

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

董秉直, 李伟英, 陈 艳, 金 伟, 曹达文, 范瑾初

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘 要:本文就不同的净水处理引起的水中有机物分子量分布的变化进行了探讨。混凝处理去除大分子有机物, 粉末活性炭不仅能有效地去除小分子有机物, 对大分子量的有机物也有很好的去除效果。臭氧主要氧化大分子有机物, 生物预处理由于微生物新陈代谢产物的影响, 没有分子量变化的规律性。根据水源有机物分子量分布和净水处理去除不同分子量有机物的特点, 可达到净水处理工艺的最佳组合。

关键词:有机物分子量分布; 净水处理; 混凝; 粉末活性炭; 臭氧; 生物预处理

中图分类号: TQ085⁺.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3770(2003)03-0155-04

由于水源日益受到污染, 水中的有机物含量和种类都明显增多, 对人体的健康造成威胁。一些有机物, 如腐蚀酸会和氯反应生成三氯甲烷, 而三氯甲烷已被认为是致癌物。许多研究者对不同水源的有机物分子量分布进行了测定, 表明水源的有机物分子量分布随时间、地点产生较大的变化, 三氯甲烷的生成量与腐殖酸的分子量分布有着密切的关系而且有机物的分子量分布有着强烈的地域特性^[1,2]。了解水源分子量分布的目的在于为水处理工艺的选择提供依据从而达到最大限度去除有机物。许多研究表明, 不同的水处理工艺表现出在不同分子量段上的去除特性。因此, 根据水源有机物分子量分布的特性以及不同水处理工艺去除不同分子量的有机物的特点进行综合分析, 从而选择合适的水处理工艺。

1 试验方法

采用超滤膜法进行分子量分布的测定。超滤膜采用美国 Milipore 公司生产的 Amicon 的 YM 系列, 膜材质为改性醋酸纤维素, 截留分子量为 30k、10k 和 1k 道尔顿。超滤膜在使用前用超纯水过滤, 直至出水的 UV_{254} 和超纯水的相一致。然后浸泡在超纯水中, 置于 4℃ 的冰箱保存待用。

膜过滤采用平行法, 即水样用 0.45μm 微滤膜

过滤后, 分别通过 30k, 10k 和 1k 的超滤膜。测定过滤液的 TOC, UV_{254} 和 THMFP (三氯甲烷的潜在生成潜能)。各个分子量区间的有机物用差减法得到。

超滤器由中国科学院上海原子核研究所膜分离技术研究开发中心提供。超滤器的有效容积为 300mL, 有效过滤面积为 $3.32 \times 10^{-3} m^2$, 内有磁力搅拌装置。压力驱动力为高纯氮气, 过滤压力为 0.1MPa。

TOC 测定采用岛津 TOC-500 测定仪, UV_{254} 测定采用岛津 UV-2201 紫外分光光度仪。

三氯甲烷的潜在生成潜能 (THMFP) 的测定: 按 $DOC : Cl_2 = 5 : 1$ 的比例投加 $NaClO$ 到水样中, 然后用磷酸缓冲溶液调节 pH 至 7。将水样充满管瓶中, 用内衬聚四氟乙烯的螺旋盖密闭, 置于生化箱内, 在 25℃ 下反应 7d。反应结束时, 投加过量的 Na_2SO_3 消氯。用正戊烷萃取, 气相色谱测定三氯甲烷。气相色谱仪为岛津 GC-14B。

2 试验结果与讨论

2.1 混凝处理

水样取自于黄浦江上游的原水, 原水的 DOC 为 5.98mg/L、 UV_{254} 为 $0.09 cm^{-1}$ 、THMFP 为 250μm/L。分子量分布如表 1 所示。黄浦江上游原水

的 DOC 和 UV_{254} 主要集中在 $<1k$ 的小分子量上,这反映了黄浦江原水中的溶解性有机物的特性。但反映消毒副产物的主要指标 THMFP 却集中在大分子量的有机物上。

表 1 黄浦江上游原水中的
有机物分子量分布(%)

	$>30k$	$30k\sim10k$	$10k\sim1k$	$<1k$
DOC	18	29	12	41
UV_{254}	10	32	13	45
THMFP	75	12	6	7

图 1 为混凝处理去除黄浦江上游原水的不同有机物的效果。混凝剂为聚合氯化铝,投加量为 $2mg/L$ (以 Al 计)。由图 1 可知,DOC、 UV_{254} 和 THMFP 的去除效果随分子量的增大而提高,随分子量的减少而降低。这表明混凝能有效地去除大分子量的有机物,而对小分子量的有机物,去除效果较差。混凝去除 THMFP 的效果特别好,这是由于原水的 THMFP 主要集中在 $>30k$ 和 $30k\sim10k$ 的区间内的缘故。

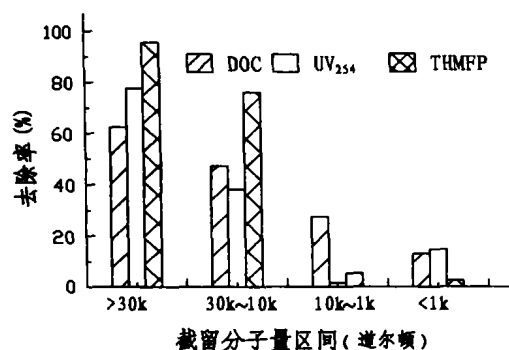


图 1 混凝去除不同分子量有机物的效果

大分子有机物显示出较强的憎水性,较易于为矾花所吸附,因此容易为混凝所去除。而小分子有机物多为亲水性,故难以为混凝去除。

用混凝去除长江原水中的有机物也进行了试验。投加混凝剂为聚合硫酸铁,投加量 $6mg/L$ 。原水的 DOC 为 $1.81mg/L$ 、 UV_{254} 为 $0.025cm^{-1}$ 、THMFP 为 $149\mu g/L$ 。

结果表明,长江原水中的 DOC、 UV_{254} 和黄浦江一样,也主要集中在 $<1k$ 的小分子量上,而 THMFP 却大部分集中在 $>10k$ 的大分子量上,占了 70%。结果还表明去除 $>10k$ 的 DOC、 UV_{254} 和 THMFP 的效果明显高于 $<10k$ 的,这充分体现了混凝去除有机物在分子量上的特点。

2.2 粉末活性炭处理

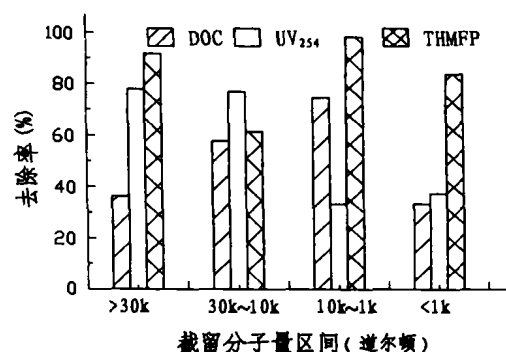


图 2 粉末活性炭去除不同分子量有机物的效果

图 2 为粉末活性炭去除黄浦江上游原水中的不同分子量有机物的效果。粉末活性炭投加量为 $50mg/L$ 。水样的分子量分布如表 1 所示。由图 2 可知,对于 DOC,除了 $<1k$ 区间外,去除率随分子量的减少而增加。尽管对于 $<1k$ 区间,DOC 的去除率低于其余各分子量区间,但仍明显高于混凝处理的效果。对于 UV_{254} ,粉末活性炭在 $>30k$ 和 $30k\sim10k$ 分子量区间显示出了较好的去除效果,尽管在 $<1k$ 区间,去除率较低,但仍高于混凝处理的。而对于 THMFP,粉末活性炭在各个分子量区间都显示出很好的去除效果。

表 2 混凝和粉末活性炭联用去除有机物的效果

	DOC(总去除率)	UV_{254} (总去除率)
$4mgAl/L$	2.08(44%)	0.046(52%)
$4mgAl/L+20mgPAC/L$	1.56(58%)	0.03(68%)
$4mgAl/L+50mgPAC/L$	1.22(67%)	0.016(83%)
$50mgPAC/L$	2.11(43%)	0.065(52%)

由此可见,混凝处理优先去除大分子量的有机物,而粉末活性炭去除大分子量效果较好,同时去除小分子量有机物的效果也明显优于混凝处理。提高去除有机物的效果的关键在于提高去除小分子量如 $<1k$ 的有机物效果。本研究表明,混凝和粉末活性炭在去除小分子量有机物上,有很好的互补性。因此,它们两者的联用,往往能取得很好的去除有机物的效果。

如表 2 所示,混凝和粉末活性炭联用有效地提高了去除有机物的效果。其原因是混凝和粉末活性炭在去除小分子量有机物上的互补性的缘故。

2.3 臭氧处理

试验水样取自于黄浦江的某支流水源,水样的 DOC 为 $2.74mg/L$ 、 UV_{254} 为 $0.058cm^{-1}$ 。其分子量

分布如表 3 所示。其分子量分布的特点如同黄浦江原水, DOC 和 UV_{254} 主要集中在 $<1k$ 的小分子量上。

表 3 黄浦江某支流原水中的
有机物分子量分布(%)

	$>30k$	$30k\sim10k$	$10k\sim1k$	$<1k$
DOC	10	10	24	56
UV_{254}	15	7	20	58

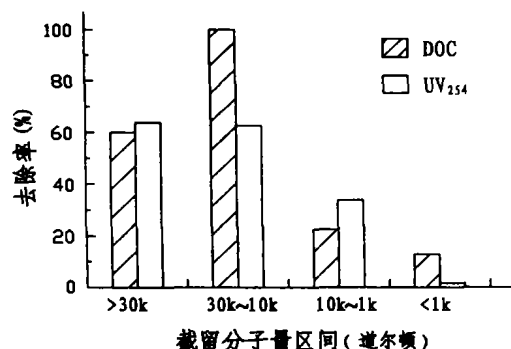


图 3 臭氧去除不同分子量有机物的效果

臭氧投加量为 $2.4\text{mgO}_3/\text{L}$, 经臭氧处理后, 出水的 DOC 为 1.84mg/L , UV_{254} 为 0.04cm^{-1} 。臭氧去除不同分子量有机物的效果如图 3 所示。图 3 表明, 在 $>30k$ 和 $30k\sim10k$ 分子量区间内, 臭氧去除 DOC 和 UV_{254} 的效果较好, 而对 $10k\sim1k$ 和 $<1k$ 的小分子量有机物, 臭氧去除效果较差。Gary L Amy 的试验也表明^[3], 投加臭氧对大分子有机物的氧化效果明显, 但对小分子有机物的氧化效果较差。臭氧常和活性炭联用提高去除有机物的效果, 其原因就在于臭氧能有效地氧化大分子有机物, 剩下的小分子有机物为活性炭吸附。正是它们两者之间去除不同分子量有机物的互补性, 从而提高了去除有机物的效果。

2.4 生物预处理

水样来自于某中试的生物预处理出水。水样的有机物浓度和分子量分布与 2.3 的相同。生物预处理出水的 DOC 为 2.41mg/L , UV_{254} 为 0.057cm^{-1} , 这表明生物预处理对有机物的去除效果很差。在某些分子量区间如 $>30k$ 和 $10k\sim1k$, 生物预处理显示出了较好的 DOC 去除效果, 但同时其他分子量区间内, DOC 反而有不同程度的增加。 UV_{254} 也是如此, 除了在 $<1k$ 区间内有一定的去除效果外, 其余分子量区间也呈不同程度的增加。因此, 在整体上, 生物预处理表现出了较差的有机物去除效果。显

然, 生物预处理对不同分子量的有机物处理效果没有明显的规律性。

一些研究者通过试验认为^[2], 生物处理对 $<0.5k$ 的小分子量的有机物去除效果最好, 但对 $>10k$ 分子量的有机物, 经生物处理后反而增加。Edward J Bouwer 认为^[4], 在生物预处理中, 由于微生物新陈代谢的作用, 这些新陈代谢的产物会溶解在水中, 使水中的溶解性有机物含量增加。这种新陈代谢所产生的有机物涉及所有的分子量。Edward J Bouwer 为本试验出现的现象提供了解释, 即某些分子量区间内有机物反而增加是由微生物新陈代谢产物造成的。

上海浦东某水厂水源为黄浦江某支流, 原水的 DOC 为 5.5mg/L , UV_{254} 为 0.115cm^{-1} , THMFP 为 $15\mu\text{g/L}$ 。

生物预处理出水的 DOC 为 8.53mg/L , UV_{254} 为 0.145cm^{-1} , THMFP 为 $53\mu\text{g/L}$ 。与原水的相比, DOC 增加了 55%, UV_{254} 增加了 26% 以及 THMFP 增加了 258%。从生物预处理出水的分子量分布的特点来看, 在所有的分子量区间内有机物均增加。令人注意的是, 生物预处理出水中, THMFP 有大幅度的增加, 这表明微生物新陈代谢产物中含有大量的三氯甲烷的潜在生成潜能。Edward J Bouwer 认为, 微生物新陈代谢产物中每增加 1mg/L 的 DOC 会产生 $24\mu\text{g/L}$ 的 THMFP^[4]。本试验的测定表明, 增加 1mg/L 的 DOC 产生 $12\mu\text{g/L}$ 的 THMFP。

由此可见, 生物预处理时, 由于微生物新陈代谢产物会溶解在水中, 可能导致有时出水中的有机物反而增加的现象。本试验表明, 微生物新陈代谢产物涉及所有的分子量, 这使得生物预处理出水在有机物分子量分布上呈现出复杂而且没有规律的变化。

3 结 论

本文试图通过对水源有机物分子量分布以及不同净水处理在去除分子量上的特点, 为净水处理工艺的选择提供依据。混凝处理优先去除大分子有机物, 粉末活性炭不仅有效地去除小分子有机物, 对大分子量的有机物也有很好的去除效果。臭氧主要氧化大分子有机物, 生物预处理由于微生物新陈代谢产物的影响, 没有分子量变化的规律性。根据水源有机物分子量分布和不同净水处理去除有机物分子量上的互补性, 可达到净水处理工艺上去除有机物的最佳组合。

参考文献:

- [1] 董秉直,曹达文,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.
- [2] 王占生,刘文君.微污染源饮用水处理[M].北京:中国建筑工业出版社,1999.
- [3] Gary L Amy, *et al.* Molecular size distributions of dissolved organic matter[J]. Jour AWWA,1992,84(6):67~75.
- [4] Edward J Bouwer, *et al.* Biological processes in drinking water treatment[J]. Jour AWWA,1988,80(9):82~92.

EVALUATION WITH THE CHANGE OF ORGANICS MW DISTRIBUTION FOR EFFECT OF ORGANICS REMOVAL BY DIFFERENT TREATMENT METHOD

DONG Bing-zhi, LI Wei-ying, CHEN Yan, JIN Wei, CAO Da-wen, FAN Jin-chu

(School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The characteristics of change in molecular weight (MW) distributions in water by various drinking water treatments were investigated in this paper. Coagulation treatment was effective in removing higher MW organics and powder activated carbon was effective in removing both lower and higher MW organics. In ozonation treatment, the organics with higher MW was oxidized. Because of influence of microbial metabolism products, no clear regulation in change of MW distribution by biological pretreatment was found. Based on organic MW distribution of water source and characteristics of removing various MW organics by drinking water treatment, the optimal combination of drinking water treatment process for removing organics can be achieved.

Key words: organic MW distribution; drinking water treatment; coagulation; PAC; ozonation; biological pretreatment

全国 2003 年水处理技术培训班在杭圆满结业

为促进膜法水处理技术及其产业的发展、提高膜法水处理技术在经济建设和水资源利用与保护方面取得更大的经济效益,满足企业、管理等部门工程技术人员进一步学习、掌握膜分离科学技术的迫切要求,中国海水淡化与水再利用学会和浙江省膜学会于 2003 年 4 月 17 日至 4 月 24 日在浙江省杭州市联合举办了全国 2003 年水处理技术培训班。培训班采用系统讲课与专题讲座相结合的形式进行教学。按照学会制定的教学大纲,聘请学会有经验的专家系统地讲授了膜法水处理技术的基础知识和基本原理,反渗透、纳滤、超滤、微滤和电渗析应用技术;讲授了预处理系统和工艺设计要点及现场运行管理的经验。培训班还分别邀请专家就近几年国内新开发的“反渗透海水淡化技术”、“EDI 装置”、“膜技术在环保领域的应用”、“国内外膜技术的进展”等进行了专题讲座。

来自北京、天津、河北、河南、山东、湖北、广东、广西、山西、福建、江西、江苏、上海、浙江等省市的 52 名学员,十分珍惜这次学习机会,克服了“非典”时期带来的许多不利因素,学习都很认真刻苦。培训班理论联系实际,注重解决生产和应用中遇到的实际问题。通过教师认真教学,学员和教师之间互相交流、探讨,大家普遍感到获益匪浅。学习结束后,参加考试的学员,成绩全部合格,由中国海水淡化与水再利用学会发给了结业证书。

(周晓定供稿)