

臭氧生物活性炭对三卤甲烷生成势去除效能

安 东^{1,2}, 李伟光¹, 宋佳秀¹, 崔福义¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090, E-mail: andonghit@163.com;

2 上海市自来水市北有限公司, 上海 200086)

摘 要: 三卤甲烷生成势 (THMFP) 随着氯化消毒的广泛使用成为人们普遍关心的新问题. 由于 THMFP 主要由天然有机物 (NOM) 成分组成, 因而常规水处理工艺难于将其有效的去除. 臭氧生物活性炭技术不仅具有臭氧氧化、提高溶解氧的优点, 而且协同了活性炭的吸附作用和强化微生物的生物降解作用. 研究了经该工艺处理后水质参数 THMFP 与溶解性有机炭 (DOC) 之间的关系, 以及 pH 对它们相互关系的影响. 结果表明: 生物活性炭工艺可以长期稳定去除 50.2~59.3% 的 THMFP.

关键词: 三卤甲烷生成势; 天然有机物; 生物降解; 水处理

中图分类号: TU991.2

文献标识码: A

文章编号: 0367-6234(2005)11-1489-03

Removal efficiency of THMFP by biological activated carbon

AN Dong^{1,2}, LI Wei-guang¹, SONG Jia-xiu¹, CUI Fu-yi¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090 China, E-mail: andonghit@163.com; 2 Shanghai Shibei Waterworks Co. Ltd., Shanghai 200086, China)

Abstract: The trihalomethane formation potential (THMFP) has become a new issue as a result of the popularization of chlorine disinfection. Conventional water treatment was presented with a puzzle that it could not be easily remove because its major components contained primarily natural organic matter (NOM). Ozone biological activated carbon combined the advantages of ozone oxidation, high DO, adsorption function, and biological degradation of activated carbon. This paper states the correlation of THMFP and dissolved organic carbon (DOC) affected by pH value after treatment by ozone biological activated carbon. After a long period of operation, the technique could remove 50.2~59.3% THMFP.

Key words: trihalomethane formation potential (THMFP); natural organic matter (NOM); biological degradation; water treatment

三卤甲烷 (THMs) 是饮用水氯化消毒的主要副产物, 已被证明具有致癌和致突变性. THMs 在水中的生成量绝大部分是由氯与水中天然有机物反应生成的, 水中能与氯反应生成 THMs 那部分天然有机物分别被称为三卤甲烷前体物 (THMFP)^[1,2]. 新投入使用的颗粒活性炭 (GAC) 可去除水体中一部分 THMs 和 THMFP, 由于 GAC 具有

发达的孔隙, 可充分发挥吸附作用. 随着 GAC 趋于饱和, 吸附作用随之减弱或消失, 进而 GAC 转变为生物活性炭 (BAC), 生物降解作用取代了活性炭吸附作用成为主导. BAC 与 GAC 相比较, 具有易形成优势菌属、处理效果长期稳定等优点, 微生物的作用主要与 pH 变化、生物量的多寡、水源水的有机物含量相关.

1 试 验

1.1 试验装置

试验中采用的水处理流程: 采用加氯消毒方式, 原水经过混合池, 平流式沉淀池, V 型滤池处理, 处理后水经主臭氧工艺, 对颗粒活性炭和生物

收稿日期: 2004-05-30.

基金项目: 国家高技术研究发展计划重大科技专项资助项目 (2002AA601120).

作者简介: 安 东 (1977-), 男, 博士;

李伟光 (1962-), 男, 博士, 教授, 博士生导师;

崔福义 (1958-), 男, 博士, 教授, 博士生导师.

活性炭进行对比试验.除 BAC 柱中采用了生物技术之外,其他条件均相同,进行对比试验,两炭柱均为下向流的运行方式.臭氧投加量 1.0~2.0 mg/L,臭氧接触时间 10 min,活性炭柱空床接触时间 (EBCT) = 10~14 min.在运行稳定期间,炭床每隔 4~5 d 进行反冲洗.试验中采用的活性炭物理参数分别为:粒度分布 > 2.75 mm 的占 0.3%、2.75~1.5 mm 占 96.5%、1.5~1.0 mm 占 3.1%、< 1.0 mm 占 0.1%;充填密度为 506 kg/m³;灰份为 12.3%;碘吸附值为 982 mg/g

1.2 菌群驯化与固定

培养和驯化的目的就是希望通过营养类型的变化过程,最终使筛选出的菌株能够适应当地的水质情况,成为具有特定功能的优势菌.配制一系列液体培养基 (编号 1, 2, 3, …):培养基中筛选时用的营养比例在逐渐减小,目标生境的物质比例在逐渐增大,将这些培养基高温灭菌,待用.菌群使用之前实现从富营养到贫营养的驯化.之后培养数天,直至优势菌数量达到试验需求.将优势菌采用人工方式固定在活性炭柱上,经多次反洗投入使用.采用间歇式物理循环吸附法对活性炭柱进行工程菌的固定化,循环 4 h,间歇 2 h,重复进行这一过程数次,经反冲洗投入正常运行.

1.3 THMFP 测定方法

在 pH 为 7.0 ± 0.2 的条件下,于 (25 ± 2) °C 的培养箱中反应 5 d 后,总 THM 的生成量即为水中的 THMFP 总量.具体色谱操作条件为:惠普 (HP) 5973,升温程序为 40 °C (3 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 160 °C,检测器温度 230 °C,检测器 ECD,进样口温度 120 °C,载气流量 1 mL/min

2 研究结果讨论

2.1 臭氧化工艺单元

本实验采用臭氧投加量 1.0~2.0 mg/L,臭氧接触时间 10 min,通过对试验数据进行总结得出如图 1 所示结果,对水处理工艺中的滤后水 (平均 THMFP 166 μg/L) 进行臭氧化之后,THMFP 的数值均有所减少,在臭氧投加量 1.0~2.0 mg/L 内,投加 1.5 mg/L 臭氧可以得到最好的 THMFP 去除效果,去除率达到 25%,而采用 1.0 mg/L 和 2.0 mg/L 的臭氧投加量对 THMFP 的去除效果较差.腐殖酸和富里酸是 THM s 的最主要的前驱物质,投加较大量的臭氧也难以将其完全氧化,臭氧对有机物质的氧化水平主要与臭氧反应的速率常数 k 以及半反应时间 $t_{1/2}$ 和实际的臭

氧接触时间 T 有关^[3].

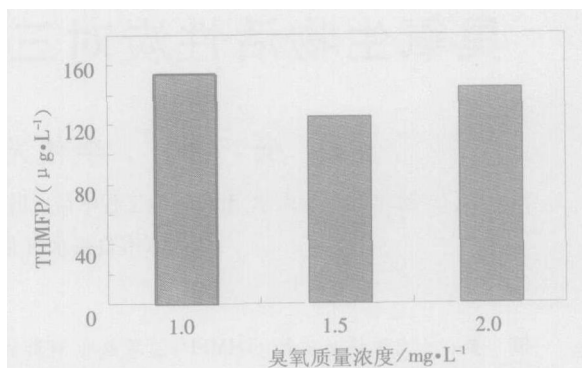


图 1 滤后水经臭氧化后 THMFP 变化

臭氧化过程之后水体 THMFP 水平与 TOC (DOC) 有关^[4].图 2 表示臭氧化出水按照时间顺序 5 次取样中 (每次取样间隔一周),样品 TOC (DOC) 与 THMFP 的数值关系,可以看出,经臭氧化后的水 THMFP 占 TOC 的 8%~10%,臭氧化过程 TOC 的去除效果也直接决定了 THMFP 水平. THMFP 水平与 DOC 相关性更好一些,这一试验结果印证了一些研究结论^[5],在特定的水质条件下,水体中 DOC 水平可以指示 THMFP 的存在状态.溶解性的有机物质是 THM s 的最主要的前驱物质,DOC 中那些亲水性的有机物质决定了 DOM 与 THMFP 的相关程度,因而 THMFP 在 DOC 中所占的比例决定于 DOC 中亲水性有机物质的多寡.另一方面,水体 pH 的变化对 THMFP/DOC (即 THMFP 占据 DOC 的比例) 具有较大影响,可以从图 3 的曲线得出, pH 从 6.8~8.0 变化, THMFP/DOC 从 63.9 μg/mg 增加到 191 μg/mg, pH 偏酸性时 THMFP 去除效果较好,比值随 pH 的增加而增大, pH 为 7.2~7.6 时,臭氧化效果基本不随 pH 变化,比值稳定在 99~107.7 μg/mg, pH 继续升高,臭氧化对 THMFP 去除效果下降.

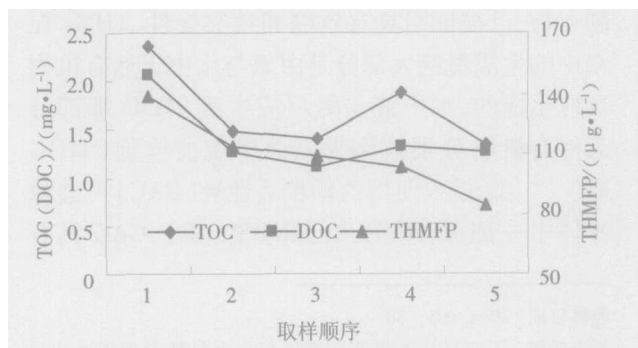


图 2 臭氧化后水中 TOC (DOC) 变化与 THMFP 的关系 (臭氧投量 1.5 mg/L, pH 7.2~7.6)

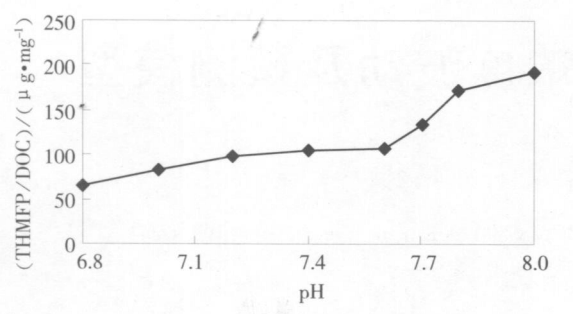


图 3 臭氧化后水中 pH 与 THMFP/DOC 的关系
(臭氧投量 1.5 mg/L)

2.2 生物活性炭工艺单元
2.2.1 工艺运行比较

由图 4 可知,初始阶段活性炭具有较强的吸附作用,因而颗粒活性炭对 THMFP 有较高的去除作用,去除率与生物活性炭相当,为 43.3%~50.2%。随着活性炭吸附性能的下降,颗粒活性炭工艺对于 THMFP 的去除率逐渐减少,而生物活性炭去除率相对稳定,甚至有所增加,以第 5 次取样为例(每次取样间隔一周),颗粒活性炭对 THMFP 的去除率降低至 33.1%,BAC 的去除率为 59.3%,微生物经过一定的时间运行逐渐适应相应的水质条件,对 THMFP 的降解效率提高。增大活性炭 EBCT 有利于污染物质的去除,但是相应运行费用明显增加。

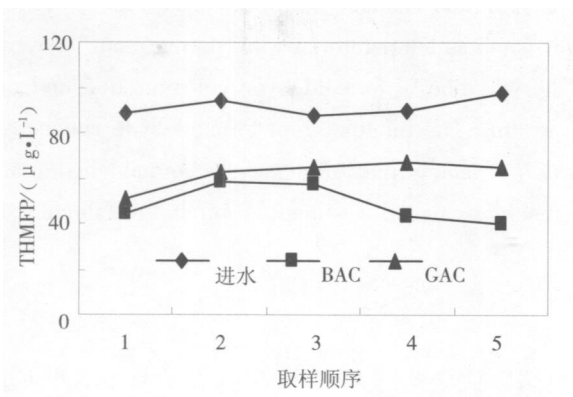


图 4 两种工艺去除 THMFP 对比

2.2.2 pH 的影响

从图 5 曲线看出,生物活性炭工艺处理后的水质 THMFP/DOC 的比值与相应条件下臭氧化出水相比明显减少, pH 在 7.0~7.8 变化, THMFP/DOC 在 35~75 μg/mg,因而,活性炭在不同的水质 pH 条件下,对 THMFP 都有很好的去除效果,

在 pH7.7 时去除率较高,而后有所降低,其原因还需要进一步深入研究。pH 与 THMFP 的变化之间没有显著的规律,但是总的来说,低 pH 的条件要稍微好于较高 pH 条件。

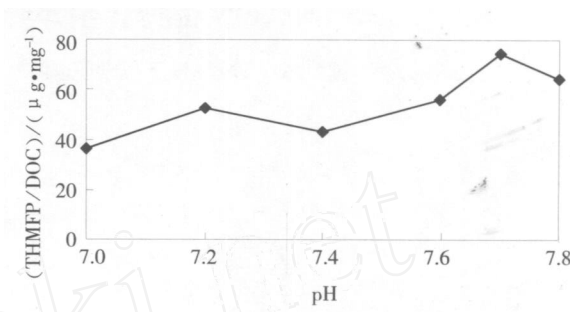


图 5 生物活性炭工艺出水 pH 与 THMFP/DOC 的关系

3 结 论

- 1) 生物活性炭工艺可以长期稳定去除 50.2%~59.3% 的 THMFP,当活性炭运行达到饱和或半饱和状态时,普通的颗粒活性炭在后期只有 33.1% 的去除效果。
- 2) 生物活性炭工艺中较低的 pH 有利于 THMFP/DOC 的减少。

参考文献:

[1] OWEN D M, AMY G L, CHOWDHURY Z K, et al. NOM characterization and treatability[J]. J Am Water Works Assoc 1995, 87(4): 46 - 63

[2] YOON Jeyong, CHO I Youshik. Low trihalomethane formation in Korean drinking water[J]. The Science of the Total Environment 2003, 302(7): 157 - 166

[3] GUNTEN Urs von. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. Water Research 2003, 37(7): 1443 - 1467.

[4] STUART M E, GOODY D C. Trihalomethane formation potential: a tool for detecting non-specific organic groundwater contamination[J]. Urban Water 2001, 45(3): 197 - 208

[5] MAI Akio, MATSUSHIGE Kazuo, NAGAI Takashi. Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake[J]. Water Research 2003, 37(9): 4284 - 4294

(编辑 姚向红)