

文章编号: 1006-6780(1999)06-0053-06

水中有有机物和水处理工艺相关性分析

吴舜泽, 王宝贞

(哈尔滨建筑大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 1500090)

TU991.2

摘 要: 在介绍水中有有机物典型分类方法(分子量分级、亲水性憎水性分类)的基础上, 阐明了不同分类有机物与水处理工艺之间的关系。混凝沉淀主要去除水中大分子、憎水性的有机物, 活性炭倾向于吸附中间分子量、与自身孔径分布相一致的憎水有机物, 臭氧氧化出水分子量减小, 适量臭氧投加量可以增强有机物的可吸附性, 憎水性的大分子有机物是纳滤膜优先去除的主要对象, 同时这一部分有机物也是膜污染的主要原因。不同的水处理工艺有不同的特定有机物去除对象, 不同有机物对不同工艺产生不同的影响。

关键词: 有机物; 水处理工艺; 有机物分类**中图分类号:** TU991.2 **文献标识码:** ACorrelation analysis between characteristics of organics in
water and water treatment processes

WU Shun-ze, WANG Bao-zhen

(School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin University of Civil Engineering & Architecture, Harbin 150090, China)

Abstract: Based on the description of the typical fractionation methods of organic matter in water, such as the apparent molecular weight (AMW) and humic substance content, the correlation between characteristics of organics in water and different water treatment processes are presented. High AMW and hydrophobic organics fraction can be expected to be more amenable removal by using chemical coagulation, activated carbon can preferentially remove organics with intermediate AMW and matching to pore size distribution, ozone can degrade organic compounds with high molecule weight into those with smaller ones, which leads to the improvement of activated carbon adsorption. Hydrophobic organics are shown to be responsible for nearly all permeating flux decline and are highly rejected by NF membrane than hydrophilic organics. Certain processes are effective in removing specific removal fraction organics, and organics with different characteristics have different effect on water treatment processes.

Key words: organic matter; water treatment processes; organic matter fractionation

0 前言

水中有有机物对水处理工艺和水质有很大的影响, 它使水呈现一定的色度、嗅、味, 增加了混凝剂和消毒剂的用量, 对混凝、沉淀、过滤、消毒等处理效果都有影响, 它是管网中微生物繁殖的物质基础, 有机物可以与金属结合或复合并直接影响有毒金属在水中的迁移, 干扰和影响其他污染物的去除, 形成各种消毒副产物^[1-3]。人们开发并利用如活性炭吸附、氧化、膜技术等工艺来去除水中的有机物, 但是同样工艺的处理效果往往相差很大甚至截然相反, 有时这与具体的工艺参数等有一定的关系, 但是水中有有机物对水处理工艺的影响以及有机物性质与水处理工艺的相互协调与否是影响有机物去除效果的两个重要因素, 这种影响以前关注较少, 往往笼统地以原水水质的不同来加以解释。各

收稿日期: 1999-06-07

作者简介: 吴舜泽(1971-), 男, 哈尔滨建筑大学博士生。

种有机物去除工艺都有特定的有机物分离对象,不同性质的有机物对水处理工艺运行效果有不同的影响^[4-5],本文主要从这个角度出发来探讨水中有机物与水处理工艺的相互关系。

1 定性分类方法

由于水中有机物种类繁多,浓度不一,性质各异,相应的物理化学行为也各不相同,因此对水中有机物进行分析时,不可能也没有必要一一鉴定其中的具体有机物组分,可行的、能指导工程实践的方式是根据水中有机物的理化特性将它们分为不同的形态加以研究^[6-8]。这里主要讨论水中有机物的分子量分级、亲水憎水性分类,典型的有机物形态的定性分类分析如图1所示。

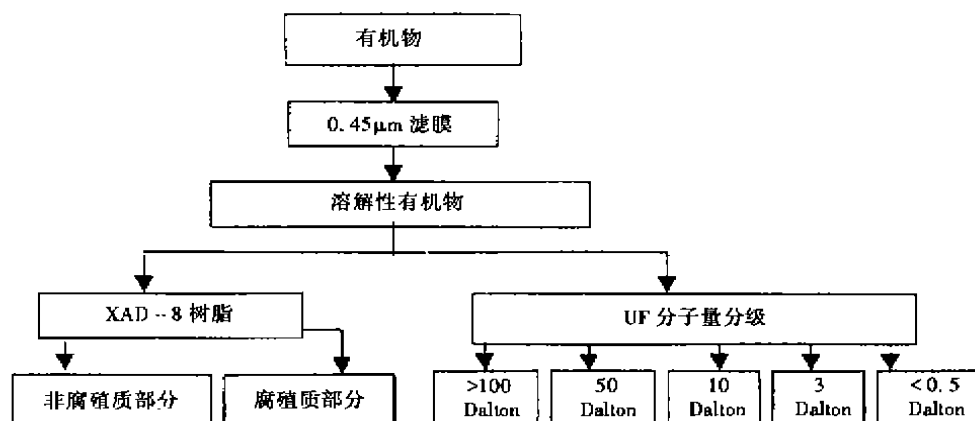


图1 水中有机物典型分类方式

有机物分子量分布可以用超滤膜(UF)、凝胶排斥色谱(GPC)、小角度X-射线散射等方法测定,超滤膜和凝胶排斥法操作不是太复杂、费用相对较低,因此在实践中应用较多^[9-15]。图1所示的分子量分级就是利用截留分子量分别为100 000Dalton, 50 000Dalton, 10 000Dalton, 3 000Dalton, 500Dalton的5种超滤膜来完成的,这种超滤膜是低蛋白质亲和力的、亲水的、高溶质回收率的,而且对有机物的截留率随分子量变化的曲线较陡,只有小于膜的切割分子量的有机物才能通过膜并成为渗透液的一部分。在实际分析中,透过0.45μm膜的有机物被认为是溶解性的有机物,相应的渗透液依次流经孔径稍小的超滤膜,这样如图1所示的超滤膜有机物分子量分级实际上是将原水分成颗粒性有机物(不能通过0.45μm膜的那一部分有机物)、分子量大于100Dalton、100~50Dalton、50~10Dalton、10~3Dalton、3~0.5Dalton、小于0.5Dalton等7部分,并以各自渗透液的有机物浓度(如TOC、THMFP、UV₂₅₄等)表示该分子量范围中的有机物的多少。凝胶排斥色谱也称凝胶过滤色谱,进水连续地流过装填具有一定孔径分布的凝胶的色谱柱,不同分子量的溶质扩散速度不同,分子量大的有机物不能进入凝胶的微孔(固定相)中因而可以较早地从色谱柱中淋洗而出。凝胶色谱分子量分析结果受浓缩程度和方法(如旋转蒸发、冷冻、吸附-脱附)、凝胶种类和纯度(一般选用Sephadex凝胶色谱)以及淋洗液性质(如pH值、离子强度)等的影响^[16-18]。相对来说,凝胶色谱法受pH值的影响较大,有时凝胶色谱分析得出的分子量稍大于超滤膜分级的分子量数据^[9]。

在酸性条件下(一般采用pH=2),原水流经XAD-8树脂后,憎水有机物部分(即腐殖质部分有机物,包括腐殖酸和富里酸^[10])可以吸附在大孔树脂中,用NaOH等对树脂进行洗涤就可以回收这一部分,而该树脂对亲水性有机物(即非腐殖质部分)吸附较少,树脂出水可以认为是由亲水酸、蛋白质、氨基酸、碳水化合物等亲水有机物组成^[3,5,8,16]。由于腐殖质的酸性基团具有的一定的电荷密度并对有机物在水中的稳定性和混凝等水处理工艺有一定的影响,因此上述分类所得到的腐殖质部分可以通过分子量分级来进行进一步的划分,还可以通过强碱滴定方式测量特定的酸性官能团如羧酸和苯酚酸性等来分类,前者指的是在pH>6时离子化的有机物,而后者只有在pH>8时才是离子化形态,不同酸性的有机物对水处理工艺的影响也是各不相同的,如富里酸具有高的羧酸酸性,比低电荷密度的腐殖酸更难以被混凝电性中和而去除,低电荷密度的有机物也较易被活性炭所吸附,简单降低pH值就可

以减少电荷密度而使活性炭吸附处理效果变好^[8,10,16]。一般认为亲水性的、非腐殖质部分有机物对水质影响较小,但是一部分亲水性有机物与氯反应生成 THM 的活性较强,而且非腐殖质部分有机物一般在 BDOC、AOC 等中占据绝大部分,对管网水的生物稳定性等影响较大,所以也应该对亲水性有机物加以重视^[5,10]。传统的憎水性亲水性分类方法比较复杂,一般将不同的吸附树脂和不同离子交换树脂以及不同的洗脱回收方法等组合起来,同时考虑各种溶剂洗涤、各种组分的回收等^[6~8]。目前往往采用连续分离-直接测定法^[6],直接测定树脂进水和出水的 TOC、UV₂₅₄ 等参数,考虑空白后,以出水的有机物浓度表示亲水性的有机物的多少,以进水和出水的有机物浓度的差值表示憎水性腐殖质类有机物的多少。XAD-7 树脂、活性炭、溶剂萃取等其他方法也可以用于对水中的有机物进行腐殖质和非腐殖质的分类^[18~22]。

上述分类方法都受一些因素的影响,相应的分子量并不是真正意义上的分子量的绝对值,吸附树脂出水中也有少量是憎水性有机物存在,所以这些有机物分类都是一种实践意义上的操作定义,上述分类得到的各个组分都是有实际意义的,可以用于水处理的分析和工程实践。

2 相关性分析

Amy 等对水样进行臭氧氧化、粉末活性炭(PAC)吸附、铝盐混凝处理,通过比较进水和出水有机物的有机物性质来探讨相应的水处理工艺的特点^[10]。

图2中纵坐标是特定分子量范围内水样 DOC 占原水总 DOC 的比值。臭氧氧化(臭氧投加量为 7.1mgO₃/L)、混凝(铝盐投药量为 5mgAl/L)、PAC 吸附(50mgPAC/L)的 DOC 去除效率分别为 22%、66%、50%,其中臭氧氧化前后 DOC 变化最小,臭氧氧化对分子量大于 5000 的有机物有一定的去除,小分子有机物如分子量在 5000 以下的有机物总量反而有一定的上升,在一般的臭氧投加量下,臭氧并不能将有机物完全氧化为二氧化碳和水,因此 DOC 下降不多,臭氧氧化出水有机物分子量明显减少。混凝对水中的有机物去除效率最高,它的主要去除对象是分子量大于 5000 的有机物,这一部分主要是憎水的腐殖质部分。PAC 吸附的主要对象是中间分子量(如 1000~10000)的有机物。原水和三个工艺出水的 UV₂₅₄/DOC 的比值分别为 0.0479、0.0218、0.034、0.039,这个指标是衡量水中有机物芳香构造化程度的一个指标,它们反映单位有机物中吸收紫外线的芳香族等有机物的比例减少了,各个工艺出水有机物芳香构造化程度都有一定的降低。由此看来,臭氧氧化、混凝、活性炭吸附都是倾向于优先去除水中吸收紫外线的有机物,都对水中亲水性、小分子的、非腐殖质部分的有机物去除效率不高。

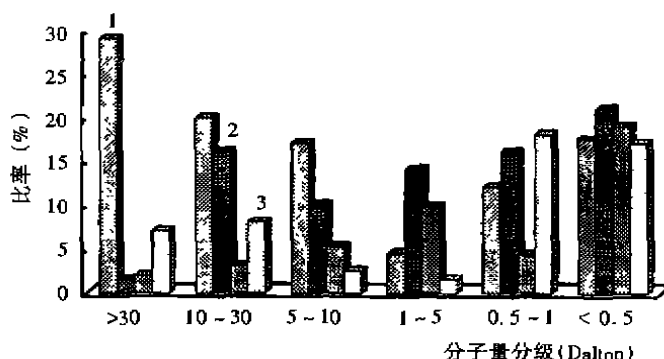


图2 不同工艺出水有机物分子量分级对比

1. 原水; 2. 臭氧氧化; 3. 混凝

实验发现,适量剂量的臭氧投加量使有机物的分子量变小,原来因孔径空间排斥位阻作用不能进入活性炭微孔的有机物也变为可吸附的,因此臭氧生物活性炭联用技术具有较好的有机物去除效率。在中间投量(3mg/L左右)时,臭氧氧化有 12%~13% 的 COD_{Mn} 去除效率,臭氧氧化增加了有机物的可吸附性,此时 GAC 的效率高达 66%~67%,系统处理效果最好。提高臭氧投加量后,水中有机物的极性增加,反而不利于活性炭的吸附去除,活性炭效率反而大幅度降低^[1,23]。

法国 Moule 水厂原水经过澄清(混凝、气浮、砂滤)后,通过凝胶色谱法进行进水和出水分子量分析后发现^[1,5],最初出峰的有机物即大分子有机物是澄清工艺主要去除对象,相应的进水和出水峰面积相差较大,出水中的 UV/DOC 比值也有一定的下降,如凝胶色谱分子量分级图中的第一个峰 UV/DOC 比值从进水的 1.4 降到 0.7,进水出水的色质联机分析发现蛋白质、羧酸等去除了 50%,而憎水性的聚合芳香族有机物去除了 75%,这也说明澄清工艺倾向于优先去除水中大分子的、憎水性

的、腐殖质类的有机物。

很多实验的结论与上述结果是一致的。图3是 Douglas 用 GAC 吸附、 O_3 氧化、铝盐混凝过滤处理美国 Ohio 河河水的中试实验情况^[3]。他将水中有机物分为亲水有机物和小分子量有机物两类,之所以这么划分,是因为这两类有机物都是传统水处理工艺中比较难以去除的。臭氧氧化对水中有机物总量去除不多,对 DOC 去除效率仅 0% ~ 10%,但是它使憎水性有机物含量从进水的 57% 下降到出水的 38.5%,它对 UV_{254} 的去除效率较高(40% ~ 50%),臭氧氧化后,亲水性有机物的绝对含量和相对比例都有增加。铝盐混凝对 DOC 的去除效率为 18% ~ 25%,混凝出水亲水性有机物相对含量也有增加。活性炭去除有机物的效率最高,具体说来,在刚开始运行时(即图3中 GAC1),此时活性炭吸附出水 and 进水 TOC 的比值为 0.14,活性炭柱出水中基本是亲水性的、小分子量有机物,当有机物出现泄露时(即图3中 GAC2 所示),出水和进水 TOC 的比值为 0.43,出水中有一部分憎水性的、大分子量的有机物出现,表现为本体有机物与亲水性有机物或者小分子量有机物 DOC 数值之间有一定的差值,此时它仍然对水中的憎水性有机物有一定的吸附去除能力。实验还发现臭氧氧化和混凝后亲水性有机物氯化形成 THM 的能力较强。

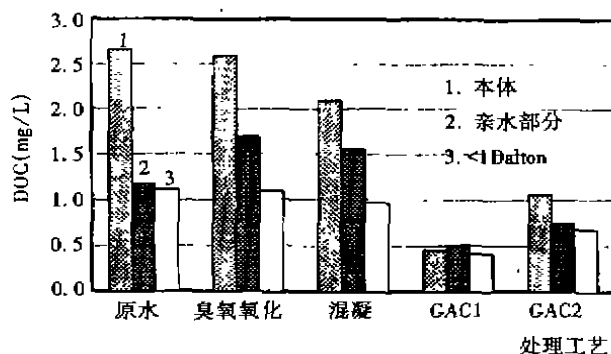


图3 不同处理工艺出水有机物分类对比

水中有机物的存在对活性炭的吸附、嗅味和杀虫剂、氯仿等微量有机污染物效果影响很大,水中天然背景有机物浓度相对较高,它们与氯仿等微量有机污染物竞争吸附位置或活性点,这些背景有机物还会造成活性炭孔径堵塞,阻止目标有机物进入活性炭的微孔有效吸附面积,并减少活性炭的吸附容量,因此它们对活性炭水处理工艺影响较大^[2-4]。为了提高活性炭对杀虫剂的吸附效果,考察了纳滤和快速砂滤预处理工艺的对活性炭吸附效率以及使用寿命的影响^[11,34]。快速砂滤出水再经过活性炭吸附后,出水中的杀虫剂(Atrazine、Bentazon)浓度仍然较高,60 000 倍床体积时开始出现泄露。而同样浓度的纳滤膜出水(浓缩后 TOC 都是 1mg/L)为活性炭进水时,500 000 倍床体积时杀虫剂的浓度仍然小于 0.1ng/L,活性炭碳床的使用周期为 550 000 床体积,是前者的 9 倍。快速砂滤出水有机物分子量比纳滤膜出水大,使活性炭孔径堵塞较严重,对活性炭吸附效果影响较大。对活性炭进水采用了臭氧氧化处理,随着臭氧加入量的增加,本底有机物的极性增加、分子量变小、可吸附性变差,此时活性炭对目标有机物杀虫剂的吸附效率增加,碳床的使用寿命也增加了 30% ~ 70%。这说明水中本底有机物的影响主要表现在减少了杀虫剂的吸附容量、堵塞活性炭的微孔。实验中还采用活性炭纤维(ACF)做了对比实验,有意思的是,同样情况下,水中有机物对活性炭纤维吸附杀虫剂影响不大,活性炭纤维孔径是单一的微孔,有资料显示 ACF 只能有效吸附分子量为 300Dalton 的有机物^[25],水中大部分有机物不能被活性炭纤维有效吸附,所以它吸附去除小分子的杀虫剂效率高而且使用寿命长,ACF 吸附目标有机物的使用寿命比活性炭增加了 3 ~ 5 倍。

Gayle 等的实验试图从另外一个角度说明水中有机物对活性炭吸附的影响^[4]。他们主要探讨水中各种不同分类的有机物对活性炭吸附效率的影响以及 MIB(2-甲基异茨醇,分子量为 215)的竞争吸附关系。分析结果如图4所示,原水经超滤膜分子量分级后,小分子的有机物对微孔体积有较大的影响,大分子的有机物对过渡孔体积有较大的影响,不分级的原始有机物对实验所用的木质活性炭的过渡孔体积有一定的影响。对活性炭吸附 MIB 影响最大的是分子量小于 500 的有机物,它与目标有机物尺寸类似,共同占

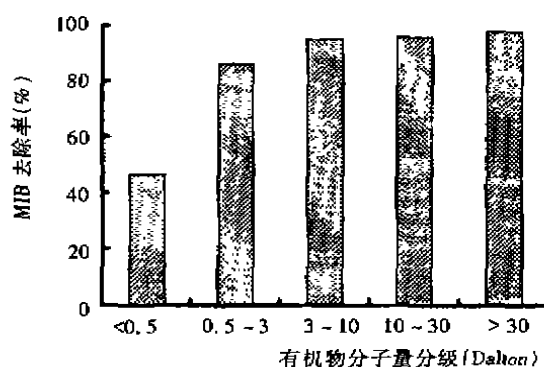


图4 不同分子量有机物对活性炭吸附 MIB 的影响

有同一类吸附位置,形成直接的竞争吸附关系分子量。大分子的有机物占据活性炭的稍大一些的孔径,所以影响不大,而大于30 000以上的有机物吸附MIB的曲线是与没有有机物存在时吸附曲线是类似的(去除效率都在98%以上)。

对纳滤膜(截留分子量为1000)进水进行XAD树脂吸附分级,发现纳滤膜对憎水性有机物、亲水性有机物的去除效率有很大的差别^[26]如图5所示。纳滤膜对憎水性有机物的去除效率(96%左右)远大于对亲水性有机物的去除效率(62%~42%),对不分级的本体有机物的去除效率(77%~82%)介于两者之间。以不同PAC吸附时间的出水作为纳滤膜的进水时,纳滤膜也有不同的有机物去除效率,如图6所示。活性炭对中间分子量的有机物有良好去除效果,大分子有机物难以进入活性炭的微孔,小分子的有机物亲水性太强也难以被活性炭有效吸附,PAC吸附出水中大于30 000和小于1000的有机物含量相对上升,而中间分子量(如1~3Dalton, 3~10Dalton, 10~30Dalton)的有机物随着接触时间的增加有一定的下降,可吸附性越强的有机物越可以在较短的接触时间内被活性炭所吸附去除。而PAC接触时间越长,纳滤膜去除有机物的效率越小,反映出活性炭所吸附去除的正好是纳滤膜也比较容易去除的那一部分有机物(憎水性有机物)。水中有机物的亲水性和憎水性的不同还对纳滤膜的膜污染也有显著的影响。憎水性有机物较易聚集在固液表面而形成对膜的污染,而亲水性有机物、小分子有机物可以比较畅通地透过膜,一般对膜的产水量影响较小。因此亲水性有机物含量较多的进水应该选用更紧密的纳滤膜,而进水中憎水性有机物含量较多时,系统要更频繁的反洗等来维持一定的产水量。这些说明纳滤膜的截留机理不仅仅是简单的筛分作用,有机物溶质与膜的相互作用对纳滤膜的处理效率和运行性能都有很大的影响。

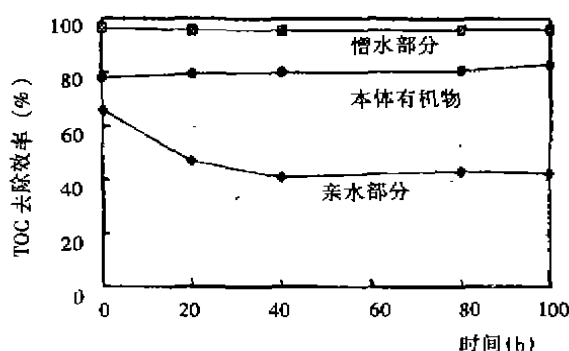


图5 纳滤膜对不同分类有机物的去除效率对比

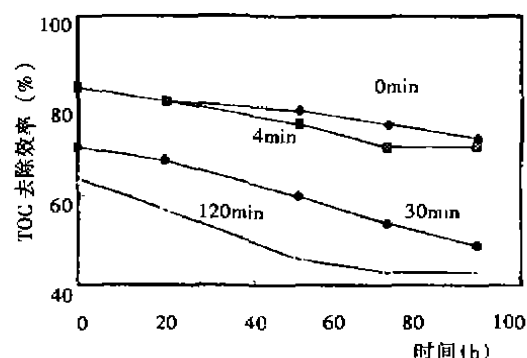


图6 PAC预处理时间对纳滤膜效率的影响

3 结论

一般地,适量浓度的臭氧氧化对水中有机物总量去除不多,但是相应的出水分子量变小、极性变大、可生物氧化性和可吸附性变强。进水有机物主要集中在5000~10000分子量范围中,可以选择化学混凝。但是同样的进水如果用活性炭吸附处理工艺的话,相当一部分大分子有机物可能因为体积排阻作用而进入不了活性炭的微孔有效吸附面积中。GAC吸附的主要作用一般是1000~5000分子量的中间尺度的有机物,ACF单一的微孔可以有效吸附的有机物分子量较小,活性炭的吸附效果受有机物分子量分布等因素的影响较大。低分子量、亲水性较强的有机物难以被混凝和吸附等传统的水处理工艺去除,可以选择氧化、生物处理和膜技术。膜技术一般对大于自身截留分子量的有机物有较好的去除,NF膜对憎水性有机物去除效率相对较高,但相应的膜污染现象也较严重。各种不同的工艺对水中不同分类性质的有机物去除效率是不相同的,各种工艺都有特定性质、分类的有机物去除对象。同时,水中有机物对各种工艺的运行效果有很大的影响,我们只有弄清楚各种工艺与水中有机物的相关性后,才有可能对各种工艺的特点和应用效果有一个更深入的了解,才有可能根据不同的原水性质选择合适的水处理工艺。原水中的有机物分类使我们能够预计某一工艺的处理效果和可行性并发现潜在的水处理工艺组合,而出水的有机物分布给了我们了解水处理工艺运行效果好坏的依据。水中有机物分类是了解水处理工艺的一扇窗口。

参 考 文 献:

- [1] 吴舜泽. 活性炭-膜法饮用水深度处理系统的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨建筑大学, 1999.
- [2] Joseph, G. J., et al.. Selected processes for removing NOM: an overview[J]. J. AWWA, 1995, 87(1): 64-77.
- [3] Dougias, M. O., et al.. NOM characterization and treatability[J]. J. AWWA, 1995, 87(1): 46-63.
- [4] Gayle, Newcombe et al.. Influence of characterised NOM on activated carbon adsorption: II effect on pore volume distribution and adsorption of MIB[J]. Wat. Res., 1997, 31(5): 1065-1073.
- [5] Duguer, J. P., et al.. Influence of NOM on water treatment[J]. Water Supply, 1998, 16(1): 505-509.
- [6] 刘文新. 京密引水天然有机物的形态[J]. 环境化学, 1994, (4): 296-300.
- [7] 陶澍. 引滦水中天然有机物的形态及紫外吸收特征[J]. 环境科学, 1993, (1): 13-16.
- [8] Jerry, A. L., et al.. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters[J]. Envir. Sci. & Technol, 1981, 15(5): 578-587.
- [9] Gary, L. A., et al.. Comparing gel permeation chromatography and ultrafiltration for the molecular weight characterization of aquatic organic matter[J]. J. AWWA, 1987, 79(1): 43-49.
- [10] Gary, L. A., et al.. Molecular size distribution of dissolved organic matter[J]. J. AWWA, 1992, 84(3): 67-75.
- [11] Schnoor et al.. Trihalomethane yields as a function of precursor molecular weight[J]. Envir. Sci. & Technol, 1979, 13(9): 1134.
- [12] Veenstra, J. N., et al.. Seasonal variation in THMs level in an Iowa river water supply[J]. J. AWWA, 1980, 72(10): 583.
- [13] Rest, C., et al.. The Removal of specific molecular weight fraction of THMFP by Alum coagulation[J]. Proc. 1983 AWWA Ann. Conf. AWWA, 1983.
- [14] Oliver, B. G., et al.. Chloroform production from the chlorination of aquatic humic matter: the effect of molecular weight, environment and season[J]. Wat. Res., 1980, 14(3): 1137.
- [15] Gjessing, E. T.. Ultrafiltration of aquatic humus[J]. Envir. Sci. & Technol, 1970, 4(5): 437.
- [16] Michael, R. C., et al.. Molecular weight distribution, carboxylic acidity and humic substances content of aquatic organic matter. Implication for removal during water treatment[J]. Envir. Sci. & Technol, 1986, 20(10): 1026-1032.
- [17] Natascha, A., et al.. Toxicity-directed fractionation of organic in tannery wastewater with regard to their molecular weight and polarity[J]. Water Res., 1998, 32(9): 2583-2592.
- [18] Malclon, R. L., et al.. Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water and wastewater[J]. Envir. Sci. Tech., 1992, 18(2): 597-607.
- [19] Amench, L., et al.. Fractionation of DOM from surface water using macroporous resins[J]. Wat. Res., 1997, 31(2): 2987-2997.
- [20] Allard, B., et al.. Humic substances in the aquatic and terrestrial environment[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1991.
- [21] Naoyuki, M., et al.. Fractionation and characterization of brown colored components in heat treatment liquor of waste sludge[J]. Wat. Res., 1996, 30(6): 1361-1368.
- [22] Goppy, R., et al.. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater[J]. Wat. Res., 1998, 32(1): 125-135.
- [23] 王宝贞. 水污染控制工程[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [24] Hopman, R., et al.. The impact of NOM presence on pesticide removal by adsorption: Problems and solution[J]. Water Supply, 1998, 16(1): 497-509.
- [25] 刘征宇. ACF的孔结构控制和表面改性[J]. 离子交换和吸附, 1997, (5): 455-460.
- [26] James, A. N., et al.. Influence of NOM composition on NF[J]. J. AWWA, 1996, 88(3): 53-66.