

粒状活性炭去除二氧化氯消毒残余物的特性研究

杨卫权 唐朝春

(土木工程系)

摘 要 对粒状活性炭去除二氧化氯消毒残余物的特性进行了试验研究,结果表明,粒状活性炭对二氧化氯消毒残余物有较高的去除效率,空塔流速, pH 值对其去除率有很大的影响¹⁹在整个试验期间,共去除二氧化氯1576.37mg,计71.65mg/g 活性炭¹⁹.

关键词 粒状活性炭, 二氧化氯

分类号 TU 911.25

0 引 言

自从1974年发现饮用水中有致癌物质三卤甲烷以来,二氧化氯被选为饮用水和废水消毒替代物而日渐受到重视,二氧化氯是一种强氧化剂,易溶于水,其主要优点是消毒过程不产生通常氯化时很普遍的大量卤仿副产物^[1,2]。事实上,用二氧化氯作为预氧化剂和初级消毒剂,继之用游离氯(或氯胺化物)作为配水系统的残留消毒剂是控制三卤甲烷的普遍技术^[1,2],但缺点是有50~70%的二氧化氯常常会产生 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 等副产物¹⁹。这些消毒残余物对人体的造血功能有潜在的健康危害,所以美国 EPA 推荐在出厂水中二氧化氯消毒残余混合物含量不超过1.0mg/L^[3],这表明如果氧化剂需要量大于1.5mg/L,那么残留物已经超过1.0mg/L,二氧化氯在水处理中的应用就会受到限制¹⁹。如果能找到减少或去除出厂水中二氧化氯消毒残余物的方法,即允许在水处理过程中使用较高浓度的二氧化氯,那么二氧化氯的使用可能性将大大增加¹⁹。

1 脱除二氧化氯消毒残余物的方法

目前,用以脱除二氧化氯的方法主要有以下几种:

(1) 二氧化硫—亚硫酸钠溶液

最近, Gordon 等人提出,可利用二氧化硫—亚硫酸钠溶液来去除二氧化氯消毒残余物,作者认为在氧化剂需要量满足以后,加入过量的二氧化硫—亚硫酸钠溶液可去除任何残留的

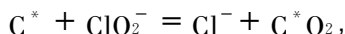
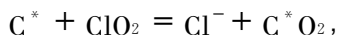
ClO_2 、 ClO_2^- , 过量的还原剂可由后氯化过程去除, 因此可消除 SO_2 可能引起的健康危害^[4] 19有资料表明, 经二氧化硫-亚硫酸钠溶液处理后其出水中仍含有 ClO_3^- , 尽管 ClO_2 、 ClO_2^- 有明显的降低, 但可看到, 在氧化剂需要量满足以后, ClO_3^- 的增加与投加量无关¹⁹.

(2) 硫酸亚铁溶液

Criese 等于1991年提出, 在 pH 值为6~7, 利用硫酸亚铁可将亚氯酸根完全去除^[5] 19atrou 等根据试验结果认为在亚铁投量为3.0~3.1mg/mg 亚氯酸根时, 在短短5~15s 内可完全去除亚氯酸根, 过量的亚铁离子可与水中溶解氧反应, 其副产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对浊度和溶解性有机碳的去除无影响, 也无氯酸根离子产生^[6] 19.

(3) 粒状活性炭

活性炭吸附是利用活性炭多孔的固体表面对水中一种或多种物质的吸附作用, 以达到净化水质的目的 19有很多的研究者利用粒状活性炭(GAC) 来去除二氧化氯及其残余物, 据 Voudrias 等报道^[7], GAC 去除亚氯酸根离子的过程可用下式表示:



其中, C^* —— 活性炭表面; $\text{C}^* \text{O}_2$ —— 表面氧化物¹⁹.

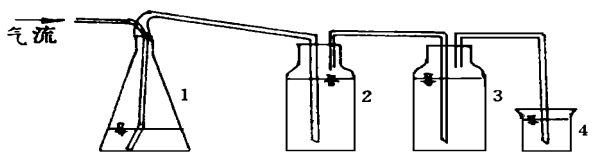
产物中除了氯离子以外没有发现其它离子 19也有学者认为, 利用 GAC 去除二氧化氯时产物中有氯酸根离子产生^[8] 19.

鉴于二氧化氯消毒存在的问题, 为消除其危害, 目前为止, GAC 去除二氧化氯残余物是普遍采用的方法^[9] 19本文就粒状活性炭对二氧化氯消毒副产物的去除特性进行了试验研究, 试验期间同时考察了空塔流速和进水 pH 值对二氧化氯去除率的影响¹⁹.

2 试验装置及试验方法

(1) 试验材料: 采用上海活性炭厂生产的 JS 型粒状活性炭, 使用前分别用5% HCl 和4% NaOH 交替处理, 并用蒸馏水冲去污物 19然后在110℃ 下烘24h, 密闭贮存备用¹⁹.

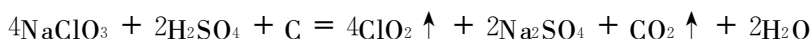
(2) 二氧化氯溶液的制备:



1—反应器 2,3—集气瓶 4—尾气吸收

图1 二氧化氯制备装置

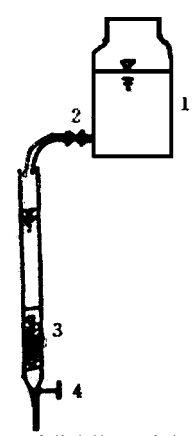
二氧化氯溶液的制备装置如图1所示, 其反应原理为:



该方法只要氯酸钠和碳的比例合适, 即可得到纯二氧化氯溶液, 且硫酸用量少¹⁹.

(3) 二氧化氯的测定:

二氧化氯可与联邻甲苯胺溶液反应,生成黄色的络合物,在440nm处有一最大的吸收峰,可用分光光度法定量测定¹⁹由于本试验中经GAC处理后的出水中可能含有ClO⁻、ClO₂⁻、ClO₃⁻等离子,这些离子也是需要去除的对象,故在测试中不加草酸和丙二酸,仅加入亚砷酸钠以减少干扰和阻止颜色的发展¹⁹(a)仪器:721分光光度计¹⁹(b)试剂:联邻甲苯胺¹⁰¹⁹.



1—高位水箱;2—阀门
3—吸附柱;4—阀门
图2 GAC 吸附装置示意图

(4) 氯离子含量的测定:采用硝酸银滴定法¹⁰¹⁹.

(5) 试验装置:

将经处理的GAC放入直径为16mm的玻璃管中,高度为20cm(干重22g);在高位水箱中用蒸馏水配成一定浓度的二氧化氯溶液,组成如图2的试验装置¹⁹调节阀门4控制出水流量,阀门2保持水位恒定¹⁹因二氧化氯易逸失,每次只配水样9.5L,可供1~2h的试验水量,取其始末测定结果平均值作为该时段的进出水二氧化氯和氯离子的含量¹⁹.

3 试验结果及分析

试验在一个层高为20cm的活性炭柱中进行,共分四个阶段¹⁹第一阶段,空塔流速为45m/H,试验用水量为15×9.5L;第二阶段,空塔流速为30m/H,试验用水量为18×9.5L;第三阶段,空塔流速为30m/H,同时调整进水pH值为4.5,试验用水量为7×9.5L;第四阶段,空塔流速为30m/H,进水pH值调整为8.5,试验用水量为3×9.5L¹⁹各阶段进、出水中二氧化氯和氯离子含量变化如图3、4所示¹⁹.

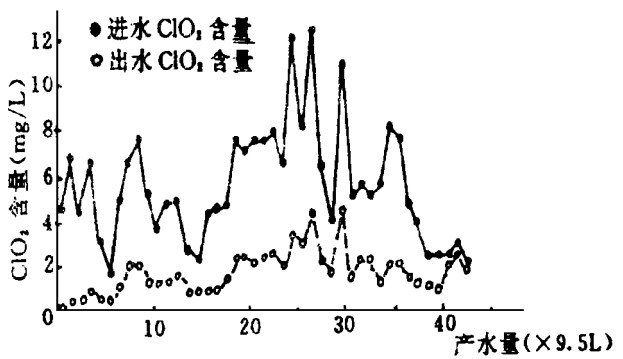


图3 进、出水二氧化氯含量的变化及其与产水量间的关系

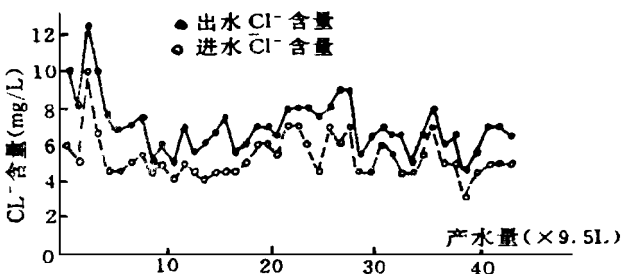


图4 进、出水氯离子含量变化曲线

(1) 第一阶段试验结果

从图5的试验结果可见,在吸附初期,活性炭对二氧化氯的去除率很高,超过95%,随着吸附的进行,二氧化氯的去除率逐渐下降至70%左右,在该阶段,平均去除率79.57%,吸附柱共去除二氧化氯519.3mg,计二氧化氯23.6mg/g活性炭¹⁹.

(2) 第二阶段试验结果

在试验的第二阶段,将空塔流速从45m/H调整至30m/H,二氧化氯的去除率从70%提高

至80%以上,随着试验的进行,二氧化氯去除率又逐渐下降至60%左右,在这一期间,二氧化氯平均去除率68.32%,共去除二氧化氯814.01mg,计二氧化氯37.00mg/g 活性炭¹⁹.

(3) 第三阶段试验结果

由于活性炭表面带有净负电荷,能强烈吸附溶液中的氢离子和氢氧根离子⁽⁹⁾,所以水溶液的 pH 值对活性炭吸附效率影响很大¹⁹从图5的试验结果

可以说明进水的 pH 值对二氧化氯去除率的影响很大¹⁹当试验进行至第三阶段时,空塔流速为30m/H,调整进水 pH 值至4.5,二氧化氯去除率由60%提高至80%以上,随着试验的进行,二氧化氯去除率逐步下降至60%,二氧化氯平均去除率73.0%¹⁹共去除二氧化氯232.99mg,计二氧化氯10.59mg/g 活性炭¹⁹.

(4) 第四阶段试验结果

从图5可见,空塔流速为30m/H 流速,将进水 pH 值从4.5调整至8.5,二氧化氯去除率急剧下降,从60左右下降至20%以下,该阶段平均二氧化氯去除率15.07%,共去除10.07mg 二氧化氯,计0.46mg/g 活性炭¹⁹.

在整个试验期间,产水量为 $43 \times 9.5 = 408.5\text{L}$,共去除二氧化氯1576.37mg,计二氧化氯71.65mg/g 活性炭¹⁹.

(5) 氯离子含量的变化

在整个试验期间还对反应产物氯离子含量的变化情况进行了监测,如图4所示,出水中氯离子含量的增加与进出水中二氧化氯含量的减少并无一定的关系¹⁹在整个试验期间,共增加1232.65mg (以二氧化氯计),计56.03mg/mg 活性炭¹⁹该结果与二氧化氯的去除量相差21.8%,说明二氧化氯经活性炭处理后的产物主要是氯离子¹⁹.

4 结束语

通过以上试验结果的分析,可以得到如下的结论:

(1) 粒状活性炭是去除二氧化氯消毒残余物的一种有效方法¹⁹在整个试验期间,活性炭柱产水量为408.5L,共去除二氧化氯1576.37mg,计二氧化氯71.65mg/g 活性炭¹⁹.

(2) 空塔流速对二氧化氯消毒残余物去除的影响很大,当将空塔流速从45m/H 减小至30m/H 时,二氧化氯消毒残余物的去除率从70%左右提高到80%以上¹⁹.

(3) pH 值对二氧化氯消毒残余物的去除有很大的影响¹⁹空塔流速为30m/H 时,将进水 pH 值从7调整至4.5时,二氧化氯消毒残余物的去除率迅速从60%提高至80%;当进水 pH 值从4.5调整至8.5时,二氧化氯消毒残余物的去除率从60%急剧下降至20%以下¹⁹.

(4) 二氧化氯经粒状活性炭处理后的主要产物是氯离子,氯离子含量共增加1232.65mg (以二氧化氯计),计56.03mg/g 活性炭¹⁹.

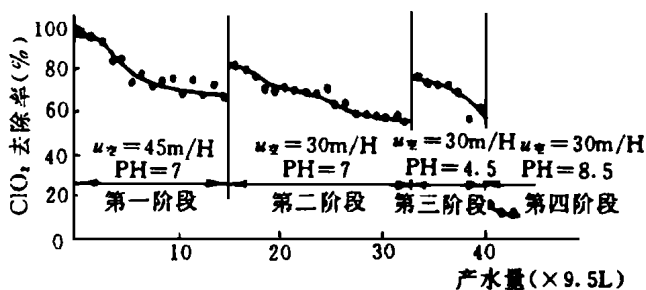


图5 二氧化氯去除率变化曲线

参 考 文 献

- 1 黄君礼译. 二氧化氯对 THMFP、TOXFP 和无机副产物形成的影响¹⁹环境科学丛刊, 13(1) : 21~28
- 2 黄君礼译. 使用二氧化氯控制三卤甲烷¹⁹环境科学丛刊, 13(1) : 12~20
- 3 Gonce N, Voudrias E. Wat. Res., 1994, 28(5) : 1059~1069
- 4 Gordon G, et al. Journal AWWA, 1990, 83: 160
- 5 Griese M H, Hauser K. Journal AWWA, 1992, May: 56~61
- 6 Iatrou A, Knocke W R. Journal AWWA, 1992, Nov: 63~71
- 7 Voudrias E A, Dielmann L M, et al. Wat. Res, 1983, (7) : 1107
- 8 Leitner K V, et al. Wat. Res. 1993, 28(5) : 1059~1069
- 9 上海市政工程设计院译¹⁹水质控制物理化学方法¹⁹北京: 建工出版社, 1980¹⁹234~235, 401~405
- 10 中华人民共和国卫生部¹⁹GB5750-85 生活饮用水标准检验法¹⁹北京: 中国标准出版社, 1985. 91~94

Removal of Chlorine Dioxide and Its By-product from Water Using Granular Activated Carbon

Yang Weiquan Tang Caochun
(Department of Civil Engineering)

Abstract Using granular activated carbon(GAC) , experiments were performed to remove chlorine dioxide and its by-product from water. The results indicated that the efficiency of chlorine dioxide removal was high. Rate of fitre and pH were two important factors to affect GAC performance. Chlorine dioxide was removed for 1575. 37 mg(71. 65 mg ClO₂/g GAC) during the period¹⁹.

Key words Granular activated carbon; Chlorine dioxide