

臭氧—生物活性炭工艺去除水中有机微污染物

于秀娟 张熙琳 王宝贞 闫伟波
(哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150006) (大庆市公用事业管理局, 大庆 163311)

摘要 在臭氧接触反应柱中填装陶粒滤料, 构成了臭氧—陶粒—生物活性炭饮用水深度净化流程。用该流程去除水中有机微污染物, COD_{Mn}去除率接近 40%, 浊度和色度大大降低。色-质联机分析结果表明, 原水中有机物由 58 种降至 30 种, 潜在有毒有害物质由 13 种减少到 4 种。

关键词 饮用水 臭氧化 生物活性炭 色-质联机 有毒有害物

Study of trace organic pollutants removal from water by ozonation-biological activated carbon process Yu X iujuan, Zhang X ilin, Wang B aozhen, et al. Department of Environmental Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006

Abstract The ceramic media was filled in that ozonation column. The technology process of O₃-ceramic-biological activated carbon was used to advance water purification. The COD_{Mn} removal efficiency of this process was nearly 40% and the turbidity and the colourity were greatly decreased. The numbers of the organic pollutants in the effluent were reduced from 58 to 30 by the process according to the GC-MS analysis.

Keywords Drinking water Ozonation Biological activated carbon GC-MS

目前, 世界上大多数国家, 特别是发展中国家的饮用水净化基本上采用“混凝—沉淀—砂滤—投氯消毒”的常规处理工艺, 虽然能够使水澄清、消除水传染病原菌^[1], 但是现代工业产生的许多有毒、有害物质, 特别是大量有机污染物并不能得到很好的去除, 对人类健康构成了威胁^[2]。臭氧—生物活性炭水处理技术是一种先进的饮用水深度净化工艺^[3,4], 应用臭氧—生物活性炭法可以得到优质的饮用水, 该工艺一般设在砂滤之后, 砂滤水经臭氧氧化后, 其中一小部分有机物被彻底氧化为水和二氧化碳, 大部分有机物转化为臭氧化中间产物, 如芳香族化合物可以被臭氧打开苯环, 长链的大分子化合物被氧化成短链的小分子物质或分子的某些基团被改变, 从而使原来不能被生物降解的有机物变为可生物降解的有机物, 提高了处理水的可生化性; 臭氧在水中可以自动分解为氧, 因此臭氧化出水中含有充足的氧, 使活性炭床处于富氧状态, 增强了活性炭表面好氧微生物的活性, 并在活性炭表面形成生物膜, 降解吸附在活性炭中的有机物, 使活性炭得到一定程度的再生, 提高了活性炭的使用周

期。在实际应用中, 一般采用分段进行的臭氧氧化、生物活性炭净水体系, 饮用水处理中最常用的是鼓泡扩散反应器, 这种设备运行时容易发生沟流, 对气液接触不利。本研究将陶粒滤料添装在臭氧化反应柱中, 即组成了“臭氧—陶粒—生物活性炭”处理流程, 目的是提高臭氧的利用率, 增强臭氧化阶段去除有机物及原水色度和浊度的能力, 以减轻后续生物活性炭处理段的负荷。本文借助色-质联机分析技术研究了臭氧—陶粒—生物活性炭工艺对有机物的去除情况, 取得了较好的结果。

1 实验部分

1.1 接触反应柱及填料柱

内径 10 cm、高 2 m 的 4 根有机玻璃柱分别用于臭氧化、臭氧—陶粒、臭氧—陶粒—生物活性炭净水实验, 如图 1 所示。陶粒(粒径 2~4 mm)、活性炭(ZJ-15 型粒状活性炭, 粒径 1 mm, 长 2~3 mm) 填装高度为 1.0 m, 陶粒和活性炭下面是 0.3 m 厚的木鱼石垫料。水自反应柱上部进入, 臭氧自反应柱的下端

进入, 气水逆向接触, 三柱水流速度均为 3 m/h, 接触时间 20 min。

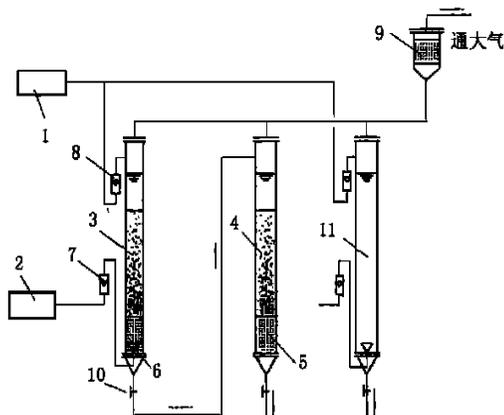


图 1 试验装置图

1. 高位水箱; 2. 臭氧发生器; 3. 臭氧陶粒接触柱; 4. 生物活性炭柱; 5. 木鱼石垫层; 6. 砂芯布气漏斗; 7. 转子流量计(气); 8. 转子流量计(液); 9. 尾气破坏器; 10. 螺旋止水夹; 11. 臭氧反应柱

1.2 臭氧发生系统

采用上海环保设备厂生产的 SY-1 型臭氧发生器, 空气从大气进入空压机, 经过滤器除尘除油后, 进入吸附干燥装置, 臭氧产量通过调节升压变压器的初级电压来控制, 用转子流量计计量进气量, 臭氧浓度采用碘量法测定。臭氧投量控制在 3 mg/L 左右, 臭氧尾气经过活性炭柱催化分解为氧气后排入大气。

1.3 原水组成

以自来水及哈尔滨市松花江水人工配制模拟砂滤出水作为深度净化的原水, COD_{Mn} 约为 5.0 mg/L, 浊度为 6.0 NTU, 色度为 30 铂-钴单位。

1.4 实验参数的测定

溶解氧、高锰酸盐指数 COD_{Mn}、浊度和色度的测定按照文献 [5] 中提供的方法进行。

1.5 色-质联机实验

原水及臭氧—陶粒—生物活性炭流程出水用 XAD-2 型大网状树脂富集, 经洗脱、浓缩后, 用英国 VG 公司生产的 VG-Quattro 四极串联有机质谱仪分析有机物的种类, 水样的质谱图与计算机内贮存的美国 NBS 标准数据质谱库中的标准谱图比较确定具体化合物。

2 实验结果和讨论

2.1 臭氧—陶粒—陶粒一元化柱的净水效果

臭氧氧化和生物活性炭吸附过滤分段进行的工艺中, 臭氧接触段的效率高低直接影响到能源的利用率

和该工艺的运行费用。陶粒是一种新开发的净水滤料, 它具有比重较小、内部孔隙丰富、比表面积大、化学稳定性好的优点, 与用其他滤料的同类型滤池相比, 轻质陶粒滤池的产水率高、过滤周期长、截污量大。在臭氧氧化反应柱中填装陶料构成了臭氧—陶粒一元化柱。臭氧—陶粒一元化柱与无陶粒填料的臭氧氧化反应柱的比较实验结果见表 1。

从表 1 可知, (1) 臭氧—陶粒一元化柱尾气中臭氧浓度比较低, 这主要是由于陶粒的存在增大了气水接触面积, 有利于臭氧同有机物的反应, 既提高了柱内臭氧的利用率, 又减少了尾气中的臭氧含量, 同时也降低了尾气处理费用; (2) 臭氧—陶粒一元化柱出水中溶解氧含量增加, 为后续生物活性炭柱中的生化作用提供了良好的富氧环境; (3) 陶粒柱有良好的除浊能力, 通入臭氧后, 一元化柱的出水浊度明显降低, 这样不仅有利于延长后续处理段生物活性炭的使用寿命, 而且可以提高出水水质; (4) 臭氧—陶粒一元化柱对 COD_{Mn} 的去除率有所提高, 说明填料的存在有利于有机物的去除。这是由于陶粒柱通水运行 1 周后, 陶粒表面形成了比较稳定的生物膜, 此时通入臭氧后, 一元化柱对有机污染物的去除, 在臭氧氧化作用的基础上又发挥了陶粒自身对有机物的截留作用和填料柱中微生物对有机物的生物降解作用。

表 1 臭氧氧化、臭氧—陶粒一元化柱的净水效果*

水样	尾气中 O ₃ 浓度	溶解氧	浊度	COD _{Mn} 去除率
	/mg · L ⁻¹	/mg · L ⁻¹	/NTU	/%
臭氧化柱出水**	0.12	12.4	5.0	6.0
臭氧—陶粒柱出水**	0.09	13.4	1.6	10.0

* 表中数据为平均值, ** 实验条件相同。

2.2 臭氧—陶粒—生物活性炭工艺去除有机微污染物的效果

表 1 的结果显示, 原水流经臭氧—陶粒一元化柱后, COD_{Mn} 去除率约为 10%, 说明这一段反应只去除了原水一小部分有机物, 而大部分有机物与臭氧反应后, 由长链、大分子化合物转化成小分子量的臭氧化中间产物, 臭氧化出水进入生物活性炭柱后, 经过活性炭的吸附过滤、活性炭表面微生物的生物降解共同作用, 其中的有机物得到进一步去除。图 2 的实验结果表明, 原水经臭氧—陶粒—生物活性炭工艺处理后, COD_{Mn} 去除率为 40% 左右, 高于臭氧—陶粒一元化柱 (COD_{Mn} 去除率约为 10%) 和生物活性炭柱 (COD_{Mn} 去除率为 24% 左右) 的处理结果, 也大于这两段 COD_{Mn} 去除率的加和, 说明该工艺充分发挥了臭氧的氧化作用和生物活性炭的生物降解作用, 使有机微污染物的

去除效果大大提高。而且, 臭氧—陶粒 生物活性炭

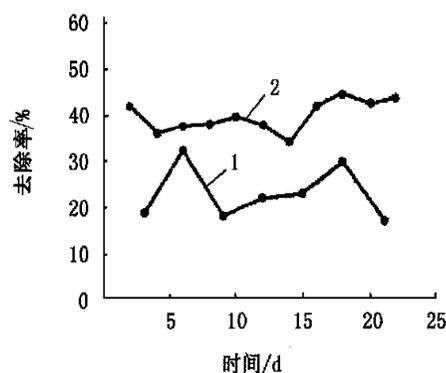


图2 COD_{Mn}去除率

1. 生物活性炭工艺; 2. 臭氧—陶粒 生物活性炭工艺

工艺对浊度和色度均有较好的去除效果, 浊度由原来的3.5 NTU 下降至1.2 NTU, 色度由30度降为0。该装置连续运行6个月, 对污染物保持稳定的去除效果。

2.3 有机微污染物去除效果的色-质联机分析

通过测定COD_{Mn}、浊度和色度的变化可以定性了解各种工艺流程去除有机微污染物的情况, 为了更好地了解原水和各流程出水中有机物的种类和数量, 本文采用色谱-质谱-计算机联用技术分析鉴定各种具体有机物, 从而判断微污染有机物的去除效果。色-质联机分析结果表明, 原水中共检出58种有机物, 其中包括1, 1-二甲基环己烷、苯并噻唑等13种美国环保局规定的潜在有毒有害物质, 原水经过臭氧—陶粒—元化柱处理后, 检出48种有机物, 所检出的化合物中有16种是原水中不存在的, 说明臭氧化反应后有新的化合物即臭氧化产物生成, 原水中存在的13种潜在有毒有害物质在此流程出水中仅检出了9种; 原水经臭氧—陶粒 生物活性炭流程处理后总离子流色谱图中的有机物谱峰明显减少, 原水中的58种有机物在此检出了16种, 它们大多为扫描数小于200的小分子物质, 同时, 还检出了原水中不存在的14种化合物, 在30种有机物中只包括4种潜在有毒有害物质。各流程出水检出的潜在有毒有害有机物见表2。显然, 臭氧—陶粒 生物活性炭工艺对水中有机微污染物的去除效果更好。

3 结 论

陶粒是一种化学性质稳定的滤料, 研究结果表明, 将其装入臭氧反应柱可以增加气液接触表面积, 提高了臭氧利用率, 有利于臭氧与有机微污染物的反应, 臭氧—陶粒—元化系统使COD_{Mn}去除率增加, 出水中较高浓度的溶解氧为后续活性炭柱提供了充足的氧, 同

表2 各流程出水检出的潜在有毒有害有机物

有机物名称	原水	O ₃ -陶粒 出水	O ₃ -陶粒 出水	BAC 出水
1, 1-二甲基环己烷	+	+	-	-
1-苯氧基-2-丙酮	+	-	-	-
苯并噻唑	+	+	-	+
2, 6-(1, 1-二甲基乙基)-4-甲基- 苯酚氨基甲酸甲酯	+	+	-	-
4-羟基苯甲酸丙酯	+	-	-	-
6-氯-N-乙基-N ² -(1-甲基乙基)- 2, 4-二氨基-1, 3, 5-三嗪	+	+	-	+
N-乙基-2-苯并噻唑胺	+	+	-	-
4-羟基苯基硫酸酯	+	+	-	-
菲	+	-	-	-
1, 2-苯二甲酸-2-甲基乙基酯	+	+	-	-
9, 12-十八碳二稀酸苯甲基酯	+	+	-	-
2-(N-苯基)氨基萘	+	-	-	-
1, 2-苯二甲酸-2-乙基乙基酯	+	+	-	-
1, 4-二甲基环己烷	-	-	-	-
1-甲氧基-2-戊基苯	-	+	-	-
2-甲基硫苯并噻唑	-	+	+	+
1-(4-氯苯)-1-壬稀-3-酮	-	+	-	-
2-乙基硫苯并噻唑	-	-	-	-
N-苯基-1-萘胺	-	+	-	-
蒽	-	-	-	+

*: + 检出; - 没检出。

时尾气中臭氧浓度降低可以减少尾气处理费用。臭氧—陶粒 生物物活性炭工艺充分发挥了臭氧的强氧化性、陶粒的辅助作用和生物活性炭的吸附过滤及生物降解作用, 使COD_{Mn}去除率达到近40%, 有机物由原来的58种减少到30种, 潜在有毒有害物质减少到4种, 表明臭氧—陶粒 生物活性炭工艺是一种适宜的饮用水深度净化工艺。

参考文献

- 1 Crawford, H B. Water Quality and Treatment, (3rd edition) New York: Mc-Graw Hill Company, 1971
- 2 凌波. 饮用水中微量有机物的去除方法. 环境保护, 1993, (9): 15~17
- 3 许建华, 杨人隽, 王嘉宝. 水的特种工程. 上海: 同济大学出版社, 1989
- 4 田禹. 臭氧生物活性炭联用技术发展状况. 哈尔滨工业大学学报, 1998, 30 (2): 21~24
- 5 国家环保局《水和废水检测分析方法》编委会. 水和废水检测分析方法 (第3版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989

(收到修改稿日期: 1999-06-26)