

剩余臭氧影响活性炭净水效能原因分析

关春雨^{1,2} 马 军¹ 唐升卿³ 张晓岚³

(1 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2 北京市市政工程设计研究总院, 北京 100082;

3 北京市自来水集团公司田村山净水厂, 北京 100049)

摘要 通过中试分析了长期运行条件下臭氧—活性炭工艺中溶解性臭氧对活性炭净水效能产生影响的原因。试验条件下活性炭对UV₂₅₄的去除能力随剩余臭氧浓度的增加而下降。根据试验推测臭氧对活性炭的影响主要体现在3个方面: 首先, 在臭氧投加量较高时, NOM中亲水性有机物比例增加, 此类物质在活性炭上的吸附性较差; 其次, 臭氧氧化降低了活性炭的吸附能力, 同时臭氧可能与活性炭反应生成新的氧化产物; 最后, 臭氧可抑制活性炭上微生物的生长繁殖。因此建议在臭氧—活性炭工艺运行时严格控制进入活性炭吸附池的剩余臭氧浓度。

关键词 剩余臭氧 活性炭 吸附 净水能力

Factor analysis on the effect of dissolved residual ozone on the water purification efficiency in granular activated carbon filtration

Guan Chunyu^{1,2}, Ma Jun¹, Tang Shengqing³, Zhang Xiaolan³

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Beijing General Municipal Engineering Design & Research Institute, Beijing 100082, China; 3. Tiancunshan Water Treatment Plant, Beijing Waterworks Group, Beijing 100049, China)

Abstract: Based on the results of a pilot-scale ozone-granular activated carbon (GAC) experiment, effects of dissolved residual ozone on the water purification efficiency of GAC filtration as well as its influence factors were studied. UV₂₅₄ removal efficiency of GAC filter decreased as residual ozone concentration increased, and the effects of residual ozone on GAC purification efficiency were proved to be mainly derived from the following 3 factors. First, at a relatively higher ozone dosage, a larger portion of NOM was transformed to hydrophilic matters, which was adsorbed less on GAC surface. Second, the adsorption capacity of GAC decreased with the ozone oxidation, and new oxidation products may also formed in the reaction between ozone and GAC. Third, the growth and propagation of microorganism may be restrained by ozone. So it is suggested that the concentration of residual ozone of the GAC inflow should be strictly controlled in ozone-GAC process.

Keywords: Residual ozone; Granular activated carbon; Adsorption; Water purification efficiency

随着水环境污染的加剧和水质标准的提高, 饮用水深度处理技术的应用日益增加, 其中活性炭吸附是美国环保局推荐的应对多种有机污染的最佳可行技术^[1]。在活性炭工艺前设置臭氧氧化工艺, 可以有效去除水中有机物, 减小活性炭负荷, 但是在生

产和试验中均发现, 臭氧氧化工艺出水中溶解性臭氧可进入其后续活性炭吸附工艺, 此现象可能对活性炭工艺的运行有负面影响。因此结合长期运行的中试结果, 考察了剩余臭氧对臭氧后续活性炭吸附工艺净水效能的影响。

1 材料和方法

中试装置与文献[2]相同,臭氧氧化反应器出水进入下向流活性炭吸附柱,滤速 10 m/h(炭层高度 1.5 m,柱内径 0.5 m),所用活性炭(ZF-15,太原新华)已在某水厂活性炭池内使用 1 年以上。本文将运行 1 个月、6 个月和 12 个月左右时的情况分别定义为运行前期、中期和后期。

溶解性臭氧浓度采用靛红钾法以 723 分光光度计测定(雷磁)^[3]; 254 nm 处紫外吸光度值(UV_{254})使用 1 cm 石英比色皿在紫外-可见分光光度计上测定(WFZ-800D₂,北京第二光学仪器厂),测定前水样经 0.45 μm 微滤膜过滤; TOC 委托国家环境分析测试中心测定(TOC-VCSH, Shimadzu); 水样中有机物相对分子质量分布的测定采用超滤膜法,即水样经截留相对分子质量为 1 000 和 3 000 的聚醚砜超滤膜(PBCC, Millipore)分别过滤后,通过测定各组滤过液的 TOC,反映水样中不同相对分子质量区间有机物的比例;活性炭上的生物量采用脂磷法测定^[4];比表面积采用氮气吸附/脱附法测定(ASAP 2020, Micromeritics);扫描电子显微图像采用扫描电镜(S-4700 FE-SEMs, Hitachi)制作;热重分析采用综合热分析仪(STA 449 C, Netzsch)测定。

2 结果和讨论

主要通过 UV_{254} 的变化情况来反映活性炭对天然有机物(NOM)的去除效率。如图 1 所示,当进水 UV_{254} 在一定范围内变化时,臭氧后续活性炭对 UV_{254} 的去除能力随进水臭氧浓度的增加而下降,下面将从 3 个角度对此现象加以分析。

2.1 臭氧投加量对 NOM 性质的影响

臭氧投加量的增加将导致 NOM 与活性炭间静

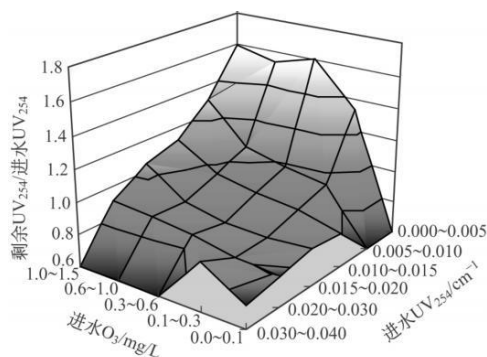


图 1 活性炭对 UV_{254} 去除效率与进水 O_3 及 UV_{254} 的关系

电斥力的增大。经臭氧氧化后,水中 NOM 的醛、醇、酸等极性官能团比例增加^[5];而在长期使用过程中,活性炭表面的羰基、内酯基、醌、酮等极性能团比例也有增加,在中性 pH 条件下此类官能团电离后带负电,此外 NOM 在活性炭上的吸附也会增加活性炭的电负性^[6]。因此可以认为 NOM 与长期使用的活性炭表面均带负电,二者存在静电斥力,臭氧投加量增加将导致 NOM 与活性炭间的静电斥力增大,使得 NOM 在活性炭上的吸附量降低。

臭氧投加量也影响 NOM 分子尺寸。如图 2 所示,在试验中,经过臭氧处理后水中 NOM 的分子尺寸有所下降。当臭氧投加量增加到一定程度时, NOM 被分解为尺寸较小的分子,部分原来无法进入中孔和二级微孔(孔径 0.8~50 nm)的 NOM 经氧化后可以进入,致使活性炭对 NOM 的吸附量增大。当臭氧投加量进一步增加时, NOM 分解产物中亲水性小分子比例增大,它们与活性炭间的吸附性较差且易于脱附,因此随着 NOM 中相对分子质量小于 500 的小分子比例逐渐增加,活性炭对 NOM 吸附量开始下降。

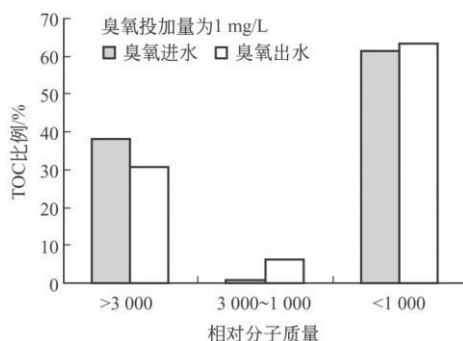


图 2 臭氧氧化对水中 NOM 相对分子质量分布的影响

可见, NOM 在活性炭上的吸附受其分子尺寸及化学性质的双重影响,在臭氧投加量较低时, NOM 的分子尺寸是其在活性炭上吸附的限制因素;在臭氧投加量较高时, NOM 的化学性质是其在活性炭上吸附的限制因素。

水中 NOM 性质可随臭氧投加量的改变而在短期内变化,因此剩余臭氧对 NOM 性质的影响是短期的或可逆的,而其对活性炭吸附能力的影响则具有累积性。

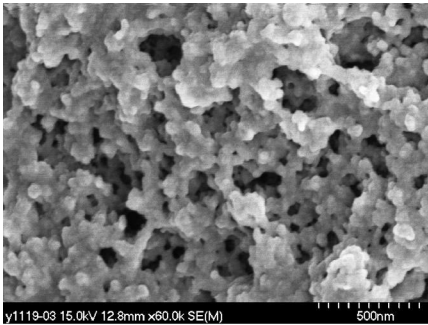
2.2 剩余臭氧对活性炭吸附能力的影响

2.2.1 剩余臭氧对活性炭孔隙结构的影响

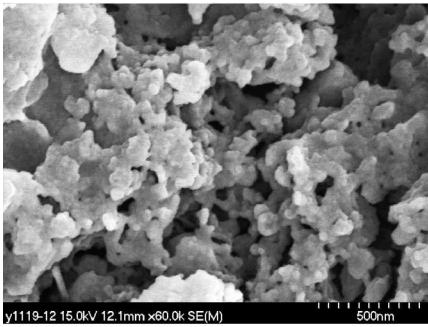
活性炭的孔容分布是影响 NOM 在活性炭

上吸附能力的主要因素, 研究表明, 内径为 0.8~50 nm 孔隙的孔容积与 NOM 在活性炭上的吸附量相关性较好^[6]。

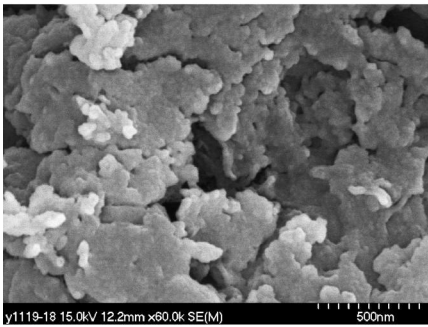
活性炭结构会在与臭氧较长时间的接触中被破坏, 导致比表面积下降、中孔和大孔容积增加^[7,8]。除化学氧化作用外, 氧化溶液的表面张力对微孔产生的机械性破坏也可导致微孔容积减小^[9]。如图 3 所示, 运行后期不同炭层高度的活性炭 SEM 图像有明显差异, 表层活性炭表面呈蜂窝状结构, 下层活性炭表面仍为片层结构; 又如表 1 所示, 与下层活性炭相比, 表层活性炭的比表面积较小、孔容积和平均孔径较大, 说明与高浓度剩余臭氧长期接触的活性



a 深度 10 cm 处炭样



b 深度 70 cm 处炭样



c 深度 130 cm 处炭样

图 3 运行后期各层炭样 SEM 图(×60 k)

表 1 臭氧后续活性炭氮气吸附/脱附试验结果

活性炭样品	运行中期		运行后期	
	层深 10 cm	层深 70 cm	层深 10 cm	层深 70 cm
BET / m ² / g	800.7	961.0	747.9	835.6
孔容积 / cm ³ / g	0.506	0.481	0.540	0.514
平均孔径 / Å	20.5	20.0	32.4	24.6

炭表面片层结构改变更为明显。

2.2.2 剩余臭氧对活性炭化学性质的影响

研究表明, 表面碱性较强、氧化程度较低的活性炭对 NOM 的吸附能力较大^[10~12], 而经过长期运行后, 活性炭(尤其是表层活性炭)因为与水中剩余臭氧长期接触, 其氧化程度增加、吸附能力下降。

对运行后期炭柱内的表层活性炭进行热重分析, 其微商热重(Derivative Thermogravimetric, DTG) 曲线见图 4, 其中“高浓度臭氧后续活性炭”代表本试验所用活性炭, “低浓度臭氧后续活性炭”代表与本试验平行运行、操作条件相同且进水剩余臭氧浓度较低的炭柱内的活性炭。与剩余臭氧浓度较低的情况相比, 本试验表层活性炭在温度为 350 K、520~ 1 120 K 的 DTG 曲线峰值均较大, 说明在此温度区间内有更多的 H₂O、CO₂、CO 逸出。350 K 处失重应为吸附水逸出所致, 而 520~ 1 120 K 内的失重则代表酸酐、内酯基、羰基等含氧官能团的分解^[13]。可见活性炭的氧化程度越高其含氧官能团含量越大^[14], 对非极性有机物的吸附能力越低。

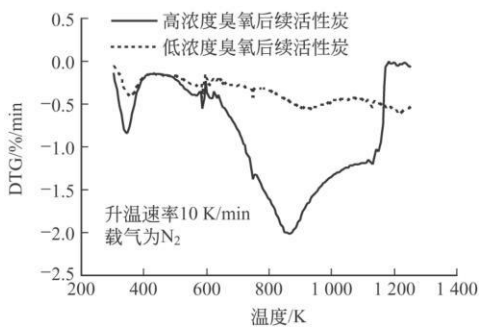


图 4 臭氧后续活性炭柱表层活性炭的微商热重曲线

2.2.3 剩余臭氧对活性炭反应产物的影响

由图 5 可见, 进水 UV₂₅₄ 在一定范围内时, 炭柱运行后期的 UV₂₅₄ 去除率在剩余臭氧浓度超过 0.1 mg/L 时明显低于运行前期, 而且在剩余臭氧浓度为 0.6~ 1.0 mg/L 时炭柱出水的 UV₂₅₄ 甚至

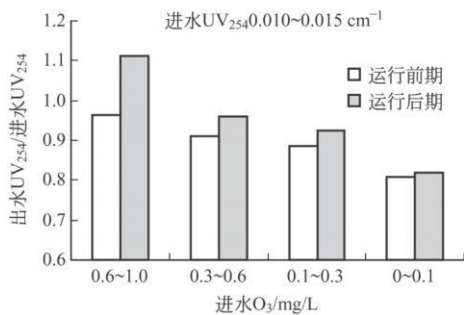


图5 活性炭吸附对UV₂₅₄去除情况与O₃的关系

比进水高,说明活性炭可能与臭氧反应生成了新的有机物,活性炭使用时间越长其臭氧氧化产物的产量越大。

UV₂₅₄沿活性炭滤层变化情况(见图6)表明,当臭氧投加量较低、进水UV₂₅₄ > 0.015 cm⁻¹时,UV₂₅₄随炭层深度的增加逐渐降低;当臭氧投加量较高、进水UV₂₅₄低至0.005 cm⁻¹时,UV₂₅₄随炭层深度的增加先升高后降低,证明水中臭氧浓度较高时表层活性炭与臭氧反应生成氧化产物的趋势更加明显。Kim等^[15]在试验中也发现,与中间设置砂滤工艺时相比,臭氧与活性炭工艺直接联用,即进入活性炭工艺的剩余臭氧浓度较高时活性炭对THMsFP和HAAsFP净去除率较低,对TOX、TOXFP、DBPFP及醛类等去除率也较低。

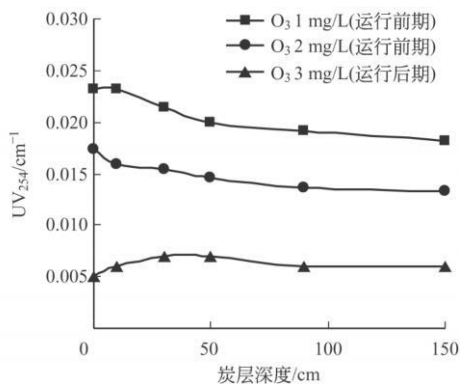


图6 活性炭柱出水UV₂₅₄随炭层深度变化情况

活性炭与臭氧直接反应生成有机物释放入水中应该伴随有活性炭的消耗,而这在宏观上表现为活性炭粒径的减小,为此定期取样测定活性炭粒径,考察使用时间对活性炭尺寸的影响。如图7所示,各炭层大粒径活性炭的比例均随使用时间的增加而降低,这一方面是反冲洗过程中水力冲刷和相互摩擦

造成的颗粒磨损所致,另一方面是活性炭在臭氧的作用下机械强度降低、表层逐渐剥蚀的结果。Wu等^[16]将臭氧投加量由0增至3 mg/L时,发现臭氧后续活性炭过滤对水中尺寸为2~10 μm的颗粒总数去除率由33.3%逐渐降低至10.3%,说明臭氧可促进活性炭分解为小颗粒。由图7可见,随着使用时间的增加,表层大粒径活性炭比例下降得最为显著,这与表1中表层活性炭在运行后期与中期的孔容积及平均孔径变化量最大相符。

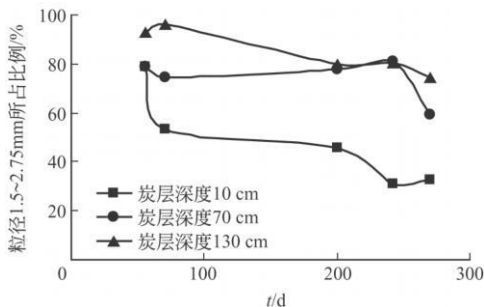


图7 活性炭柱内大粒径活性炭比例随运行时间变化情况

2.3 剩余臭氧对活性炭上生物量的影响

相对于吸附作用而言,试验条件下微生物降解作用对有机物去除的贡献较小,活性炭中层和底层的生物量测定结果均低于10 nmolP/gGAC,而于鑫等^[4]采用柱状活性炭/石英砂双层滤料滤池处理某地表水厂沉淀池出水,发现活性炭颗粒上生物量为13.6~65.9 nmolP/gGAC,可见与其他试验相比,本试验中炭上生物量较少。

水中较高浓度的臭氧抑制了表层活性炭上微生物的生长和繁殖。受尺寸限制,微生物主要分布于活性炭的表层及大孔内,由于进水端有机物含量相对较高,一般情况下生物活性炭床内生物量从进水端至出水端逐渐减少^[4,17],因此臭氧对表层活性炭生物量的影响更加明显。Tachikawa等^[18]的研究表明,1 mg/L的臭氧接触5 min后即可使生物膜上的生物灭活率达99%以上;Kim等^[19]采用生物预氧化—氧化—活性炭工艺处理Minaga水库水,也观察到活性炭层进水端生物量稍低,说明水中剩余的臭氧对生物生长有抑制作用。

当然,水中营养物质含量偏低以及试验所用ZJ15活性炭表面较为平整,其物理结构使微生物不易附着等因素也不利于微生物的生长和繁殖^[17,20]。

3 结论

在从事进水中溶解性臭氧对活性炭吸附工艺运行特性影响的研究中发现, 剩余臭氧能够明显抑制臭氧后续活性炭对 NOM 的去除, 其作用主要表现为以下 3 个方面:

(1) 较高的剩余臭氧浓度可减小 NOM 尺寸、增加其电负性, 不利于其在长期运行的活性炭表面吸附。

(2) 剩余臭氧可通过破坏活性炭微孔结构及改变表面化学性质等降低其吸附 NOM 的能力, 活性炭与臭氧反应后可能有新物质生成。

(3) 较高的剩余臭氧浓度抑制了表层活性炭上微生物的生长繁殖。

因此, 应该严格控制进入活性炭池的剩余臭氧浓度, 根据进水水质及剩余臭氧浓度精确控制臭氧接触池的臭氧投加量, 达到既削减污染物含量又降低对活性炭影响的目的。

参考文献

- USEPA. 40 CFR part 141 National primary drinking water regulations: Maximum contaminant levels and maximum residual disinfectant levels. 2001
- 关春雨, 马军, 王争辉, 等. 改性蜂窝陶瓷催化臭氧氧化净水效能中试研究. 给水排水, 2006, 32(11): 18~24
- 王业耀, 王占生. 靛红钾法测定水中的臭氧浓度. 中国给水排水, 2003, 19(4): 95~97
- 于鑫, 张晓键, 王占生. 饮用水生物处理中生物量的脂磷法测定. 给水排水, 2002, 28(5): 1~5
- Gunten U V. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Water Research, 2003, 37(7): 1443~1467
- Newcombe G, Drikas M. Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and nonelectrostatic effects. Carbon, 1997, 35(9): 1239~1250
- Valdés H, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, et al. Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon. Langmuir, 2002, 18(6): 2111~2116
- Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J. Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1, 3, 6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone. Carbon, 2003, 41(2): 303~307
- Moreno-Castilla C, Carrasco-Marín F, Maldonado-Hódar F J, et al. Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. Carbon, 1998, 36(12): 145~151
- Treguer R, Couvert A, Wolbert D, et al. Influence of porosity and surface chemistry of commercially available powdered activated carbons for the removal of dissolved organic carbon. Water Science & Technology: Water Supply, 2006, 6(3): 27~34
- Iriarte Velasco U I, Ivaréz-Urriarte J, Chimenó-Alarín N, et al. Natural organic matter adsorption onto granular activated carbons: Implications in the molecular weight and disinfection byproducts formation. Industrial & Engineering Chemical Research, 2008, 47(20): 7868~7876
- Karanfil T, Kitis M, Kilduff J E, et al. Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 2. Natural organic matter. Environmental Science & Technology, 1999, 33(18): 3225~3233
- Szymański G S, Karpiński Z, Biniak S, et al. The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon. Carbon, 2002, 40(14): 2627~2639
- Choma J, Burakiewicz M, Jaroniec M, et al. Monitoring changes in surface and structural properties of porous carbons modified by different oxidizing agents. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 214(2): 438~446
- Kim K S, Oh B S, Kang J W, et al. Effect of ozone and GAC process for the treatment of micropollutants and DBPs control in drinking water: Pilot scale evaluation. Ozone: Science & Engineering, 2005, 27(1): 69~79
- Wu S H, Dong B Z, Qiao T J, et al. Effect of a biological activated carbon filter on particle counts. Journal of Zhejiang University Science A, 2008, 9(11): 1576~1581
- 乔铁军, 罗红星, 刘晓飞, 等. 活性炭结构特征对微生物的影响. 中国给水排水, 2005, 21(1): 18~21
- Tachikawa M, Yamanaka K, Nakamuro K. Studies on the disinfection and removal of biofilms by ozone water using an artificial microbial biofilm system. Ozone: Science & Engineering, 2009, 31(1): 3~9
- Kim W H, Nishijima W, Shoto E, et al. Pilot plant study on ozonation and biological activated carbon process for drinking water treatment. Water Science & Technology, 1997, 35(8): 21~28
- 张绍梅, 周北海, 刘苗, 等. 臭氧/生物活性炭深度处理密云水库水中试研究. 中国给水排水, 2007, 23(21): 81~84

○ E-mail: gcy1980@yahoo.com.cn

收稿日期: 2009 10 19

修回日期: 2010 02 23