

臭氧氧化对生物活性炭床的作用过程分析

金鹏康¹,王旭¹,许建军²,王晓昌¹

(1.西安建筑科技大学环境与市政工程学院,陕西 西安 710055;

2.中机国际工程设计研究院江苏分院,江苏 南京 210001)

摘要:通过对原水有机物臭氧氧化前后种类和结构变化的分析,探讨了臭氧氧化对生物活性炭处理有机物的降解特征。结果表明,臭氧氧化除将少部分有机物直接氧化分解为无机物外,主要作用是将芳香族、链烃类和脂肪族等氧化后为脂肪族、羧酸类和酯类等易生物降解的有机物,提高了可生化性,水中有机物的相对分子质量从3 000~6 000降低至2 000~3 000,特别是小于500的有机物含量显著增加。臭氧氧化后水中的残余臭氧对改善活性炭的微孔结构有一定作用。从吸附作用和生物降解作用对溶解性有机炭降解所起的贡献看,臭氧氧化并不利于发挥活性炭的吸附作用,而是大大增强了生物降解的作用。

关键词:臭氧氧化;生物活性炭;吸附;生物降解

中图分类号:X703.1;TQ031.7

文献标识码:A

文章编号:1000-0770(2010)12-0015-004

有研究认为,单独使用活性炭处理污染物,不能有效地吸附一些挥发性较低和较大分子有机物,而经过臭氧氧化吸附效果得到改善,同时由大分子氧化后出现的小分子中间产物也能被很好地吸附,臭氧不仅减轻了活性炭的部分有机负荷,而且通过改变被吸附物质的性质和结构,有利于充分发挥活性炭的吸附能力。但还有一些学者认为水中有机物经臭氧氧化后,增强了极性而不利于活性炭的吸附^[1-2]。

本研究针对上述2种不同观点将进一步讨论,通过对原水有机物臭氧氧化前后种类和结构变化的分析,并比较臭氧氧化工艺对生物活性炭(BAC)处理有机物的降解特征,从理论角度探讨臭氧氧化对有机物的降解过程的影响。

1 装置及方法

1.1 试验装置

装置主要包括臭氧接触反应柱(有机玻璃材质,内径100 mm、高1 600 mm)、颗粒活性炭(GAC)滤柱(活性炭粒径为1~2 mm)、生物陶粒滤(BCF)柱(陶粒粒径为2~3 mm)及BAC滤柱(3个滤柱均为有机玻璃材质,内径为70 mm、高为1 650 mm,滤柱上部设有溢流口。有效填料高度为1 050 mm,

各柱沿填料顶层100、300、500、700 mm处设有取样口)。臭氧发生器型号为XFZ-5B,气源为空气,系统冷却形式为循环水冷。具体试验装置见图1所示。

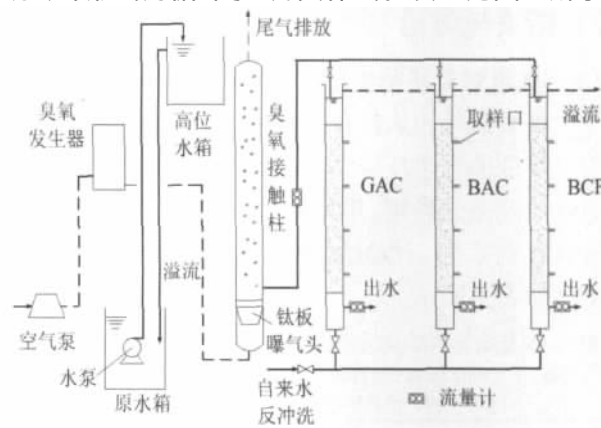


图1 试验装置

Fig.1 Schematic diagram of test equipment

1.2 试验方法

以西安市某污水净化中心二级出水为原水,不间断连续进水,臭氧通过微孔钛板材质曝气头从接触反应柱底部被通入反应系统,气水逆向接触。臭氧投加量(臭氧质量/TOC质量)为1.5 mg·mg⁻¹左右,接触时间11 min,BAC空床停留时间(EBCT)为15 min。自来水反冲洗,反冲洗周期3 d。

收稿日期 2010-08-02

基金项目 国家自然科学基金项目(50708088)

通讯作者 金鹏康(1974—),男,博士,副教授,从事水和废水的物理化学处理技术研究

联系电话:13379217572,E-mail:pkjin@hotmail.com

1.3 分析方法

溶解性有机炭(DOC)含量的测定:将待测水样经过 0.45 μm 超滤膜过滤后,TOC-5050A 型总有机碳分析仪测定 TOC 含量,此值即为 DOC 含量。

可生物降解溶解性有机炭(BDOC)含量的测定:先将待测水样经过 0.45 μm 超滤膜过滤后用 TOC-5050A 型总有机碳分析仪测定 TOC 含量,此值即为 DOC₀ 含量。将接种液的水样放入恒温箱中,在 20 ℃ 培养 28 d,然后取样,经过 0.45 μm 膜过滤后测定 DOC 含量,此值即为 DOC₂₈ 含量。DOC₀ 含量和 DOC₂₈ 含量的差值即为 BDOC 含量。

相对分子质量分布分析:采用 LC-9A 高效液相色谱仪(HPLC)分析,液相色谱分离柱为 W520 凝胶色谱柱,直径 15 mm、长 350 mm,相对分子质量界约定为 6 000,柱子空隙体积为 12 mL。

有机物结构分析:采用 Trace2000 型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析,采用电子轰击源(EI)的四级杆质谱检测,色谱柱型号为 PTEpm-5MS 毛细管柱(30 μm×0.25 μm×0.25 μm);

吸附量测定:碘吸附值(A)的测定按照 GB/T 12496.8—1999 标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 臭氧对有机物生化性能改善

臭氧氧化原水过程中,臭氧与水中的有机物发生了复杂的化学反应^[4-5]。预臭氧氧化对水中有机物的性质改变的结果,用指标 BDOC 评价。原水及臭氧氧化前后的 ρ(DOC)、ρ(BDOC)、ρ(BDOC)/ρ(DOC) 变化如表 1 所示。

表 1 臭氧氧化前后 ρ(DOC)、ρ(BDOC)和 ρ(BDOC)/ρ(DOC)比较
Tab.1 Comparison of ρ(DOC), ρ(BDOC), ρ(BDOC)/ρ(DOC) before and after ozonation

状态	ρ/mg·L ⁻¹		ρ(BDOC)/ρ(DOC)
	DOC	BDOC	
原水	6.99	0.812	0.116
臭氧化后	6.72	1.78	0.264

表 1 表明,臭氧氧化后水中 DOC 去除很少,但 BDOC 的质量浓度明显提高,其中 ρ(BDOC)/ρ(DOC) 由原水的 11.6% 提高到 26.4%,即臭氧氧化后大幅提高了水中有机物的可生化性能,这易于改善后续 BAC 滤床的生物降解作用。

2.2 有机物相对分子质量和结构的变化

2.2.1 相对分子质量分布

臭氧氧化改变了原水中有机物的性质和结构^[6]。

采用 HPLC 研究了臭氧氧化前后水中有机物相对分子质量的变化情况,结果如图 2 所示^[7]。

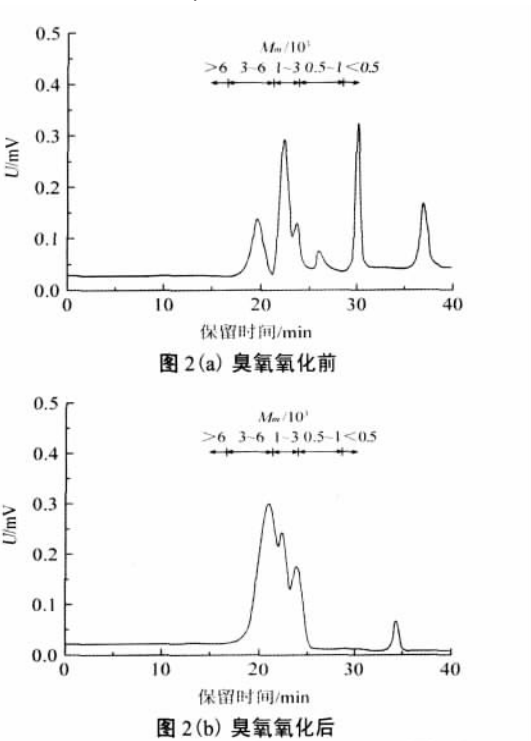


图 2 臭氧氧化前后水中有机物相对分子质量分布
Fig.2 Molecular weight distribution after ozonation

由图 2 可以看出,原水中有机物的相对分子质量主要集中在 2 000~6 000,经臭氧氧化后相对分子质量主要集中在 2 000~3 000,而且相对分子质量小于 500 的有机物数量显著增加。这一结果表明原水中大分子物质所占比例较高,经臭氧氧化后大分子有机物比例下降,相对分子质量小的有机物相对增加。可以推论臭氧对原水的氧化作用所生成的中间产物,一部分就是那些增加的相对分子质量小的有机物^[8]。

2.2.2 有机物结构变化分析

采用 GC-MS 对原水、臭氧氧化后的水中有机物的结构进行了分析,结果见图 3。

由图 3 可以看出,原水中的有机物主要是一些芳香族、链烃类和脂肪族有机物,经过臭氧氧化后水中脂肪族有机物含量明显增加,羧酸类、酯类等有机物也呈增加趋势,说明臭氧将一部分芳香族有机物氧化为一些含氧基团有机物,如脂肪酸、羧酸和酯类有机物。

2.3 臭氧氧化对有机物降解的影响

为全面认识有机物的降解过程及臭氧氧化在工艺中所起的作用,选取未投加臭氧时有机物的降解情况作为参比对象^[9]。考察投加臭氧和未投加臭氧时,

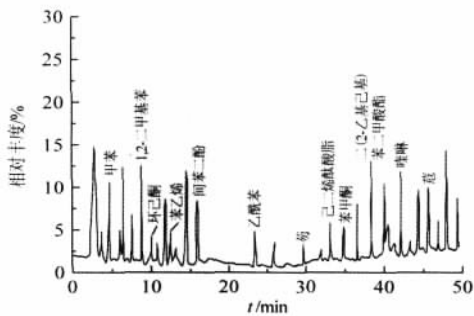


图 3(a) 臭氧氧化前

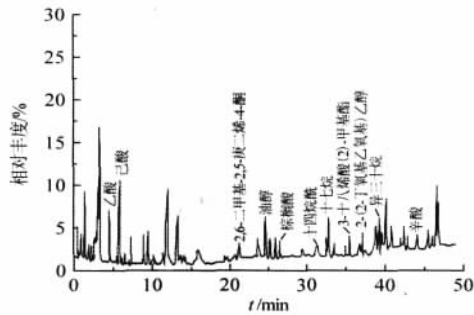


图 3(b) 臭氧氧化后

图 3 臭氧氧化前后 GC-MS 分析结果

Fig.3 GC-MS analysis results before and after ozonation

BAC滤床各断面 $\rho(\text{DOC})$ 、 $\rho(\text{BDOC})$ 、 $\rho(\text{BDOC})/\rho(\text{DOC})$ 的变化情况,如表 2 所示。

表 2 投加臭氧与否 BAC 各断面有机物降解效果

Tab.2 Result of organic matter degradation on each section of BAC without ozonation

位置	投加臭氧			未投加臭氧		
	$\rho/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\rho(\text{BDOC})/$	$\rho(\text{DOC})$	$\rho/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\rho(\text{BDOC})/$	$\rho(\text{DOC})$
	DOC	BDOC		DOC	BDOC	
原水	6.28	0.725	0.115	7.27	0.784	0.108
10 cm	6.03	1.92	0.318	6.95	0.653	0.093 9
30 cm	6.14	1.73	0.283	6.21	0.364	0.058 6
50 cm	5.39	1.02	0.189	6.11	0.221	0.036 2
70 cm	4.90	0.738	0.151	6.10	0.127	0.020 8
出水	4.83	0.667	0.138	5.92	0.108	0.018 2

由表 2 可以看出,不论投加臭氧与否,BAC 滤床对有机物的降解趋势基本相似,不同的是投加臭氧后,水中有机物性质发生改变,其中 BDOC 含量提高。从总体上的去除效率来看,投加臭氧对原水 DOC 去除效率为 31%,而未投加臭氧的对 DOC 的去除效率仅为 18%。

2.4 臭氧氧化对吸附和生物降解的影响

由臭氧氧化前后相对分子质量分布(图 2)的变化来看,臭氧氧化后相对分子质量小的有机物质明显增多,尽管总体而言小分子物质更易于活性炭吸附,但这并不意味着臭氧氧化后强化了活性炭的吸附能力。因此,仅从有机物相对分子质量的变化来看

臭氧氧化产生的中间小分子物质,以及臭氧氧化后有机物性质的改变来判断臭氧氧化后有机物是否有利于活性炭吸附是不全面的。

为了更科学全面反应臭氧氧化对活性炭吸附能力的影响,选用对有机物去除只有纯吸附作用的 GAC 床作为研究对象。为抑制 GAC 上微生物的生长,定期配制质量分数 1%的次氯酸钠溶液反冲洗 GAC 床。考察了投加臭氧和未投加臭氧时 GAC 碘吸附值的变化情况,见图 4。

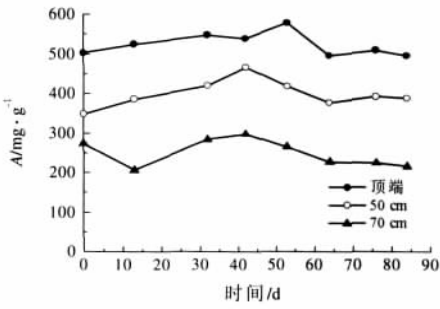


图 4(a) 投加臭氧

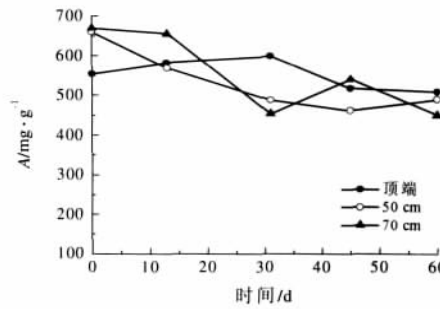


图 4(b) 未投加臭氧

图 4 投加臭氧与否 GAC 各断面碘吸附值变化
Fig.4 Variation of iodine value on each section of BAC without ozonation

图 4 表明,臭氧-活性炭工艺中炭床中 GAC 碘吸附值仍然较大,分层现象明显。未投加臭氧的 GAC,其碘吸附值的变化未出现分层现象,变化不规则,并且其出水很快恶化。碘吸附值可以认为是活性炭床中微孔变化情况,这表明在这 2 种情况下 GAC 仍具有较发达的微孔结构,所不同的是投加臭氧的 GAC 滤床碘吸附值出现了明显的分层现象。

臭氧对 GAC 碘吸附值变化的影响可以说明臭氧氧化后水对改变 GAC 微孔结构有重要作用,这可能是臭氧氧化后水中残余的臭氧在活性炭这个载体作用下起到了相当于提高水中 pH 的作用,加剧了臭氧在水中自由基连锁反应产生了氢氧自由基($\cdot\text{OH}$),其对 GAC 表面的强有力氧化造成了这一现象。

通过表 2 可知,未通臭氧时 BAC 对 DOC 降解效率为 18.4%,BAC 出水 DOC 的质量浓度为 5.92

mg·L⁻¹,DOC 去除量为 1.351 mg·L⁻¹,其中 BDOC 去除量 0.676 mg·L⁻¹。未投加臭氧时,对难生物降解的有机物(NBDOC)的去除部分为 DOC 去除的 49%,生物降解所去除的几乎全是有机物中的 BDOC,而吸附作用所去除的是 NBDOC 及部分 BDOC,可见未投加臭氧时,工艺对有机物的去除过程中吸附作用所占比例在 49%以上。投加臭氧和未投加臭氧时,吸附作用和生物降解作用在有机降解过程中所起的作用见表 3。

表 3 臭氧氧化对吸附作用和生物降解作用的影响
Tab.3 Effect of ozonation on adsorption and biodegradation

BAC降解 DOC	作用比例 /%	
	投加臭氧	未投加臭氧
吸附作用	35	>49
生物降解作用	65	<51

由表 3 分析结果可知,从吸附作用和生物降解作用对 DOC 降解所起的作用看,臭氧氧化并不利于发挥活性炭的吸附作用,而是大大增强了生物降解所起的作用。

3 结 论

臭氧氧化的作用除将少部分有机物直接氧化分解为无机物以外,其主要作用是改变有机物的可生化性能。

臭氧氧化前原水中有机物的相对分子质量主要在 3 000~6 000,原水中大分子物质所占比例较高;氧化后相对分子质量主要在 2 000~3 000,大分子有机物比例下降,相对分子质量小的有机物相对增加,特别是水中相对分子质量小于 500 的有机物含

量显著增加。
原水中的有机物主要是一些芳香族、链烃类和脂肪族有机物,经臭氧氧化后水中脂肪族有机物含量明显增加,羧酸类和酯类有机物呈增加趋势。
臭氧氧化对活性炭吸附能力有一定的影响,臭氧氧化后水中的残余臭氧对改善活性炭的微孔结构有一定作用。
从吸附作用和生物降解作用对 DOC 降解所起的贡献看,臭氧氧化不利于发挥活性炭的吸附作用,而是大大增强了生物降解所起的作用。

参考文献：

[1] 于万波. 臭氧 - 生物活性炭技术在微污染饮用水处理中的应用[J]. 环境技术, 2003,21(2): 11-14.
[2] Božena Sereďyńska-Sobecka. Removal of humic acids by the ozonation-biofiltration process[J]. Desalination, 2006,198(1/3): 265-273.
[3] GB/T 12496.8—1999 木质活性炭试验方法 碘吸附值的测定[S].
[4] 徐新华,赵伟荣. 水与废水的臭氧处理[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
[5] 许建军. 臭氧 - 生物活性炭有机物降解机理研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2007.
[6] 金鹏康,王晓昌. 水中天然有机物的臭氧氧化处理特性[J]. 环境化学, 2002,21(3): 250-263.
[7] Goel S, Hozalski R M, Bouwer E J. Biodegradation of NOM: effect of NOM source and ozone dose [J]. J AWWA, 1995,87(1):90-105.
[8] Greering F. Experience with ozone treatment of water in Switzerland [C]. //Andrews G F. Proceedings of 8-th Ozone world Congress. Zurich,1987: 49-54.
[9] 王占生,刘文君. 微污染源饮用水处理[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1999.

ANALYSIS ON THE PROCESS OF BIOLOGICAL ACTIVATED CARBON BED
WITH THE EFFECT OF OZONATION

Jin Pengkang¹, Wang Xu¹, Xu Jianjun², Wang Xiaochang¹

(1.School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China;
2.China Machinery International Engineering Design & Research Institute-Jiangsu Branch, Nanjing 210001, China)

Abstract: Besides oxidative decomposing a little number of organic substances directly into inorganic substances, the main role of ozonation is to change the structure of organic substances, improving the biodegradability of organic performance and reducing the molecular weight of organic substances. The main organic substances in raw water for experiments are aromatic, chain hydrocarbon and aliphatic organisms. The content of some easily biodegradable organic substances, including aliphatic compounds, carboxylic acids, esters, is increased after the treatment of ozonation. Ozonation also has some effects on activated carbon adsorption capacity, which mainly reflected in the microporous structure of activated carbon improved by the residual ozone in water after ozonation. From the effect of adsorption and biodegradation on the degradation of dissolved organic carbon (DOC), the contribution from the degradation of the ozone oxidation is not good for conducting the absorption, but greatly enhances the role of biodegradation.

Keywords: ozonation; biological activated carbon; adsorption; biodegradation