

生物活性炭工艺对氯化消毒副产物及其前体物控制特性研究

刘彬

天津天药药业股份有限公司

DOI:10.32629/eep.v2i7.344

[摘要] 采用生物活性炭工艺处理微污染源水,通过对其处理氯化消毒副产物及其前体物的效能和特性研究,结果表明:源水经生物活性炭工艺处理,可有效去除氯化消毒副产物及其前体物,对 THMs、THMFP 的平均去除率,EBCT=5min 时为 40.0%和 20.6%,EBCT=10min 时为 51.4%和 34.9%,EBCT=20min 时为 62.0%和 49.3%;对 HAAs、HAAFP 的平均去除率,EBCT=5min 时为 69.8%和 26.2%,EBCT=10min 时为 87.8%和 37.8%,EBCT=20min 时为 96.2%和 60.5%。

[关键词] 生物活性炭; 消毒副产物; 前体物

饮用水源水中广泛存在的天然有机物(natural organicmatter, NOM),易与消毒过程中的多种消毒剂,特别是氯进行反应,生成具有致癌特性的消毒副产物(disinfection by-products, DBPs),主要包括三卤甲烷(trihalomethanes, THMs)、卤代乙酸(haloacetic acids, HAAs)等^[1]。而近几十年来,大量的人工合成化合物(xenobiotics)进入水环境中,使得水源中有机物的种类更加繁杂,浓度也日趋升高,加剧了氯化消毒过程的危害。为有效去除水中的各类有机污染物,各种饮用水深度处理技术得到了广泛应用,将常规处理工艺不能有效去除的微量有机污染物或消毒副产物的前体物强化去除,提高和保证饮用水水质的安全^[2]。生物活性炭技术是常用一种饮用水深度处理技术,它充分发挥生物降解和生物吸附协同作用,能够快速有效地降解水中微量有机污染物^[3]。本文针对微污染源水中的氯化消毒副产物及其前体物,研究了利用生物活性炭技术进行强化处理的效能,并深入研究了该技术对氯化消毒副产物及其前体物的控制特性,探讨了其对污染物的强化控制机理。

1 试验装置与分析方法

1.1 试验流程与工艺

试验原水直接引自源水,其水质特征见下表1:

表1 源水水质特征

测试项目	浊度 NTU	色度	COD _{mn} mg·L	UV ₂₅₄ cm ⁻¹	TOC mg·L	氨氮 mg·L	总碱度 mg·L	总硬度 mg·L	pH 值
均值	4.63	25	5.21	0.113	4.8	0.49	140	224	8.61

源水采用臭氧生物活性炭工艺,处理水量为5m³/d,试验运行时间为约400天。臭氧接触池采用钛板曝气,气水同向流,臭氧与水接触时间12min。生物活性炭池采用采用双层滤料,石英砂滤层厚度300mm。活性炭型号ZJ-15,装填高度1500mm。

1.2 分析项目与方法

THMs: 使用气相色谱法测定,HP5973气相色谱仪,色谱柱VOC,检测器MS,柱升温程序40℃(3min) — (10℃/min) ↗ — 160℃,载气流量1mL/min。

HAAs: 采用惠普6890型气相色谱仪,色谱柱类型为惠普-5型,升温程序50℃(3min) — (10℃/min) ↗ — 140℃ — (25℃/min) ↗ — 240℃,检测器ECD。

THMFP: 先向水样中投加过量浓度氯水,并进行缓冲处理,使其生成THMs,然后同THMs测定;

HAAFP: 水样进入色谱柱之前先经衍生化处理,后续步骤同HAAs;

TOC: 采用UV-过硫酸盐氧化法测定,美国Phoenix 8000TOC仪,检测器NDR(Nonlinear, Nondispersive infrared),检测限2ppb-10000ppm。

2 生物活性炭对 THMs 和 THMFP 控制特性

2.1 对THMs的去除效能

THMs至今被认为是由氯化形成的主要消毒副产物,其中主要有氯仿、溴二氯甲烷、二溴氯甲烷和溴仿,这些物质都具有致癌、致畸、致突变性。生物活性炭对THMs的去除效果随运行时间的变化规律如图1所示:

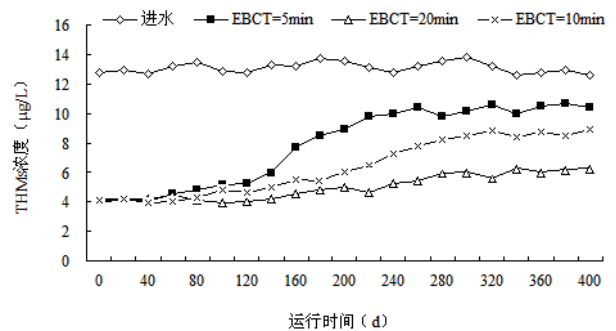


图1 THMs的去除效果随时间变化
Fig.1 THMs removal vs. operation time

从图1可以看出,进水THMs的浓度相对比较稳定,生物活性炭工艺对THMs的去除,在初始运行时具有较好的运行效果,去除效率在60%以上;而随着运行时间的延长,生物活性炭对THMs的去除效果逐渐下降。根据不同的EBCT,对THMs去除效果的降低速度显著不同:EBCT为5min时,在运行时间150~200天之间,生物活性炭对THMs的去除率由60%降低到20%左右,此后对THMs的去除率基本稳定在20%左右;

EBCT为10min时,在运行时间200~300天之间,生物活性炭对THMs的去除率由60%缓慢降低到30%左右,此后基本稳定在30%左右;EBCT为20min时,在整个运行期间,生物活性炭对THMs的去除率变化不大,从最初的65%到后期的50%,仅降低了15%。

从试验运行结果来看,生物活性炭对THMs的去除效果与EBCT有较大关系,这主要是因为生物活性炭对THMs的去除是依靠生物降解和活性炭吸附的协同作用。有研究表明:活性炭对THMs的吸附能力有限,普通活性炭工艺去除THMs,一般3~6个月便可穿透,仅从活性炭吸附去除THMs的角度分析,在低EBCT条件下活性炭对THMs的吸附接触时间短,吸附能力差,容易产生穿透的现象;而在整个试验过程中,高活性菌群对THMs的生物降解作用,是延长活性炭使用寿命、有效降低出水THMs的主要因素,而高活性菌群的生物降解作用也需要较长的接触时间,因此在低EBCT条件下,生物活性炭对THMs的去除效果降低显著,容易产生穿透现象;而在较高EBCT条件下,可充分发挥生物降解和活性炭吸附的协同作用,对THMs的去除效果稳定。

2.2对THMFP的去除效能

THMs的前驱物质,一类是天然大分子有机物,如腐殖酸、富丽酸等,腐殖酸比富丽酸耗氯量大,THMs生成量也相对较高;另一类是小分子有机物,如酚类化合物、苯胺、苯醌、1,3-环己二酮、氨基酸等多种有机物。一般认为在两个羟基之间含有一个活性原子结构的芳烃类化合物,是THMs最强前驱物质。Nieminiski曾发现,腐殖酸与富丽酸的耗氯量与其所含有的活性芳环(酚羟基)数成正比。此外,藻类及代谢产物也是一类THMs的主要前驱物质,其产率不低于腐殖酸和富丽酸。试验中对生物活性炭工艺处理THMFP的长期去除效果进行了考察,图2是不同EBCT条件下,THMFP去除效果的变化情况。

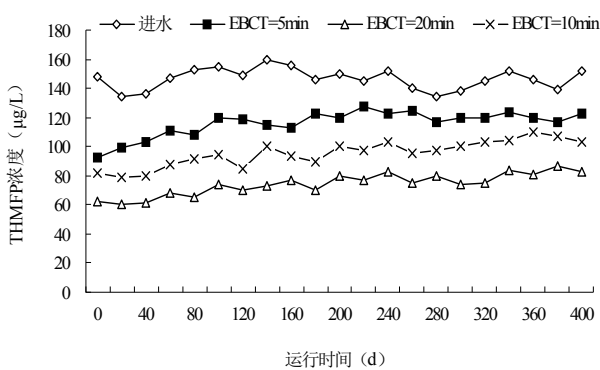


图2 不同EBCT活性炭对THMFP去除效果

从图中来看,进水中含有的THMFP浓度为120~160 µg/L,波动幅度较小。在此进水条件下,采用不同EBCT时,生物活性炭工艺对THMFP均具有稳定的去除效果,去除效率随活性炭运行时间的增加没有显著的降低,从运行初期至最后,在EBCT为5min时,生物活性炭对THMFP的去除效率从37.84%逐渐降低到19.08%,降低18.76%;在EBCT为10min时,生物活

炭对THMFP的去除效率从44.59%逐渐降低到32.24%,降低12.36%;在EBCT为20min时,生物活性炭对THMFP的去除效率从58.11%逐渐降低到45.39%,降低12.71%。显然,在整个运行过程中,生物活性炭工艺中的活性炭对于THMFP的吸附作用较弱,对THMFP的去除主要依靠高活性菌群的生物降解作用,即使在经过长期运行后,活性炭的吸附能力降低后,对THMFP的去除能力也影响不大。通常水体中的THMFP是一类难以通过吸附和生物降解作用去除的有机物质,生物活性炭工艺中通过高活性菌群的构建,强化了菌群对THMFP的生物降解作用,使其中较难生物降解的物质被降解,因此THMFP的物质组成和物质特性对生物活性炭工艺的运行效果具有十分重要的影响。图3是生物活性炭工艺在不同的EBCT条件下以及进水中THMFP组成比例的图示:

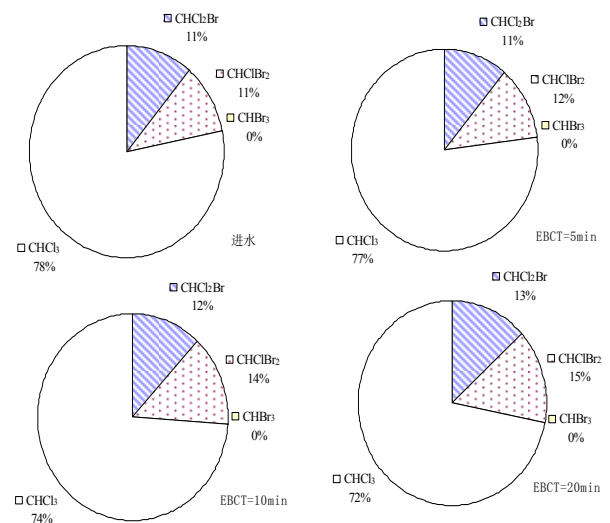


图3 处理工艺 THMFP 各组分含量百分比变化
Fig.3 Percent variations of THMFP group concentrations in treatment

从图中可以看出,生物活性炭进水中THMFP组成为CHCl3占78%,其含量占组成的较大部分,CHCl2Br和CHClBr2所占比例相当,为11%,处理水体中不含有CHBr3或者含量低于检测限。EBCT=5min时各组分物质变化不多,CHCl3所占比例有所减少,CHClBr2所占比例有所增加,CHCl2Br比例没有变化;继续增加EBCT,CHCl3所占比例继续减少,CHClBr2所占比例继续增加,CHCl2Br比例略有变化,至EBCT=21min时,THMFP组成为CHCl3占72%,占据大部分,CHCl2Br为13%,CHClBr2所占比例相应为15%。显然,经过生物活性炭处理后,水中的CHCl3的前质能够部分被去除,去除绝对数量最大,可见CHCl3的前质虽然不易生物降解,但通过高活性菌群的高效生物降解作用,仍能够获得较好的去除效果;由于CHCl3的前质被部分有效去除,其他两种副产物的前质所占的比例有所增加。两种含溴消毒副产物的前质与CHCl3的前质相比,更加难于生物降解,因为有机物质经过溴化后,物质极性发生一些不利于生物作用和活性炭吸附的变化,而且溴化物质的危害性更大,所以在被溴污染的水体中,对溴化有机物

质的去除较难。通常,水中溴离子主要来自矿物溶解、海水入侵地表水或地下水含水层。人类活动,如苏打的生产、开采煤矿和钾矿都可能造成水中溴离子含量升高。水中的溴离子还与施用含溴、碘的肥料及冬季路面防冰布撒的盐有关。在这些地区进行水处理时要更加注意溴化有机物的存在问题。从试验结果来看,由于CHC13前质与CHC12Br、CHC1Br2前质相比而言较易通过生物降解作用被有效去除,因此通过构建高活性菌群,强化生物降解作用,可以使生物活性炭工艺对THMPF获得稳定高效的去除效果,有效降低氯化消毒的风险。

3 生物活性炭对 HAAs 和 HAAFP 控制特性

3.1 对 HAAs 的去除效能

HAAs包括9种物质,其中最主要的5种物质是:一氯乙酸(MCAA),二氯乙酸(DCAA),三氯乙酸(TCAA),一溴乙酸(MBAA),二溴乙酸(DBAA),这些化合物已经被证明具有致癌、致畸、致突变作用,USEPA的水质规定中对这五种物质做了限定,浓度不得超过60 $\mu\text{g/L}$ 。生物活性炭对HAAs的去除效果随运行时间的变化规律如图4所示:

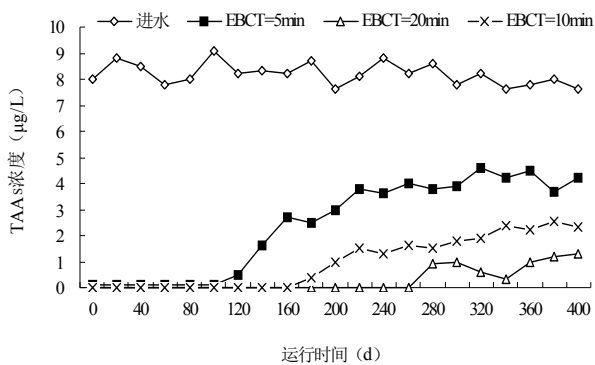


图4 HAAs 的去除效果随时间变化
Fig.4 HAAs removal vs. operation time

从图中可以看出,生物活性炭对HAAs与THMs的去除规律明显不同,进水HAAs浓度稳定,随季节变动小,其浓度范围为7~10 $\mu\text{g/L}$ 。生物活性炭工艺对HAAs具有很好的去除效果,EBCT是影响HAAs去除效果的重要参数。在最初的四个月内,生物活性炭出水HAAs浓度均在检测限附近,基本为未检出,可见其去除能力显著高于THMs;但随着时间的延长,不同EBCT的生物活性炭出水HAAs浓度显著不同。EBCT为5min的生物活性炭,其出水HAAs浓度在第五个月内,从0.2 $\mu\text{g/L}$ 逐渐上升到4 $\mu\text{g/L}$ 左右,并在以后的时间内基本稳定,去除率为45%左右;EBCT为10min的生物活性炭,其出水HAAs浓度在第六至第七个月内,从0.2 $\mu\text{g/L}$ 逐渐上升到2 $\mu\text{g/L}$ 左右,在这个浓度范围内保持基本稳定,去除率为70%左右;EBCT为20min的生物活性炭,其出水HAAs浓度从第九个月,才开始逐渐升高,但升高幅度较小,基本都在1 $\mu\text{g/L}$ 以下,去除率始终保持在85%以上。从整个运行结果可以看出,EBCT越大,越有利于HAAs的去除,HAAs的全部去除持续的时间随EBCT的延长而增加,稳定状态时较大的EBCT情况下,更加有利于HAAs的

去除。由于HAAs具有容易被活性炭吸附的特性,同时HAAs也是易于生物降解的,因此生物活性炭对HAAs的去除是依靠活性炭吸附和生物降解作用协同实现的,只是在运行后期活性炭吸附性能开始减弱,尽管如此,依靠高活性菌群的高效生物降解作用,大部分的HAAs是可以被有效去除的。综合来看,与THMs相比,对HAAs的去除,生物活性炭技术是非常有效的处理手段。

3.2 对 HAAFP 的去除效能

HAAs浓度水平决定于水体中前体物质的含量,即腐殖酸和富丽酸类有机物质等的组成,腐殖酸(HA)和富丽酸(FA)是腐殖质演化过程中两个阶段的产物,前者的总酸度、功能团及亲水性等特性都高于后者,它们是广泛存在于土壤和天然水中的大分子聚合物,在水中呈高分子电解质和弱酸的特性;同时原水的pH值、温度以及消毒剂浓度和接触时间等也都是HAAs生成的重要影响因素。生物活性炭对HAAFP的去除效果随运行时间的变化规律如图5所示:

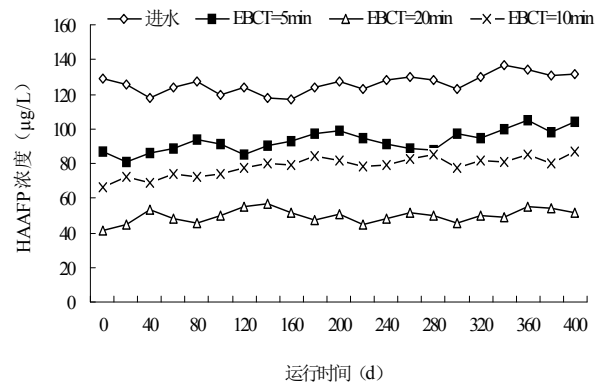


图5 工艺对 HAAFP 的长期去除效果

从图中来看,生物活性炭工艺对HAAFP也具有高效稳定的去除作用,与THMPF相比,去除效能更高。与THMPF不同的是,HAAFP的可生化性更高,因此在整个试验过程中,对HAAFP的去除率不仅更高,而且更加稳定,如从运行初期至最后,在EBCT为20min时,生物活性炭对HAAFP的去除效率从68.22%逐渐降低到60.61%,仅降低7.61%。生物活性炭工艺对HAAFP的去除效果与工艺EBCT相关,选择EBCT越长,HAAFP的去除率越高,例如EBCT为5min时,其对HAAFP的平均去除率26.23%;EBCT为10min时,其对HAAFP的平均去除率37.85%;EBCT为20min时,其对HAAFP的平均去除率60.45%。较高的EBCT有利于HAAFP的生物降解作用的进行,EBCT为20min时去除效果要明显好于较短的接触时间,通过生物活性炭工艺对HAAFP获得良好的去除效果,需要控制较高的EBCT来有效去除水体中HAAFP物质。

4 生物活性炭对 THMPF 和 HAAFP 的竞争去除作用

氯化消毒副产物前体物与总有机碳的比例(即THMPF/TOC、HAAFP/TOC),可以反应在工艺处理过程中,各有机物质的竞争去除关系。图6是在生物活性炭工艺处理过程中THMPF/TOC与HAAFP/TOC的变化情况。

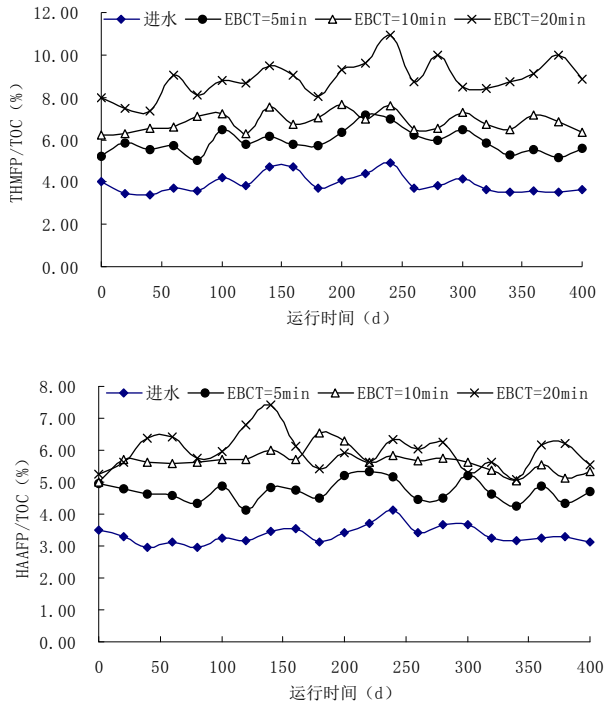


图6 THMFP/TOC与HAAFP/TOC在处理过程中的变化情况

Fig.6 Variations of THMFP/TOC and HAAFP/TOC in treatment processes

从图中可以看出,进水水质较为稳定,进水THMFP/TOC、HAAFP/TOC的比例会随时间变化幅度不大,THMFP/TOC、HAAFP/TOC分别为3.5~5%、2.5~4.5%。在整个运行过程中,THMFP和HAAFP的去除效果较为稳定,在TOC中所占的比例随时间的变化不大,在EBCT分别为5min、10min和20min时,THMFP/TOC、HAAFP/TOC的平均比例分别为5.89%和4.72%、6.84%和5.64%、8.87%和5.96%。由于生物活性炭技术对消毒副产物前体物的去除,主要依靠高活性菌群生物降解作用,因此前体物可生化的难易程度直接决定在竞争去除中的地位。总体而言,HAAFP比THMFP更容易生物降解,且由于化学性质有利于活性炭的吸附,因此HAAFP/TOC始终显著低于THMFP/TOC,HAAFP在竞争去除过程中处于优势位置,HAAFP在水体中的绝对去除量较大;THMFP在竞争去除过程中处于劣势,生物活性炭工艺对THMFP的去除能力有限。同时,EBCT的高低对THMFP/TOC和HAAFP/TOC的变化也具有较大影响,由于EBCT较高时生物活性炭工艺对TOC去除效率也较高,去除的绝对量较大,因此EBCT越高越有利于THMFP/TOC和HAAFP/TOC的增加。

5 试验结论

5.1生物活性炭工艺对THMs的去除,在初始运行时去除效率在60%以上;随着运行时间的延长去除效果逐渐下降。

EBCT为5min时,150~200天之间,去除率由60%降低到20%左右;EBCT为10min时,200~300天之间,去除率由60%缓慢降低到30%左右;EBCT为20min时去除率变化不大,从最初的65%到后期的50%,仅降低了15%。这主要是因为生物活性炭在较高EBCT条件下,可充分发挥生物降解和活性炭吸附的协同作用,获得对THMs的去除效果稳定。

5.2生物活性炭工艺对THMFP的去除效率随活性炭运行时间的增加没有显著的降低,从运行初期至最后,在EBCT为5min时,去除效率降低18.76%;在EBCT为10min时,去除效率降低12.36%;在EBCT为20min时,去除效率降低12.71%。在整个运行过程中,活性炭对于THMFP的吸附作用较弱,对THMFP的去除主要依靠高活性菌群的生物降解作用。从THMFP的物质组成和物质特性来看,CHC13前质与CHC12Br、CHC1Br2前质相比而言较易通过生物降解作用被有效去除,高活性菌群通过强化生物降解作用,对CHC13前质获得了稳定高效的去除效果。

5.3生物活性炭工艺对HAAAs具有很好的去除效果,在最初的四个月内,出水HAAAs基本未检出;随时间延长,生物活性炭EBCT为5min时,第五个月内HAAAs从0.2 μg/L上升到4 μg/L左右;EBCT为10min时,第六至第七个月内HAAAs从0.2 μg/L上升到2 μg/L左右;EBCT为20min时,第九个月HAAAs才开始逐渐升高,但升高幅度较小,基本都在1 μg/L以下。由于HAAAs具有容易被活性炭吸附的特性,同时HAAAs也是易于生物降解的,因此生物活性炭技术是去除HAAAs的有效处理手段。

5.4生物活性炭工艺对HAAFP去除率不仅更高,而且更加稳定,EBCT为5min时,HAAFP的平均去除率26.23%;EBCT为10min时,HAAFP的平均去除率37.85%;EBCT为20min时,HAAFP的平均去除率60.45%。较高的EBCT有利于HAAFP的生物降解作用进行。

5.5由于HAAFP比THMFP更容易生物降解,且由于化学性质有利于活性炭的吸附,因此HAAFP在竞争去除过程中处于优势位置,在水体中的绝对去除量较大;THMFP在竞争去除过程中处于劣势,生物活性炭工艺对THMFP的去除能力有限。同时,EBCT越高越有利于THMFP/TOC和HAAFP/TOC的增加。

【参考文献】

- [1]刘志伟,郭勇.培养过程对基因工程菌稳定性的影响.微生物学通报,2001,28(2):86-89.
- [2]王建龙.固定化对微生物生理变化的影响.中国生物工程杂志,2003,23(7):62-66.
- [3]安东,李伟光.固定化生物活性炭强化饮用水深度处理.中国给水排水,2005,21(4):9-12.