

• 城镇给排水 •

微污染原水 O_3 —BAC 池的失效评价

安娜¹ 李海泉² 胡翔¹ 张金松¹ 尤作亮¹ 刘丽君¹

(1 深圳市水务(集团)有限公司, 深圳 518031; 2 广州大学, 广州 510006)

摘要 提出了出水满足水质标准兼顾对目标污染物抗冲击负荷能力的活性炭失效诊断方法。中试结果表明, S 市 M 水厂运行 9 年后的 1# 炭对 COD_{Mn} 和 DOC 的平均去除率分别为 22% 和 31%; 对苯酚、2-MIB 以及三氯乙醛前体物等目标污染物的去除能力分别为 76.9%~93.1%、30.0%~44.1% 及 28.0%。相比 2# 新炭的运行效果而言, 1# 炭对有机物仍具有去除效果且出水能够满足水质标准, 对目标污染物也具备一定的抗冲击负荷能力。

关键词 活性炭 失效 DOC 苯酚 2-MIB 三氯乙醛 前体物

Failure evaluation of the O_3 -BAC to treat the micro-polluted raw water

An Na¹, Li Haiquan², Hu Xiang¹, Zhang Jinsong¹, You Zuoliang¹, Liu Lijun¹

(1. Shenzhen Water Group Co., Ltd., Shenzhen 518031, China;

2. Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: This paper brought forward the evaluation method for the inability of activated carbon to treat the water and to take the shock load of pollutants. The pilot study showed that the average removal rates of COD_{Mn} and DOC of 1# activated carbon in M Water Treatment Plant of S City were 22.0% and 31%, respectively; its removal rates on phenol, 2-MIB and the precursor of chloral were 76.9%~93.1%, 30.0%~44.1% and 28.0%, respectively. Compared with the operation results of 2# new carbon, the removal ability of 1# activated carbon on organic matter content could meet the standards of effluent and 1# activated carbon could also sustain the shock load to some degree.

Keywords: Activated carbon; Failure; DOC; Phenol; 2-MIB; Chloral; Precursor

0 概述

臭氧—生物活性炭(O_3 —BAC)工艺中活性炭凭借物理吸附和生物降解的协同作用^[1]决定了运行效果。随着运行时间的增长, 活性炭的使用寿命及失效判定逐渐成为业内关注的重点。

张捷提出^[2]把碘和亚甲基蓝吸附值作为衡量活性炭失效的指标; 而浙江某水厂^[3]认为当活性炭池对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率低于 20% 时应考虑更新或再生活性炭; 活性炭强度^[4]也曾是更新滤料的依据。水质条件是影响活性炭使用寿命重要因素,

周家渡水厂的 O_3 —BAC 工艺运行 2~3 年后出水 COD_{Mn} 开始不能稳定在 3 mg/L 以下^[5]; 但也有生物活性炭的再生周期可到 10 年以上^[6]。此外, 有研究表明活性炭在吸附性能大幅降低后, 仍可能通过生物作用或剩余吸附容量^[7]去除 DOC^[8]、2-MIB^[9]、苯酚或溴酚^[10]等目标污染物。

南方湿热地区 S 市 M 水厂的原水为微污染源, 其 O_3 —BAC 工艺运行了 9 年, 吸附性能指标降至较低水平, 对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的平均去除率分别为 12.1% 和 2.0%。但由于水质较好, 对有机物的去除压力不大, 出水 COD_{Mn} 可稳定达标。考虑到未来可能发生的水质变化以及对目标污染物去除能力

国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07423—003)。

的保证,需要评判活性炭是否可持续利用。

1 试验设计

依据 S 市原水水质特点,选择超标风险较大的项目作为典型污染物,结合 COD_{Mn} 、DOC 等综合性指标,通过新旧炭去除效果对比的方式,判断目前活性炭的剩余吸附能力。同时,调整运行参数、投加外源污染物来考察系统的抗冲击负荷能力。

1.1 试验材料

试验采用的活性炭均为新华活性炭有限公司生产的 ZJ-15 型柱状颗粒活性炭,其中 1# 取自 M 水厂的活性炭池,运行时间 9 年,对比试验所选用的 2# 为运行约半年的新炭,1# 和 2# 活性炭相关指标见表 1。

表 1 活性炭指标

项目	碘值 /mg/g	亚甲基蓝值 /mg/g	比表面积 /m ² /g	COD_{Mn} 去除率/%	UV_{254} 去除率/%
1#	175	80	276	12.1	2.0
2#	≥950	≥180	950	40.0	35.9

1.2 试验装置及运行参数

试验所用中试装置由有机玻璃制成,内径 150 mm,高度为 2.0 m。炭层厚 1.6 m,砂垫层(级配 0.8~1.2 mm)厚 0.2 m,滤柱底部以直径 20 mm 的鹅卵石为承托层。炭层每 200 mm 高处设有取样口,可取水样和炭样,参见图 1。

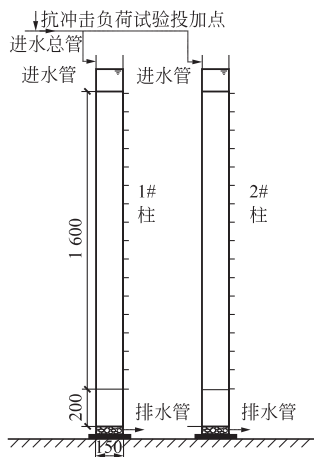


图 1 试验装置示意

试验期间,控制流量在 140 L/h,空床接触时间 11.5 min,反冲洗方式为单水冲,冲洗历时 11 min,控制膨胀率在 25%,挂膜阶段反冲洗频率为 1 周/次。

1.3 进水水质

试验期间,进水水质参数见表 2。

1.4 检测指标及方法

检测指标、方法及采用仪器参见表 3。

表 2 进水水质

项目	DO /mg/L	COD_{Mn} /mg/L	UV_{254} /cm ⁻¹	DOC /mg/L	浊度 /NTU	水温 /℃
最低值	7.5	0.76	0.005 6	1.10	0.09	25.2
最高值	9.1	1.36	0.019 6	1.62	0.24	32.1
平均值	8.5	0.95	0.012 2	1.46	0.15	28.2

表 3 检测方法

项目	检测方法	仪器
COD_{Mn}	酸性高锰酸钾法	电热恒温水浴锅
DOC	燃烧法	岛津 TOC-VCPH
氨氮	水杨酸-次氯酸盐光度法	HACH Pocket Colorimeter II
苯酚	4-氨基安替比林萃取光度法	紫外可见分光光度计
二甲基异茨醇 (2-MIB)	顶空固相微萃取-GC/MS	安捷伦 (HP6890/5975)
三氯乙醛生成势 (CHFP)	吹扫捕集-GC/MS	安捷伦 (7890A-5975C)

三氯乙醛生成势的测定,先使水样在 $\text{pH}=7.0$ 和 25℃ 恒温条件下氯化 5 d,然后参照 GB/T 5750—2006 方法检测三氯乙醛浓度。

2-MIB 的检测,采用 PDMS/DVB 固相微萃取纤维头,将完成萃取后的纤维头置于 GC-MS 进样口,检测解析出的 2-MIB。

2 结果与讨论

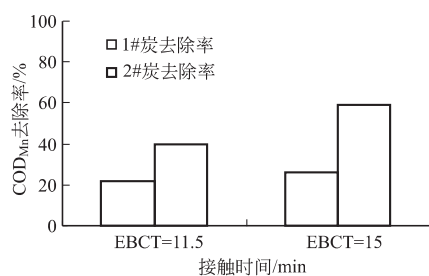
2.1 COD_{Mn}

COD_{Mn} 是考量水处理工艺对有机物去除效果的常规指标,它代表了水中容易被氧化的有机物及还原性有机物的总量^[11]。中试装置对 COD_{Mn} 的去除效果(平均值)见图 2。同时,试验通过延长接触时间的方式考察对 COD_{Mn} 的抗冲击负荷能力(见表 4)。

表 4 进出水 COD_{Mn}

接触时间 /min	原水 /mg/L	进水 /mg/L	1# 炭出水 /mg/L	2# 炭出水 /mg/L
11.5	1.57	0.87	0.67	0.57
15	2.27	1.23	0.91	0.51

由图 2 可知,当空床接触时间为 11.5 min 时,1# 炭对 COD_{Mn} 的去除率为 22%,比生产运行的实

图2 不同接触时间下新旧炭对 COD_{Mn} 的去除能力

际效果略好,2#炭的去除率为39.9%;当接触时间提高到至15 min时,1#炭去除率为26%,而2#则提高至59%,这与通过延长空床接触时间的方式,新炭对 COD_{Mn} 的去除率可提高40%~50%^[12]的结果相符合。另一方面,当进水 COD_{Mn} 浓度升高时,1#炭出水 COD_{Mn} 随之升高,而2#炭出水则相对稳定,表现出了比较强的抗冲击能力。由此可见,1#炭对 COD_{Mn} 的去除效果已基本达到极限,对 COD_{Mn} 的抗冲击能力较低。

2.2 DOC

在常规工艺段,相对分子质量在3 000~100 000的有机物^[13]以及POC(颗粒有机碳 Particulate Oxidation Catalyst)会得到有效的去除,因此生物活性炭池进水中的TOC主要以DOC的形式存在^[14]。有研究表明,DOC与消毒副产物前体物、 UV_{254} 和Ames试验致突变性都具有良好的相关性^[15]。

AWS公司的研究结果显示^[1],连续运行4年的生物活性炭池对DOC去除率可稳定在40%~60%,碘值降低不会导致去除率的变化。表5为装置对DOC的去除结果,1#和2#炭对DOC的去除率分别为31%和40%,差距不大,与文献所述基本吻合。由此可见,吸附指标的降低与DOC去除率并无必然关联。同时,考虑到M水厂对有机物去除的压力较小,1#炭出水DOC浓度仅比2#炭高0.11 mg/L,去除能力在可接受的范围内。

表5 炭柱对DOC的去除效果

原水 /mg/L	炭柱进水 /mg/L	1#炭		2#炭	
		出水/mg/L	去除率/%	出水/mg/L	去除率/%
2.01	1.24	0.85	31.0	0.74	40.0

2.3 挥发酚

在对近年来S市水源水质分析调查中发现,挥

发酚是S市水源中具有潜在超标风险的指标。挥发酚为持久性有机污染物、高毒物质,对环境的影响和人体健康的危害具有不可逆性^[16],《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中对挥发酚的限值为2 $\mu\text{g/L}$ 。

苯酚是挥发酚化合物中有代表性的一类,试验以投加苯酚的方式模拟水质波动和突发性污染事件,分别考察当水中苯酚浓度超标5~7倍和30~45倍时,活性炭的处理效果及抗风险能力,试验结果见表6及图3。

表6 苯酚超标5~7倍时处理效果

运行时间/d	进水/ $\mu\text{g/L}$	1#炭出水/ $\mu\text{g/L}$	2#炭出水/ $\mu\text{g/L}$
1	14.6	<0.3	<0.3
2	12.6	<0.3	<0.3
3	10.4	<0.3	<0.3
4	11.5	<0.3	<0.3
5	10.8	<0.3	<0.3

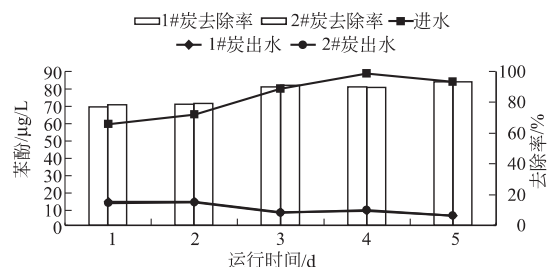


图3 苯酚超标30~45倍时处理效果

可以看出,当进水苯酚浓度超标5~7倍,即在10~14 $\mu\text{g/L}$ 波动时,两种活性炭对苯酚的控制效果均很理想,连续运行5 d期间,出水的苯酚浓度低于检测限(0.3 $\mu\text{g/L}$),满足《生活饮用水卫生标准》中关于苯酚浓度的要求。

当进水浓度超标30~45倍,即在60~90 $\mu\text{g/L}$ 时,活性炭对苯酚仍具有较好的去除效果(见图3),随着进水浓度的变化,1#和2#炭的去除率分别在76.9%~93.1%和78.2%~93.4%波动,可见,针对苯酚的去除,2#炭相对1#炭的优势并不突出,图中所示的两条出水曲线几乎重合。Kim等^[10]研究表明:经过长时间运行后的颗粒活性炭,虽然对NOM达到吸附饱和,但仍能吸附去除苯酚和溴酚等微污染物,与试验结果相符合。但是,从出水浓

度来看,在超标 30~45 倍的冲击下,新旧炭均无法控制苯酚浓度低于国标限值($2\text{ }\mu\text{g/L}$),出水浓度分别为 $5.8\sim 13.7\text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $5.5\sim 12.9\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

综上,活性炭对苯酚有较好的去除能力,1#炭在进水浓度超标 5~7 倍的情况下,至少可保证 5d 内的出水苯酚浓度低于检测限以下;当浓度增至 $60\text{ }\mu\text{g/L}$ 以上时,最高去除率可达到 90% 以上,但出水浓度无法满足国家标准,此时应启用其他应急措施以配合达标。

2.4 二甲基异茨醇

S 市的原水为水库水,具有季节性臭味的问题。在臭味突发期间,检测到主要致臭物质为二甲基异茨醇(2-MIB),浓度在 $0\sim 50\text{ ng/L}$ 范围内波动,最高不超过 100 ng/L 。因此,2-MIB 是 M 水厂深度处理工艺的重要目标污染物之一。

2-MIB 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$,是环醇类有机物,极性脂溶性化合物,因此在水中的溶解度不高。但人类的嗅觉对其非常敏感,在纯水中, $5\sim 10\text{ ng/L}$ 的 2-MIB 即可使人感觉到霉味^[17]。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的附录 A 中,将 2-MIB 列入生活饮用水水质参考指标,并规定其限值为 10 ng/L 。

依据原水水质,通过人为投加 2-MIB ($50\sim 100\text{ ng/L}$) 的方式,模拟 1# 和 2# 活性炭对突发性臭味物质的去除效果,结果见图 4。

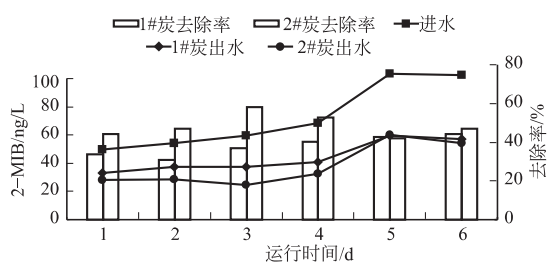


图 4 对 2-MIB 的去除效果

进水 2-MIB 浓度由 50 ng/L 升高至 100 ng/L , 1#炭的去除率基本呈现出逐渐上升的趋势。运行第 1 天,去除率达到 33.6%,第 2 天短暂调整到 30% 后回升,第 6 天去除率达到 44.1%。2#炭的去除率在试验周期内则表现为先升高后降低,运行前 4 天,2#炭去除率明显高于 1#炭,在 44%~58% 之间波动,当第 4 天进水浓度升至 68.4 ng/L 时,去

率开始下降,最终降至与 1#炭的去除率相差无几。

张春雷等^[8]曾提出,运行 5 年的活性炭对 2-MIB 的去除,生物作用约占 30%,吸附作用约占 70%。也有研究表明^[7],活性炭对 2-MIB 的吸附与对天然有机物的不同,长时间使用的活性炭仍会具有一定的微孔体积可去除 2-MIB。可以推测,1#炭对 2-MIB 的去除是依靠吸附与生物降解共同完成的;2#炭上的生物膜并未成熟,在进水浓度不高的初运行期,因吸附能力表现出较大的去除优势,随着运行时间的增长和负荷增加,吸附能力出现暂时饱和,去除率下降。

总的来说,相比 2#炭,1#炭对于 2-MIB 的去除效果尚在可接受的范围内。但是,在整个试验过程阶段,出水浓度无法控制在 10 ng/L 以下,有可能会引起用户对异臭味的投诉。因此,当进水 2-MIB 浓度较高时,应有其他辅助工艺相配合(如粉末活性炭的临时投加)以确保饮用水的口感。

2.5 三氯乙醛前体物

三氯乙醛是一种常见的饮用水消毒副产物,在世界各地氯消毒后的饮用水中可普遍检出,其含量通常仅次于三卤甲烷和卤乙酸^[18]。三氯乙醛可引起人畜肝酶活性的下降,具有一定的致突变作用,同时有潜在的致癌危险性^[19]。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)首次限制了饮用水中三氯乙醛的浓度应低于 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 。S 市原水中三氯乙醛生成势(CHFP)最高可达 $50\text{ }\mu\text{g/L}$,具有较高的超标风险,属于应给予重点关注的目标污染物。

表 7 对三氯乙醛生成势的去除效果

项目	原水	砂滤后	臭氧后	1#炭	2#炭
三氯乙醛生成势/ $\mu\text{g/L}$	21.6	16.7	18.9	13.6	8.9
去除率/%		22.7	—13.2	28.0	52.9

当原水中 CHFP 为 $21.6\text{ }\mu\text{g/L}$ 时,常规工艺对三氯乙醛生成势的去除率为 22.7%,而臭氧则会令生成势增加。1#炭的去除率有 28.0%,比常规工艺的效果略好,出水的生成势为 $13.6\text{ }\mu\text{g/L}$,虽超过了标准限值,但考虑到检测方法是在极端氯化条件下的结果(接触时间 5 d,控制余氯量为 $3\sim 5\text{ mg/L}$),因此在正常消毒工艺的运行参数下,1#炭

出水三氯乙醛的超标风险会相应减弱。相对 1# 炭, 2# 新炭表现出较大优势, 去除率可达到 52.9%, 出水生成势低于 $10 \mu\text{g/L}$ 。由此可见, 活性炭的吸附能力对三氯乙醛生成势的去除效果影响较大, 从控制生成势的角度出发, 可以考虑更换部分新炭, 或者在原水较差的情况下, 采用控制前加氯量、强化混凝和投加粉末活性炭的方式^[20]减少深度处理工艺段的去除压力。

3 结论

(1) 活性炭的失效可以以能否满足水质标准、兼具一定的抗冲击负荷能力作为主要的诊断依据; 此外, 活性炭工艺对地区性目标污染物的去除能力也应给予重点关注。

(2) 1# 炭对 COD_{Mn} 的去除率为 22%, 且抗冲击能力较差。但是, 综合考虑 S 市进水有机物浓度较低的情况, 1# 炭依旧能够满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 中对常规有机物的控制要求。

(3) 通过对比 1# 和 2# 活性炭的运行效果, 发现 1# 炭对 DOC、苯酚及 2-MIB 具有较高的去除率, 分别为 31.0%、76.9%~93.1% 和 30.0%~44.1%。活性炭对某些目标污染物的去除效果并不受吸附性能指标值降低的影响, 仍保持着一定的工作能力。从提高抵抗水质波动能力的角度考虑, 可储备应急措施以提高水质保障率。

(4) 对于三氯乙醛生成势的去除, 2# 新炭比 1# 炭表现出明显的优势, 当原水的生成势较高时, 1# 炭保障能力稍显不足。从控制三氯乙醛生成势的角度, 可以更换或补充部分新炭料, 或者在水质下降时调整运行参数、增加应急措施以减少深度处理工艺段的去除压力。

参考文献

- 1 Tian Q, Chen J H. Application of bioactivated carbon (BAC) process in water and wastewater treatment. *Environmental Engineering*, 2006, 24(1): 84~86
- 2 张捷, 朱慧, 翁利丰, 等. 根据水质处理效果和吸附指标判断活性炭的更新周期. *中国给水排水*, 2007, 23(8): 95~98
- 3 刘辉, 曹国华, 许建华, 等. 生物活性炭运行失效指标的确定. *中国给水排水*, 2003, 19(1): 55~58
- 4 朱建文, 许阳, 汪大肇. 臭氧活性炭工艺在杭州南星桥水厂的应用. *中国给水排水*, 2005, 21(6): 84~87
- 5 张群, 陈伟, 杨玲, 等. 生物活性炭滤池的换炭方式研究. *中国给水排水*, 2007, 23(5): 101~103
- 6 宋文涛, 潘晓丽. 臭氧生物活性炭工艺处理饮用水时各阶段的特点. *工业用水与废水*, 2005, (4): 7~9
- 7 于建伟. 饮用水中嗅味物质的识别和活性炭吸附研究: [学位论文]. 北京: 中国科学院研究生院, 2007
- 8 张春雷, 王东升, 樊康平, 等. 活性炭滤池中微生物特征及其对溶解性有机碳的去除作用. 全国给水深度处理研究会 2010 年年会, 2010
- 9 Ho L, Newcombe G. Granular activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol (MIB): Pilot-and laboratory-scale evaluations. *Journal of Environmental Engineering*, 2010, 136(9): 965~974
- 10 Kim W H, Nishijima W, Baes A U, et al. Micropollutant removal with saturated biological activated carbon (BAC) in ozonation-BAC process. *Water science and technology*, 1997, 36(12): 283~298
- 11 漆文光. 对比 COD 与 COD_{Mn} 分析大分子有机物在给水处理系统中的去除与转化关系. *水处理技术*, 2006, 32(4): 39~42
- 12 孙昕, 张金松, 葛旭, 等. 生物活性炭滤池的工艺参数试验研究. *净水技术*, 2003, (3): 17~21
- 13 程学营, 安毅, 王启山, 等. 深度处理工艺对微污染水中天然有机物(NOM)的去除机理及协同作用. *中国科技论文在线*. <http://www.paper.edu.cn>
- 14 Agbekodo, Koff M, Legube B, et al. Organics in NF permeate. *American Water Works Association*, 1996, 88(5): 67~74
- 15 黄永东, 肖贤明, 徐显干, 等. TOC 作为饮用水水质指标的探讨. *净水技术*, 2005, 24(3): 48~51
- 16 杨扬, 赵华, 刘鑫. 饮用水中挥发酚处理措施的调查. *中国环境管理*, 2008, (2): 15~16
- 17 马晓雁. 土臭素和二甲基异冰片的控制技术机理研究: [学位论文]. 上海: 同济大学, 2007
- 18 Xie Y F. Disinfection Byproducts in Drinking Water: Formation, Analysis, and Control. *Lewis Publishers*, 2004
- 19 刘清雅, 范爱丽, 刘丽君, 等. 深圳地区原水氯化过程中三氯乙醛生成影响因素研究. *水务技术*, 2014, 38(1): 1~7
- 20 刘清雅, 范爱丽, 刘丽君, 等. 饮用水中三氯乙醛控制技术小试研究. *水务技术*, 2014, 38(2): 1~7

○ E-mail: anna197911@163.com

收稿日期: 2014-05-14

修回日期: 2014-06-05