

有机物分子量分布特点对 BAF-O₃-BAC 净水工艺的评价

李发站^{1,2} 吕锡武¹ 李彬¹ 邵坚² 朱晓超¹

(¹ 东南大学能源与环境工程学院, 南京 210096)

(² 华北水利水电学院环境与市政工程学院, 郑州 450008)

摘要: 采用曝气生物滤池(BAF)、气浮和臭氧生物活性炭(BAC)联用技术对太湖原水进行试验。有机物分子量分布测定结果表明:曝气生物滤池单元对分子量小于 0.5 kD(道尔顿)的有机物去除率最高,其次是分子量介于 1~3 kD 的有机物;气浮单元对分子量大于 100 kD 的有机物去除率最高;臭氧氧化单元对分子量大于 3 kD 的有机物去除率较高,而对于小于 3 kD 的有机物不但不能去除,反而有所增加;生物活性炭单元对分子量小于 10 kD 的有机物均能有效去除,分子量越小,去除率越高。综合评价认为:曝气生物滤池、气浮和臭氧生物活性炭联用技术处理微污染水源水的净水工艺是合理的。

关键词: 有机物;分子量分布;净水工艺;评价

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 1001-0505(2007)05-0873-05

Assessment for BAF-O₃-BAC purification process through distribution characteristics of molecular weight of organic matters

Li Fazhan^{1,2} Lü Xiwu¹ Li Bin¹ Shao Jian² Zhu Xiaochao¹

(¹ School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

(² Institute of Environmental and Municipal Engineering, North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: The experiments of purification of Taihu Lake water through biological aerated filter (BAF), flotation, ozone and biological activated carbon (BAC) were conducted. The results of the distribution of molecular weight (MW) of organics show that in BAF unit the removal rate reaches a maximum for organic matters with molecular weight below 0.5 kD (Dalton), followed by those with molecular weight of 1 to 3 kD. In flotation unit, the maximum removal rate of organic matters is referred to those with molecular weight above 100 kD. With ozone oxidation unit, the organic matters with molecular weight above 3 kD can be removed effectively, however the organic matters with molecular weight below 3 kD would even increase instead of removal. In BAC unit, the organic matters with molecular weight below 10 kD can be removed effectively, and the smaller the molecular weight, the higher the removal rate. Comprehensive judgment shows that the purification process of BAF combined with ozone and BAC is reasonable.

Key words: organics; distribution of molecular weight; purification process; assessment

净水工艺的不同单元有其特定的去除对象,在对原水的净化过程中有着不同的分工,而且各单元工艺是相互联系和相互影响的,这就要求从系统的

角度考虑整个净水工艺的选择和运行,合理发挥各个单元工艺的特点和各个单元之间的协同作用,使整个工艺的选择和运行合理可靠。本文从水中有机物分子量分布及其不同分子量有机物的特性出发,对净水工艺的合理性进行分析评价。

有机物分子量分布可以反映有机物的特性是近年来才引起我国水处理研究者重视的。但大部分主要针对水源水,如罗晓鸿等对密云水库等的分子

收稿日期: 2006-12-15.

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

作者简介: 李发站(1973—),男,博士生;吕锡武(联系人),男,博士,教授,博士生导师,xiwulu@seu.edu.cn.

可以初步氧化水中的有机物及其他还原性物质,以降低生物活性炭滤池的有机负荷,另一方面,臭氧氧化作用可以使部分难生物降解有机物转变为易生物降解物质,提高原水的可生化性,臭氧投加量每毫克 DOC 为 0.9 mg,接触时间为 10 min.

4) 生物活性炭 物理化学吸附、生物氧化降解、物理截流等作用全面降解水中的污染物质,特别是水中的 COD 等化学物质,空床停留时间为 15 min.

5) 砂滤 去除活性炭柱流失的颗粒活性炭,以保证最终出水水质.

2 有机物分子量测定结果与分析

2.1 原水有机物分子量分布

图3是太湖原水不同分子量分布区间有机物比例图,测定时间为2006年12月中旬.太湖原水中DOC为4.37 mg/L,从图中可以看出,原水中分子量1~3 kD,0.5~1 kD以及小于0.5 kD的有机物含量分别为1.33,1.12和0.79 mg/L,占总DOC的比例分别为30.5%,25.7%和18.0%.其中分子量小于1 kD的有机物占43.7%,小于3 kD的有机物占74.2%,证明太湖原水溶解性有机物中小分子量有机物占有很大部分.

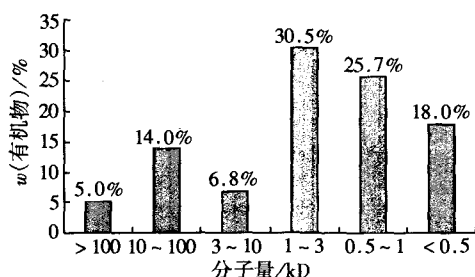


图3 原水有机物分子量分布

2.2 BAF 出水有机物分子量分布

由图4可知,曝气生物滤池生物预处理对分子量大于100,1~3 kD和小于0.5 kD的有机物去除率最大,分别为31.4%,37.1%和64.5%;分子量介于10~100 kD和3~10 kD之间的有机物分别增加了98.0%和45.2%;出水DOC为3.95 mg/L,其中10~100 kD的有机物占有比例最大为30.6%.说明生物降解作用能够有效降解小分子量有机物,而0.5~1 kD有机物去除率为7.3%,相对较小,分析认为这是一部分大分子量有机物转化为小分子量有机物的缘故.大于100 kD有机物的去除可能是由于生物滤池滤料粘附作用的结果.而3~100 kD的有机物不但没有减少,反而有所升高,分析这些物质可能主要是一些可溶性微生物产

物(soluble microbial products, SMPs),这些物质主要来自于滤池中微生物在内源呼吸过程中代谢的一些产物以及一些细菌死后细胞解体释放出来的物质, SMPs 都被认为是一类分子量较大(一般都在10 kD以上)的物质,其可生化性较差.同时微生物分泌的胞外水解酶的作用也可以将一部分颗粒态的有机物转化为溶解性的有机物,使这部分分子量的有机物增大.也有资料^[8]显示,延长生物处理阶段的水力停留时间,可以使更多的大分子量的有机物转化为小分子量的有机物.

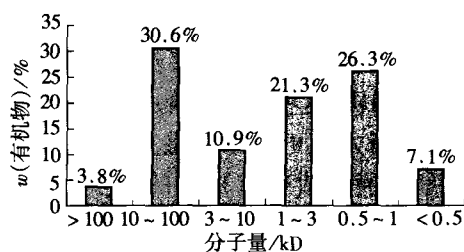


图4 BAF出水有机物分子量分布

Imai 等对日本第二大湖 Kasumigaura 的研究表明^[9],引起三卤甲烷生成潜能(THMFP)的腐殖酸和亲水酸主要位于较低分子量区间.因此,生物接触氧化单元可以有效降低三卤甲烷的生成潜能,提高最终出水的稳定性与可靠性.

2.3 气浮池出水有机物分子量分布

从图5中可以看出,混凝气浮对分子量大于100,10~100 kD和3~10 kD的有机物去除率最大,分别为46.7%,27.3%和18.6%,对分子量小于0.5 kD的有机物不但没有去除,反而升高了60.7%;表明混凝气浮去除的有机物主要为分子量大于10 kD的部分,对低分子量有机物去除作用很小;对于小分子量有机物占大多数的湖泊水,常规混凝处理工艺对有机物不能有效去除,本试验气浮池出水中DOC为3.53 mg/L,对DOC去除率仅为10.6%.分子量小于0.5 kD的有机物在混凝后反而增加的原因可能是部分被大分子有机物或其他无机胶体吸附的小分子有机物在混凝过程中由于这些大分子有机物或胶体与金属离子络合而释放出来所致.

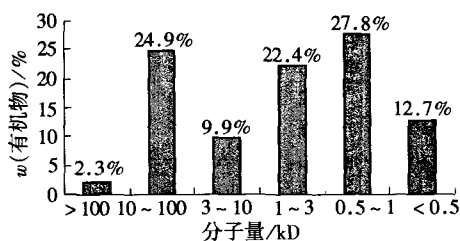


图5 气浮池出水有机物分子量分布

2.4 臭氧接触塔出水有机物分子量分布

由图 6 可知,臭氧氧化对分子量大于 100, 10 ~ 100 kD 和 3 ~ 10 kD 的有机物分别去除了 65.8%, 83.7% 和 44.7%, 而分子量 1 ~ 3 kD, 0.5 ~ 1 kD 和小于 0.5 kD 的有机物分别增加 26.8%, 5.9% 和 125.7%, 其中小于 0.5 kD 的有机物增长幅度最大, 臭氧出水中分子量小于 3 kD 的有机物占总 DOC 比例为 89.3%, 表明出水中有机物大部分是小分子量有机物, 臭氧通过氧化作用改变有机物结构和性质, 进而影响溶解性有机物的可吸附性和可生物降解性. 一方面, 臭氧能将复杂的大分子有机化合物氧化分解成比其前质更简单些的较小分子质量的物质, 这些中间产物与其前质相比, 在形态和结构等方面更易于被微生物利用. 另一方面, 臭氧氧化通过改变有机物的分子量和分子大小、表面化学官能团、极性和疏水性等进而影响着有机物的可吸附性. 但也会使一些小分子物质经臭氧氧化后极性增强, 由疏水性转变为亲水性, 这些又都不利于活性炭的吸附. 臭氧对水中可吸附性有机物的影响应该是这两方面综合作用的结果. 有资料^[10]显示, 经臭氧预氧化可转换大分子量有机物为小分子量有机物, 进而提高有机物的去除效率.

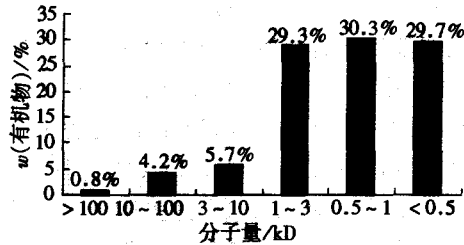


图 6 臭氧接触塔出水有机物分子量分布

2.5 BAC 出水有机物分子量分布

由图 7 可知, 经过生物活性炭处理后, 分子量位于 3 ~ 10 kD, 1 ~ 3 kD, 0.5 ~ 1 kD 和小于 0.5 kD 的有机物分别去除了 43.2%, 56.1%, 58.6% 和 75.4%, 而大于 10 kD 的有机物有所增加, 特别是分子量 100 ~ 10 kD 的有机物增加了 199.4%. 首先

生物活性炭的生物降解作用以及本试验采用新炭的吸附作用能够有效去除小分子量小于 10 kD 的有机物, 其次由于炭床中微生物生长形成的一些可溶解性微生物产物, 使分子量大于 10 kD 的有机物有所增加, 总体上, 生物活性炭滤池对 DOC 去除 50%, 出水中 DOC 为 1.71 mg/L, 整个工艺对 DOC 的去除为 60.9%.

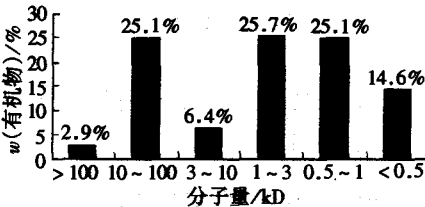


图 7 BAC 出水有机物分子量分布

2.6 不同分子量区间有机物的去除率

由图 8 中更能直观地了解到各工艺单元对不同分子量区间有机物的去除情况. 曝气生物滤池单元对分子量小于 0.5 kD 的有机物去除率最高, 其次是分子量介于 1 ~ 3 kD 的有机物; 气浮单元对分子量大于 100 kD 的有机物去除率最高; 臭氧氧化单元对分子量大于 3 kD 的有机物去除率较高, 而对于小于 3 kD 的有机物不但不能去除, 反而有所增加; 生物活性炭单元对分子量小于 10 kD 的有机物均能有效去除, 分子量越小, 去除率越高.

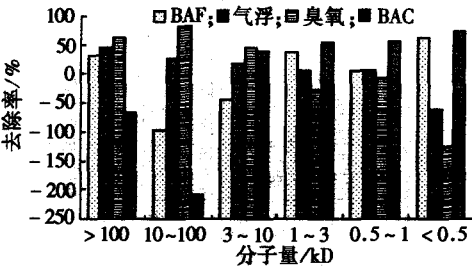


图 8 不同分子量区间有机物去除率图

从表 1 可以看出, BAC 出水, 也就是工艺单元的最终出水来看, 位于不同分子量区间的有机物含量均比较低, 从而从有机物分子量分布上也证明了本试验工艺单元的合理性.

表 1 各工艺单元出水不同分子量分布区间表

分子量 分布区间/kD	原水		BAF 出水		气浮池出水		O ₃ 出水		BAC 出水	
	质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	质量 分数/%	质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	质量 分数/%	质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	质量 分数/%	质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	质量 分数/%	质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	质量 分数/%
>100	0.22	5.0	0.15	3.8	0.08	2.3	0.03	0.8	0.05	2.9
10 ~ 100	0.61	14.0	1.21	30.6	0.88	24.9	0.14	4.2	0.43	25.1
3 ~ 10	0.30	6.8	0.43	10.9	0.35	9.9	0.19	5.7	0.11	6.4
1 ~ 3	1.33	30.5	0.84	21.3	0.79	22.4	1.00	29.3	0.44	25.7
0.5 ~ 1	1.12	25.7	1.04	26.3	0.98	27.8	1.04	30.3	0.43	25.1
<0.5	0.79	18.0	0.28	7.1	0.45	12.7	1.02	29.7	0.25	14.6
合计	4.37	100.0	3.95	100.0	3.53	100.0	3.42	100.0	1.71	100.0

3 结语

采用曝气生物滤池、气浮和臭氧生物活性炭联用技术对太湖原水进行试验,有机物分子量分布测定结果表明:曝气生物滤池单元对分子量小于0.5 kD的有机物去除率最高,其次是分子量介于1~3 kD的有机物;气浮单元对分子量大于100 kD的有机物去除率最高;臭氧氧化单元对分子量大于3 kD的有机物去除率较高,而对于小于3 kD的有机物不但不能去除,反而有所增加;生物活性炭单元对分子量小于10 kD的有机物均能有效去除,分子量越小,去除率越高。各工艺单元对不同分子量区间有机物的去除具有明显的互补性,综合评价认为:BAF、气浮、臭氧生物活性炭联用技术处理微污染源水源水的净水工艺是合理的。

参考文献 (References)

- [1] 罗晓鸿,曹莉莉,王占生. 绍兴市富营养化水源水中有机物特性研究[J]. 环境科学, 1997, 18(3):13-16.
Luo Xiaohong, Cao Lili, Wang Zhansheng. Study on characteristics of organics in the eutrophic source water of Shaoxing city[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1997, 18(3):13-16. (in Chinese)
- [2] 董秉直,曹达文,范瑾初,等. 天然原水有机物分子量分布的测定[J]. 给水排水, 2000, 26(1):30-32.
Dong Bingzhi, Cao Dawen, Fan Jinchu, et al. Examination of molecular distributions of dissolved organic compounds in natural water[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2000, 26(1):30-32. (in Chinese)
- [3] 董秉直,曹达文,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.
Dong Bingzhi, Cao Dawen, Fan Jinchu, et al. Characteristics of changes in distribution of molecular weight of dissolved organics in Huangpu River water source[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21(5):553-556. (in Chinese)
- [4] 周立红,张淑琪,王占生,等. 不同组合净水工艺对水中致突变物的去除[J]. 环境科学, 1999, 20(1):43-46.
Zhou Lihong, Zhang Shuqi, Wang Zhansheng, et al. A study on the removal of mutagens from water by various united water purification processes[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1999, 20(1):43-46. (in Chinese)
- [5] Chang C N, Chao A, Lee F S, et al. Influence of molecular weight distribution of organic substances on the removal efficiency of DBPs in a conventional water treatment plant[J]. *Water Science and Technology*, 2000, 41(10):43-49.
- [6] 董秉直,曹达文,范瑾初,等. 混凝和粉末活性炭去除黄浦江水中DOM的效果[J]. 中国给水排水, 2000, 16(3):1-4.
Dong Bingzhi, Cao Dawen, Fan Jinchu, et al. Removal of dissolved organic matter (DOM) from source water of Huangpujiang river by coagulation and powdered activated carbon (PAC) process[J]. *China Water & Wastewater*, 2000, 16(3):1-4. (in Chinese)
- [7] Lepane V, Persson T, Wedborg M. Effects of UV-B radiation on molecular weight distribution and fluorescence from humic substances in riverine and low salinity water Estuarine[J]. *Coastal and Shelf Science*, 2003, 56(1):161-173.
- [8] Shin Hang-Sik, Kang Seok-Tae. Characteristics and fates of soluble microbial products in ceramic membrane bioreactor at various sludge retention times[J]. *Water Research*, 2003, 37(1):121-127.
- [9] Imai Akio, Matsushige Kazuo, Nagai Takashi. Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake [J]. *Water Research*, 2003, 37(17):4284-4294.
- [10] Bijan Leila, Mohseni Madjid. Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds [J]. *Water Research*, 2005, 39(16):3763-3772.