

混凝 / 微滤去除滦河水中不同分子质量有机物的效果

张 凤¹, 顾 平¹, 刘锋刚¹, 何文杰², 李爱斌², 张长平¹

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 天津市自来水集团有限公司, 天津 300040)

摘 要: 采用混凝 / 微滤工艺处理滦河水, 以 DOC、UV₂₅₄、THMFP 为指标考察了处理前、后水中有机物的分子质量分布。结果表明, 原水中的有机物以溶解性小分子有机物为主, 该部分有机物是生成 THMs 的主要物质, 其中分子质量为 1 ~ 3 ku 的有机物生成 THMs 的能力最强; 混凝 / 微滤工艺对分子质量 > 10 ku 的 DOC 的去除效果较好, 在各个分子质量区间, 对 UV₂₅₄ 的去除率均高于对 DOC 的; 系统对 THMFP 的去除率约为 40%。

关键词: 滦河水; 混凝 / 微滤工艺; 有机物; 分子质量分布

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000 - 4602 (2008) 07 - 0070 - 04

Removal Effect of Organics with Different Molecular Weights from Luan River Water by Coagulation / Microfiltration Process

ZHANG Feng¹, GU Ping¹, LU Feng-gang¹, HE Wen-jie², LI Ai-bin²,
ZHANG Chang-ping¹

(1. School of Environment Science & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Tianjin Waterworks Group Co. Ltd., Tianjin 300040, China)

Abstract: Coagulation / microfiltration process was applied to treat Luan River water. Taking dissolved organic carbon (DOC), UV₂₅₄ and THMFP as indexes, the molecular weight (MW) distribution of organic matters in raw water and treated water were investigated. The results show that the dissolved organic matters with low MW are the main organic matters in the raw water, and they are the major matters which can form THMs. The organic matters with MW of 1 to 3 ku have the greatest capacity of forming THMs. The DOC with MW of more than 10 ku is removed by coagulation / microfiltration process effectively. The removal rate of UV₂₅₄ is better than that of DOC in various MW ranges. The removal rate of THMFP is nearly 40%.

Key words: Luan River water; coagulation / microfiltration process; organic matter; molecular weight distribution

天然水体中的有机物会与氯反应生成三卤甲烷 (THMs) 等致癌物质, 有效去除水源水中的有机物是给水处理工作者普遍面临的问题。笔者采用混凝 / 微滤工艺处理滦河水, 考察了该工艺对不同分子

质量有机物的去除效果。

1 试验部分

1.1 工艺流程

中试规模的混凝 / 微滤处理系统设在天津市某

基金项目: 天津市科技创新专项基金资助项目 (05FZZDSH00500)

水厂,现已稳定运行,工艺流程如图 1所示。

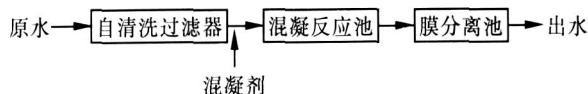


图 1 工艺流程

Fig 1 Flow chart of membrane treatment process

膜组件采用浸没式中空纤维微滤膜,膜材质为聚偏氟乙烯(PVDF),孔径为 $0.1\ \mu\text{m}$,膜丝内、外径分别为 $0.7/1.2\ \text{mm}$,膜面积为 $50\ \text{m}^2$,过滤方式为外压式,出水方式为抽吸式。

1.2 分子质量分布的测定

采用超滤(UF)膜法测定水中有机物的分子质量(MW)分布。UF膜的截留分子质量分别为 30、10、3、1 ku,膜材质为再生纤维素。

测定前,水样先经 $0.45\ \mu\text{m}$ 的微滤(MF)膜过滤,然后再采用不同截留分子质量的 UF膜过滤。MF膜的材质为混合纤维素。

UF杯的有效容积为 300 mL,有效过滤面积为 $3.32 \times 10^{-3}\ \text{m}^2$ 。过滤驱动采用高压氮气,驱动压力恒定为 $0.1\ \text{MPa}$ 。有机物分子质量分布的测定程序如图 2所示。

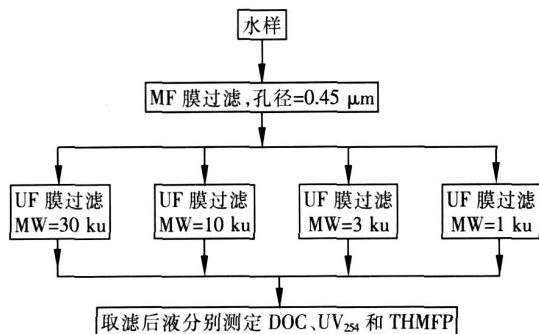


图 2 有机物分子质量分布的测定程序

Fig 2 Procedure for determination of MW distribution of organic matters

1.3 三卤甲烷生成潜能(THMFP)的测定

测定消毒副产物生成潜能的基本原理是向水样中投加足量的氯,在足够长的时间内让消毒副产物前体物与氯充分反应生成消毒副产物,检测所生成的消毒副产物的量,并以此来表征水中消毒副产物的生成潜能^[1]。

试验中以最常见的消毒副产物——三卤甲烷(THMs)为分析指标,其对应的前体物为三卤甲烷生成潜能(THMFP)。消毒剂采用市售安替福民溶

液(其有效成分为 NaClO)。取每级滤后水样,按照有效氯 $\text{DOC} = 2.5/1$ 的比例投加消毒剂,并投加适量磷酸盐缓冲溶液调整 pH 值为 7.0 ± 0.2 ,将水样放入 (25 ± 1) 的恒温培养箱中,24 h后取出,用抗坏血酸还原过量的氯,然后测定生成的 THMs。

1.4 分析方法

以 UV_{254} 、DOC和 THMs为分析指标,其中 UV_{254} 和 DOC用于表征水中有机物的含量。 UV_{254} 采用紫外分光光度法测定;DOC采用 DOC- $V_{\text{C}_{\text{PH}}}$ 总有机碳分析仪测定;THMs采用顶空气相色谱法测定;pH值采用玻璃电极法测定。

2 结果与讨论

2.1 原水中有有机物及 THMFP的分子质量分布规律

2006年 11月 15日从该水厂预沉池中取水样,原水中有有机物的分子质量分布如表 1所示。

表 1 原水中有有机物的分子质量分布

Tab 1 MW distributions of organic matters in raw water

项 目	分子质量分布 /ku				
	> 30	10 ~ 30	3 ~ 10	1 ~ 3	< 1
DOC/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.9086	0.9664	0.5569	0.3789	2.2062
DOC质量分数/%	18.11	19.26	11.10	7.55	43.97
$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	0.004	0.012	0.008	0.01	0.021
UV_{254} 质量分数/%	7.27	21.82	14.55	18.18	38.18

从表 1可以看出,原水中的 DOC和 UV_{254} 主要集中在 $\text{MW} < 1\ \text{ku}$ 的小分子质量区间,这部分 DOC和 UV_{254} 分别占原水中 DOC和 UV_{254} 总量的 44%和 38%左右; $\text{MW} > 30\ \text{ku}$ 的大分子 DOC和 UV_{254} 仅约占原水中各自总量的 18%和 7%。可见,原水中溶解性有机物主要由小分子有机物构成。

对原水中 THMFP的分子质量分布进行测定,结果表明 $\text{MW} < 3\ \text{ku}$ 的 THMFP占 THMFP总量的 59%; MW 为 $3 \sim 10\ \text{ku}$ 的 THMFP占 20%左右; $\text{MW} > 10\ \text{ku}$ 的 THMFP约占 20%。可见,THMs的生成主要是由 $\text{MW} < 10\ \text{ku}$ 的 THMFP所贡献的。减少 THMs生成量的关键是有有效去除小分子有机物。

通过比较原水中各分子质量区间 THMFP/DOC及 SUVA值($\text{SUVA} = 100 \times \text{UV}_{254}/\text{DOC}$)可以发现,两者的最高值均出现在 $\text{MW} = 1 \sim 3\ \text{ku}$ 的区间内,说明在这一分子质量范围内 THMs的生成能力最强。此外还发现 THMFP/DOC与 SUVA值之间并不存在严格的正相关关系,这是因为 SUVA值表征的是溶解性有机物中腐殖质所占的比例^[2],可代表亲水性

THMFP的相对含量,但不能代表腐殖质生成 THMs 的能力。THMFP/DOC与 SUVA 值之间正相关的规律是通过对大量水源水进行统计分析得到的,对于特定水源水的适用性还需进一步研究^[3]。

2.2 混凝/微滤对不同分子质量有机物的去除

2006年 12月 18日对原水和膜分离池出水同时取样,测定其分子质量分布。当日三氯化铁的投加量为 6 mg/L,混凝反应时间为 5.54 min。该工艺对不同分子质量区间有机物的去除情况如图 3 所示。

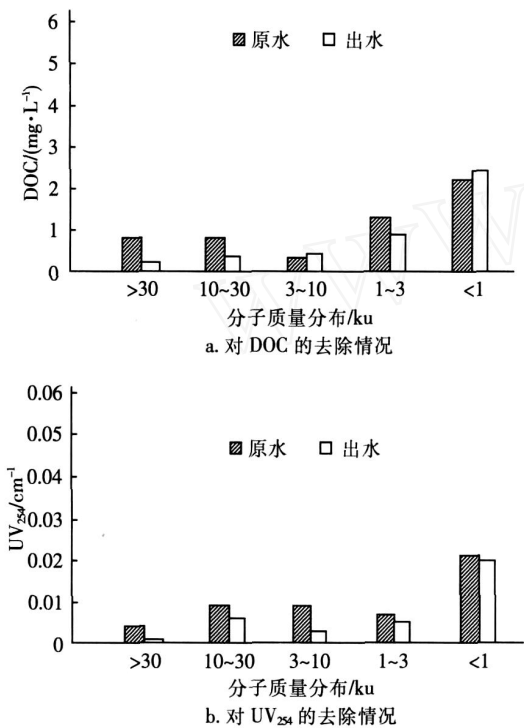


图 3 对不同分子质量区间有机物的去除情况

Fig 3 Removal effect of organics with various MW

从图 3 (a)可以看出,系统对 MW > 10 ku 的 DOC 的去除效果较好,这主要是由混凝作用所致。在 MW = 3 ~ 10 ku 和 MW < 1 ku 的分子质量范围内,DOC 出现了负增长现象。这可能是由于水中的无机离子,特别是高价无机离子(如钙、镁、铝等)会与有机物生成络合物,有机物的官能团被无机离子所掩蔽,使分子链产生收缩,从而使络合物的表观尺寸变小所致^[4]。另外,膜的化学清洗过程中,NaClO 可能将大分子有机物氧化为小分子有机物^[5],负增长现象是否与氯的氧化作用有关,还有待于深入的研究。

对比图 3 (a)、(b)可以发现,在各个分子质量区间,系统对 UV₂₅₄ 的去除率均高于对 DOC 的,这是因为 UV₂₅₄ 代表的是水中芳香族化合物和具有共轭双键的化合物(地表水中主要为腐殖质)^[6],它们在天然水体中呈负电性,混凝剂所形成的水解产物多带正电,由于电性中和作用,这类有机物较易被混凝去除;而各个分子质量区间的 DOC 是由各种不同性质的有机物组成的,其中包括一些中性和弱极性物质,相对于负电性有机物,混凝对这些物质的电性中和及吸附作用较弱,因此去除效果相对较差。

2.3 混凝/微滤对不同分子质量 THMFP 的去除

试验中分别比较了混凝工艺(原水与膜分离池进水)、膜分离工艺(膜分离池进、出水)、组合工艺(原水与膜分离出水)对 THMFP 的去除情况,结果如表 2 所示。

表 2 各工艺对 THMFP 的去除率
Tab 2 Removal rate of THMFP in different process %

项 目	分子质量分布 /ku				
	> 30	10 ~ 30	3 ~ 10	1 ~ 3	< 1
混凝工艺	42.94	56.88	9.03	43.70	11.16
膜分离工艺	33.16	46.09	4.69	13.54	7.71
组合工艺	61.86	76.76	13.30	26.87	18.01

注: 混凝、膜分离及组合工艺对 THMFP 的去除率分别为 27.23%、21.84%和 43.12%。

由表 2 可知,膜系统对 THMFP 具有一定的去除效果。由前面的分析可知,THMFP 主要是由小分子有机物构成的,微滤膜本身对这部分物质的截留作用甚微,但絮凝过程可在膜分离池内继续进行,从而使部分 THMFP 被絮体吸附进而被膜截留,因此膜分离工艺对 THMFP 表现出一定的去除作用。

3 结论

滦河水中的有机物以溶解性小分子有机物为主,该部分有机物是生成 THMs 的主要物质,其中以分子质量为 1 ~ 3 ku 的有机物生成 THMs 的能力最强。

混凝/微滤工艺对分子质量 > 10 ku 的 DOC 的去除效果较好,在各个分子质量区间,对 UV₂₅₄ 的去除率均高于对 DOC 的。

混凝/微滤工艺对 THMFP 的去除率约为 40%,其中膜系统对 THMFP 表现出一定的去除作用。

(下转第 77 页)

式 (1)反映了体系中某一瞬时有机物浓度 S 和有机物浓度与混合液中生物量比值 (S/X) 呈线性关系,且显著相关。因此,可以通过控制反应器中 COD/MLSS 值来控制出水有机物浓度。由于 CAS - BT 工艺对有机物与微生物量的比值具有较强的调节能力,当进水浓度过高时,可通过减少排泥量调节有机物与微生物量的比值,从而保证了出水水质。

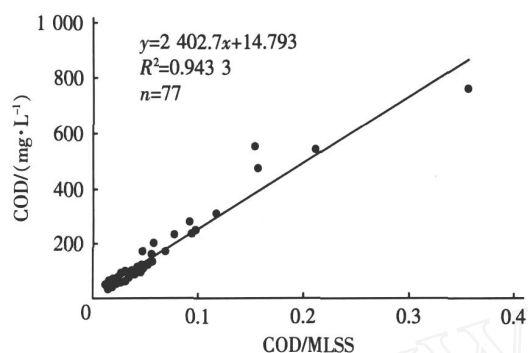


图 5 COD 与 COD/MLSS 的关系曲线

Fig 5 Variation of COD with COD/MLSS

3 结论

进水 COD 浓度为 804.4 ~ 5781.4 mg/L 时,出水 COD 浓度在 16.03 ~ 197.53 mg/L 之间,去除率为 91.88% ~ 98.91%,CAS - BT 工艺对有机废水中的 COD 具有很好的去除效果。

CAS - BT 工艺的生物相具有典型生物膜法和活性污泥法特征,反应器内生物量大,对有机物的降解是由悬浮相和附着生长相微生物协同完成的。

进水 TN 为 180 mg/L 左右,TP 为 25 mg/L 时,对 TN 和 TP 的去除率分别高达 98%、99% 左右,显示出 CAS - BT 工艺具有很强的脱氮除磷能力。

试验表明,进水 COD 变化幅度较大时,出水 COD 仍无明显变化,且均在 100 mg/L 以内;试验过程中几次因停电造成运行中断,恢复运行后处理效果无明显变化,显示出系统较强的运行恢复能力和抗冲击能力。

参考文献:

- [1] Mervyn C Goronszy,朱明权, K Wutscher 循环式活性污泥法 (CAST) 的应用及其发展 [J]. 中国给水排水, 1996, 12 (6): 4 - 10.
- [2] Carta F, Beun J J, Van Loosdrecht M C M, *et al* Simultaneous storage and degradation of PHB and glycogen in activated sludge cultures [J]. Water Res, 2001, 35 (11): 2693 - 2701.

E - mail: ccgcxybdj@163. com

责任作者:霍明昕

收稿日期:2007 - 12 - 18

(上接第 72 页)

由于原水中的溶解性有机物以分子质量 < 3 ku 的小分子有机物为主,而这部分有机物是生成 THMs 的主要物质,但混凝/微滤工艺对其去除效果较差,因此在选择净水工艺时,需根据水源的水质特点综合考虑,使各处理工艺的优势协同发挥作用,才可有效提高整个工艺的净水效果。

参考文献:

- [1] 林细萍,卢益新,张德明,等. THMF 及 HAAP 的测定方法 [J]. 中国给水排水, 2003, 19 (10): 98 - 100.
- [2] Rodriguez M J, Serodes J B, Levallois P. Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system [J]. Water Res, 2004, 38 (20): 4367 - 4382.

- [3] 吴箐,邱兰,仇荣亮,等. 珠江源水中 THMF 的分子质量分布及特征研究 [J]. 中国给水排水, 2006, 22 (3): 43 - 47.
- [4] 董秉直,曹达文,陈艳. 饮用水膜深度处理技术 [M]. 北京:化学工业出版社, 2006.
- [5] Myllykangas T, Nissinen T K, Rantakokko P, *et al* Molecular size fractions of treated aquatic humus [J]. Water Res, 2002, 36 (12): 3045 - 3053.
- [6] 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, 2001.

电话: (022) 27405059

E - mail: zfoenix@gmail. com

收稿日期:2007 - 12 - 17