1.2 倍）。

(2) 生物砂的准备。取用不加氯水反冲洗的砂滤池或生物强化活性滤池中具有生物活性的石英砂若干，作为 BDOC 测定接种物，测定前用待测水样或其同源水样培养活化 3 d。

(3) 待测水样的准备。将待测水样用 0.45 μm 超滤膜进行过滤，过滤方法为：先用纯水过滤 500 mL 左右，弃之。然后过滤水样，前 150~200 mL 滤液弃之不用，接着过滤 600 mL 左右。同时取水样测 TOC，定此值为 DOC₀（即初始 DOC 值）。

(4) 接种。称取 100 g（湿重）生物砂放入 500 mL 磨口具塞三角瓶中，分别用纯水与待测水样各洗涤 3 次，加入 300 mL 待测水样，并测定加入前后水样 DOC 差值，若大于 0.2 mg·L⁻¹，则该水样作废。

(5) 培养与 BDOC 测定。将接种好水样放于 20℃ 培养箱中避光培养，偶尔摇晃，使生物砂与水样中基质充分接触，在第 10 天取样，经过 0.45 μm

超滤膜过滤后测定 DOC 值, 此值即为 DOC_{10} , $\text{BDOC} = \text{DOC}_{10} - \text{DOC}_0$ 。

2 常规净水工艺对 AOC 和 BDOC 的去除

2.1 典型水厂选择

上海的杨树浦水厂、泰和水厂、无锡的梅园水厂 3 个水厂水源、供水能力和处理工艺等概括如表 1 所示。

表 1 水厂概况
Tab.1 General situations of waterworks

项目	杨树浦水厂	泰和水厂	梅园水厂
水源	黄浦江上游原水	长江原水	太湖梅梁湖小湾
水源水质	较差	良好	较差
处理水量 / $10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	140	60	10
地理位置	杨浦区	宝山区	滨湖区
处理工艺	预氯、常规、后氯	预氯、常规、后氯	预氯、常规、后氯
消毒方式	氯胺	氯胺	氯胺

杨树浦水厂为上海最早、规模最大的水厂, 已具有 123 年的历史, 水厂水源取自黄浦江上游, 水质较差, 供水能力约占上海市区供水总量的 1/4 左右, 研究该厂能反映上海市饮用水的实际情况, 有很强的代表性。泰和水厂于 1996 年 6 月 25 日投产通水, 主要承担着上海西部及嘉定等区域的供水任务。其原水取自长江水源, 水质较好, 有对比性。梅园水厂为无锡建设最早的水厂, 水源由太湖梅梁湖小湾里水源厂经管道输送, 水质较差, 且供水管道陈旧, 对研究老化管道中细菌生长情况有典型性。3 座水厂均采用经典的混凝沉淀、过滤、消毒常规水处理工艺。

2.2 对 AOC 的去除

表 2 详细列出了 3 个水厂常规工艺对水中 AOC 的去除情况。

表 2 AOC 在净水工艺中的去除效果
Tab.2 The removal of AOC in purification processes

水厂	时间	$\rho(\text{AOC})/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$				总去除率 / %
		原水	混凝沉淀	过滤	出水	
杨树浦水厂	夏季	93	167	101	104	-11.8
	秋季	95	148	100	131	-37.9
	冬季	86	88	60	65	24.4
泰和水厂	夏季	179	230	154	143	20.1
	秋季	126	107	102	109	13.5
	冬季	114	108	106	110	3.5
梅园水厂	夏季	246	143	87	168	31.4
	秋季	222	147	147	133	40.2
	冬季	240	163	142	150	37.5

黄浦江水源水质较差, 但是杨树浦水厂进厂原水中 AOC 质量浓度比预想低, 均小于 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,

这可能是因为经过上游松浦大桥取样口的集中接触氧化生物预处理与 50 多千米输送管道中的生物降解作用, 使得进厂水中最易被微生物利用的 AOC 含量大为降低。这证明了常规工艺前的生物预氧化作用是去除 AOC, 提高出厂水生物稳定性的有效方法。泰和水厂原水进厂前未经过生物预处理, AOC 含量最高达 $179 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明长江水中可以被 P17 和 NOX 利用的部分较多。夏季原水中 AOC 高于其它 2 个季节, 由于夏季降雨径流作用带入土壤有机物以及藻类和水生动植物新陈代谢产物增多所致, 而这些物质部分为微生物可利用的小分子有机物。梅园水厂原水中 AOC 高达 $246 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 原水由太湖梅梁湖小湾里水源厂提供, 太湖污染严重, 水中有机物含量高, 为了抑制原水输送管道中细菌和藻类的滋长, 原水在输送之前经过预加氯, 预加氯会导致水中 AOC 含量变大, 所以梅园水厂进厂水中 AOC 明显高于其它 2 个水厂。因此从饮用水生物稳定性的角度出发, 采用生物预处理要好于预加氯。

原水经过预加氯、混凝沉淀处理后, 不同水厂水中 AOC 值变化不同, 其中杨树浦水厂 AOC 值增加, 夏季增加最高达 79.6%, 梅园水厂 AOC 值降低, 夏季去除率最高达 41.7%。混凝沉淀过程中形成的絮体由于有很大的比表面积, 能吸附一定量的低分子量有机物, 而且混凝沉淀中通过扫沉絮凝或网捕作用同样能去除一部分低分子量有机物, 因而混凝沉淀会对 AOC 具有一定的去除作用。然而, 实际水厂运行中大多在混凝处理前预加氯, 而预加氯可能会使 AOC 增加。夏季由于预加氯量较大, 杨树浦水厂和泰和水厂均表现为夏季 AOC 增加最大; 另一方面混凝过程中部分被大分子有机物或其它无机胶体吸附的相对分子质量低于 500 或 1 000 的小分子有机物由于大分子有机物或胶体与金属离子络合而释放出来, 导致 AOC 增加。一般认为常规的混凝沉淀处理主要去除相对分子质量大于 10 000 的大分子有机物, 对构成 AOC 的小分子有机物几乎没有去除效果甚至有所增加。

3 座水厂的过滤单元对 AOC 均有一定去除效果, 去除范围为 1.9%~39.5%; 夏季去除效果明显好于其它季节, 去除率分别为 39.5%、33.0%和 39.4%。过滤过程中吸附在悬浮颗粒物上的小分子有机物, 随着颗粒物与滤料之间粘附作用的去除而去除。夏季去除率高, 可能因为长期运行的砂滤池中石英砂上生长有微生物, 在夏季较高的温度下, 表现较强的

活性,通过新陈代谢作用去除 AOC。

出厂前补加氯又引起 AOC 值增加。由于预加氯已经将水中容易被氧化成 AOC 的有机物氧化,所以不会引起 AOC 较大程度的增加。冬季由于补加氯量较小,所以引起 AOC 增长较小。通常水厂实际操作中,为了保证管网中一定的余氯量来防止细菌的再生长,在出厂前投加很高量的氯。氯不仅会和水中有有机物反应生成“三致”消毒副产物,而且使 AOC 增加,可能促进管网中细菌的生长。因此必须重新审视加氯的利弊,寻求科学的加氯方式,或者采用新的消毒方式。

总体来看,杨树浦水厂常规工艺对 AOC 去除能力有限,甚至出厂水 AOC 有所增加,泰和水厂处理工艺对 AOC 总去除率范围为 3.5%~20.1%,梅园水厂出厂水中 AOC 总去除率最高。常规工艺中没有有效去除 AOC 的处理单元,其中的加氯单元反而会引起 AOC 值增加,使出厂水比进厂水高。除了杨树浦水厂冬季由于加氯量较少,出厂水达到生物稳定性的要求,其它季节出厂水中 AOC 均高于 100 μg 乙酸盐 $\cdot\text{L}^{-1}$,不能满足生物稳定性的要求。

2.3 对 BDOC 的去除

表 3 列出 2 个水厂常规工艺对水中 BDOC 的去除情况。

表 3 BDOC 在净水工艺中的去除效果
Tab.3 The removal of BDOC in purification processes

水厂	时间	$\rho(\text{BDOC})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$				总去除率/%
		原水	混凝沉淀	过滤	出水	
杨树浦水厂	夏季	1.77	1.57	1.01	0.95	46.5
	秋季	1.39	1.14	1.01	1.01	27.0
	冬季	1.33	1.14	1.09	1.05	20.6
泰和水厂	夏季	0.40	0.34	0.29	0.28	30.7
	秋季	0.35	0.30	0.26	0.29	17.0
	冬季	0.33	0.30	0.29	0.28	14.0

杨树浦水厂原水 BDOC 质量浓度变化范围为 1.33~1.77 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,泰和水厂为 0.33~0.43 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,杨树浦水厂夏季高于秋、冬 2 季,泰和水厂较为稳定。杨树浦水厂夏季水中 BDOC 高于其它季节的原因是夏季降雨径流作用使水中的土壤有机物增多以及夏季湖泊中藻类与水生植物的代谢活动快使得代谢产生的有机物增多等造成的。杨树浦水厂原水 BDOC 含量明显高于泰和水厂,这是由于黄浦江水质较差,水中溶解性有机物(DOC)远远大于长江,并且董秉直等研究发现黄浦江中溶解性有机物主要以小分子量为主。由于小分子量有机物可生化性较好,所以黄浦江原水 BDOC 含量较高。

2 座水厂不同季节,预加氯、混凝沉淀处理单元对水中 BDOC 均有去除效果,去除率为 9.7%~18.1%。其中投加氯对水中 BDOC 影响不大,这与其它研究者的研究结论相同,投加氯虽然能引起水中 AOC 较大增加,但是构成 AOC 的有机物主要是一些小分子物质如羧酸等,它们只占 BDOC 很小的一部分,BDOC 中占主要部分的有机物是较大分子有机物如腐殖酸和富里酸,这部分有机物不会因为氯的氧化作用而增加,而混凝沉淀对这部分有机物有一定的去除效果。

过滤对 BDOC 去除波动较大,去除率表现为夏季>秋季>冬季,夏季最高达 35.7%。这一方面因为水温升高提高了石英砂过滤效果;另一方面,水温高强化了石英砂表面微生物对有机物(主要是生物可降解有机物)的去除能力。生物强化活性滤池是目前饮用水处理工艺研究中的一个热点,已有研究表明通过对常规砂滤池改造,增加生物处理,是提高砂滤池对有机物去除效果的有效方法。

总体来看,2 个水厂的整个处理工艺对 BDOC 有一定去除效果,去除率变化范围为 14.0%~46.5%,平均去除率为 30%,高于对 AOC 的去除率,这由 BDOC 所包含的有机物特性决定。泰和水厂出厂水中 BDOC 含量远低于杨树浦水厂,但是均高于 0.2~0.25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.4 消毒剂对水厂出水 AOC 的影响

目前水厂处理工艺中广泛采用氯和氯胺消毒,主要由于氯具有持久消毒能力,货源充沛价廉,设备简单。氯具有氧化性,通常人们关注氯与腐殖质反应产生的氯化消毒副产物(DBPs)如三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)等,新近研究发现氯氧化有机物同样引起 AOC 增加。为了保证管网末梢余氯要求,同时也减少氯化消毒副产物的生成,通常采用氯胺消毒来代替氯消毒,目前国内一般采用氯和氨的比例为 3:1~5:1。

氯胺尽管其氧化能力要弱于氯,也有必要研究其对 AOC 的影响。本节采用不同消毒方式(氯、氯胺),研究在不同氧化时间和氧化剂量的条件下消毒剂与 AOC 变化的关系,为给水处理从化学风险和生物风险的角度,重新认识消毒产生的影响、优化消毒方式提供理论依据。消毒剂的投加量见表 4。

2.4.1 氯氧化对 AOC 的影响

氯氧化对 AOC 的影响如图 1 所示。从反应时间来看,加氯作用 30 min 后,AOC 值便有了很大提高;

表4 消毒剂投加量
Tab.4 The doses of disinfectant

加氯方式	消毒剂	投加量 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$			
氯	NaClO	1	2	4	8
	(以有效氯计)				
氯胺	NaClO	1	2	4	8
	(以有效氯计)				
	NH_4Cl	0.33	0.67	1.33	2.67
	(以 NH_3 计)				

作用 12 h 后,水样中 AOC 值达到最大,但是与作用 30 min 时相比增长不大,说明氯由于强氧化作用,只需要较短地时间就能完成氧化过程。作用 24 h 后,水样中 AOC 值反而比作用 12 h 时小,说明水中同时存在氯化大分子有机物生成 AOC 和氧化组成 AOC 的小分子物质使 AOC 降低 2 种过程,随着反应时间的延长,氯与容易被氧化的有机物反应完毕,水中余氯继续氧化小分子有机物,使 AOC 值降低。

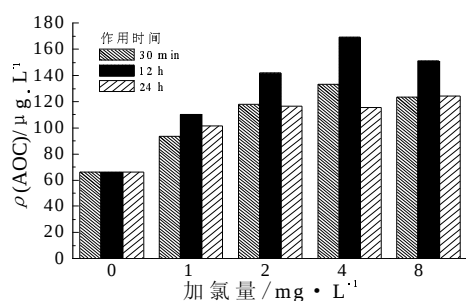


图1 氯氧化对水中 AOC 的影响

Fig.1 The influence of chlorine oxidation on AOC

从氯的投加量来看,加氯量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, AOC 值在作用 12 h 时增长 66%。随着加氯量的增大, AOC 值增长越大,加氯量为 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应 12 h, AOC 值增长 152%。有研究者认为加氯使水中 AOC 增长的原因是氯将水中一些大分子有机物氧化成微生物可以利用的小分子有机物即 AOC,但是并没有研究表明加氯可以提高水的可生化性;由于水中含有的大分子有机物如腐殖质具有很大的比表面积和极性官能团,可以吸附水中大量的小分子有机物,所以推测加氯能够氧化这些大分子有机物,使得被其吸附的小分子有机物释放出来,引起水中 AOC 值增大。

当加氯量增大到 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应 12 h, AOC 值增长 125%,小于加氯量为 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的增长率,说明加氯量大于 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,容易与氯反应的大分子有机物已经反应完毕,不会引起 AOC 值较大增加,继续增大投加量,氯将部分可同化有机物进一步

氧化成 CO_2 和 H_2O 。对本试验水样而言,加氯量 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,氯化有机物引起 AOC 值上升最大,投加量超过 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,加氯虽然会使 AOC 增大,但增长率开始下降,因此可以把加氯量 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 定义为氯化有机物生成 AOC 的“临界点”。试验所用水样 DOC 为 $3.347 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,以加氯量除此 DOC 值,则得氯化有机物生成 AOC 的“临界投加剂量”为 $1.20 \text{ mg} \cdot \text{氯} \cdot \text{mg}^{-1} \text{DOC}$ 。加氯量小于此值时,提高加氯量会使 AOC 进一步上升;加氯量大于此值时, AOC 增加量将降低。但增大加氯量,将会引起氯代消毒副产物的增加,降低饮用水的安全性,还会引起难闻的氯臭味,因此靠增大加氯量来降低 AOC 生成是不合适的。

2.4.2 氯胺氧化对 AOC 的影响

氯胺氧化对 AOC 的影响如图 2 所示。从反应时间上看,作用 30 min 后, AOC 值也有一定的提高,说明氯胺能够在较短的时间内氧化容易被分解的大分子有机物,随着反应时间的延长,与氯化过程不同, AOC 值继续增大,原因在于氯胺的氧化作用靠氯胺水解生成的自由氯,由于氯胺消毒水中自由氯不多,而化合氯转化为自由氯又需要一定的时间,因而氯胺与有机物反应生成 AOC 的反应速率较慢,反应时间较长。

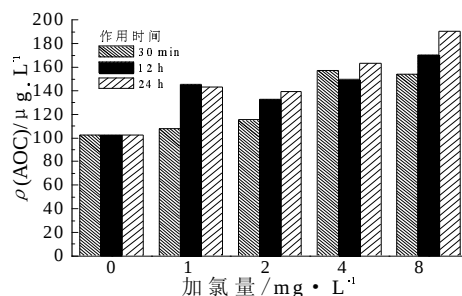


图2 氯胺氧化对水中 AOC 的影响

Fig.2 The influence of chloramine oxidation on AOC

从氯胺的投加量来看,加氯量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, AOC 值增大 42%,随着加氯量的增大, AOC 值继续增大,加氯量为 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, AOC 值增长最大为 86%。与氯化相比,相同投加剂量, AOC 值增长较小;另外氯胺氧化,在加氯量为 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时也没有出现“临界点”,原因在于氯胺氧化还原电位比氯低,对有机物的氧化能力较弱。

通过氯和氯胺消毒对水中 AOC 影响的试验可得,氯胺由于氧化有机物的能力较差,使得氯胺消毒生成 AOC 过程较慢, AOC 值增长量较小,而一般自

参考文献:

- [1] Zouboulis A I, Matis K A. Removal of cadmium from dilute solutions by flotation [J]. Water Science and Technology, 1995, 31 (3-4): 315-326.
- [2] 沙保峰, 赵亮, 田振邦, 等. 改性聚丙烯腈纤维处理电镀废水的试验研究[J]. 中国给水排水, 2008, 24(7): 82-84.
- [3] Liu B, Yan D D, Wang Q, et al. Feasibility of a two-stage biological aerated filter for depth processing of electroplating wastewater [J]. Bioresource Technology, 2009, 100: 3891-3896.
- [4] Suksabye P, Thiravetyan P, Nabanpote W, et al. Chromium removal from electroplating wastewater by coir pith[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141: 637-644.
- [5] Lehto J, Vaaramaa K, Leinonen H. Ion exchange of zinc on an aminophosphonate-chelating resin [J]. Reactive & Functional Polymers, 1997(33): 13-18.
- [6] 王翠, 史佩红, 杨春林, 等. 电化学氧化法在废水处理中的应用[J]. 河北工业科技, 2004, 21(100): 49-53.
- [7] 崔艳萍, 杨昌柱. 电化学氧化法在难降解有机废水处理中的应用[J]. 工业安全与环保, 2004, 30(6): 12-14.
- [8] Szpyrkowicz L, Naumczyk J, Zilio G F. Electrochemical treatment of tannery wastewater using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir electrodes[J]. Water Research, 1995, 29(2): 517-524.
- [9] Vlyssides A, Barampouti E M, Mai S, et al. Degradation of methylparathion in aqueous solution by electrochemical oxidation [J]. Environment Science & Technology, 2004(38): 6125-6131.
- [10] Chiang L C, Chang J E, Tseng S C. Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants [J]. Water Science and Technology, 1997, 36(2-3): 123-130.
- [11] Martinez-Huitle C A, Battisti D E, Ferro S, et al. Removal of the pesticide methamidophos from aqueous solutions by electrooxidation using Pb/PbO₂, Ti/SnO₂, and Si/BDD electrodes [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42: 6929-6935.
- [12] Un U T, Altay U, Koparal A S, et al. Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 139: 445-452.
- [13] Lawrence H K. Identification of organic compounds in unbleached treated kraft paper mill wastewater [J]. Environmental Science & Technology, 1976, 10(6): 555-564.
- [14] 姚培栋. 高性能 SnO₂ 电极制备、表征及应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008: 76.

ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF ORGANIC POLLUTANTS IN ELECTROPLATING WASTEWATER IN PILOT SCALE

Ye Kuanwei, Wan Xiankai, Jiang Jianxiang, Shi Huixiang

(Institute of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The electrocatalytic oxidation of electroplating wastewater using a novel Ti based reticulate electrode was studied in the pilot-scale conditions. The effect of the current density, treatment time and initial pH on COD removal was investigated by intermittent experiments, and the stability of this process was examined by continuous experiments. Results showed that the current density, treatment time and initial pH had a significant impact on the COD removal. The optimal experimental parameters were as follows: the current density was 100 A·m⁻², the treatment time was 3 h, and the initial pH was neutral. Under the conditions, the COD was degraded from 439 mg·L⁻¹ to 70 mg·L⁻¹ while the equipment run stably, and the energy consumption was 5.7 kWh·t⁻¹. Macromolecular organic compounds such as long-chain alkanes were broken down into small molecule organic compounds, and the biodegradability of effluent was evidently improved by the electrocatalytic oxidation.

Keywords: electroplating wastewater; organic pollutant; electrocatalytic oxidation; Ti based reticulate electrode

(上接第64页)

STUDY ON BIOSTABILITY AND BIOLOGICAL STABLE DRINKING WATER PURIFICATION PROCESSES

Li Fazhan¹, Lv Xiwu², Zhu Xiaochao²

(1. Institute of Environmental and Municipal Engineering, North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Zhengzhou 450011, China; 2. Department of Environmental Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Biostability is one of most important indexes for evaluating drinking water quality. AOC and BDOC can not be effectively removed by traditional water treatment processes, but increased by chlorine oxidation. The AOC concentration in outputs of water treatment plants using Huangpu River, Yangzi River and Taihu Lake as raw water, can not reach the standard of biological stable drinking water. AOC and BDOC can be effectively removed by biological aerated filter (BAF) and O₃-biological activated carbon (BAC). The output of the combined processes including BAF, flocculation, air supporting, ozone, BAC and sand filter was biological stable.

Keywords: AOC; BDOC; biostability; purification process