

# 臭氧活性炭工艺中卤乙酸生成潜能与相对分子质量分布关系的研究

伍海辉, 高乃云\*, 贺道红, 徐斌, 芮旻, 赵建夫

(同济大学污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:**通过臭氧生物活性炭和微曝气生物活性炭( $O_3/BAC$  和 micro-aeration/BAC) 2 套工艺研究其对不同相对分子质量有机物去除特点和不同相对分子量有机物生成的卤乙酸及其去除特性。结果表明, $O_3/BAC$  工艺对相对分子质量区间  $>30 \times 10^3$  的有机物去除率超过 90%。 $O_3/BAC$  与 micro-aeration/BAC 出水中,  $UV_{254}$  值表示相对分子质量  $<10^3$  的有机物超过 50%, 相对分子量区间在  $10 \times 10^3 - 30 \times 10^3$  的有机物占 20% ~ 30%; 在  $O_3/BAC$  和微曝气/BAC 工艺出水中, 以相对分子质量  $<10^3$  的有机物生成的卤乙酸最多, 生成 DCAA、TCAA、DBAA 分别为 97.00、38.55、2.10  $\mu\text{g}/\text{L}$  和 104.00、42.75 和 2.92  $\mu\text{g}/\text{L}$ ; 采用各处理单元不同分子量有机物与氯反应生成的 DCAA、TCAA、DBAA 和 THAAs 与相对应的  $UV_{254}$  值进行线性拟合, 相关系数分别为 0.827、0.851、0.815 和 0.878。 $UV_{254}$  与臭氧生物活性炭处理工艺出水中的卤乙酸生成潜能具有较好的线性关系。

**关键词:** 相对分子质量分布; 卤乙酸; 生成潜能; 臭氧; 生物活性炭

中图分类号: TU991.25 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)10-2035-05

## Study Relationship of HAAs Formation Potential and Organic Molecular Weight Distribution in the Process of $O_3/BAC$

WU Hai-hui, GAO Nai-yun, HE Dao-hong, XU Bin, RUI Min, ZHAO Jian-fu

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** We investigated the removal of organic matters with different molecular weight (MW) and HAAs formation potential composed of organic matters with different MW in the two processes of  $O_3/BAC$  and micro-aeration/BAC, and discussed the characteristic of forming HAAs by organic matters with different MW. The results indicated that more than 90% of organic matters with  $>30 \times 10^3$  molecular weight could be removed in the process of  $O_3/BAC$ . In the water treated by the two processes of  $O_3/BAC$  and micro-aeration/BAC, the percentage of organic matters with  $<10^3$  MW exceeded 50%,  $10 \times 10^3 - 30 \times 10^3$  MW was in 20% ~ 30% based on  $UV_{254}$  value as token of organic matters. And the HAAs generated by the organic matters with  $<10^3$  MW occupied the main fraction, and the concentration of DCAA, TCAA and DBAA in the tow processes was 97.00, 38.55, 2.10  $\mu\text{g}/\text{L}$  and 104.00, 42.75, 2.92  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Finally, preferable linear relationship were found between  $UV_{254}$  and HAAs formation potential in finished water of the process of  $O_3/BAC$ , because of the better linear fitting correction coefficient between  $UV_{254}$  and DCAA, TCAA, DBAA and THAAs, that is 0.827, 0.851, 0.815 和 0.878.

**Key words:** molecular weight distribution; haloacetic acids; formation potential; ozone; BAC

1974 年, BELLAR 和 ROOK 发现用氯消毒的水中含有三卤甲烷(THMs)后, 对氯化消毒工艺过程中产生的消毒副产物进行了非常广泛的研究<sup>[1]</sup>。1983 年, Christman 首次发现饮用水中的卤乙酸, 并证明卤乙酸作为氯化消毒副产物中一大类致癌风险较高的物质, 在氯化消毒饮用水中广泛存在<sup>[2]</sup>。目前美国规定饮用水中 5 种卤乙酸最大质量浓度不能超过 30  $\mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[3]</sup>, 我国建设部最新颁布的城镇供水水质标准规定卤乙酸总量不能超过 60  $\mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[4]</sup>。

1985 年, Edzwald 根据原水、常规工艺出水及活性炭过滤出水研究了  $UV_{254}$  与 THMFP 的关系, 发现  $UV_{254}$  与 THMFP 有良好的线性相关性, 相关系数在 0.90 以上<sup>[5]</sup>。另据报道, 饮用水中消毒副产物

的生成量与水中天然有机物有着密切的关系<sup>[6]</sup>。在水处理过程中, 氯与三卤甲烷的前体物质腐殖酸、富里酸等反应所生成的三卤甲烷量与前体物质的浓度(通常用总有机碳 TOC 表示)、投加量、反应时间、反应温度、pH 值等因素有关, Singer 等人指出, 三卤甲烷生成势(THMFP)与原水中 TOC 有较大的线性关系, 并给出了相关公式:

$$\text{THMFP}(\mu\text{g}/\text{L}) = 54.0 \text{ TOC}(\text{mg}/\text{L}) + 46.6$$

相关系数为 0.82<sup>[7]</sup>。所以水处理界在寻求开发新型

收稿日期: 2005-08-22; 修订日期: 2005-11-07

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130)

作者简介: 伍海辉(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为给水处理技术与理论研究。

\* 通讯联系人

的可替代消毒剂和消毒方法的同时,也在积极研究、推广新的水深度处理工艺,有效去除水中消毒副产物前体物。本文将通过臭氧生物活性炭工艺处理黄浦江上游原水,研究其对不同相对分子质量有机物的去除及不同相对分子质量有机物与卤乙酸生成潜能之间的关系。

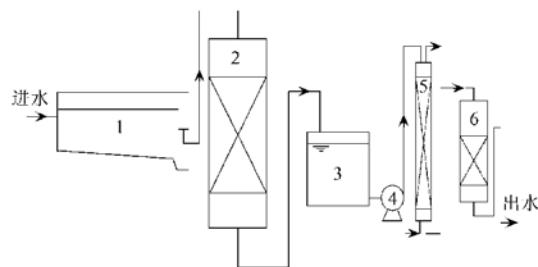
## 1 材料与方法

试验采用常规处理/臭氧活性炭和常规处理/微曝气活性炭2套工艺对比,处理黄浦江上游原水,每套工艺日处理水量为 $0.7\text{ m}^3/\text{h}$ ,工艺流程图见图1所示,原水经混凝、沉淀、砂滤后,与臭氧或微曝气接触数min后从上向下流经生物活性炭。

卤乙酸分析方法采用美国EPA的6251标准测定方法:微量萃取衍生化毛细管气相色谱法<sup>[8]</sup>,分析仪器为日本岛津公司的GC2010气相色谱。卤乙酸生成潜能试验<sup>[9]</sup>:用pH缓冲剂将水样的pH值调节至 $7.0 \pm 0.2$ ,加入过量的自由氯,将水样放在温度 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 培养箱中培养7d,使反应接近完全然后分析水样中卤乙酸,pH应缓冲在规定的数值;在反应结束时,自由余氯应有 $3\sim 5\text{ mg/L}$ 。

有机物相对分子质量分布测试采用超滤膜法<sup>[10]</sup>。超滤膜采用美国Millipore公司生产的Amicon的YM系列,膜材质为改性醋酸纤维素,截留相对分子质量为 $30 \times 10^3$ 、 $10 \times 10^3$ 、 $3 \times 10^3$ 、 $1 \times 10^3$ 。超滤膜在使用前用超纯水过滤,直至出水的

$\text{UV}_{254}$ 和超纯水的相一致。然后浸泡在超纯水中,置于 $4^\circ\text{C}$ 的冰箱保存待用。膜过滤采用平行法,即水样用 $0.45\mu\text{m}$ 微滤膜过滤后,分别通过截留相对分子质量为 $30 \times 10^3$ 、 $10 \times 10^3$ 、 $3 \times 10^3$ 、 $1 \times 10^3$ 的超滤膜,测定过滤液的DOC、 $\text{UV}_{254}$ 和HAAFP(卤乙酸的生成潜能)。各个相对分子质量区间的有机物用差减法求得。



1. 沉淀池; 2. 砂滤池; 3. 清水池; 4. 提升泵;  
5. 臭氧接触塔; 6. 生物活性炭滤柱

图1 臭氧生物活性炭工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram of  $\text{O}_3/\text{BAC}$  process

## 2 结果与讨论

### 2.1 臭氧生物活性炭对不同相对分子质量有机物的去除

控制臭氧投加量 $2\text{ mg/L}$ ,黄浦江上游原水经臭氧/生物活性炭和微曝气/生物活性炭2套工艺处理后水质情况如表1所示。

表1 臭氧生物活性炭和微曝气活性炭处理工艺出水水质

Table 1 Water quality of the water treated by the two processes of  $\text{O}_3/\text{BAC}$  and micro-aeration/ $\text{BAC}$

水质指标	原水	沉淀出水	砂滤1	$\text{O}_3$ 接触后	BAC1出水	砂滤2	微曝气接触后	BAC2出水
浑浊度/NTU	59.9	4.97	0.205	0.174	0.154	0.170	0.182	0.201
pH	7.26	6.96	7.23	7.53	7.46	7.06	7.35	7.32
$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	0.173	0.123	0.121	0.091	0.084	0.120	0.120	0.103
DOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	7.38	5.62	3.716	3.184	2.596	4.16	4.03	3.638

臭氧的标准电极电势为 $2.07\text{V}$ ,具有很强的氧化性能,能够将苯环等稳定分子结构的物质打开,以利于活性炭吸附和生物降解<sup>[11]</sup>,从表1可以看出,经臭氧接触氧化后,再经过生物活性炭柱过滤与经微曝气接触再经过生物活性炭柱过滤相比,有机物指标的去除率明显提高。根据不同相对分子质量有机物的浓度计算的各相对分子质量区间的有机物所占的百分比,结果见表2。 $\text{UV}_{254}$ 值反映的是紫外光范围内容易被吸收的一些含共轭双键或苯环的有机物,臭氧的直接氧化和间接氧化作用能够使得这些

芳香族化合物迅速地降解。从表2可知,经各工艺处理后,该类有机物集中在相对分子质量 $< 10^3$ 范围内,该区间各单元出水的 $\text{UV}_{254}$ 所占比例在50%以上,而DOC值表示有机物经过各工艺处理后主要集中在相对分子质量为 $10 \times 10^3 \sim 30 \times 10^3$ 和 $< 10^3$ 的区间内。

臭氧化对水中有机物相对分子质量分布、亲水性和憎水性都有一定的影响<sup>[12]</sup>,图2是臭氧生物活性炭工艺对黄浦江上游原水经砂滤后水中不同相对分子质量有机物的去除效果。从图2可以看出,

表 2 臭氧活性炭和微曝气活性炭各处理单元的出水相对分子质量分布/%

Table 2 MW distribution of organic matters in the water treated by O<sub>3</sub>/BAC and microaeration/BAC processes / %

水样	有机物指标	> 30 × 10 <sup>3</sup>	10 × 10 <sup>3</sup> ~ 30 × 10 <sup>3</sup>	3 × 10 <sup>3</sup> ~ 10 × 10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup> ~ 3 × 10 <sup>3</sup>	< 10 <sup>3</sup>
砂滤出水	DOC	16	23	12	22	27
	UV <sub>254</sub>	0	20	10	20	50
O <sub>3</sub> 接触出水	DOC	7	12	42	11	28
	UV <sub>254</sub>	0	12	14	20	54
BAC1 出水	DOC	2	29	13	21	35
	UV <sub>254</sub>	0	30	8	12	50
微曝气接触出水	DOC	20	14	18	14	34
	UV <sub>254</sub>	0	22	16	8	54
BAC2 出水	DOC	14	34	22	17	13
	UV <sub>254</sub>	0	20	15	13	52

O<sub>3</sub>/BAC 对相对分子质量大的有机物有着非常明显去除效果, 如对砂滤水中相对分子质量大于 30 × 10<sup>3</sup> 的有机物 DOC 去除率达 92%, 对 10<sup>3</sup>~ 3 × 10<sup>3</sup> 间的有机物 DOC 去除率达 33%, < 10<sup>3</sup> 的有机物 DOC 去除率达 11%.

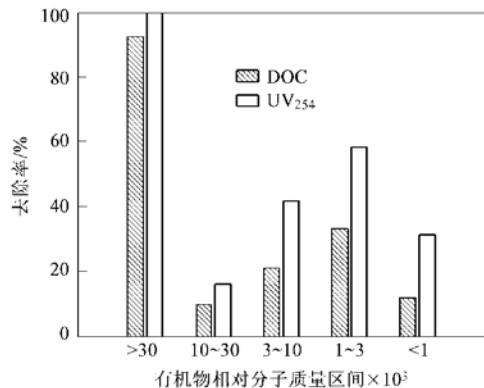
图 2 O<sub>3</sub>/BAC 工艺对不同相对分子质量有机物的去除率

Fig. 2 Removal efficiency of organic matters with different MW in the water treated by O<sub>3</sub>/BAC process

## 2.2 臭氧活性炭工艺中不同相对分子质量有机物的 HAAFP 去除

用不同截留相对分子质量的膜过滤砂滤后的水, 收集各处理单元的不同有机物相对分子质量的水样, 调节 pH 值为 7 左右, 加次氯酸钠进行 7d 培养后, 消氯并进行卤乙酸测定。

图 3 依次为砂滤、臭氧接触、生物活性炭 1、微曝气接触、生物活性炭 2 出水中不同有机物相对分子质量的水样生成的 DCAA(二氯乙酸)、TCAA(三氯乙酸)、DBAA(二溴乙酸)。从图 3 可以看出, 每一处理单元出水经 7d 次氯酸钠培养后以二氯乙酸生成量最大, 其后依次为三氯乙酸和二溴乙酸, 溴乙酸和氯乙酸未检测出。对于砂滤出水, 相对分子质量在

30 × 10<sup>3</sup>~ 0.45 μm 和 < 10<sup>3</sup> 区间的有机物生成二氯乙酸和三氯乙酸的量较多, 而对于臭氧出水则以相对分子质量在 10<sup>3</sup>~ 3 × 10<sup>3</sup> 和 < 10<sup>3</sup> 区间的有机物生成二氯乙酸和三氯乙酸较多, 生物活性炭 1 的出水以相对分子质量 < 10<sup>3</sup> 区间的有机物生成二氯乙酸和三氯乙酸较多, 微曝气接触后以相对分子质量在 10<sup>3</sup>~ 3 × 10<sup>3</sup> 和 < 10<sup>3</sup> 区间的有机物生成二氯乙酸和三氯乙酸较多, 生物活性炭 2 出水以相对分子质量 < 10<sup>3</sup> 区间的有机物生成二氯乙酸和三氯乙酸较多, 所以经臭氧生物活性炭深度处理工艺后, 则以小分子有机物(相对分子质量区间 10<sup>3</sup>~ 3 × 10<sup>3</sup> 和 < 10<sup>3</sup>)与氯反应生成卤乙酸占主要部分, 表 3 为各工艺处理单元总的卤乙酸生成潜能。

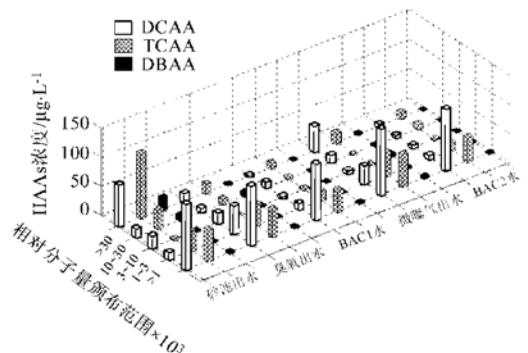


图 3 不同相对分子质量有机物的 HAAFP 生成潜能

Fig. 3 HAAFP composed of organic matters with different MW

从表 3 可知, 对比臭氧生物活性炭和微曝气生物活性炭工艺, 均能较大去除卤乙酸前体物质, 且臭氧生物活性炭工艺对 HAAFP 的去除效果明显优于微曝气生物活性炭。各处理单元出水中, 大部分 HAAFP 均为相对分子质量 < 3 × 10<sup>3</sup> 的有机物。臭氧活性炭对砂滤后水中各相对分子质量区间的有机物生成卤乙酸的去除率如图 4 所示。

表3 不同有机物相对分子质量水样的卤乙酸总生成潜能/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Table 3 THAAFP with different MW in the water treated by  $\text{O}_3/\text{BAC}$  and micro-aeration/ BAC processes /  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 

水样	$30 \times 10^3 \sim 0.45\mu\text{m}$	$10 \times 10^3 \sim 30 \times 10^3$	$3 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$	$10^3 \sim 3 \times 10^3$	$< 10^3$	THAAs
砂滤出水	207.85	60.69	27.58	47.64	172.38	516.14
$\text{O}_3$ 接触出水	35.72	26.48	21.7	88.41	153.34	325.65
BAC1出水	15.00	16.96	9.17	30	137.65	208.78
微曝气接触出水	68.05	17.68	14.65	76.16	175.07	351.61
BAC2出水	18.60	15.45	11.13	23.42	149.64	218.04

卤代消毒副产物的生成主要是氯消毒剂与原水中天然有机物反应生成的。原水经过常规处理和臭氧活性炭深度处理后，臭氧将大分子有机物氧化成小分子有机物，活性炭吸附中相对分子质量的有机物，生物降解小相对分子质量的有机物，所以从图4可以看出，在三者联用的作用下，对大相对分子质量的卤乙酸生成前体物质去除效果较好，其中对 $30 \times 10^3 \sim 0.45\mu\text{m}$ 区间的卤乙酸前体物质去除率达到了90%以上，随着有机物相对分子质量的降低，处理工艺对其卤乙酸的前体物质去除率也逐渐下降，对于 $10^3$ 以下卤乙酸前体物质去除率仅为40%左右，此外还可以从图4中发现，在各相对分子质量区间的有机物生成前体物质中，臭氧生物活性炭对二溴乙酸的生成前体物质的去除效果均高于二氯乙酸和三氯乙酸生成前体物质的去除。

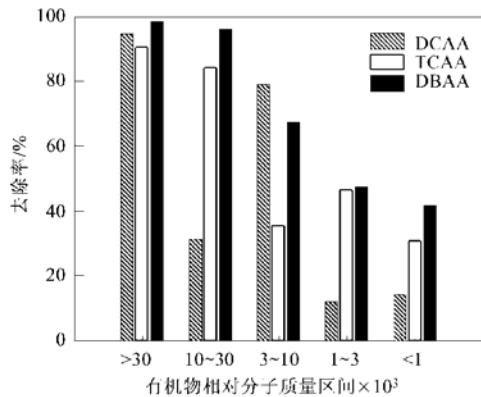
图4  $\text{O}_3/\text{BAC}$  对不同相对分子质量卤乙酸生成势的去除率

Fig. 4 Removal efficiency of HAAFP composed of organic matters with different MW in the water treated by  $\text{O}_3/\text{BAC}$

不同相对分子质量的有机物在消毒过程中与氯反应生成的消毒副产物的量不同，为进一步研究不同相对分子质量有机物指标值(DOC 和 UV<sub>254</sub>)与卤乙酸生成潜能之间的关系，将各处理单元的出水如砂滤、臭氧接触、生物活性炭1、微曝气接触、生物活性炭2的出水分别用截留相对分子质量 $30 \times 10^3$ 、 $10 \times 10^3$ 、 $3 \times 10^3$ 、 $10^3$ 的膜过滤，分析过滤水样

的DOC、UV<sub>254</sub>值，再将过滤后的水样分别加次氯酸钠培养7d，分析测定生成的卤乙酸，将各处理单元出水的相对分子质量区间的有机物的指标值(UV<sub>254</sub>)与水样所生成的二氯乙酸、三氯乙酸、二溴乙酸分别进行拟合，如图5~7所示。

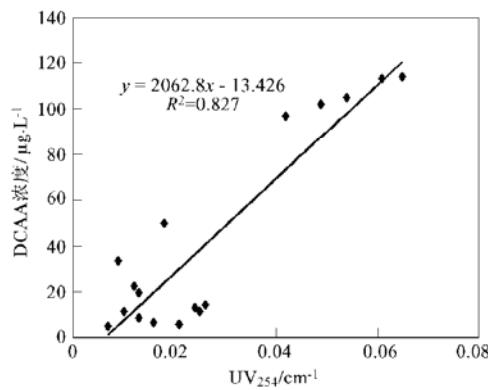
图5 不同相对分子质量区间有机物生成的DCAA浓度与UV<sub>254</sub>的相关性

Fig. 5 Correlation for DCAA generated by organic matters with different molecular weight and UV<sub>254</sub>

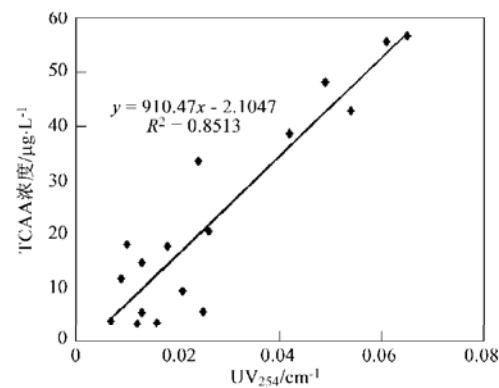
图6 不同相对分子质量区间有机物生成的TCAA与UV<sub>254</sub>的相关性

Fig. 6 Correlation for TCAA generated by organic matters with different molecular weight and UV<sub>254</sub>

从图5~7可知，UV<sub>254</sub>值与有机物和氯反应生成的二氯乙酸、三氯乙酸、二溴乙酸线性相关系数分

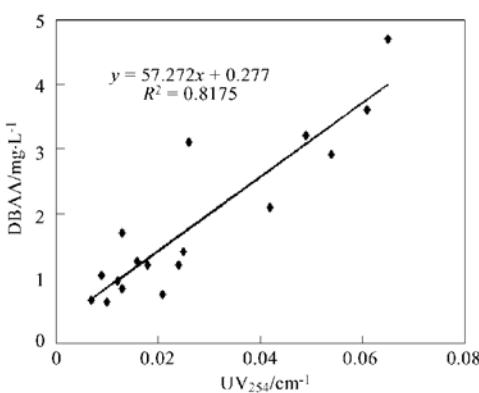


图 7 不同相对分子质量区间有机物生成的 DBAA 浓度与 UV<sub>254</sub>的相关性

Fig. 7 Correlation for DBAA generated by organic matters with different molecular weight and UV<sub>254</sub>

别为 0.83、0.85、0.82, 即 UV<sub>254</sub> 值与 3 种卤乙酸的生成有一定的相关性, 且与二氯乙酸的相关性最好。在此基础上, 进一步将 UV<sub>254</sub> 与有机物和氯反应生成的总卤乙酸(THAAs) 进行拟合, 见图 8, 相关系数为 0.88, 可见 UV<sub>254</sub> 与臭氧生物活性炭处理工艺出水中卤乙酸生成潜能具有较好的线性关系。

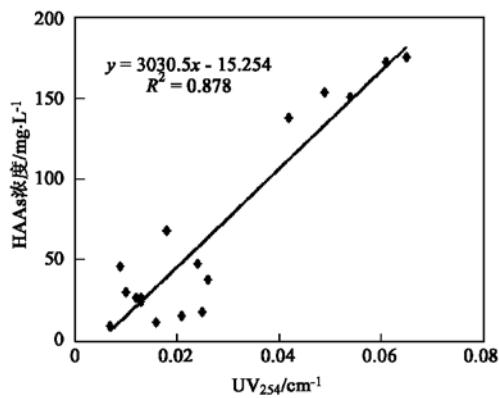


图 8 不同相对分子质量区间有机物生成的 HAAs 浓度与 UV<sub>254</sub> 的相关性

Fig. 8 Correlation for HAAs generated by organic matters with different molecular weight and UV<sub>254</sub>

### 3 结论

(1) 臭氧活性炭深度处理工艺能够较好地去除常规处理砂滤后水中大分子有机物, 尤其对 30 × 10<sup>3</sup>~0.45 μm 的大分子有机物去除率达 92%。

(2) 臭氧活性炭深度处理工艺对相对分子质量大的卤乙酸生成的前体物质去除效果较好, 30 × 10<sup>3</sup>~0.45 μm 区间的卤乙酸生成前体物质去除率达到

了 90% 以上, 随着有机物相对分子质量的降低, 工艺对卤乙酸生成前体物质的去除率也逐渐下降, 对于 10<sup>3</sup> 以下的卤乙酸生成前体物质去除仅为 40% 左右。

(3) 臭氧活性炭深度处理工艺的每一处理单元出水中二氯乙酸生成潜能最大, 其后依次为三氯乙酸和二溴乙酸生成潜能, 臭氧活性炭深度处理工艺出水中, 则以小分子有机物(相对分子质量区间 10<sup>3</sup>~3 × 10<sup>3</sup> 和 < 10<sup>3</sup>) 与氯反应生成的卤乙酸占主要部分。

(4) UV<sub>254</sub> 与 DCAA、TCAA、DBAA 和 THAAs 生成潜能的相关系数分别为 0.83、0.85、0.82、0.88, UV<sub>254</sub> 与臭氧生物活性炭处理工艺出水中卤乙酸生成潜能具有较好的线性关系。

### 参考文献:

- [1] Nissinen T K, Mettinen I T, Martikainen P J, et al. Disinfection by-products in Finnish drinking waters [J]. Chemosphere, 2002, **48**: 9~20.
- [2] Christman R F, Norwood D L, Millington D S, et al. Identity and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination[J]. Environ. Sci. Technol., 1983, **17**(10), 625~628.
- [3] 张晓健, 李爽. 消毒副产物总致癌风险的主要指标参数——卤乙酸[J]. 给水排水, 2000, **26**(8): 1~6.
- [4] CJ/T 206—2005, 城市供水水质标准[S].
- [5] Edzwald J K, Becker W C, Wattier K L. Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matter and THM Precursors[J]. J. AWWA, 1985, **77**(4): 122~131.
- [6] Stuart Batterman, Lzhong Zhang, Shuqin Wang. Quenching of Chlorination Halogenating Disinfection By-Product Formation in Drinking Water By Hydrogen Peroxide[J]. Wat. Res., 2000, **34**(5): 1652~1658.
- [7] Singer P C, Chang S D. Correlation between trihalomethanes and total organics halides formed during water treatment[J]. Water Works Assoc., 1989, (8): 61~65.
- [8] AWWA. Standard methods for the examination of water and wastewater 19th edition[M]. 1995, 6~67~6~75.
- [9] 董秉直, 李伟英, 陈艳, 等. 用有机物分子量分布变化评价不同处理方法去除有机物的效果[J]. 水处理技术, 2003, **29**(3): 155~158.
- [10] 董秉直, 曾达文, 范瑾初, 等. 黄浦江水源的溶解性有机物分子量分布变化的特点[J]. 环境科学学报, 2001, **21**(5): 553~556.
- [11] Sandrucci P, Merlo G, Genon G. PAC Activity VS By-product Precursors in water disinfection [J]. Wat. Res., 1995, **29**(10): 2299~2308.
- [12] Chiang P C, Chang E E, Liang C H. NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes[J]. Chemosphere, 2002, **46**: 929~936.