

臭氧-生物活性炭联用工艺去除腐殖酸的试验

许亚群¹ 沈进萍¹ 高乃云² 谈国君¹ 张正德¹ 戴琦¹

(1. 宜兴水务集团, 江苏宜兴 214200; 2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要 在选取 UV_{254} 作为腐殖酸浓度表征指标的基础上, 考察了初始腐殖酸浓度、 Mn^{2+} 浓度、pH 及常规处理对臭氧-生物活性炭出水效果的影响。结果表明臭氧-生物活性炭工艺对腐殖酸的去除是在臭氧氧化分解、活性炭吸附和生物降解的共同作用下完成。腐殖酸初始浓度升高, 出水腐殖酸的去除率反而下降; 当原水中存在 Mn^{2+} 离子时, Mn^{2+} 的催化作用凸显, 且在 Mn^{2+} 投加量为 0.75 mg/L 条件下, 臭氧-生物活性炭出水的腐殖酸去除效果最佳; pH 的升高和前置混凝沉淀均有利于后续臭氧-生物活性炭对腐殖酸的去除。

关键词 腐殖酸 臭氧-生物活性炭(O_3 -BAC) 溶解性有机碳 紫外光消光值(UV_{254})

中图分类号: X703 文献标识码: B 文章编号: 1009-0177(2015)01-0064-05

DOI:10.15890/j.cnki.jsjs.2015.01.015

Experiment of Combined Processes of Ozone-Biological Activated Carbon (O_3 -BAC) for Humic Acid Removal

Xu Yaquin¹, Shen Jinping¹, Gao Naiyun², Tan Guojun¹, Zhang Zhengde¹, Dai Qi¹

(1. Yixing City Water Affairs Group, Yixing 214200, China;

2. Pollution Control and Resource Reuse State Key Laboratory, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract The effect of initial concentration of humic acid, Mn^{2+} concentration, pH and conventional treatment on effluent quality of ozone-biological activated carbon (O_3 -BAC) was studied in the selection of UV_{254} as a characterization of humic acid concentration. The results show that the removal of humic acid by O_3 -BAC process is a combination of the ozone decomposition, activated carbon adsorption and biodegradation. The removal efficiency of humic acid in effluent decreases with the increase of initial concentration of humic acid. The presence of Mn^{2+} in raw water contributes to the catalytic oxidation of O_3 ; when Mn^{2+} dosage is 0.75 mg/L, the removal efficiency of humic acid by O_3 -BAC reaches the maximum. Higher pH as well as pre-coagulation and sedimentation both favor to the removal efficiency of humic acid by O_3 -BAC.

Keywords humic acid (HA) ozone-biological activated carbon (O_3 -BAC) dissolved organic carbon (DOC) UV_{254}

腐殖酸(HA)是天然水体中有机物的主要组成部分, 水体中腐殖酸的含量通常为 10 mg/L 左右, 占水体总有机物的 50% ~ 90%。腐殖酸结构复杂, 带有多种官能团, 如羧基、醇羟基、酚羟基、醌型羰基和酮型羰基等, 其中芳香族物质占绝大部分。一般认为水生腐殖酸的分子量为 500 ~ 10 000 Da, 主要分布在 500 ~ 2 000 Da^[1-3]。

腐殖酸主要来源于土壤、水生植物和低等浮游生物的分解。大多数的腐殖酸在水溶液中形成聚集体, 除了会产生令人不愉快的色和味外, 同时会吸附

在胶体和悬浮物表面, 增强这些颗粒物的稳定性和分散性, 影响混凝效果; 腐殖酸有很强的络合作用, 其表面所含的多种官能团可以与水中共存的金属离子进行络合反应, 形成具有复杂结构的高分子物质, 导致了复合污染的产生, 加大了水处理去除的难度; 水中的腐殖酸在氯消毒过程中会产生多种有毒副产物, 其含量是影响三卤甲烷等副产物的形成量和形成速度的主要因素, 因此腐殖酸被确定为消毒副产物的主要前体物^[4]。如何经济高效地去除水中腐殖酸类有机物, 从而控制氯化消毒副产物的生成, 保障饮用水的水质安全, 已成为饮用水处理的研究热点。

臭氧-生物活性炭(O_3 -BAC)是将 O_3 化学氧化、活性炭物理化学吸附、生物氧化降解三种技术合为一体的饮用水深度处理工艺, 作为保障饮用水安全

[收稿日期] 2014-11-04

[基金项目] 国家科技重大专项基金资助项目(NO. 2008ZX07421-002; 2012ZX07403-001)

[作者简介] 许亚群, 女, E-mail: 734794618@qq.com。

[通讯作者] 高乃云, 教授, E-mail: gaonaiyun@sina.com。

的主流净水工艺而得到越来越广泛的应用^[5-7]。本文在选取 UV₂₅₄ 和 DOC 作为腐殖酸浓度的表征指标的基础上,重点研究腐殖酸的初始浓度、Mn²⁺ 浓度、pH 及混凝沉淀(混凝剂种类和投加量)对 O₃-BAC 出水效果的影响,从而为提高水处理生产中臭氧-生物活性炭工艺对腐殖酸的去除效果提供理论依据和技术指导。

1 材料和方法

1.1 试验装置

O₃-BAC 试验装置如图 1 所示。原水经水泵打入不锈钢臭氧接触塔中与 O₃ 充分接触后,流入生物活性炭滤池,在颗粒活性炭吸附和生物降解的共同作用下出水。试验装置进水流速为 14 m/h。O₃ 接触塔内径为 0.15 m,双柱高各为 3.5 m,底部设有微孔布气装置。颗粒活性炭柱内径为 0.30 m,柱高为 3.7 m,颗粒活性炭滤料层厚为 2 m。

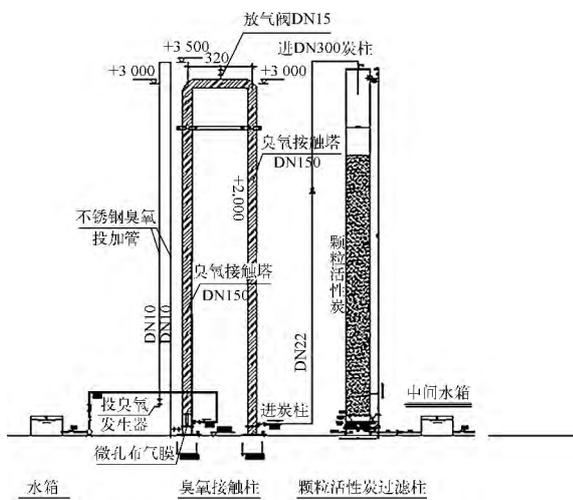


图 1 O₃-BAC 装置中试验流程图

Fig. 1 Flow Diagram of Pilot Test by O₃-BAC Apparatus

1.2 试验材料与测定

腐殖酸母液配置:称取 1 g 腐殖酸于 1 L 烧杯中,加入 1 L Milli-Q 超纯水(Millipore,18.2 MΩ·cm),调节 pH 到 12,在磁力搅拌器上避光搅拌 24 h 后,用 0.45 μm 的滤膜滤去不能溶解的残渣,将过滤液调整 pH 为 7,配成 1 g/L 左右的腐殖酸母液至棕色瓶中待用。试验用腐殖酸购于 Sigma-Aldrich 集团 Fluka 公司,优级纯。

UV₂₅₄ 采用 UV755B 型紫外可见分光光度计测定;DOC 采用 TOC-VCPH 测定仪(日本岛津公司)测定;UV₂₅₄ 和 DOC 样品分析前均使用 0.45 μm 滤膜过滤处理。采用凝胶色谱法测定有机物的分

子量分布,测定仪器为 LC-10AD 凝胶过滤色谱仪(日本岛津公司),检测器为 RID-10A 示差折光检测器。采用浓度为 0.05 mol/L 的硫酸钠作为流动相,聚苯乙烯磺酸钠(PSS)作标准物标定。水样经 0.45 μm 滤膜过滤后进样,进样量 20 μL,水中有机物随分子量大小依次通过分离柱进入检测器。

2 结果与讨论

2.1 腐殖酸浓度表征

腐殖酸(HA)的浓度一般可通过检测水样中的 DOC 和 UV₂₅₄ 进行确定,将腐殖酸母液稀释至不同浓度梯度(1.0~8.0 mg/L),并测定其 DOC 和 UV₂₅₄ 结果如图 2 和 3 所示。

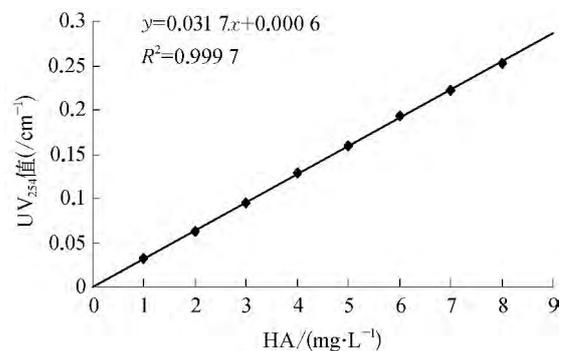


图 2 腐殖酸浓度与 UV₂₅₄ 关系曲线

Fig. 2 Relationship Curve between Humic Acid Concentration and UV₂₅₄

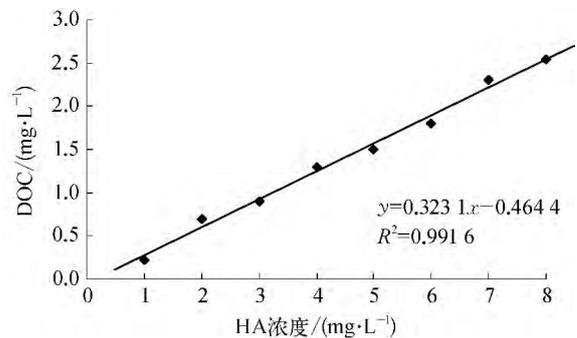


图 3 腐殖酸浓度与 DOC 关系曲线

Fig. 3 Relationship Curve between Humic Acid Concentration and DOC

由图 2、3 可知腐殖酸浓度与 UV₂₅₄ 及 DOC 均成线性关系,腐殖酸浓度与 UV₂₅₄ 的回归方程的相关系数 R² 为 0.9997;其与 DOC 关系曲线的 R² 为 0.9916。相比之下,腐殖酸浓度与 UV₂₅₄ 的相关性稍高于 DOC,这可能是由于 UV₂₅₄ 对含 C=C 双键和

C=O 双键的芳香族化合物更具有代表性, 而腐殖酸中芳香族化合物占多数的缘故。因此, 在本试验中, 选择 UV_{254} 作为腐殖酸浓度的表征指标。

2.2 HA 浓度对 HA 去除效果的影响

将腐殖酸母液稀释至浓度为 10.0、15.0 和 20.0 mg/L 作为试验原水。每组工况试验完毕后先对活性炭柱进行水洗, 直到出水 UV_{254} 稳定后再进行下一组试验。在水样 pH 为 7.5、 O_3 投加量为 1.5 mg/L·min 的条件下, 分别考察不同初始腐殖酸浓度对 O_3 -BAC 出水腐殖酸去除效果的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知 O_3 -BAC 工艺对浓度为 10.0、15.0 和 20.0 mg/L 腐殖酸的平均去除率分别为 64.2%、56.4% 和 47.7%, 去除效果随腐殖酸初始浓度的提高呈下降趋势。为研究 O_3 -BAC 对腐殖酸的去除机

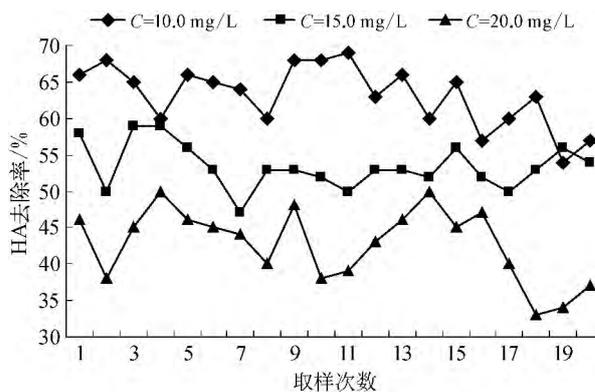


图 4 不同初始浓度下 O_3 -BAC 工艺对腐殖酸的去除效果

Fig. 4 Removal Effect of Humic Acid by O_3 -BAC Process at Different Initial Concentrations

理对 DOC 为 20 mg/L 的腐殖酸原液及其经 O_3 -BAC 工艺后出水进行分子量分布的测定, 结果如表 1 所示。

表 1 腐殖酸原液及 O_3 -BAC 工艺出水分子量分布区间
Tab. 1 Molecular Weight Distribution Interval of Humic Acid Stock Solution and Effluent from O_3 -BAC Process

分子量	< 1 kDa		1 ~ 3 kDa		3 ~ 10 kDa		> 10 kDa		合计 (mg·L ⁻¹)
	数值/ (mg·L ⁻¹)	占比/ %							
原液	0	0	4.24	19.5	17.34	79.8	0.16	0.7	20.74
O_3 -BAC 出水	1.62	13.3	2.60	21.4	7.80	64.2	0.09	0.74	12.16

由表 1 可知原液中腐殖酸的分子量分布集中在 1 ~ 3 kDa 和 3 ~ 10 kDa, O_3 -BAC 工艺对腐殖酸表现出较好的去除效果。其原因在于 O_3 能有效地将大分子有机物氧化分解, 而小分子有机物则被活性炭吸附或炭层中微生物降解, 两者在去除不同分子质量的有机物过程中存在很好的互补性^[8], 从而提高了对腐殖酸的去除效果。总体而言, O_3 -BAC 对腐殖酸的分子量分布改变较大, 这与汪力等^[9]所得出的结果基本一致。

2.2 Mn^{2+} 对腐殖酸去除效果的影响

配制初始浓度为 20 mg/L 的腐殖酸溶液, 投加不同量的硫酸锰, 使 Mn^{2+} 浓度为 0.25、0.5、0.75 和 1 mg/L。在水样 pH 为 7.5、 O_3 投加量为 1.5 mg/L·min 的条件下, 分别考察不同 Mn^{2+} 离子浓度对 O_3 -BAC 出水腐殖酸去除效果的影响, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知 O_3 -BAC 工艺对腐殖酸的去除效果并非随着 Mn^{2+} 离子投加量的增加而提高。 Mn^{2+} 浓度从 0.25 mg/L 增加到 0.75 mg/L 时, O_3 -BAC 对腐

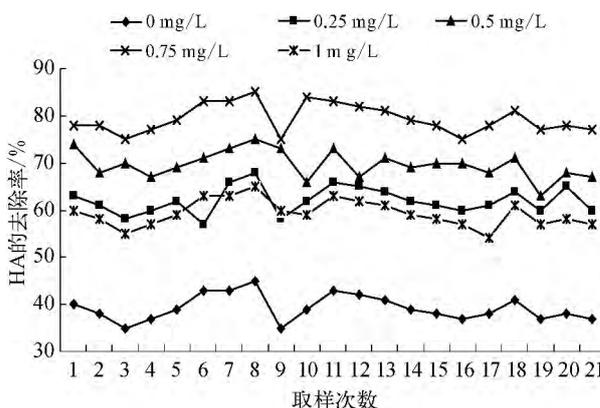
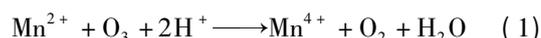


图 5 不同 Mn^{2+} 浓度下 O_3 -BAC 工艺对腐殖酸的去除率

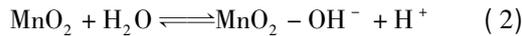
Fig. 5 Removal Efficiency of Humic Acid by O_3 -BAC Process at Different Manganese Ion Concentrations

殖酸的去除率逐渐升高, 当 Mn^{2+} 浓度继续增加到 1 mg/L 时, O_3 -BAC 对腐殖酸的去除率反而有所下降。

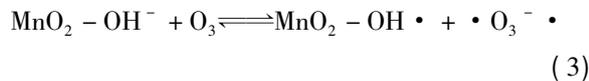
Mn^{2+} 催化 O_3 氧化的作用机理主要通过以下反应进行, 首先溶液中的 Mn^{2+} 与 O_3 发生氧化还原反应^[2]。



这种 Mn^{4+} 水合态表面可以形成活性基团, 吸附溶液中的 OH^- 。



Mn^{4+} 水合态固体表面的 OH^- 浓度要高于溶液其他地方的浓度, O_3 与 OH^- 作用, 并在 MnO_2 表面生成羟基自由基 $OH\cdot$, 羟基自由基在氧化水中腐殖酸:



其中 M 为有机物, P 为生成物。

这表明在 O_3/Mn^{2+} 工艺去除腐殖酸时, 催化剂 Mn^{2+} 的投加量存在一个最佳值, 即通常所称的催化剂和 O_3 的最佳物质的量比。从理论上, 由式(1)~(4)推算, Mn^{2+} 与 O_3 的最佳物质的量比为 0.5, 但在不同的试验研究和实际水处理中, 由于水质成分的差异, 运行条件的不同, 最佳物质的量比有所波动。由图 5 可知, 当 Mn^{2+} 的投加量为 0.75 mg/L 时, 腐殖酸的去除率最高, 平均去除率达 79.5%, 表明在此 Mn^{2+} 投加量下系统产生的 $OH\cdot$ 浓度最高, 因此确定 0.75 mg/L 是该试验条件下 Mn^{2+} 催化 O_3 氧化去除腐殖酸反应的最佳投加量, 采用碘量法测定此时溶液中 O_3 浓度为 1.46 mg/L, 与 Mn^{2+} 最佳投加量的物质的量比为 0.514, 与理论值基本相符。

2.3 pH 对 HA 去除效果的影响

配制初始浓度为 20 mg/L 的腐殖酸溶液, 调节 pH 分别为 3.0、7.5 和 10.0, 在 O_3 投加量为 1.5 mg/L·min 的条件下, 分别考察初始 pH 对 O_3 -BAC 出水腐殖酸去除效果的影响, 结果如图 6 所示。

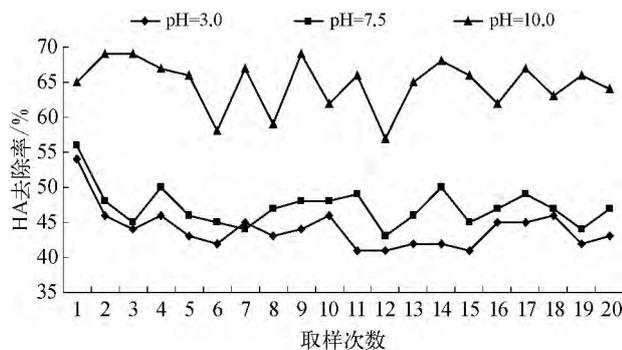
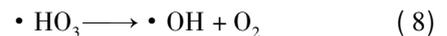
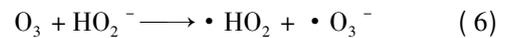
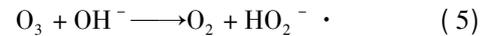


图 6 不同 pH 时 O_3 -BAC 工艺对腐殖酸的去除率

Fig 6 Removal Efficiency of Humic Acid by O_3 -BAC Process at Different pH

由图 6 可知当 pH 为 3.0、7.5 和 10.0 时, 对应腐殖

酸的平均去除率分别为 44.1%、47.2% 和 64.8%。随着 pH 的升高, O_3 -BAC 工艺对腐殖酸的去除效果相应提高。其原因主要是在低 pH 条件下, O_3 在水中比较稳定地以分子态存在, 对有机物的氧化以 O_3 直接氧化为主, 反应速度较慢且具有选择性; 而在高 pH 条件下, OH^- 促进了水中 O_3 分解产生羟基自由基 $OH\cdot$, 反应无选择性且反应速度非常快, 反应机理如下^[2,3]。



由式(5)~(8)可知, OH^- 是 O_3 分解链反应的引发剂, pH 升高使得水中 OH^- 浓度增加, 有利于 O_3 分解链反应的引发, 加速羟基自由基 $OH\cdot$ 的生成, 从而使腐殖酸的去除率升高。

2.4 混凝剂对 HA 去除效果的影响

为考察混凝剂的种类和投加量对 O_3 -BAC 去除腐殖酸效果的影响, 试验配置 20 mg/L 的腐殖酸溶液, 投加一定剂量的高岭土, 使原水浊度度保持在 30 NTU, 分别投加 20 和 40 mg/L 的聚合氯化铝和聚合硫酸铁作为混凝剂, 经混凝-沉淀常规处理后, 进入 O_3 -BAC 柱, 取活性炭出水进行测定, 不同投加量的混凝剂下 O_3 -BAC 出水腐殖酸去除效果如图 7 所示。

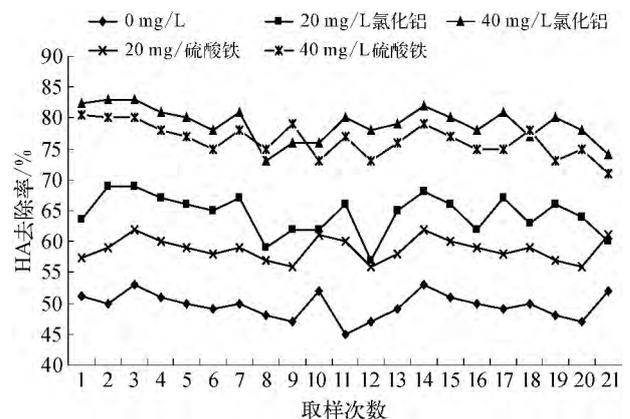


图 7 不同混凝剂及投加量对腐殖酸的去除率的影响

Fig. 7 Effect of Different Coagulants and Dosages on Removal Efficiency of Humic Acid

由图 7 可知混凝-沉淀常规处理工艺能有效地提高出水腐殖酸的去除率, 当投加 40 mg/L 的聚合氯化铝和聚合硫酸铁时, 相比不经过混凝-沉淀, 腐殖酸的平均去除率由 49.6% 分别提高至 79.1% 和 76.4%; (下转第 74 页)

- [10] Gujer W, Henze M, Mino T, *et al.* Activated Sludge Model NO. 3 [J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1999, 39(1): 183-184.
- [11] Schutze M, Butler D, Beck M B. Modelling, simulation and control of urban wastewater systems [M]. London: Sprinaer, 2002.
- [12] 徐丽婕, 王志强, 施汉昌. 污水处理厂全程模型化的软件选择 [J]. *中国给水排水* 2004, 20(5): 21-23.
- [13] 姚重华, 刘勇弟. 活性污泥过程数学模型进展 [J]. *环境化学*, 2002, 21(6): 521-527.
- [14] 彭永臻, 高景峰, 隋铭皓. 活性污泥法动力学模型的研究与发展 [J]. *给水排水* 2000, 26(8): 15-19.
- [15] 杨青, 刘遂庆, 甘树应. ASM 3 在城市污水处理厂改造的应用 [J]. *上海环境科学* 2002, 18(12): 68-70.
- [16] 张代钧, 卢培利, 陈丹琴, 等. 传统活性污泥法 COD 去除及脱氮改造的模拟 [J]. *环境科学学报* 2002, 22(4): 448-453.
- [17] 陈立. EFoR 程序的仿真技术模拟功能应用研究 [J]. *中国给水排水* 1998, 14(5): 15-18.
- [18] 杨青, 刘遂庆, 甘树应. 城市污水处理厂的动态模拟研究 [J]. *上海环境科学* 2002, 21(5): 278-281.
- [19] 汪惠贞, 曹秀芹. 活性污泥模型 NO. 1 及“SSSP 程序”在中国污水厂适用性的初步探讨 [J]. *北京建筑工程学院学报* 1996, 12(3): 66-73.
- [20] 季民, 霍金胜, 胡振苓, 等. 活性污泥法数学模型的研究和应用 [J]. *中国给水排水* 2001, 17(8): 18-22.
- [21] 施汉昌, 刁惠芳, 刘恒, 等. 污水处理厂运行模拟、预测软件的应用 [J]. *中国给水排水* 2001, 17(10): 61-3.
- [22] 任海英. 城市污水活性污泥处理系统模拟预测及设计(ASM2) [D]. 西安: 西安建筑科技大学 2004.
- [23] 刘鸿志. 国外城市污水处理厂的建设和运行管理 [J]. *世界环境* 2000, 18(1): 31-33.
- [24] 张远, 吴国防. 基于 PLC 的 DCS 控制系统在污水处理厂中的应用 [J]. *重庆电力高等专科学校学报* 2007, 12(2): 44-47.
- [25] 李兴龙. FCS, DCS 及 PLC 的发展 [J]. *黑龙江造纸* 2006, 34(2): 65.
- [26] 卜俊秋. 污水处理厂自动化系统的分析与应用 [J]. *国内外机电一体化技术* 2007, 10(7): 6-9.
- [27] 温晓红, 张虎. 从数据总线的采用看自动控制系统的选择 [J]. *大众用电* 2004, 20(3): 25-27.
- [28] 崔光亮, 冯正进. SCADA 系统在污水处理中的应用 [J]. *自动化仪表* 2003, 24(10): 50-53.
- [29] 韩军, 冯辉. 污水厂集散控制系统设计与实施 [J]. *宁夏石油化工* 2004, 24(2): 46-48.
- [30] 张永良. 广州市大沙地污水处理厂控制系统的设计与研究 [D]. 广州: 华南理工大学 2006.
- [31] 赖源平, 刘振汗, 梁联坚. 南洲水厂自动化综合监控系统 [J]. *中国给水排水* 2006, 22(20): 61-65.
- [32] 郝晓光. 污水处理厂自控系统运行情况分析 [J]. *山西建筑*, 2005, 31(8): 125.

(上接第 67 页)

聚合氯化铝对 O_3 -BAC 去除腐殖酸的促进作用较聚合硫酸铁更明显, 且投加量的增加有利于出水腐殖酸的去除效果。常规处理对 O_3 -BAC 去除腐殖酸的促进作用主要通过混凝使有机物生成微絮体而改善了其分离性能, 同时絮体能够吸附水中的部分有机物, 减轻了 O_3 -BAC 工艺的负担, 随后在 O_3 -BAC 的共同作用使水中可凝聚性有机物得到最大限度的去除^[10]。

3 结论

O_3 -BAC 对腐殖酸的去除是在 O_3 氧化分解、活性炭吸附和生物降解的共同作用下完成。 O_3 的强氧化性能够将大分子有机物氧化成可被生物降解的小分子有机物, 随后在活性炭吸附和生物降解的共同作用下, 原水中的腐殖酸得以去除。

原水腐殖酸初始浓度升高, O_3 -BAC 对腐殖酸的去除效果反而降低; 当腐殖酸溶液中存在 Mn^{2+} 时, Mn^{2+} 能够催化 O_3 氧化, 产生羟基自由基, 对出水腐殖酸的去除效果促进明显, 且在最佳投加量 0.75 mg/L 时, O_3 -BAC 出水的腐殖酸去除率达到最大; pH 的升高和混凝-沉淀常规处理均有利于 O_3 -BAC 对腐殖酸的去除, 且聚合氯化铝作为混凝剂的

出水效果优于聚合硫酸铁。

参考文献

- [1] 王晓昌, 王锦. 混凝-超滤去除腐殖酸的试验研究 [J]. *中国给水排水* 2002, 18(3): 18-22.
- [2] Rivasa J, Rodríguez E, Fernando J, *et al.* Homogeneous catalyzed ozonation of simazine: Effect of Mn(II) and Fe(II) [J]. *Journal of Environmental Science and Health-Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 2001, 36(3): 317-330.
- [3] 赵翔, 曲久辉, 李海燕, 等. 催化臭氧化饮用水中甲草胺的研究 [J]. *中国环境科学* 2004, 24(3): 322-335.
- [4] 高乃云, 楚文海, 严敏, 等. 饮用水消毒副产物生成与控制研究 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社 2011.
- [5] 贺道红, 高乃云, 曾文慧, 等. 臭氧生物活性炭深度处理黄浦江上游原水 [J]. *中国给水排水* 2006, 22(1): 13-17.
- [6] 于万波. 臭氧-生物活性炭技术在微污染饮用水中的应用 [J]. *环境技术* 2003, 21(2): 11-15.
- [7] 韩帮军, 马军, 陈忠林, 等. 臭氧催化氧化与 BAC 联用控制氯化消毒副产物 [J]. *给水排水* 2006, 22(17): 18-23.
- [8] Amy GL, Sierka RA, Bedessem J. Molecular size distribution of dissolved organic matter [J]. *Journal of AWWA*, 1992, 84(6): 67-65.
- [9] 汪力, 高乃云, 朱斌, 等. 从分子质量的变化分析臭氧-生物活性炭工艺 [J]. *中国给水排水* 2005, 21(3): 12-16.
- [10] 高乃云, 严敏, 乐林生. 饮用水强化处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社 2005.