Vol. 42 No. 6 Jun. 2010

活性炭向生物活性炭转化过程中溴酸盐的控制

朱 琦¹², 刘冬梅¹, 崔福义¹, 方 蕾³, 王 睿

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室 哈尔滨 150090 zhuqihit@163. com;

2. 黑龙江大学 化学化工与材料学院 哈尔滨 150080; 3. 哈尔滨学院 生命科学与化学学院 哈尔滨 150086)

摘 要:为了比较活性炭与生物活性炭对溴酸盐的去除效果,采用水厂中试模型试验考察了活性炭表面的生物量及溴酸盐去除率的变化.结果表明:新鲜活性炭对溴酸盐的去除率为57.1% 在活性炭向生物活性炭转化的过程中,随着活性炭表面生物量的增加,炭柱对溴酸盐的去除效果逐渐提高.经过8个月的中试模型连续运行,溴酸盐的去除率提高至75.4% 成熟生物活性炭对溴酸盐的去除效果稳定,从而证明生物活性炭比活性炭更有利于溴酸盐的去除.

关键词:活性炭;生物活性炭;溴酸盐;生物量

中图分类号: TU991.2 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2010)06-0904-03

Bromate control during transformation process from granular activated carbon to biological activated carbon

ZHU $\mathrm{Qi}^{1\,2}$, LIU $\mathrm{Dong\text{-}mei}^1$, CUI $\mathrm{Fu}\text{-}\mathrm{yi}^1$, FANG Lei^3 , WANG Rui^1

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, zhuqihit@163.com; 2. School of Chemistry and Material Sciences, Heilongjiang University, Harbin 150080, China; 3. College of Life and Chemistry, Harbin University, Harbin 150086, China)

Abstract: In order to compare the bromate removal effect of activated carbon with that of biological activated carbon , by making pilot-scale test , the changes of biomass on activated carbon surface and bromate removal rate were investigated. The results indicated that the bromate removal rate of new activated carbon was 57.1% , and as the biomass increased , the removal effect of bromate was improved gradually during transformation process from granular activated carbon to biological activated carbon. After 8 months , the bromate removal rate achieved 75.4% and the concentration of bromate could be controlled by biological activated carbon steadily , which proved that biological activated carbon was more suitable for bromate removal than granular activated carbon.

Key words: granular activated carbon; biological activated carbon; bromate; biomass

在饮用水处理工艺中,臭氧一生物活性炭工艺作为深度处理工艺已经在一些净水厂应用.若原水中含有一定浓度溴离子,在臭氧氧化过程中很可能生成潜在致癌性副产物溴酸盐 [1-4].有研究表明,活性炭可以将 BrO₃ · 还原为Br · [5],而生物活性炭对溴酸盐的控制能力有相互矛盾的观点,有研究者认为生物活性炭对溴

酸盐去除作用很小^[6-7];也有人认为溴酸盐可以通过生物活性炭去除^[8-10].为此,本研究以松花江水作为原水,通过中试试验考察了活性炭转化为生物活性炭的过程中溴酸盐控制能力的变化,对于保障我国东北地区水质安全有一定的借鉴意义.

1 实验装置和分析方法

1.1 实验装置

试验在哈尔滨易和净水厂的净水间开展 松花江水经过净水间的混凝、沉淀、过滤工艺后,由水泵提供动力,将滤后水送至高位水箱,通过

收稿日期: 2010 - 03 - 10.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50808052);

国家自然科学基金创新研究群体项目(50821002).

作者简介: 朱 琦(1980—) ,男 ,讲师 ,博士研究生;

崔福义(1958一) 男 教授 博士生导师.

蠕动泵向高位水箱中投加试验所需的溴离子. 高位水箱向臭氧接触柱供水,由臭氧发生器向臭氧反应柱供臭氧. 臭氧反应柱内径 280 mm,高度 3.5 m,采用钛板布气,孔径 $20 \sim 40 \text{ }\mu\text{m}$,处理水量 $1.50 \text{ m}^3/\text{h}$,停留时间 15 min. 活性炭滤柱采用 有机 玻璃 材质,3 个炭柱并联,内径 280 mm,高度 4 m,处理水量 $1.50 \text{ m}^3/\text{h}$. 炭柱下部有粒径 $2 \sim 8 \text{ mm}$ 的石英砂垫层,炭种为宁夏太西活性炭厂生产的 $ZJ = 15 \text{ 型煤质炭,} \Phi 1.5 \pm 0.2 \text{ mm}$,长度 $2 \sim 6 \text{ mm}$. 在每个炭柱上设置 $7 \sim 10 \text{ mm}$ 不仅以采集不同接触时间的水样. 试验流程如图 1 所示.

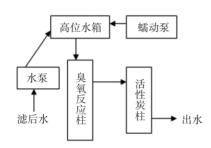


图 1 中试试验流程图

1.2 仪器和分析方法

溴酸盐浓度的检测采用离子色谱法,DI-ONEXDX – 3000 型离子色谱仪(带有 EG40 淋洗液自动发生器),IonPac AS23 阴离子分析柱($2 \times 250 \text{ nm}$),30 nmol/L KOH 淋洗液,流速 0.9 nL/min,进样体积 50μ L. 试验采用 OZAT ® CFS-3A 型臭氧发生器提供臭氧,原料气为空气,额定产气量 $10 \text{ g }0_3$ /h. 由 BT00—100M 型蠕动泵投加试验所需的溴离子,采用磷脂法测定活性炭表面的生物量. 试验期间的滤后水水质情况见表 1.

表 1 中试试验期间的滤后水水质

温度/℃	浊度/NTU	рН	${\rm COD_{Mn}}/$	TOC/	氨氮/	碱度(CaCO ₃)/
			(mg • L $^{-1}$)	(mg • L $^{-1}$)	(mg • L $^{-1}$)	(mg • L $^{-1}$)
1.0~28.5	0.3~0.6	7. 07 ~ 8. 25	3. 11 ~ 3. 94	2.1~3.9	0.9~1.3	56 ~ 64

2 实验结果

2.1 新炭对溴酸盐的控制效果

为了考察活性炭向生物活性炭转化过程中对较高浓度溴酸盐的控制效果,试验选择溴离子质量浓度为 $400~\mu g/L$ 投加 4~mg/L 臭氧 接触反应 15~min ,生成的 BrO_3 ⁻ 质量浓度为 $30~35~\mu g/L$ 由图 $2~\sigma$ 可知 $3~\sigma$ 个活性炭柱对溴酸盐的控制效果一致 ,溴酸盐的去除量随着接触时间的增加而增加 ,出水溴酸盐的平均去除率为 57.1% ,活性炭对溴酸盐的去除效果比较稳定.

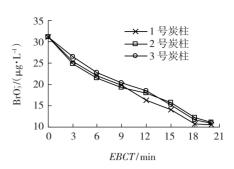


图 2 活性炭接触时间与溴酸盐去除量的关系

2.2 生物活性炭形成过程中对溴酸盐的控制效果

由图 3 可见 ,臭氧氧化后生成的 BrO_3 ⁻ 质量浓度均在 30 $\mu g/L$ 以上 ,前 2 个月活性炭柱出水的 BrO_3 ⁻ 质量浓度 > 10 $\mu g/L$,然后逐渐降低至 10 $\mu g/L$ 以下 ,达到了我国生活饮用水卫生标准 $\mu g/L$,连续运行的炭柱对溴酸盐的去除作用比较明显 ,随着中试模型连续运行时间的增加 ,溴酸盐的去除效果呈逐渐提高的趋势. 从图 4 可以看出 ,在 8 个月内 ,活性炭表面的生物量逐渐增多 ,并且在 7 个月后生物量增速趋缓 ,表明生物活性炭逐渐形成. 炭柱对溴酸盐的去除率随着生物量的增多而逐渐增大 ,从初始的 57.1% 提高至第 8 个月的 75.4% ,这是由于在活性炭表面逐渐增多的微生物起到了一定的作用.

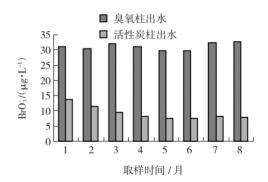


图 3 活性炭向生物活性炭转化过程中 BrO₃ ⁻ 的去除情况

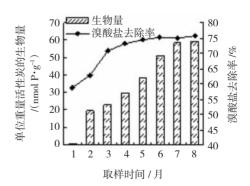


图 4 活性炭表面生物量及溴酸盐去除率的变化

2.3 成熟生物性炭对溴酸盐的控制效果 生物活性炭技术是去除水中污染物最有效的 技术之一^[2] 在中试模型连续运行 8 个月以后,继续检测活性炭表面生物量及出水溴酸盐的变化 其效果见图 5. 可知 在随后的 4 个月内,活性炭表面生物量变化不大,表明生物膜在活性炭表面已经成熟. 生物活性炭对溴酸盐的去除效果比较稳定,对于初始质量浓度为 30 µg/L 左右的溴酸盐的去除率分别是 75. 2%、74. 9%、75. 9%、75. 3%, 这表明生物活性炭技术可作为控制溴酸盐的有效技术应用于水处理中.

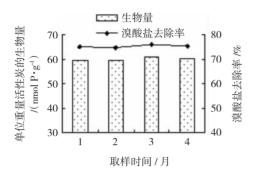


图 5 成熟生物活性炭表面生物量及溴酸盐去除率的变化

3 结 论

- 1)新鲜活性炭对溴酸盐有一定的控制效果,在活性炭向生物活性炭转化的过程中,活性炭表面生物量的增加使得炭柱对溴酸盐的去除能力逐渐增强,成熟生物性炭对溴酸盐的去除效果好而且比较稳定.
- 2)对于含溴水源水 生物活性炭技术可以作为 控制溴酸盐的有效技术应用于臭氧氧化技术之后.

参考文献:

- [1] WERT E , NEEMANN J ,REXING D , et al. Biofiltration for removal of BOM and residual ammonia following control of bromate formation [J]. Water Research , 2008 , 42(1):372-378.
- [2] BHATNAGAR A, CHOI Y, YOON Y, et al. Bromate removal from water by granular ferric hydroxide (GFH)

- [J]. Journal of Hazardous Materials , 2009 , 170 (15): 134 140.
- [3] HUANG Xin, GAO Naiyun, DENG Yang. Bromate ion formation in dark chlorination and ultraviolet/chlorination processes for bromide-containing water [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20 (2): 246-251.
- [4] XIE Li, SHANG Chi, ZHOU Qi. Effect of Fe (III) on the bromate reduction by humic substances in aqueous solution [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20 (3): 257 261.
- [5] HUANG W, CHENG Y. Effect of characteristics of activated carbon on removal of bromate [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 59 (1):101-107.
- [6] ASAMI M, AIZAWA T, MORIOKA T, et al. Bromate removal during transition from new granular activated carbon (GAC) to biological activated carbon (BAC)
 [J] Water Research, 1999, 33 (12): 2797 – 2804.
- [7] 施东文,谢曙光.生物炭形成过程对溴酸盐和有机物的去除能力研究[J].中国给水排水 2006,22(19):5-7.
- [8] KIRISITS M, SNOEYINK V. Reduction of bromate in a BAC filter [J]. Journal of AWWA ,1999, 91(8): 74 – 84.
- [9] YANG M, UESUGI K. Study on by-products of ozonation during ammonia removal under the existence of bromide [J]. Ozone Science& Engineering 2000, 22(1): 23-29.
- [10] 裴义山 杨敏 ,郭召海. 含溴水源水臭氧处理时溴酸盐的产生与控制 [J]. 环境科学学报 2007,27(11): 1767-1770.
- [11]国家标准化管理委员会. GB5749 2006 生活饮用水 卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社 2007.
- [12]孙国芬 乔铁军 刘晓飞 等. 生物活性炭技术中生物量的变化和影响 [J]. 水处理技术 2007,7(33):44.

(编辑 赵丽莹)