

组合工艺控制有机物及消毒副产物 前体物的特性研究

张晓健¹ 朱玲侠¹ 陈超¹ 何文杰² 韩宏大²

(1. 清华大学环境科学与工程系 北京 100084; 2. 天津市自来水集团有限公司 天津 300040)

摘要: 本文通过 XAD-8 树脂将水中有机物分成疏水性/亲水性两部分, 对传统常规处理工艺(混凝气浮、过滤)和深度处理工艺(臭氧氧化、生物活性炭)出水的 DOC、UV₂₅₄、THMFP、HAAFP 指标以及疏水/亲水有机物去除率进行了检测分析。结果表明, 生物活性炭(BAC)单元工艺能同时去除疏水性和亲水性两种有机物, 且两者去除率均为最高。其次去除效果较好的是传统的常规工艺。臭氧工艺具有将天然的疏水性有机物氧化成可生化降解的亲水性小分子有机物的特点, 在预臭氧+常规以及 O₃/BAC 组合工艺中, 起到了强化去除有机物和消毒副产物前体物的效果。

关键词: DOC; UV₂₅₄; 三卤甲烷前体物; 卤乙酸前体物; 疏水/亲水性; 深度处理; 臭氧氧化

Efficiency of various water treatment processes in removing DOM and controlling DBPFP

Zhang Xiao-jian¹, Zhu Lin-xia¹, Chen Chao¹, He Wen-jie² and Han Hong-da²

1 Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084;

2 Tianjin Waterworks Group Co., Ltd, Tianjin, 300040

Abstract: In this paper, it was investigated the efficiency of each traditional and advanced treatment process at pilot-scale including coagulation, filtration, pre-ozonation inter-ozonation and BAC in removal of dissolved organic matter (DOM) and controlling disinfection by-product formation potential (DBPFP). The DOC, UV₂₅₄, THMFP, HAAFP and DOM isolated into hydrophobic/hydrophilic matter using XAD-8 resin adsorption of each process effluent water were analyzed. Results indicate that BAC appeared to be most effective in removing both hydrophobic and hydrophilic compounds. The DBPFP and each fraction of DOM also could be reduced by traditional treatment. Ozonation could transform hydrophobic to hydrophilic which is likely to be biodegradable. Combination of ozonation and coagulation and O₃/BAC were investigated to achieved significant removal in DOC, UV₂₅₄ and DBPFP making effluent water quality better, regardless of point of ozonation relative to coagulation.

Key words: DOC; UV₂₅₄; THMFP; HAAFP; Hydrophobic/Hydrophilic; Advanced treatment; Ozonation

1 引言

控制出水消毒副产物, 除了改进消毒工艺外, 更重要的是提高水处理工艺对氯化消毒副产物生成活性较强的有机物的去除率。因此, 研究各个单元工艺以及组合工艺对有机物的去除能力是水处理工艺选择的重要依据。以往研究多集中在水处理工艺对不同分子量区间有机物的去除。而最近的研究表明, 消毒副产物前体物多为疏水性有机物, 而亲水性有机物对消毒副产物的产生也具有一定的贡献^[1]。因此本文采用 XAD8 树脂吸附方法, 按疏水/亲水特性对有机物富集分离, 研究其不同成分在常规处理工艺以及深度处理工艺中的增减变化, 从而对工艺去除有机物, 尤其是去除消毒副产物前体物的研究提供更详细的信息。除此之外,

本文还考察了单元工艺各种组合后的出水水质, 为工艺控制消毒副产物前体物提出一系列较优选的工艺组合方案。

2 试验装置与试验方法

2.1 中试工艺装置

本实验基于两套平行的中试组合工艺，工艺流程如下图 1 所示，各工艺单元设计及运行参数如表 1。

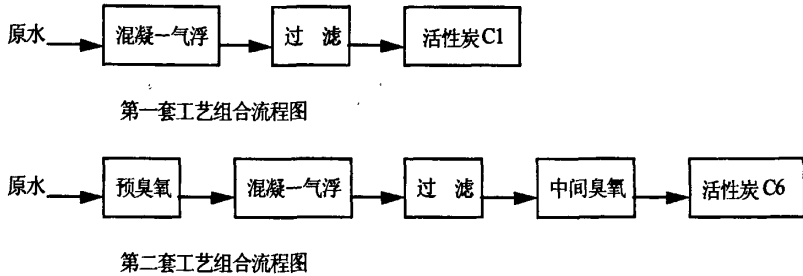


图 1 中试工艺组合流程图

表 1 各工艺单元设计及运行参数

工艺	参数	备注
预臭氧	0.23mgO ₃ /mgDOC	AZONIA 臭氧发生器，空气气源
混凝气浮	FeCl ₃ 6 ~ 8.6mg/L；Na ₂ SiO ₃ 6 ~ 8.6mg/L；回流比：8L/min	
过滤	改性石英砂滤料；滤速 10m/h；反冲洗周期 12~20h；气冲时间 3min，水冲时间 8min；	改性石英砂滤料中添加了金属氧化物
中间臭氧	0.74mgO ₃ /mgDOC；H=3.4m，内径 600mm；接触时间为 12min；	AZONIA 臭氧发生器，空气气源
活性炭	ZJ15 粒 状 炭 ； Φ1.5mm×5mm，H=1500mm 进水流量 1.25m ³ /h，滤速为 4m/h，空床接触时间 15—20min；反冲洗周期 7~10d；	C1 因运行超过半年，内富集滋长了一些水中微生物； C6 接种预培养菌种

2.2 取样点

在第二套工艺组合各单元运行正常稳定时，先沿工艺流程分别采集原水、预臭氧、混凝气浮、过滤、中间臭氧和活性炭各工艺出水。随后停第二套的预臭氧工艺，待系统运行稳定后，同时采集第一套和第二套组合工艺各单元出水。

2.3 疏水/亲水有机物分离方法

本研究根据 Leenheer J A 提出的^[2]树脂前处理方法和 J. P. Croué^[3]的简化分离方法，将水中有机物定义成疏水性有机物与亲水性有机物两种。水样经过 0.45 μm 膜过滤，调节 pH = 2 后，以约 300ml/h 的速度通过已纯化并且经 NaOH (0.01mol)、HCl (0.01mol) 和超纯水淋洗过的 XAD-8 树脂。出水中的有机物被定义为亲水性有机物，而吸附在树脂上的定义为疏水性有机物。

2.4 试验方法

- (1) 三卤甲烷 (THMs) 的测定方法：毛细管柱顶空进样法。
- (2) 卤乙酸 (HAAs) 的测定方法：微量萃取衍生化毛细管气相色谱法。
- (3) 消毒副产物潜能 (DBPFP) 测定方法：DBPFP 即 THMFP 和 HAAFP，测定的是在水样 pH=7 时，高投氯量 20mg/LCl₂，20°C ± 0.5°C 培养 72 小时的条件下，水样生成消毒副产物的量^[3]。
- (4) DOC、UV₂₅₄ 的测定方法：采用 SHIMADZU 的 TOC-V 分析仪，测定水样 NPOC

值近似为水中 DOC 值。UV₂₅₄ 采用紫外分光光度计测定。

- (5) SUVA 定义为单位浓度溶解性有机碳 DOC(mg/L)的 254nm 下的紫外吸收值, 即 UV₂₅₄/DOC, 其单位是 m⁻¹L/mg C。

3 测试结果

3.1 单元工艺对 DOC、UV₂₅₄、SUVA 去除的效果

表 2 单元工艺出水 DOC、UV₂₅₄、SUVA 测定结果

	DOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (1/cm)	SUVA (L/mg·m)
原水	4.397	0.060	1.36
预臭氧出水	4.087 (7.1)	0.048 (20.0)	1.17 (13.9)
混凝气浮出水	3.599 (11.9)	0.036 (25.0)	1.00 (14.8)
过滤出水	3.263 (9.3)	0.034 (5.6)	1.04 (4.2)
中间氧化出水	3.072 (5.9)	0.017 (50.0)	0.55 (46.9)
生物活性炭出水	2.272 (26.0)	0.005 (70.6)	0.22 (60.2)

注: 括号内的数据为单元工艺去除率%

不同单元工艺对 DOC、UV₂₅₄ 的去除效果有着较明显的差别, 如表 2 可见生物活性炭对 DOC 和 UV₂₅₄ 的去除率都是最强, 分别为 26%和 70%左右。臭氧氧化不论是作为预臭氧还是中间臭氧单元工艺, 其工艺出水 DOC 的减少量相对较少, 6%~7%左右, 但是 UV₂₅₄ 的去除率在 20%~50%之间, 效果显著。混凝气浮工艺对水中有机物指数 DOC 和 UV₂₅₄ 都有一定的去除作用, 而过滤的 UV₂₅₄ 去除率最低, 只有 5.6%。

3.2 单元工艺对有机物组分的去除特性

将水中有机物按其疏水/亲水性质划分成两种组分, 各单元工艺对不同组分有机物的去除特性见图 2 和表 3。预臭氧选择性地氧化水中有机物, 如表 3 疏水性有机物有 22.5%的去除效果, 而亲水性有机物含量不减反增, 长了约 17 个百分点。中间氧化对有机物的去除效果趋势与预氧化工艺相同。过滤工艺对亲水性的去除效果为 14.7%, 略强于疏水性的有机物。混凝气浮工艺后疏水性有机物和亲水性有机物 DOC 含量分别减少了 14.2%和 9.6%, 并且工艺前后水中疏水/亲水 DOC 分布没有明显改变, 说明水中有机物各部分的减少趋势和程度相差不大。生物活性炭工艺对两种组分有机物去除效果都较好, 疏水性有机物去除率高达 29.2%, 亲水性有机物去除率 23%, 高于其它单元工艺。

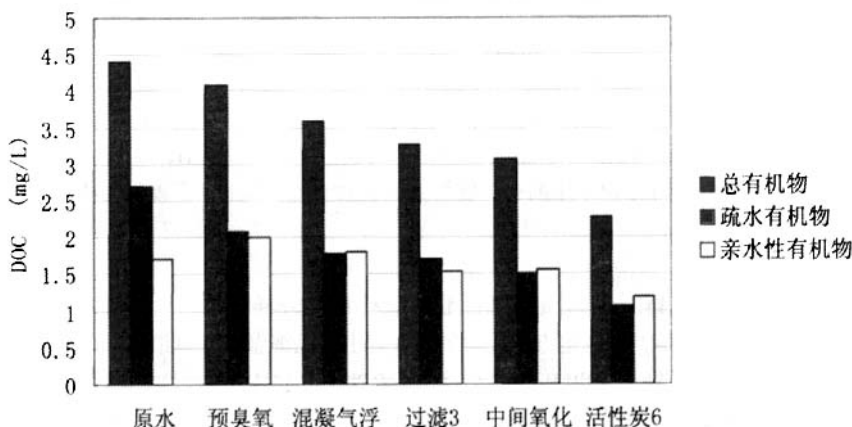


图 2 单元工艺对疏水/亲水性有机物的去除特性

表 3 单元工艺出水有机物组分去除率

	疏水性有机物 去除率 %	亲水性有机物 去除率 %
预臭氧出水	22.5	-17.1
混凝气浮出水	14.2	9.6
过滤出水	3.9	14.7
中间氧化出水	11.6	-0.5
生物活性炭出水	29.2	23.0

3.3 单元工艺对 THMFP、HAAFP 去除的效果

表 4 单元工艺出水 THMFP、HAAFP 测定结果

	THMFP ($\mu\text{g}/\text{L}$)	HAAFP ($\mu\text{g}/\text{L}$)
原水	363.37	249.23
预臭氧出水	278.13 (23.5)	210.60 (15.5)
混凝气浮出水	208.42 (25.1)	119.02 (43.5)
过滤出水	166.37 (20.2)	98.34 (17.4)
中间氧化出水	185.38 (-11.4)	78.49 (20.2)
生物活性炭出水	136.34 (26.5)	37.55 (52.2)

注：(1) 括号内的数据为单元工艺去除率%

(2) 前体物测试条件：培养 72 小时， $20\text{mg}/\text{L Cl}_2$ ， $20^\circ\text{C}\pm 0.5^\circ\text{C}$ ， $\text{pH}=7$

表 4 列出了各工艺单元出水后水中有机物氯化生成消毒副产物潜能的增减情况，可见不论是 THMFP 还是 HAAFP，去除效果最好的是生物活性炭，其中三卤甲烷前体物的去除率为 26.5%，卤乙酸前体物的去除率为 52.2%，说明生物活性炭更倾向于对致癌风险较高的卤乙酸前质的去除。其次是常规工艺，经混凝气浮后，THMFP 和 HAAFP 都得到不同程度的减少，而且同样是 HAAFP 的去除率比 THMFP 的高。其它工艺去除消毒副产物前体物的百分比大约都在 20% 左右。

3.4 组合工艺对有机物以及消毒副产物前体物去除效果的比较

图 3 A B C D 分别表示了原水中的有机物经过如下三种组合工艺处理后，相对于原水的 DOC、 UV_{254} 、THMFP 和 HAAFP 总去除率：

- I 预臭氧+常规（混凝气浮+过滤）+臭氧+生物活性炭；
- II 常规（混凝气浮+过滤）+臭氧+生物活性炭；
- III 常规（混凝气浮+过滤）+活性炭；

从有机物 DOC、 UV_{254} 指标来看，常规工艺的去除效果比较有限，DOC 去除率在 21% 左右， UV_{254} 的去除率只有 10% 左右。经过预臭氧后的常规工艺出水，DOC 去除率 25% 左右，增长不是很明显，但是 UV_{254} 的去除效果却有大幅度的提高，达到 31%。组合工艺加上臭氧生物活性炭深度处理后，最终出水 DOC 的去除率约 50% 左右，而 UV_{254} 高至 60% 以上。

从图 3 C D 组合工艺 THMFP、HAAFP 去除效果比较来看，一半左右的 THMFP 通过常规工艺就可以去除，可见常规工艺在减少消毒副产物前体的水处理过程中，起到不容忽视的作用。常规工艺前加上预臭氧工艺，出水 THMFP 去除效果并没有很明显的提高。附加深度处理工艺强化 THMFP 的去除效果也只使 THMFP 的去除率增加了十个百分点。

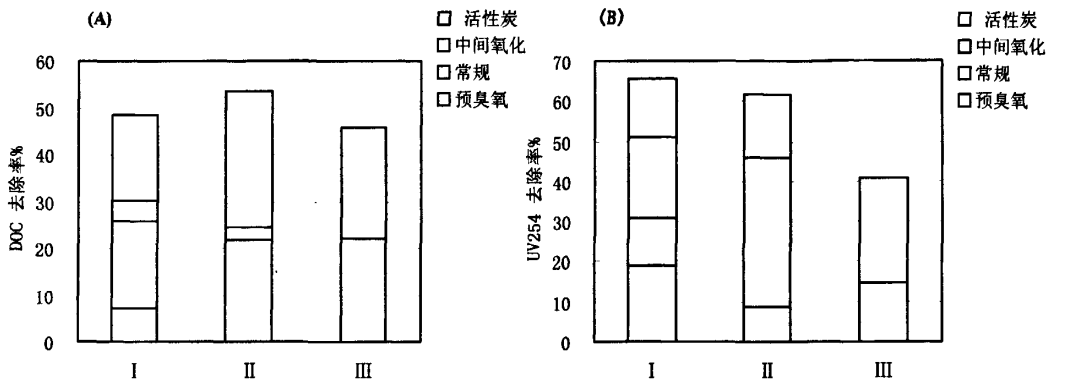


图 3 (A) 组合工艺 DOC 去除效果比较 (B) 组合工艺 UV₂₅₄ 去除效果比较

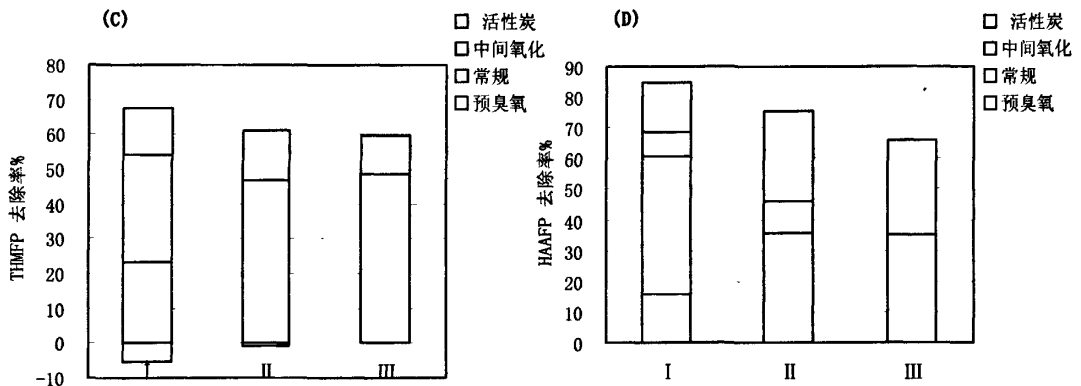


图 3 (C) 组合工艺 THMFP 去除效果比较 (D) 组合工艺 HAAFP 去除效果比较

相对于 THMFP, HAAFP 通过预臭氧和深度处理工艺后, 含量明显减少。常规工艺只能去除 35% 左右的卤乙酸前体物, 而经过臭氧预氧化后, 去除率上升到 60% 左右, 再经过臭氧生物活性炭的吸附降解, 整个组合工艺最终出水有机物 HAA 的生成潜能仅为原水的 20% 左右, 去除率高达百分之七八十。

4 分析与讨论

4.1 混凝气浮工艺控制消毒副产物前体物的效果与机理

一般认为混凝沉淀对有机物的去除机理主要有三点: 一是带正电荷的金属离子与带负电荷的有机物胶体发生电中和而脱稳凝聚; 二是金属离子与溶解性有机物分子形成不溶性络合物而沉淀; 三是有机物在矾花表面的物理化学吸附。

Randtke (1988)^[5] 研究表明随着原水有机物含量、pH 值、混凝剂种类以及投加量等参数的不同, 混凝去除溶解性有机物的效果也大不相同, 平均为 30% 左右。而本试验 pH 在 7.5~7.9 左右, 以 FeCl₃ 为混凝剂的混凝气浮工艺只能去除约 1/10 的溶解性有机物, UV₂₅₄ 的去除效果也一般, 说明此运行状态下的中试混凝气浮工艺对天津滦河水水中有机物去除率偏低。主要原因是: 1、水厂原水偏弱碱性, 而铁盐的最佳混凝条件是 pH=4-6, 在 pH=4

的时候有机物去除效果最好。因此,在弱碱性范围内,也就是在等电点以上时,作为混凝剂的三氯化铁水解产物带负电,因此电性中和不起作用,而起作用的是铁羟基络合物与带负电荷的大分子腐殖酸和富里酸通过交换配位形成表面络合物;2、混凝剂三氯化铁的平均投加量偏低(6~8.6mg/L),不利于有机物的去除。3、滦河水水质较好,有机物含量低。因此建议降低 pH 值以及提高混凝剂投加量,采用强化混凝工艺对有机物进行更好的去除。

混凝气浮前后水中疏水性/亲水性有机物的减少趋势和程度相差不大,DOC 分布没有明显改变,J.P. Croué (1993)^[3]也得到相同的结论。说明混凝气浮工艺在去除有机物过程中,对有机物的极性强弱或者分子量大小因素没有明确的选择性。

另一方面,虽然混凝气浮工艺后 DOC 没有大幅度的减少,但是出水有机物生成消毒副产物的氯化活性却有很明显的改善。三卤甲烷前体物降低了将近一半,卤乙酸前体物也减少了约 1/3。说明混凝气浮对易生成消毒副产物的有机物,尤其是易生成三卤甲烷的有机物有针对性的去除。

4.2 臭氧工艺控制消毒副产物前体物的效果与机理

由数据可知,不论是预臭氧还是中间臭氧工艺,对水中总溶解性有机物 DOC 的去除率都不大,只有 6 至 7 个百分点左右,而对代表水中含有芳香结构或共轭双键结构的有机物指标 UV₂₅₄ 的去除率却达到 20%—30%。另一方面预臭氧和中间臭氧工艺都能氧化水中疏水性的有机物,却使亲水性有机物含量增加,改变了水中疏水性/亲水性有机物的比例分布。

原因是臭氧作用于水中有机物主要有两种途径,一种是在 pH 比较低的情况下直接氧化,即臭氧分子选择性的直接氧化水中含有不饱和键的有机物,其中主要是一些疏水性天然大分子有机物,如腐殖酸、富里酸等。在与不饱和和活性基团反应过程中降解大分子有机物转化成小分子中间产物,如羟基酸类亲水性有机酸物质以及醛、酮等亲水性中性物质,而这些有机物不易再被氧化,但其结构易被后续的生物处理工艺降解去除。另一种是在 pH 比较高的情况下间接氧化,臭氧部分分解产生羟基自由基和水中有机物作用,间接氧化具有非选择性,能够与多种有机物反应。本试验水原水 pH 不高,在 7.5~7.9 间,臭氧主要是通过第一种途径即臭氧分子直接选择性氧化腐殖酸、富里酸等不饱和大分子天然有机物,产生分子量较小的亲水性中间产物,只有极少数的有机物被彻底氧化去除。

4.3 生物活性炭工艺控制消毒副产物前体物的效果与机理

活性炭是目前有效去除有机物,大幅度降低消毒副产物生成量的三种推荐工艺之一,生物活性炭主要通过物理吸附作用和微生物降解两种途径达到去除有机物的效果。

(1) 本文数据显示 GAC 在臭氧氧化使腐殖质分子量变小的情况下,对 UV₂₅₄ 的去除效果在众多单元工艺中最明显,高达 70%左右,而疏水性有机物去除率也有 26.5%。表明 GAC 易于吸附疏水性、紫外吸收能力强的有机物。例如苯类化合物和小分子量腐殖质。Summer^[6]研究表明对分子量在 500~1000 的腐殖质可吸附面积达 GAC 吸附面积的 25%。

(2) 同时,GAC 表面的生物膜可以降解亲水性小分子有机物。表 3 显示了生物活性炭单元出水亲水性有机物含量比单元进水减少了 23%。另一方面,从消毒副产物生成势来看,生物活性炭更倾向于去除致癌风险较高的卤乙酸前质。本人之前关于水源水不同化学特性有机物氯化消毒副产物活性的研究表明,亲水性有机物氯化后卤乙酸的生成势远远高于三卤甲烷的生成势,因此生物活性炭对亲水性有机物的强降解作用可以有效地抑制卤乙酸的生成。

4.4 臭氧工艺对传统常规处理工艺有机物去除效果的强化

一些学者认为混凝前加预氧化工艺会阻碍混凝工艺对 DOC 的去除效果。臭氧把大分子有机物破坏断裂成亲水性低分子量的有机物,从而增加了与混凝剂絮凝去除的难度。本文做了常规工艺(混凝气浮+过滤)、预臭氧+常规工艺以及常规+中间臭氧工艺的对比实

验, 结果如图 3 A B C D。

由图 3 A B 可见, 预氧化后常规工艺 DOC 去除效果确实受到了一定的限制, 但是阻碍不大, 仅仅比原水直接通过常规的去除率低了约三个百分点, 而从预臭氧+常规工艺整体去除有机物效果上看, 去除率却提高了约四个百分点。预臭氧+常规工艺在去除强紫外吸收有机物方面, 体现了很强的优越性, UV_{254} 的去除率比单纯常规工艺高出约 22%, 这主要是臭氧攻击不饱和双键, 将强紫外吸收的含芳香结构或共轭双键结构的有机物氧化成饱和和小分子有机物的结果。再比较图 4 C D, 从预臭氧对常规工艺去除消毒副产物前体物的影响来看, 预臭氧阻碍了三卤甲烷前体物在常规工艺的去除效果, 但卤乙酸前体物去除效果得到了较强的促进, 去除率从 35% 上升到 45%。

再者, 对比预臭氧+常规工艺与常规+中间臭氧工艺整体去除效果可见, 虽然中间臭氧的投加量 $0.74\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$ 是预臭氧的 3 倍多, 但两组合工艺出水 DOC、THMFP 去除率几乎持平。后臭氧组合工艺, 其 UV_{254} 去除效果明显好于预臭氧组合工艺, 这可能跟投加量多少有关。而后臭氧氧化组合工艺的 HAAFP 去除率却低于预氧化组合工艺约十五个百分点。

综如上分析可知, 预臭氧工艺虽然略微降低了常规工艺对 DOC 的去除效果, 但预臭氧常规组合工艺却在 UV_{254} 指标和 THMFP、HAAFP 消毒副产物前体物指标上, 达到了强化传统常规工艺处理能力的作用。另外臭氧在常规工艺前或者工艺后都能提高出水水质, 而且两者总体处理效果接近, 若考虑后接活性炭工艺, 则建议采用中间氧化的方法, 使臭氧氧化在强化前面传统工艺出水的同时, 又为后续生物活性炭工艺创造良好的运行条件与处理效果。

4.5 深度处理工艺对传统常规处理工艺有机物去除效果的强化

中试实验两套工艺组合都是在常规处理后增加深度处理工艺, 第一套是没有臭氧的活性炭(GAC), 但由于系统运行时间较长活性炭内富集了水中的微生物, 第二套系统是臭氧+生物活性炭工艺。

图3显示, 活性炭和 O_3 /BAC两种深度处理工艺对整套组合工艺有机物的去除效果起到了很明显的强化作用。最终出水DOC和 UV_{254} 去除率提升了20%以上, 其中最高的增加了约50%, 对于消毒副产物前体物去除率, THMFP比HAAFP的提升幅度略小, 分别为10%以上和25%以上。

对比GAC(滋长了微生物)和 O_3 后生物活性炭的去除率发现, 臭氧提前氧化可以促进生物活性炭对有机物的吸附与降解作用, 而 O_3 /BAC联合工艺更是充分发挥了臭氧和生物活性炭两种技术的优点, 相互促进补充, 具有很强的优越性。臭氧一方面可以把大分子疏水性有机物氧化断裂, 减小有机物分子量, 增强活性炭对这些非极性或者弱极性小分子的吸附效果。另一方面可以将水中不易生物降解的有机物变成可生化的有机物, 同时还可以提高水中溶解氧的含量, 促进炭床中微生物的生长。

由图 3 还不难看出, 预臭氧在一定程度上阻碍了 O_3 /BAC 工艺对有机物的去除效果, 预臭氧+常规+ O_3 /BAC 工艺出水水质与常规+ O_3 /BAC 工艺在 UV_{254} 和 HAAFP 指标上略微好些, THMFP 去除率差不多, 而 DOC 反而略差些。因此本研究认为在去除有机物并控制消毒副产物前体物方面, 常规+ O_3 /BAC 是优先选择的组合工艺。

5 总结与建议

本研究认为在原水水质较好, 有机物含量偏低的情况下, 加氯消毒前, 可以选择预臭氧+常规工艺控制出水消毒副产物的生成量。当原水有机物含量较高, 单纯依靠强化传统的常规处理不能保证出水质量时, 后续 O_3 /BAC 联合工艺应是优选方案。

如果原水中多为天然疏水性大分子有机物, 可以考虑增加臭氧工艺将其氧化成消毒副产物生成势较低的亲水性有机物。如果原水受生活污水和工业废水污染较严重, 亲水性有

机物比重偏大,就可考虑在原有工艺基础上后续生物活性炭工艺。若想同时达到去除疏水/亲水性两种有机物最佳效果, O3/BAC 联合工艺应列为水处理工艺设计的首选方案。

致谢: 感谢参与 863 重大专项“北方地区安全饮用水保障技术”课题组的各单位:天津自来水公司、哈尔滨工业大学、西安建筑科技大学、南开大学、中科院生态中心的研究人员对中试运行设备的共同维护。

参考文献:

- [1] Singer, P. C. Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water[M]. 1999: chapter 4
- [2] Leeheer J A. Comprehensive approach to reparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters[J]. Environ Sci, 1981, 15(5): 578—587
- [3] Croué J P. Removal of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances during Coagulation/Flocculation of surface waters [J]. Wat. Sci. Tech. Vol. 27, No.11, 1993:143—152
- [4] 贺北平. 水中有机物特性与饮水净化工艺相关性研究[D]. 清华大学博士论文.1996
- [5] Randtke S. J. Organic Contaminant Removal by Coagulation and Related Process Combinations[J]. Journal / American Water Works Association 1998,80:40—56
- [6] Summers R S. Robers P V. Activated carbon adsorption of humic substances [J]. J. Colloid Interface Science. 1998, 122(2): 367—81

作者简介: 朱玲侠 (1979—), 女, 北京人, 硕士研究生, 研究方向为饮用水处理。

电 话: 13810103022 010-62781779

E-mail: zhulx02@mails.tsinghua.edu.cn