

水中腐植酸的臭氧化特性研究

金鹏康, 王晓昌, 王洪波, 何自琦

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: 根据小型实验研究结果, 分析了水中腐植酸的氧化反应特性, 探讨了用 E_{254} , TOC 以及二者的比值 E_{254}/TOC 评价臭氧化功效的可能性。臭氧化的主要功效不在于降低以 TOC 为代表的水中有机物总量, 而是改变了有机物的性质和结构, 降低了有机物的紫外吸光度 E_{254} , 改善了有机物的生化降解性。

关键词: 腐植酸; 臭氧化; 紫外吸光度; 生化降解性

中图分类号: X 52

文献标识码: A

文章编号: 1006-7930(2000)04-0334-04

A study on the characteristics of ozonation of aquatic humic substances

JIN Peng-kang, WANG Xiao-chang, WANG Hong-bo, HE Zi-qi

(School of Environmental & Civic Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Based on the experimental results, this paper analyzed the characteristics of ozonation of aquatic humic substances and discussed the suitability of using E_{254} , TOC and/or E_{254}/TOC to evaluate the effect of ozonation. Ozonation does not result in a substantial removal of total organic carbon (TOC), but a remarkable reduction of E_{254} (UV absorbance at 254 nm). This reflects a change in the characteristics and structure of organic matters and an improvement of their biodegradability.

Key words: humic acids; ozonation; UV absorbance; biodegradability

近年来,随着自来水原水污染的加剧和水质标准的提高,臭氧在自来水的深度处理中越来越广泛地得到应用,运用臭氧的主要目的包括臭氧消毒、臭氧去除水的异臭味、臭氧与生物处理结合去除三卤甲烷先质。许多研究表明,对于大肠杆菌、病毒等,臭氧的灭活效率是自由性氯的 2~10 倍,而对于贾第虫孢囊、隐孢子虫等,臭氧的灭活效率则是自由性氯的数百倍^[1]。臭氧去除水中的异臭味的效率非常高,地表原水混凝沉淀后加臭氧化可使土臭素和甲基异冰片(MIB)等异臭味物质浓度降低 85% 左右,再加生物活性炭处理则可达到 100% 的去除率^[2]。以日本为例,目前进行给水深度处理的水厂中,产水量在 25 万 m^3/d 以上的基本上都采用臭氧与生物活性炭组合的处理方式^[3]。这些水厂的深度处理运转实践表明,经臭氧处理后,在有效抑制水的异臭味的同时,三卤甲烷生成能($THMFP$)也大幅度降低^[4],同时水中有机物的生化降解性能也得到改善,从而经后续的生物活性炭处理可达到较高的 TOC 去除率。

对于臭氧消毒和臭氧去除水的异臭味,在反应机理的研究方面进行的工作相对来说比较深入,人们

收稿日期: 2000-03-15

基金项目: 国家冶金局“有偿与资助”基础研究项目

作者简介: 金鹏康(1974-),男,陕西兴平人,西安建筑科技大学博士生

的认识也比较统一,但对于臭氧抑制 *THMFP* 和臭氧与生物处理组合去除水中自然有机物(NOM),目前的研究还不够深入,反应机理也尚不明了,在很多问题上还存在疑点和争论^[4,5]。本文以水中NOM的代表性物质——腐植酸为对象,通过小规模臭氧化处理实验,浅析了腐植酸的臭氧化特性

1 NOM的代表性物质——腐植酸

腐植酸是广泛存在于土壤和天然水中的大分子聚合物,在水中呈高分子电解质和弱酸的特性。腐植酸的分子量通常在500~5000之间,其大分子中的官能团主要包括:芳香酸、酚、芳族二元羧酸、脂肪酸、羟基酸、脂肪族二元羧酸等^[6]。严格地说,腐植酸包括在 $\text{pH} < 2.0$ 的条件下析出和非析出的两部分,前者为腐植酸(HA),分子量往往较高;后者为富里酸(FA),分子量往往较低,且含有更多的一OH和一COOH基团。利用腐植酸的这种酸溶性质可以从水、土壤或污泥中提取出HA和FA。

2 水中NOM的评价指标

2.1 总量评价指标

(1) 总有机碳(TOC): TOC是以水中有机碳元素含量表示有机物总量的参数,在臭氧化处理中用TOC的去除率能表示臭氧对有机物能否彻底氧化和氧化的程度

(2) 溶解性有机碳(DOC): 水中的TOC包括溶解性和非溶解性两部分,通常通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的微孔滤膜对原水进行过滤,滤液的TOC即表示水中的溶解性有机物浓度,称之为DOC。

(3) 紫外消光度(E_{254}): 水中的NOM通常在254 nm的波长处出现吸收峰,用该波长下的消光度可以间接表示有机物的浓度。但是,有机物对紫外光的吸收性与其官能团的构造有关,具有非饱和键的有机物通常显示紫外消光性,而具有饱和键的直链化合物通常不吸收紫外光。因此,在有机物性质和构造发生变化时, E_{254} 值往往不与TOC(或DOC)成比例, E_{254} 也就不能准确地反映水中有机物的总量。

(4) 化学需氧量(COD): COD虽也常用于评价水中有机物的含量,但在测定过程中,水中所有的还原性物质(包括无机物)也消耗氧化剂,故该指标不能精确地表示水中有机物的真实浓度。

2.2 有机物的生化降解性评价指标

(1) 生化需氧量(BOD): BOD反映水中可生化降解有机物的总量,广泛地用于评价有机物的生化降解性。

(2) 可同化有机物(AOC)和溶解性可生化降解有机物(BDOC): AOC和BDOC的测定属于生物鉴定法,它们虽也能反映水中有机物的生化降解性,但测定的目的主要是预测水中(尤其是配水管网中)发生微生物繁殖的趋势。

(3) E_{254}/TOC 比: 前面我们提到紫外消光度 E_{254} 是表示水中有机物浓度的一个指标,但该消光度值与有机物的官能团构造有关。大量的研究表明,具有饱和构造的有机物(非紫外消光性)容易生化降解,而具有非饱和构造的有机物(紫外消光性)不易生化降解。因此, E_{254}/TOC 比可以概略地表示单位TOC的有机物中具有非饱和构造成分的多寡。Goel等^[7]比较了佛罗里达州几种水源中有机物的生化降解性,发现原水的 E_{254}/TOC 比较低的情况下生化降解性较好。丹保等^[8]用类似的方法对水的处理性进行了分类,研究结果表明紫外消光度与TOC的比值在0.02以下的原水适宜于生化降解处理。LICW等^[9]将这一比值定义为‘比紫外消光度’(SUVA),认为SUVA是表征水中NOM性质的重要指标。

(4) 其他指标: 总有机卤化物(TOX)、三卤甲烷生成能(THMFP)是直接表示水中产生三卤甲烷等消毒副产物(DBP)趋势的指标。由于水处理过程中三卤甲烷主要产生于水的氯消毒,需氧量也是间接评价THMFP的实用性指标。

3 实验概要

3.1 原水配制

本实验用的腐植酸有三种: 商品HA(日本和光试剂)、提取HA、提取FA。后两种试剂是从西安附近湖泊底泥中提取。将上述试剂溶入精制自来水(自来水经砂床和活性炭床过滤),配成所需浓度的水。

样,水样都经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,以保证所研究的对象为溶解性有机物(DOC).水样的 E_{254} 浓度均为 0.310 ± 0.005 (1 cm 比色皿),pH 调整在 8.00 ± 0.05 的范围内

3.2 实验方法

腐植酸的臭氧化实验包括静态实验和动态连续实验,静态反应器有效容积为 2.0L,动态连续实验采用气水逆向流反应器,反应器总容积为 20L.反应温度均控制在 20 ± 1 .

4 实验结果

4.1 E_{254} 的去除情况

在静态实验中,对用三种腐植酸配制的原水进行臭氧化反应实验,在不同时刻取样测定处理水在 254 nm 处的紫外消光度值,其结果如图 1 所示.从图中可以看出,不论对哪种腐植酸随着臭氧反应接触时间的延长, E_{254} 降低很快,20 min 后基本上达到稳定值,三种腐植酸(商品 HA、提取 HA、提取 FA)的 E_{254} 最终去除率依次为 81.6%,69.6% 和 51.1%.在所设定的实验条件下,大约在 10 min 后,水中残余臭氧浓度均稳定在 1.0 mg/L 左右,且不随原水条件变化.对于动态连续实验,可以通过改变进气量调整水中残余臭氧浓度,用商品 HA 所做的一组实验结果如图 2 所示.随着水中残余臭氧浓度增大, E_{254} 的去除率基本上按线性关系相应提高.在动态连续流的条件下,水中残余臭氧的最大浓度只能达到 0.85 mg/L 左右的水平, E_{254} 的去除率也略低于静态实验

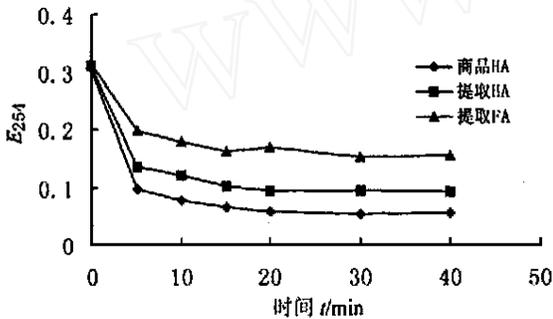


图 1 E_{254} 随臭氧化反应时间的变化(静态实验)

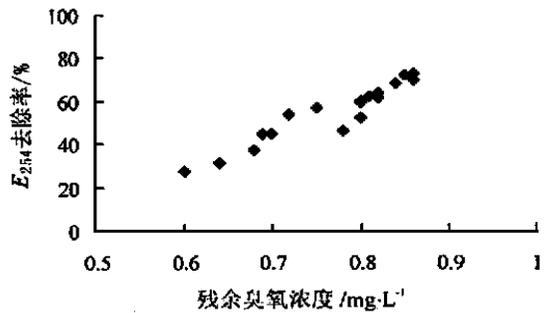


图 2 E_{254} 随残余臭氧浓度的变化(动态实验)

4.2 TOC 的去除情况

与图 1 相应的处理水 TOC 浓度(用 TOC/TOC_0 表示, TOC_0 为原水 TOC 浓度)随反应时间的变化见图 3.随着反应时间的延长,不论对哪种腐植酸,处理水的 TOC 浓度基本上保持不变.与 E_{254} 的变化规律相比可知,尽管经臭氧化后水中对紫外光具有吸收性的有机物,即具有非饱和构造的有机物浓度大幅度降低,但水中由 TOC 代表的有机物总量并未发生变化,也就是说,臭氧并不能将腐植酸这样的有机物彻底氧化为无机物,而主要是改变了有机物的构造和性质

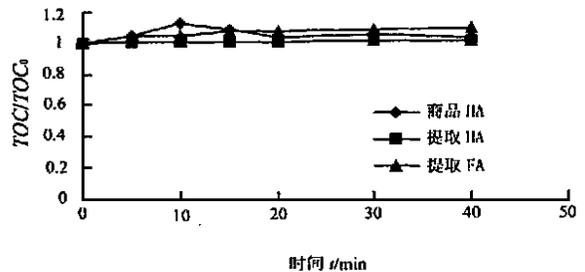


图 3 TOC 随臭氧化反应时间的变化

4.3 E_{254}/TOC 比的变化

将实验数据以 E_{254}/TOC 比的形式进行整理,可得到类似于图 1 的结果.这是由于臭氧化后水的 TOC 浓度基本上保持不变, E_{254}/TOC 比随时间的变化主要取决于 E_{254} 的变化.在实验所用的三种腐植酸中,可知商品腐植酸经臭氧化后 E_{254}/TOC 比的降低幅度最大

4.4 E_{254} 去除率与需氯量去除率的关系

通过测定原水和臭氧处理水的极限耗氯量,我们计算了三种腐植酸在臭氧处理前后的需氯量,所得结果以 E_{254} 去除率与需氯量去除率的关系来表示见图 4.经臭氧化后,随着 E_{254} 的去除,水的需氯量也得

到相应去除,从而 THM 的生成可以得到抑制

5 臭氧化功效的初步评价

从上述实验结果可知,对于以腐植酸为代表的
水中 NOM 的臭氧化处理,用 E_{254} 和 TOC 两个
指标或二者之比 E_{254}/TOC 来综合评价其处理效果
是合适的。长期以来,在臭氧能否去除水中的有机
物,能否降低水的三卤甲烷生成能的问题上一直存
在争论,实验结果往往也不尽相同。显然,尽管 E_{254}
和 TOC 都是表示水中有机物总量的指标,若仅用
其中一种来评价处理效果,得出的结论将是完全不
同的。国外水厂运用臭氧处理的实际运转测定结果
表明,臭氧化本身基本上不能降低水的 TOC 浓度,
但臭氧处理确实一定程度上降低了 $THMFP$ 和 TOX ,臭氧化的这种特征有可能通过 E_{254} 和 TOC 两个
指标来表征

有机物的臭氧化反应比较复杂,一般认为水中具有不饱和构造的烯键、炔键和芳香族单环、缩环容
易与臭氧发生反应,其分解产物多为脂肪酸类。由于臭氧化反应的生成物仍然是有机物,水的 TOC 当然
不能得到显著降低,但是,当有机物大分子上的不饱和键被打破,成为饱和键构造后,其对紫外光的吸收
性能即发生变化,使得 E_{254} 值显著降低。具有不饱和构造的有机物往往不易生化降解,而脂肪酸类等具
有饱和构造的有机物则容易生化降解,因此,臭氧化处理的一个最主要的功效是其改善了有机物的生化
降解性。从这个意义上说, E_{254}/TOC 比是能间接反映有机物生化降解性的指标

6 结 语

臭氧对腐植酸的氧化并不能将有机物彻底转化为无机物,各腐植酸的总有机碳(TOC)浓度在整个
臭氧化过程中基本不发生变化,但臭氧化对 E_{254} 的去除效果很明显,反映了在臭氧化过程中有机物的结
构发生了显著改变,部分具有非饱和构造的有机物(紫外光吸收有机物)转化为饱和构造(紫外光不吸收
有机物)。 E_{254}/TOC 可以作为表示有机物性质的指标。从 E_{254}/TOC 的改变可以看出,臭氧化改善了腐
植酸的生化降解性能,使其有利于生化降解

参考文献:

- [1] FERGUSON D W, GRAMITH J T, MCGUIRE M T. Applying ozone for organics control and disinfection: a utility perspective, controlling disinfection byproducts[J]. JAWWA, 1993, 85(1): 64-71.
- [2] 茂庭竹生. 净水处理におけるオゾン処理の动向[J]. 水道协会杂志, 1995, 64(10): 2-6
- [3] 真柄泰基. 高度净水处理の現状と今後の动向[J]. 水道协会杂志, 1998, 67(12): 2-6
- [4] 王晓昌. 臭氧用于给水处理的几个理论和技术问题[J]. 西安建筑科技大学学报, 1998, 30(4): 307-311.
- [5] 王晓昌. 臭氧处理的副产物[J]. 给水排水, 1998, 24(12): 75-77.
- [6] STUMM W, MORGAN J J. Aquatic chemistry (3rd edition) [M]. John Wiley & Sons Inc 1996 141-143
- [7] GOEL S, HOZALSKIRM, BOUWER E J. Biodegradation of NOM: effect of NOM source and ozone dose[J]. JAWWA, 1995, 87(1): 90-105
- [8] TAMBO N, KAMEIK. Treatability evaluation of general organic matter matrix conception and its application for a regional water and waste water system [J]. Water Research, 1978, 12: 931-950
- [9] LICW, KORSHIN G V, BENJAMIN M M. Monitoring DBP formation with differential UV spectroscopy[J]. JAWWA, 1998, 90(8): 88-100

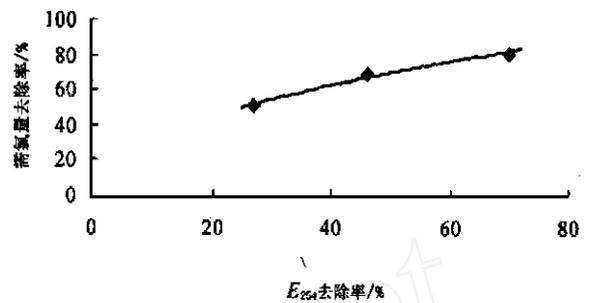


图4 需氯量去除率与 E_{254} 去除率之间的关系