

臭氧-生物活性炭对南方河网典型污染物的去除特性

林涛^{1,2}, 陈卫², 王磊磊²

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098; 2. 河海大学环境科学与工程学院, 南京 210098)

摘要: 以我国南方河网原水中有机物和季节性溴化物(Br^-)为对象, 研究臭氧-生物活性炭(BAC)工艺净化过程中有机物相对分子质量(M_r)分布变化及溴酸盐(BrO_3^-)和消毒副产物(THMs)的形成规律. 结果表明, 原水中 M_r 在 10^3 以下的有机物(DOC)约占总量的80%, 常规工艺主要表现为对 $M_r > 100 \times 10^3$ 有机物的去除, 出水 DOC 去除率为8%、SUVA($\text{UV}_{254}/\text{DOC}$)值下降14%; 臭氧-活性炭工艺主要去除 $10^3 < M_r < 5 \times 10^3$ 的有机物, 但亲水性小分子有机物抑制生物降解作用, 出水 DOC 去除率仅提高至30%、SUVA 值下降31%. 当臭氧投加量高于2 mg/L时, 臭氧氧化出水中 BrO_3^- 增加明显, 氧化过程原水中 Br^- 浓度升高 BrO_3^- 生成量增大; 生物活性炭对 BrO_3^- 的去除率平均仅为13%, 且波动较大. 与常规处理相比, 臭氧-生物活性炭处理后各类THMs均有减少, 总量减少40%; 但氯量和 Br^- 对溴代副产物影响大, 主要为 CHBr_3 生成量增加.

关键词: 臭氧-生物活性炭; 分子量; 河网水源; 溴酸盐; 三卤甲烷(THMs)

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)05-1397-05

Removal Characters of Ozone-Biological Activated Carbon Process for Typical Pollutants in Southern Brooky Regions of China

LIN Tao^{1, 2}, CHEN Wei², WANG Lei-lei²

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The products of relative molecular weight (M_r) distribution, bromate (BrO_3^-) and trihalomethanes (THMs) were studied by ozone-biological activated carbon (O_3 -BAC) process for treating organic matters and bromide (Br^-) in water source of southern brooky regions of China. The experimental results showed that dissolved organic matters (DOC) with M_r lower than 10^3 accounted for 80% of the total. The removal rate of DOC and SUVA ($\text{UV}_{254}/\text{DOC}$) were 8% and 14% respectively by traditional treatment process with main removal only for ones with M_r higher than 100×10^3 . Only 30% of DOC and 31% of SUVA were decreased by O_3 -BAC process for the removal of ones with M_r between 10^3 and 5×10^3 , in which the biotic degradation was certainly restricted by predominant organic matters of hydrophilic and M_r was lower than 1 000. An obvious increase of BrO_3^- occurred in the effluent from ozone oxidation process when the dose of ozone beyond 2 mg/L which increased Br^- concentration. This could increase the product of BrO_3^- . A poor and unstable removal effect of BrO_3^- was observed in the effluent of BAC process during the experiment. Each species of THMs, decreasing 40% of total, was reduced by O_3 -BAC treatment compared with the traditional treatment process. But the products of brominated trihalomethanes, especially CHBr_3 would be markedly increased by enhanced chlorine dosage and Br^- concentration.

Key words: ozone-biological activated carbon; molecular weight; water source of brooky regions; bromate; trihalomethanes (THMs)

江浙南方河网地区是我国经济发展最具活力、同时也是水环境污染严重的区域. 河网水体受沿河居民、工业点源及农业面源的污染影响, 水体中有机物含量高; 同时, 渔业养殖投饵引起养殖期间水体中溴化物问题突出^[1]. 水环境污染直接影响饮用水水源水质; 而经济发展和饮用水卫生标准的提高, 对该地区城市水厂的水处理工艺提出挑战. 臭氧-生物活性炭作为一种主要的深度处理技术已在发达国家得到应用^[2], 在我国也倍受关注并被应用. 但有研究表明, 臭氧-生物活性炭技术去除水中的有机污染物、消毒副产物及前体物与原水的水质有关, 且臭氧化过程会产生溴酸盐(BrO_3^-)等副产物问题^[3].

本实验选择典型河网水源和水厂, 建立试验装置, 研究臭氧-生物活性炭工艺净化过程中有机物相对分子质量分布变化及溴酸盐和消毒副产物的形成规律, 以期为该地区饮用水处理工艺的选择和优化提供参考.

收稿日期: 2008-06-10; 修订日期: 2008-08-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(50778062); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z311); 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室开放课题项目(2006KJ006)

作者简介: 林涛(1978~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为饮用水处理理论与技术, E-mail: hit_lintao@sina.com

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验依托水厂实际水处理工艺进行,臭氧-生物活性炭试验装置安装在砂滤工艺后,试验工艺流程见图 1.混凝剂 PAC 投加量 15 mg/L,选用煤质柱状颗粒炭,活性炭柱滤速 12 m/h,EBCT 20 min,炭柱直径 150 mm,炭层厚度 1.2 m,臭氧投加量 2 mg/L,接触时间 15 min,消毒剂液氯投加量 2 mg/L.原水为渔业养殖期间(8 月份)水源水,试验期间水质指标见表 1.

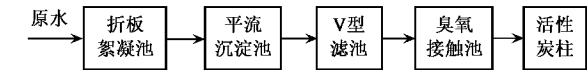


图 1 水处理试验工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of water treatment process

表 1 试验期间原水水质平均指标

Table 1 Average water parameters during experiment

浊度 /NTU	温度 /℃	pH	高锰酸盐指数 /mg·L ⁻¹	氨氮 /mg·L ⁻¹	Br ⁻ /μg·L ⁻¹
17.6	28	7.76	5.32	0.31	63

1.2 测定方法及仪器

采用超滤膜法对有机物相对分子质量进行测定,使用美国 Milipore 公司 Amicon8200 型超滤杯和 YC 系列超滤膜;膜过滤采用平行法,即水样先后通

过 0.45um 的微滤膜,再分别通过截留相对分子质量为 100×10^3 、 10×10^3 、 3×10^3 、 1×10^3 、 0.5×10^3 的超滤膜,测定滤过液的 TOC 即 DOC,各分子量区间的有机物用差减法得到.

TOC 采用德国默克公司 analytikjenaAG MultiN/C2100TOC 测定仪,仪器精度误差 $\pm 2\%$;UV 采用尤尼科 UV-2600 型紫外可见分光光度计.

THMFP 测定采用美国 EPA standard methods 5710,其中 THMs 测定采用 Agilent 7890A 气相色谱仪;Br⁻ 和 BrO₃⁻ 测定采用戴安公司 ISC-1000 离子色谱仪.

2 结果与讨论

2.1 水源水中有机物相对分子质量分布

原水 TOC 平均含量 5.71 mg/L,其中溶解性有机物(DOC)含量占 85% 以上,溶解性有机物相对分子质量(以下简称 M_r)分布见表 2.可以看出,原水中 M_r 在 1 000 以下的有机物约占总量 80%, M_r 分布区间的变化规律充分体现了该河网地区水源有机物以小分子为主的典型污染特征.同时由表 2 可见,原水中 $M_r < 1\,000$ 的有机物 SUVA 值(UV_{254}/DOC)均在 1.5 以下,此类有机物具有亲水性和低芳香性特征,传统工艺对此类 DOC 去除率较低^[4];而 $M_r > 10 \times 10^3$ 的有机物表现出较高的 SUVA 值,表明其含有大量不饱和键,与氯的反应活性高,容易生成消毒副产物^[5].

表 2 水源水中溶解性有机物相对分子质量分布及 SUVA 值

Table 2 Relative molecular weight (M_r) distribution and SUVA values of DOC in raw water

指标	相对分子质量区间 $\times 10^3$						
	> 100	10 ~ 100	5 ~ 10	3 ~ 5	1 ~ 3	0.5 ~ 1	< 0.5
DOC/mg·L ⁻¹	0.55	0.18	0.04	0.26	0.01	2.50	1.32
V ₂₅₄ /m ⁻¹	1.48	0.54	0.06	0.42	0.15	2.75	1.85
SUVA	2.69	3.00	1.50	1.62	1.50	1.10	1.40

2.2 各工艺单元对相对分子质量区间的 DOC 去除效能

常规工艺和臭氧-活性炭深度处理出水中 DOC 的相对分子质量分布如图 2 和表 3 所示.由图 2 可见,原水中以小分子为主的有机物经常规工艺处理后,出水 DOC 降低至 4.45 mg/L,去除率仅为 8% 左右;臭氧氧化后出水 DOC 为 4.01 mg/L,较常规工艺去除率仅提高 3%;经活性炭处理后,DOC 去除率提高至 30%.

混凝对 $M_r > 100 \times 10^3$ 的有机物去除率达 85%,

而对 $M_r < 500$ 的有机物基本无去除效果,这与 Collins 等^[6]的研究结果相一致.部分大分子有机物或胶体与金属离子络合后将其吸附的小分子有机物释放导致 $1\,000 < M_r < 10 \times 10^3$ 的有机物经混凝后略有增加^[7].以小分子为主的有机物亲水性高,不易形成被砂滤池截留的微絮体,故砂滤对有机物的去除效能低;另外,在水力剪切或竞争吸附作用下,少量小分子有机物从滤料表面的脱附导致砂滤出水中 $500 < M_r < 1\,000$ 有机物含量略有提高^[7].

原水多为难氧化的小分子有机物,导致臭氧氧

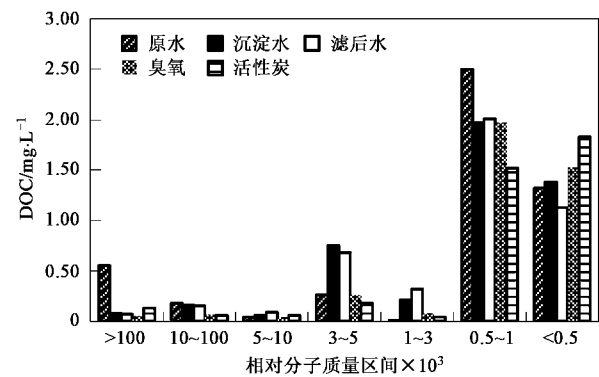


图2 相对分子质量区间 DOC 变化

Fig.2 Variation of DOC concentrations at different M_r distribution

表3 不同工艺出水中溶解性有机物的相对分子质量区间百分比/%

工艺单元	相对分子质量/ $\times 10^3$							DOC
	> 100	100 ~ 10	10 ~ 5	5 ~ 3	3 ~ 1	1 ~ 0.5	< 0.5	
原水	11.3	3.7	0.8	5.3	0.2	51.4	27.3	4.86
混凝	1.7	3.4	1.3	16.3	4.6	42.8	29.9	4.61
过滤	1.5	3.4	2.0	15.3	7.2	45.2	25.4	4.45
臭氧出水	1.3	1.7	1.0	6.5	2.0	49.3	38.2	4.31
活性炭	3.4	1.6	1.6	4.7	1.0	39.8	47.9	3.42

2.3 各工艺单元出水的比紫外吸收值 SUVA 变化

比紫外吸收值(SUVA)即 UV_{254}/DOC , 可以反映水中有机的芳香构造化程度(芳香度). 较高

SUVA 值表示水中含有大量不饱和键, 与氯的反应活性高, 三卤甲烷生成量也高^[15], 各单元处理出水中 SUVA 变化如表 4 所示.

表4 水处理过程中有机物参数变化¹⁾

工艺单元	UV ₂₅₄		DOC		SUVA	
	数值/ m^{-1}	去除率/%	数值/ $mg \cdot L^{-1}$	去除率/%	数值	去除率/%
原水	8.75	—	4.86	—	1.80	—
沉后水	7.46	15	4.61	5	1.62	10
滤后水	6.89	7	4.45	3	1.55	4
臭氧出水	5.73	17	4.31	3	1.33	15
活性炭出水	3.79	34	3.42	21	1.11	16

1) 去除率 = 本单元参数/(上一单元参数 - 本单元参数); “—”表示含量增加

UV_{254} 值代表水中含有共轭双键或苯环有机物, 混凝的压缩双电层和电性中和作用, 臭氧氧化双键结构及生物活性炭的降解均可以使其得以去除^[16]. 由表 4 可见, 经常规工艺处理后水中 SUVA 值下降 14%, 而臭氧化和生物活性炭处理后 SUVA 值下降 31%, 一定程度降低了产生消毒副产物的风险. 但由于原水季节性地含有较高浓度溴化物典型污染问题, 经过臭氧氧化后可能生成毒性较强的溴酸盐和溴代物, 因此副产物依然值得关注.

2.4 溴酸盐生成特性

Br^- 难以被常规水处理工艺去除, 在臭氧化过程中容易生成具有致癌和遗传毒性的副产物溴酸盐

(BrO_3^-). 以渔业期原水水质变化规律为依据, 研究不同 Br^- 浓度下 BrO_3^- 生成量与臭氧加量的变化关系, 结果见图 3 ~ 6.

由图 3 可见, 臭氧投加量增加, 臭氧化出水中 BrO_3^- 生成量提高, 当投加量高于 2 mg/L 时 BrO_3^- 增加显著; 随着臭氧投加量增加, 原水中 Br^- 浓度对 BrO_3^- 生成量影响提高. 研究表明: 臭氧化过程中 BrO_3^- 可通过臭氧分子直接氧化或 $\cdot OH$ 氧化 Br^- 生成, 剩余臭氧浓度是影响 BrO_3^- 生成的重要限制性因素^[17]. 由图 4 可见, 在臭氧投加量 0.5 ~ 2 mg/L 范围内, 臭氧化出水中剩余臭氧的浓度低于 0.15

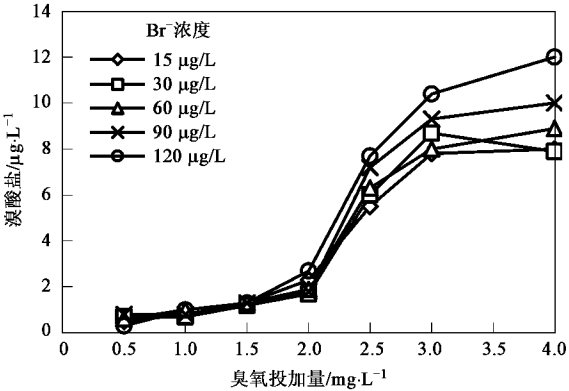


图 3 不同条件下溴酸盐生成规律变化

Fig.3 Variation of BrO_3^- product under different conditions

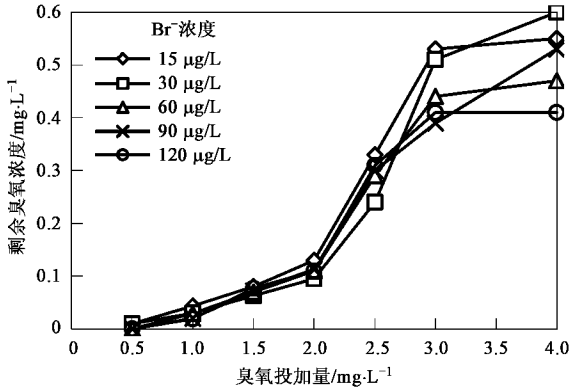


图 4 不同条件下剩余臭氧浓度变化

Fig.4 Variation of residual O_3 under different conditions

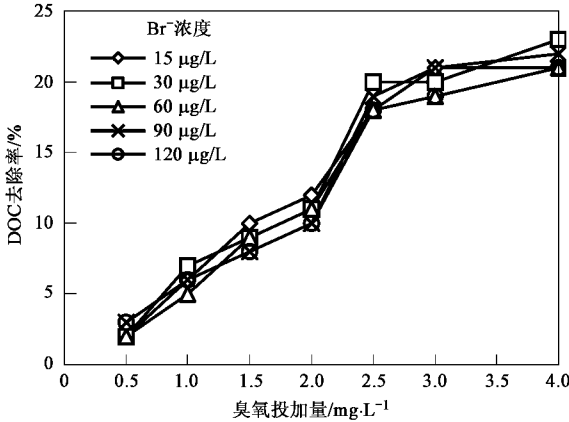


图 5 不同臭氧投加量下 DOC 的去除率

Fig.5 Removal rate of DOC under different O_3 dosage

mg/L,随着臭氧投加量增加出水中剩余臭氧的浓度迅速提高至 0.3 mg/L 以上,与此同时溴酸盐的含量出现较快增加,这与文献[18]结果相吻合。

分析认为,臭氧氧化有机物和氧化 Br^- 之间存在竞争。由图 5 可见,当臭氧投加量超过 2 mg/L 时,DOC 的去除率基本维持在 20% 左右;在不同的臭氧

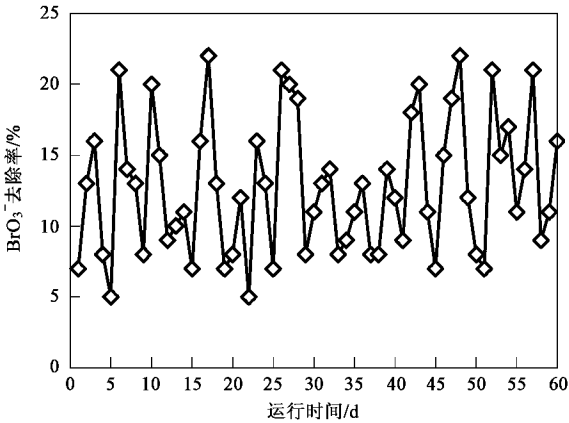


图 6 试验期间生物活性炭对 BrO_3^- 去除效果

Fig.6 Removal of BrO_3^- by BAC during experiment

投加量下臭氧化出水中 DOC 去除率受原水中 Br^- 的影响较小,这说明对河网含溴化物较高的原水在臭氧化过程中,臭氧对有机物的氧化选择性优于 Br^- 。在较低的投加量下直接参与氧化 Br^- 和剩余的臭氧较少, BrO_3^- 的生成率低;随着投加量的增加,原水中原有的和臭氧化后生成的小分子有机物越来越难以被臭氧进一步氧化, Br^- 的氧化程度提高产生较多的 BrO_3^- 。生物活性炭对 BrO_3^- 的去除机制主要为炭粒上微生物对溴酸的还原作用,但在贫营养条件下生物活性炭的生物活性低。由图 6 可见,在 2 mg/L 投加量下在试验期间 BrO_3^- 的去除率平均仅为 13%,且去除率波动较大。因此,控制臭氧投加量和臭氧化出水中 BrO_3^- 的生成量对保障饮用水安全至关重要。

2.5 消毒副产物 THMs 的生成特性

河网原水含有较高的 Br^- 容易在氯消毒过程中形成毒性较高的溴代有机物,试验期间不同 Br^- 浓度下氯投加量对消毒副产物 THMs 的影响结果见表 5。

由表 5 可见,与砂滤出水对照组相比,臭氧-生物活性炭工艺出水中各类消毒副产物均有减少,THMs 总量减少 40%。分析认为:臭氧-生物活性炭对有机物的去除导致 THMs 前体物减少;竞争产物溴酸盐的生成也减少了氯化消毒过程中次溴酸 (HOBr) 的含量,降低其与有机物发生的卤代反应^[19]。投氯量增加 THMs 增多,但投氯量对溴代副产物生成的影响较 CHCl_3 更为明显,主要表现为 CHBr_3 明显提高。原因为: Br^- 可与次氯酸 (HOCl) 反应生成 HOBr ,而 HOBr 比 HOCl 化学活性更强,更容易与有机物发生卤代反应;随着投氯量和 Br^- 增加, HOBr 与有机物的卤代反应提高导致溴代副产物增

表 5 不同条件下消毒副产物 THMs 生成变化/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 5 Variation of THMs products during different treatment process/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

工艺单元	Br^-	Cl_2	CHCl_3	CHCl_2Br	CHClBr_2	CHBr_3	THMs
砂滤对照组	60	3 000	45.6	17.2	21.3	33.2	117.3
	15	1 000	18.4	5.4	3.2	2.3	29.3
	60	1 000	21.6	6.2	5.3	7.2	40.3
	120	1 000	18.8	7.7	11.5	15.3	53.3
活性炭出水	15	3 000	21.7	6.5	10.6	13.1	51.9
	60	3 000	23.1	11.7	14.2	21.3	70.3
	120	3 000	20.6	14.5	17.5	36.1	88.7
	15	5 000	25.4	10.3	18.4	21.8	75.9
	60	5 000	27.1	20.2	33.1	30.4	110.8
	120	5 000	28.3	16.4	24.3	53.1	122.1

多和 CHBr_3 所占比例增大;另外,随着投氯量的增加促进了氯代反应的彻底进行,使得 CHCl_3 生成量趋于稳定.因此,控制活性炭出水消毒过程中液氯的投加量对 THMs 尤其是溴代副产物极为关键.

3 结论

(1)河网原水中 $M_r < 1\,000$ 的有机物约占 DOC 总量 80%,经常规水处理工艺后 DOC 去除率仅为 8%;经臭氧-生物活性炭处理后较常规工艺,DOC 的去除率提高至 30%、SUVA 值下降 31%,一定程度降低了产生消毒副产物的风险.

(2)当臭氧投加量高于 2 mg/L 时 BrO_3^- 增加显著,随着臭氧投加量增加,原水中 Br^- 浓度对 BrO_3^- 生成量影响提高,生物活性炭对 BrO_3^- 的去除率平均仅为 13%,控制臭氧投加量和臭氧化出水中 BrO_3^- 的生成量对保障饮用水安全至关重要.

(3)臭氧-生物活性炭处理出水中各类消毒副产物均有减少,THMs 总量减少 40%;投氯量增加 THMs 增多,但投氯量对溴代副产物生成的影响较 CHCl_3 更为明显,主要表现为 CHBr_3 明显提高.控制活性炭出水消毒过程中液氯的投加量对消毒副产物 THMs 尤其是溴代副产物极为关键.

参考文献:

[1] 辛玉婷,陈卫,孙敏. 淡水养殖污染负荷估算方法刍议[J]. 水资源保护,2007,23(6): 19-22.

[2] Dussert B W. The biological activated carbon process for water purification [J]. Wat Engin Manage,1994,141(12): 22-24.

[3] Hammes F, Salhi E. Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-product and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water [J]. Wat Res,2006,40(7): 2275-2286.

[4] Stuart B, Zhang L Z, Wang S Q. Quenching of chlorination halogenating disinfection by-product formation in drinking water by hydrogen peroxide [J]. Wat Res,2000,34(5): 1652-1658.

[5] Alex T C, Suduan G, Randy A D, et al. Physical and chemical fractionation of dissolved organic matter and trihalomethane

precursors: A review [J]. Water Supply: Res and Technol,2005,54(8): 475-507.

[6] Collins M R, Amy G L, Steelink C, et al. Molecular weight distribution carboxylic acidity and humic substances content of aquatic organic matter implications for removal during water treatment [J]. Environ Sci Technol,1986,20(10): 1028-1032.

[7] Chang C N, Chao A, Lee F S, et al. Influence of molecular weight distribution of organic substances on the removal efficiency of DBPs in a conventional water treatment plant [J]. Wat Sci Technol,2000,41(10): 43-49.

[8] 舒诗湖,严敏,苏定江,等. 臭氧-生物活性炭对有机物分子量分布的影响[J]. 中国环境科学,2007,27(5): 638-641.

[9] Chiang P C, Chang E E, Liang C H, et al. NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes [J]. Chemosphere, 2002, 46: 929-936.

[10] 伍海辉,高乃云,贺道红,等. 臭氧活性炭工艺中卤乙酸生成潜能与相对分子量分布关系的研究[J]. 环境科学,2006, 27(10): 2035-2039.

[11] Owen D M, Amy G L, Chowdhury Z K. NOM-characterization and treatability [J]. Water Works Assoc,1995,87(1): 46-63.

[12] 田晴,陈季华. BAC 生物活性炭法及其在水处理中的应用 [J]. 环境工程,2006,24(1): 84-87.

[13] Zhao Z Y, Sun W, Zhang S F. Effect of activated carbon on adsorption performance of different organic compounds [J]. Technol Wat Treat, 2005,31(1): 23-25.

[14] 张长,曾光明,余健. GAC-石英砂生物过滤处理微污染源水的特性[J]. 中国环境科学,2004,24(2): 209-213.

[15] Guzzella L, Feretti D, Monarac S, et al. Advanced oxidation and adsorption technologies for organic micropollutant removal from lake water used as drinking water supply [J]. Wat Res,2002,36(17): 4307-4318.

[16] Singer P C, Chang S D. Correlation between trihalomethanes and total organics halides formed during water treatment [J]. Water Works Assoc,1989,8: 61-65.

[17] Butler R, Godley A, Lytton L. Bromate environmental contamination: review of impact and possible treatment [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2005, 35(3): 193-217.

[18] 黄鑫,高乃云,卢宁,等. BrO_3^- 等溴类物质在长江水氯化过程中的形成[J]. 中国环境科学,2007,27(6): 806-810.

[19] Ichihashi K, Teranishi K, Ichimura K. Brominated trihalometane formation in halogenation of humic acid in the coexistence of hypochlorite and hypobromate ions [J]. Wat Res,1999,33(2): 477-483.