



某水厂处理工艺中有机物的变化规律及其卤乙酸生成活性研究

王丽花 张晓健 王占生
清华大学环境科学与工程系

摘要: 水中溶解性有机物影响着水处理的许多方面,尤其是消毒形成的有害副产物。本文主要以西南某市一个以河水为水源水的水厂为研究对象,对其原水和工艺出水中有机物进行富集提取。有机物按照操作定义分为六个部分,分别为:亲水性有机酸、亲水性有机碱、亲水中性物质、疏水性有机酸、疏水性有机碱和疏水中性物质。研究了各处理工艺对六种有机物的去除特性以及原水中六种有机物的卤乙酸生成潜能,提出了控制卤乙酸的主要对策。研究结果表明:1) 水厂原水属于高腐殖质含量的天然水体,受污染较小;2) 原水有机物中疏水性有机酸是卤乙酸的主要前体物。3) 各处理工艺(混凝、沉淀、过滤)对水中有机物的去除具有选择性,其去除率与水中有机物的组成、形态有密切关系。其中混凝、沉淀对疏水性有机酸具有很好的去除效果。可通过加强混凝沉淀,尽可能减小卤乙酸前体物。

关键词: 溶解性有机物 常规工艺 卤乙酸 卤乙酸前体物

前言

饮用水水源污染是全球范围普遍存在的主要问题之一,它影响着水厂处理工艺的许多方面,如混凝剂投加量、消毒剂用量的增加,过滤周期的缩短,更为重要的是有机物作为消毒副产物的前体物物质,在消毒过程中会产生对人体健康有害的消毒副产物。[1][2][3]水中有机物的来源较为复杂,不同水源水有机物的组成和比例不同;而且,不同有机物在水处理工艺中的物理、化学、生物化学行为各不相同,形成消毒副产物的能力存在较大差异。因此,有必要研究水中有机物的组成在水处理工艺中的变化以及各组成部分的消毒副产物生成潜能,确定消毒副产物的主要前体物。国内外对三卤甲烷的前体物的研究已有了较为全面的研究和分析。但目前国外对致癌风险较高的卤乙酸(HAAs)的研究较少,我国仍属空白,因此开展卤乙酸前体物方面的研究,对制定消毒副产物控制对策提高饮水水质具有重要意义和适用价值。本研究主要研究了水处理工艺中各有机物组成的变化以及原水中各有机物的卤乙酸生活性,确定卤乙酸的主要前体物。

1 试验部分

1.1 水厂工艺流程

本研究以西南某市一个以河水为水源水的水厂为对象,净水工艺为常规处理工艺。如图1。

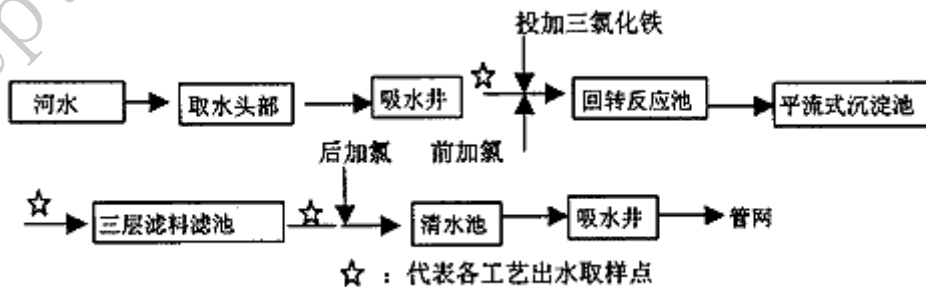


图1 厂常规处理工艺流程

1.2 有机物的富集

一般有机物的种类主要按照操作定义来划分。本研究根据Thurman等提出的按照不同有机物在不同树脂上的吸附特性将水中有机物分为六种:亲水性有机酸、亲水性有机碱、亲水中性物质、疏水性有机酸、疏水性有机碱和疏水中性物质。具体富集提取过程如文献[5],将富集的有机物用0.1mol/L的HCl或

0.1mol/L的NaOH洗脱，调pH至中性做为储备液待用。

1.3 试验方法

卤乙酸(HAAs): 微量萃取衍生化毛细管气相色谱法N卤乙酸生成潜能(HAAsFP): 间接代表了水中卤乙酸前体物的多少。HAAsFP的测定 是在高投氯量和长时间反应的条件下，水样能生成卤乙酸的多少。^[4]

具体步骤为: ①取 200mL配好的水样，放入磨口玻璃瓶中，用稀盐酸将水样的p量调至 7; ②称 11.7g 分析纯NaOH和 68.1gKH₂PO₄ 溶于 1L高纯水中形成缓冲溶液，取 4mL 此缓冲溶液加入 200mL水样中; ③向水样中加入NaClO溶液，使水样中氯的投加量为 20mg/L; ④加盖后将水样放入 20±0.5℃的生化培养箱中，在避光条件下，放置 72 小时; ⑤72 小时后用硫代硫酸钠终止反应，测定其余氯大于 5mg/L即可; 用微量萃取衍生化毛细 管气相色谱法测定HAAs含量。 所有含氯水样均用硫代硫酸钠中和余氯。

2 结果与讨论

2.1 原水中有机的分布特性

天然水体中溶解性有机物主要包括腐殖质类有机物和非腐殖质类有机物，水中有机物浓度受到气候、季节、地理条件、工业污染、城市污水和城市垃圾填埋厂的渗漏液的影响。不同地区的河水中有有机物浓度不同。

图 2 说明了 L 水厂原水中溶解性有机物的组成。L 水厂原水中溶解性有机物主要是疏水性有机酸(腐殖质类)，约占 DOC 的 63.4%(其中分子量较小且溶解度较高的富里酸占 总腐殖质的 83%)，这部分有机物主要来源于高山雪化时，山上土壤中腐烂的树叶、植物 的渗漏液，国内外研究认为一般河水中腐殖质类有机物占 DOC 的 40—60%，说明 L 水厂原水腐殖质含量较高; 其次为疏水中性物质，约占 DOC 的 12.9%，主要是一些碳水化合物: 亲水性有机酸(7.9%)，主要是一些含羟基酸官能团的低分子有机物: 亲水性有机碱(5.9%)和亲水中性物质(4.0%)主要是一些以蛋白质、氨基酸、多肽和多糖为主，在水体中含量不高; 疏水性有机碱(5.9%)。 可见，L 水厂原水属于高腐殖质含量的天然水体，受污染较小。

2.2 原水中不同有机物的卤乙酸生成活性

不同有机物的结构组成不同，氯化活性也不同。从图 3 可知，原水中疏水性有机酸的卤乙酸生成潜能最大(其中腐殖酸的卤乙酸生成潜能约为 33μg/mgDOC; 其次是富里酸(18μg/mgDOC); 疏水性有机碱、疏水中性物质、亲水性有机酸、亲水性有机碱和亲水 中性物质的卤乙酸生成潜能很小，大约在 7~ 11μg/mgDOC 之间。共同之处是六种有机物生成二氯乙酸(DCAA)的活性都明显高于三氯乙酸(TCAA)。

由图 5 可知，富里酸(占 DOC 的 52%)生成的卤乙酸最多，占卤乙酸总生成潜能的 58.3%腐殖酸(占 DOC 的 11%)次之，占卤乙酸总生成潜能的 22.2%。可见，水中疏水性有机酸产生的卤乙酸约占全部有机物氯化后生成的卤乙酸的 80.5%。由以上分析可得出: 卤乙酸的前体物主要是疏水性有机酸。

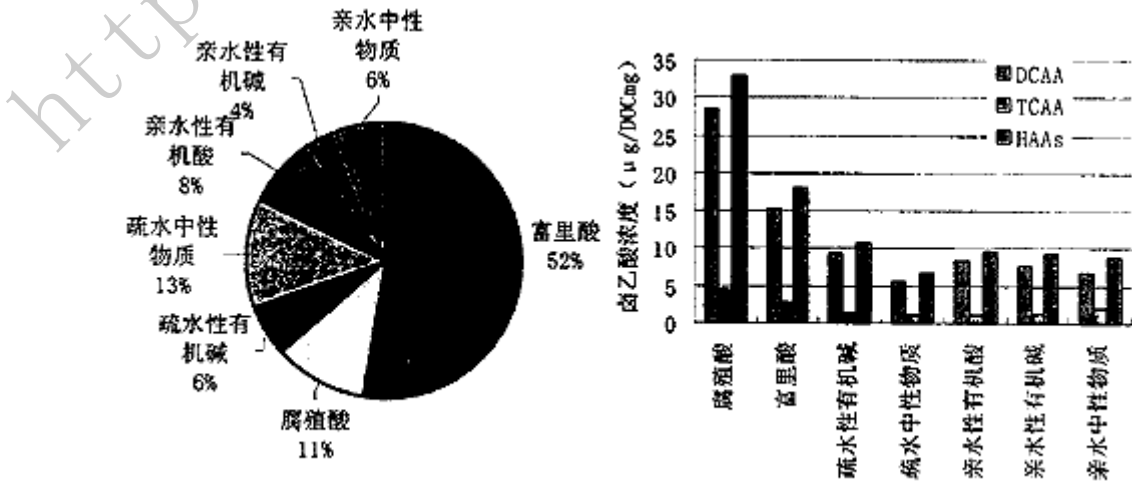


图 2 原水中有机的组成分布图 图 3 原水各有机物的卤乙酸生成活性



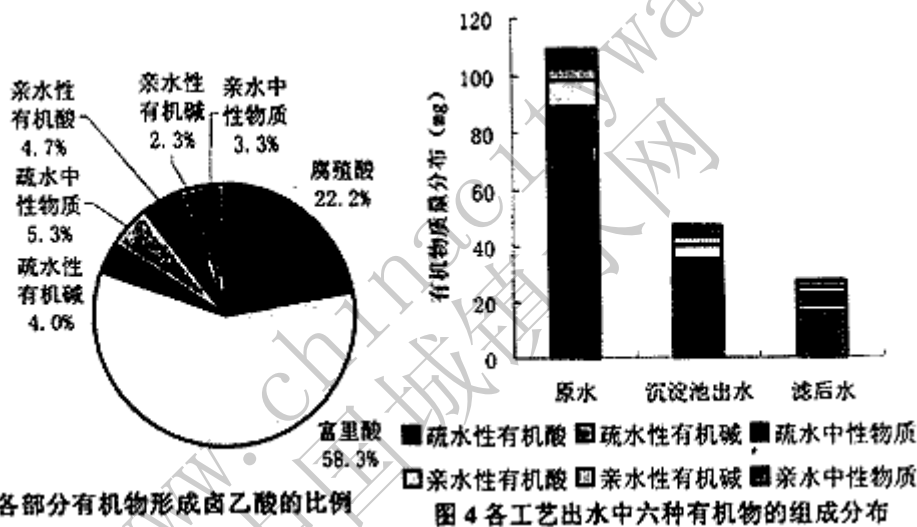
2.3 水处理工艺过程中有机物的变化

六种有机物在水处理工艺中的变化如图4。由图4可知,各工艺(混凝、沉淀、过滤)对水中有机物的去除具有选择性,其去除率与水中有机物的组成、形态有密切关系。

混凝沉淀对溶解性有机物具有很好的去除效果,去除率为57%。其中,对疏水性有机酸、疏水中性物质的去除效果最好,去除率在63%和64%;其次为亲水性有机酸和亲水中性物质,去除率在47%和44%对疏水性有机碱和亲水性有机碱的去除特性最差,在25%和16%;可见混凝沉淀对大分子有机物的去除效果较好,这一点与国内外的研究结果相一致。

由图4可知,滤池对总溶解性有机物的去除效果比混凝沉淀差,去除率为6%。其中对亲水性有机酸去除效果最好(36%),其次为疏水性有机碱(21%),对疏水性有机酸、疏水中性物质、亲水性有机碱和亲水中性物质的去除效果较差,去除率在1%~13%之间。

由以上分析可知,混凝沉淀对天然有机物中的疏水中性物质和疏水性腐殖质有很好的去除效果。由前面2.1和2.2可知,L水厂原水有机物中主要以疏水性有机酸(腐殖质类)为主,这部分有机物又是卤乙酸的主要前体物。因此,可通过加强混凝、沉淀来去除卤乙酸的前体物,以降低后氯化产生的消毒副产物,确保供水水质。



3 结论与建议

1)L水厂原水中溶解性有机物主要是疏水性有机酸(腐殖质类),约占DOC的63.4%,属于腐殖质含量较高的水体。

2)六种有机物的卤乙酸生成潜能不同,而且生成二氯乙酸的活性明显高于三氯乙酸(二氯乙酸浓度占总卤乙酸浓度的750%~88%)。腐殖酸生成卤乙酸的能力最强,大约为33PdmgDOC。

3)卤乙酸的前体物主要是疏水性有机酸,可通过加强混凝、沉淀去除这部分有机物,来控制水中卤乙酸浓度。

4)各处理工艺(混凝、沉淀、过滤)对水中有机物的去除具有选择性,其去除率与水中有机物的组成、形态有密切关系。

5)混凝沉淀对总溶解性有机物具有很好的去除效果,去除率为57%。其中,对疏水性有机酸、疏水中性物质的去除效果最好,去除率在63%和64%。

6)滤池对总溶解性有机物的去除效果比混凝沉淀差,去除率为6%。其中对亲水性有机酸去除效果最好。

参考文献:



- 1 Hartman, David J;et al Disinfection by-products precursor removal by GAC and alum coagulation.
- 2 Heller-Grossman,L ;et al.Formation and distribution of haloacetic acids, THM and TOX Chlorination of bTOmide“richlakewater.WaterResearCh。 1993, 27(8): 1323—1331
- 3 Chang, Cheng-Nan; Hsu, china-Feng; Chao,A,C lin.J.G Characteristics of the disinfection by-products(DBPs)and process Control techniques of the disinfection process using preozonation and post-chlorination.water Supply,13(3-4):95-100
- 4 Standard Methods For The Examination of Water And Wastewater, 19thedn.,American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation,1995.
- 5 J.A.Leenheer,Comprehensive Approach to Reporative Isolation and Fractionation of Dissolved Organic Carbon From Natural Waters and Wastewaaters, Environ, Sci. & Tech.,1981,15(5)578-587

http://www.chinacitywater.org
中国城镇水网