

生物降解与吸附作用协同去除卤乙酸生成势

李伟光¹, 安 东¹, 崔福义¹, 张金松², 尤作亮² (1.哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2.深圳市水务集团, 广东 深圳 518031)

摘要: 评价了生物强化活性炭(BAC)的生物降解与吸附作用协同对消毒副产物前体物质(DBPFP)的控制效果. 控制 BAC 的空床接触时间(EBCT)为 20min 时, BAC 对卤乙酸生成势(HAAFP)的去除率达到 59%, 而相同条件下, 普通颗粒炭(GAC)对其去除率只有 27%. BAC 工艺中微生物数量和微生物活性均明显高于 GAC 工艺. 通过微生物降解作用和活性炭吸附作用的协同, BAC 对 HAAFP 的去除率与 EBCT 具有明显的线性相关性($R^2=0.9069$). BAC 出水中指标 UV_{254} 与 HAAFP 也表现出一定的线性相关性($R^2=0.7702$).

关键词: 生物活性炭; 卤乙酸生成势; 空床接触时间; 水处理

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2005)01-0061-04

Removal of haloacetic acids formation potential by biodegradation cooperated with adsorption. LI Wei-guang¹, AN Dong¹, CUI Fu-yi¹, ZHANG Jin-song², YOU Zuo-liang² (1.School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2.Shenzhen Water Group, Shenzhen 518031, China). *China Environmental Science*, 2005,25(1): 61~64

Abstract: The control effect of DBPFP by cooperative of haloacetic acids formation potential biodegradation and adsorption was evaluated. As the empty bed contact time (EBCT) of BAC control was 20min, the removal rate of haloacetic acid formation potential (HAAFP) reached 59%. Under the same conditions, the removals of GAC was 27% only. For BAC technique the biology number and bioactivity were higher markedly than those of GAC. A marked linear correlation ($R^2=0.9069$) existed between HAAFP removal rate and EBCT of BAC. In the effluent water of BAC, the indices HAAFP and UV_{254} also expressed definite linear correlation ($R^2=0.7702$).

Key words: Biological activated carbon; haloacetic acids formation potential; empty bed contact time; water treatment

采用传统的氯消毒模式处理饮用水, 氯与水中有有机物质反应会产生大量卤代有机副产物, 水体中的天然有机物质(NOM)是最主要的前体物质. 在所有副产物(DBPs)中, 关于三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)的报道最为广泛, 这些化合物具有致癌作用. USEPA 的水质标准对 HAAs 中主要的 5 种物质做了限定, 浓度不得超过 $60\mu\text{g/L}$ ^[1]. HAAs 浓度水平决定于水体中前体物质(HAAFP)的含量, 即腐殖酸(HA)和富里酸(FA)类有机物质的组成^[2]. 存在于天然水中的前体物种类繁多且分布随地域、季节及人为污染程度有很大的不同. 氯化副产物 HAAs 的产生主要有以下几个影响因素: 有机物的组成特点、水温、pH 值、投氯浓度、溴离子浓度. NOM 最重要的指标是 TOC(DOC)和 UV_{254} ^[3].

生物活性炭技术(BAC)是去除有机物质的最有效手段之一. 单独通过吸附作用难以对目标污染物质进行长期的去除. 生物强化降解作用与活性炭的吸附作用协同, 能够有效地改善有机物的去除效果, 甚至一些通过活性炭吸附无法去除的物质也可以通过强化生物作用来降解. 调整微生物适宜的生活环境, 保持微生物的最大活性是采用生物技术的关键. 微生物可以很好地固定在活性炭表面是因为活性炭上优先区域、亲水性部位、氧化物以及黏性物质的存在^[4]. 本实验将评价 BAC 技术去除 HAAFP 的效果.

收稿日期: 2004-04-29

基金项目: 国家“863”项目(2002AA601120)

* 责任作者, 教授, hitwg@hit.edu.cn

1 实验部分

1.1 试验方法

试验在深圳市某水厂试验基地进行.选取水厂的水源水作为试验用水,水中有机物(TOC)浓度为 0.82~2.36mg/L(夏季含量较高,冬季偏低),氨氮含量为 0.12~0.55mg/L,原水溶解氧含量较高,pH 值为 7.0~7.8.水处理流程见图 1.对原水首先进行预氧化,然后经过混合,平流式沉淀池,V型滤池处理.试验前对试验菌种进行人工驯化,经扩大培养后采用人工物理循环方式对一组活性炭柱进行挂膜形成生物强化活性炭(BAC),此方

法可长时间保持选用菌种的优势地位.在内径为 10cm 的普通颗粒炭(GAC)柱和 BAC 柱中分别填充 1.0m 高的颗粒活性炭(活性炭粒度 > 2.75mm 的占 0.3%,粒度 1.5~2.75mm 的占 96.5%,粒度 1.0~1.5mm 的占 3.1%,粒度 < 1.0mm 的占 0.1%,充填密度为 506kg/m³,灰分 12.3%,碘吸附值 982mg/g),两炭柱均为下向流的运行方式.处理水量最高 576L/d,臭氧投加量 1.0~2.0mg/L,臭氧接触时间 10~15min,活性炭柱空床接触时间(EBCT)为 5~25min.在运行稳定期间,活性炭滤池反冲洗周期根据浊度变化确定,通常为 5~7d.

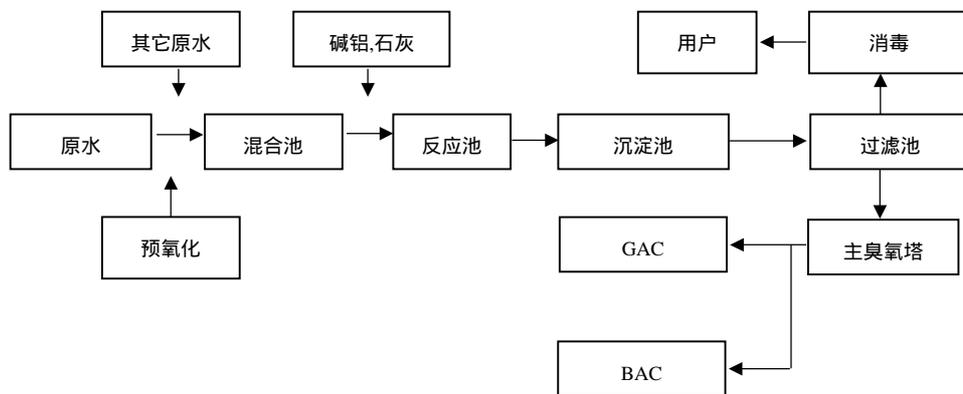


图 1 试验工艺流程

Fig.1 Experimental flow process

1.2 水质指标测定

pH 值采用 Orion 868-2 型 pH 计测定;UV₂₅₄ 使用 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计在波长 254nm 处进行光度测量;HAAFP 进入色谱柱之前先经衍生化处理,惠普 6890 型气相色谱仪,色谱柱为惠普-5 型,升温程序:初始 50 ,保持 3min,以 10 /min 的速率升温至 140 ,再以 25 /min 的速率升温至 240 ,检测器 ECD;微生物脱氢酶活性(TTC)检测方法见参考文献[5];细菌总数的测定采用平板计数法.

2 结果与讨论

2.1 HAAFP 的去除效果

试验期间原水、沉后水、滤后水、主臭氧后

水各工艺 HAAFP 含量平均值分别为 330,214, 162,128μg/L.经过近 10 个月的监测,颗粒活性炭对于 HAAFP 有一定的吸附去除作用,EBCT 为 10, 20min 时,对 HAAFP 的平均去除率分别为 14%,27%. 延长接触时间可以提高颗粒炭对 HAAFP 的去除效果.生物活性炭对于 HAAFP 的去除作用更加有效,EBCT 为 10min 时,去除率达到 31%~48%,提高 EBCT 至 20min,去除率可以达到 43%~61%(图 2).生物作用在较高的 EBCT 条件时对 HAAFP 具有更好的去除效果,因微生物作用进行得相对缓慢,延长接触时间可以使得微生物作用时间延长,有利于微生物更好地降解 HAAFP. BAC 技术的关键是要控制微生物生长的最佳条件,较长的 EBCT 对生物降解作用的发

挥有利.王占生等^[6]提出新活性炭对 HAAFP 去除率为 10%,生物炭对 HAAFP 的去除率达到 25%.

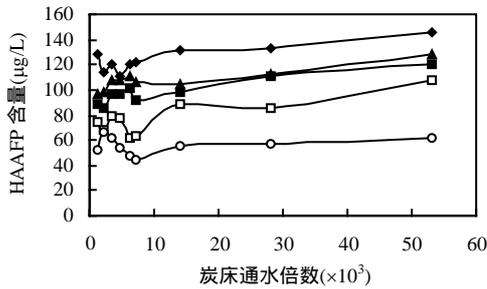


图 2 活性炭 EBCT 对 HAAFP 去除效果随通水量变化规律

Fig.2 Removal of HAAFP vs bed volumns for EBCT
— — 原水 — — BAC(EBCT10min) — — GAC(EBCT10min)
— — BAC(EBCT20min) — — GAC(EBCT20min)

2.2 生物量的变化

活性炭对有机物质的去除是物理吸附和生物降解协同进行的.生物量的多寡和生物活性直接影响到活性炭的去除效果.图 3 表征的是活性炭细菌总数的变化情况(测定方法误差为 5%),BAC 工艺采用预先人工挂膜的方式,生物量稳定,随炭床通水倍数的增加不发生较大的改变,生物量通常稳定在 $4 \times 10^6 \sim 6 \times 10^6$ 个/g 炭.颗粒炭初始投入使用可以忽略生物作用,经历了一个细菌总数从少至多的过程,当炭床通水倍数达到 6100 左右时,颗粒炭床生物量达到 1×10^6 ,在试验后期,两种活性炭生物量相当,均稳定在 10^6 数量级.活性炭生物量的多寡主要受水质、活性炭反冲洗等因素影响,生物量的多寡直接影响到生物降解作用的进行,两种活性炭生物量逐渐趋于一致,而试验中发现它们对 HAAFP 的去除效果却不同于生物量的变化趋势.因而对于生物作用的解释不仅要从小量多寡的角度入手,还要从微生物活性的变化探讨.

由图 4 可见,人工预先挂膜的活性炭上菌种活性明显高于未挂膜颗粒炭中自然生长的微生物.运行期间,BAC 工艺微生物脱氢酶活性(TTC)值始终大于 $200 \mu\text{g/mL}$,人工驯化提高了脱氢酶活

性,人工挂膜运行之后脱氢酶活性有所降低,最终稳定在 $201 \sim 243 \mu\text{g/mL}$. GAC 中微生物要经历一个逐渐适应水体环境的过程,初始状态微生物活性很低,随工艺运行逐渐缓慢增加,自然形成的生物菌群生物相复杂,难以形成优势菌种,GAC 菌种的 TTC 值最终稳定在 $104 \sim 153 \mu\text{g/mL}$.微生物活性的差别导致了在生物量相当的情况下,对 HAAFP 去除效果的差别.在运行后期,活性炭已经基本丧失了吸附作用,微生物的作用成为主导.

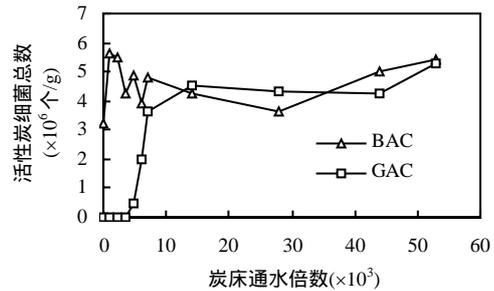


图 3 活性炭柱细菌总数的变化

Fig.3 Total bacteria number in GAC and BAC columns

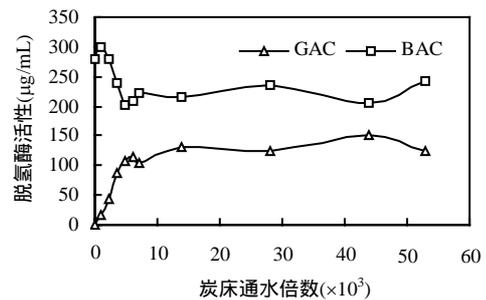


图 4 两种活性炭工艺微生物活性的变化

Fig.4 Change of bioactivity in two columns

2.3 EBCT 与 HAAFP 去除的关系

EBCT 是活性炭工艺去除有机污染物质的重要控制参数.增加 EBCT 相当于延长了活性炭的吸附时间以及微生物的作用时间,有利于污染物的去除.但是,较大的 EBCT 会造成较大的经济压力.因而水厂在选择 EBCT 之前都需要明确目标污染物,从而优化 EBCT 的选择.

由图 5 可见,2 种工艺对 HAAFP 的去除效果呈现出相同的趋势,即随着 EBCT 的增加去除

率增大,这与活性炭技术去除其它有机物特性一致.GAC 工艺 EBCT 增大去除效率变化不大,基本稳定在去除率 20%~30%之间,而 BAC 工艺在较大的 EBCT 情况下,对 HAAFP 的去除具有良好效果,在 EBCT 为 10,25min 时,去除率分别达到 48%,61%.由此可知,水体中存在的 HAAFP 只有一小部分可以被活性炭吸附去除,生物作用大幅度提高了 HAAFP 的去除效果.

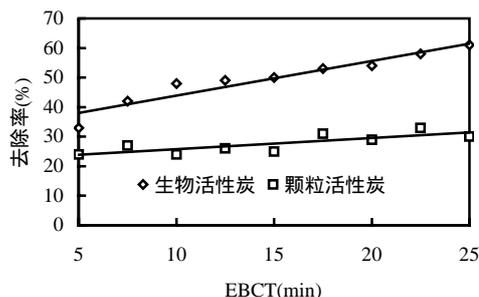


图 5 EBCT 对 2 种工艺去除 HAAFP 的影响
Fig.5 Effect of EBCT on the removal of HAAFP by BAC and GAC

统计分析表明,BAC 工艺中,EBCT 与 HAAFP 具有较好的线性关系($y=1.17x+32.2, R^2=0.9096$),GAC 工艺的 EBCT 与 HAAFP 去除率之间线性关系较差($y=0.38x+21.97, R^2=0.6446$).水体中 HAAFP 的去除是通过生物作用与物理吸附作用同时进行的,活性炭 EBCT 的增加改变了活性炭吸附作用的接触时间,增强了活性炭与 HAAFP 之间相互作用,同时延长 EBCT 相当于延长微生物与有机物质的作用时间,生物活性炭与 EBCT 之间的线性关系说明 HAAFP 具有很强的可生物降解性.

2.4 UV₂₅₄ 与 HAAFP 的关系

BAC 处理水中 UV₂₅₄ 含量与 HAAFP 的含量具有相关性($y = 0.0004x - 0.0173, R^2 = 0.7702, n = 12$),颗粒活性炭工艺出水中 UV₂₅₄ 含量和 HAAFP 含量之间没有线性规律.Korshin G 等^[7]研究认为活性炭处理水中 UV₂₅₄ 吸收率可以指示芳香族化合物的含量,并可以作为 HAAFP 测

定的一种替代方法.

3 结论

3.1 GAC 对 HAAFP 有一定的吸附去除作用,去除率在 20%~30%之间.BAC 对于 HAAFP 的去除作用更加有效,EBCT 为 10,25min 时,去除率分别达到 48%,61%,微生物降解作用和活性炭吸附作用协同可以有效去除 HAAFP.

3.2 BAC 工艺微生物数量和微生物活性随运行时间均不发生较大变化,GAC 微生物数量随运行时间逐渐增加,生物活性在运行后期稳定在较低水平.BAC 工艺不仅可以提供降解 HAAFP 所需的足够菌量,而且可以保证菌群具有较高的活性.

3.3 BAC 工艺中,HAAFP 的去除率与 EBCT(5~25min)有一定的线性相关性.说明 HAAFP 是一类既可被活性炭吸附去除,又具有很强可生物降解性能的有机物质.

3.4 BAC 工艺出水中,UV₂₅₄ 与 HAAFP 之间具有线性相关性,GAC 不具备同样的关系.

参考文献:

- [1] Abdul Ghani I Dalvi, Radwan Al-Rasheed, Javeed M A. Haloacetic acid (HAAs) formation in desalination processes from disinfectants [J]. Desalination, 2000,129(9):261-271.
- [2] Stumm Lewis, Worgan J J. Aquatic chemistry [M]. 3rd edition. US: John Wiley and Sons Inc., 1996.141-143.
- [3] Villanueva C M, Kogevinas M, Grimalt J O. Haloacetic acids and trihalomethanes in finished drinking waters from heterogeneous sources [J]. Water Research, 2003,37(4):953-958.
- [4] 马放,时双喜,杨基先,等.固定化生物活性炭的形成及功能研究 [J]. 哈尔滨建筑大学学报,2000,33(1):46-50.
- [5] 俞毓馨,吴国庆,孟宪庭.环境工程微生物检验手册 [M]. 北京:中国环境科学出版社,1990.163-165.
- [6] 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,1998.272-273.
- [7] Korshin G, Li C-W, Benjamin M. The decrease of UV absorbance as an indicator of TOX formation [J]. Water Research, 1997,31(4):946-949.

作者简介:李伟光(1962-),男,黑龙江哈尔滨人,教授,主要研究方向为水深度处理技术,发表论文 30 篇.