

典型水处理工艺处理黄浦江原水有机物变化规律初探

高 炜¹, 陈学源¹, 安 东², 陈国光³

(1.上海市自来水市北有限公司, 上海 200086 2.复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433 3.上海市供水调度监测中心, 上海 200002)

摘 要 该文从分子量转化的角度对水体中有机物在水处理工艺过程中的转化进行了研究。针对特定的水质特征(小分子有机物居多), 比较了 3 种不同的氧化剂(臭氧、氯和高锰酸钾)对有机物分子量(molecular weight, MW)的转化情况。试验证实臭氧氧化可明显减少 MW>30 kDa 的有机物含量, 进一步通过絮凝沉淀和过滤工艺可使 MW>30 kDa 的有机物被有效去除, 活性炭过滤后的水样中 MW>10 kDa 的有机物更容易生成三卤甲烷(THMs)类的消毒副产物, 而 MW<1 kDa 的有机物则更加容易生成卤乙酸(HAAs)。该研究从分子量分布的角度证实了常规水处理工艺与深度处理工艺的互补性, 并探讨了分子量、溶解性有机碳(DOC)与消毒副产物前体物(DBPFP)之间的内在关系。

关键词 分子量 臭氧 活性炭 有机物

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2011)04-0026-05

Exploration of Transformation of Organic Matters in Huangpu River Raw Water Treated by Typical Drinking Water Technological Processes

Gao Wei¹, Chen Xueyuan¹, An Dong², Chen Guoguang³

(1. Shanghai Shibei Waterworks Co., Ltd., Shanghai 200086, China ;

2. Department of Environmental Sciences and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China ;

3. Shanghai Water Supply Monitoring Center, Shanghai 200002, China)

Abstract The change of the organic matter molecular weight (MW) in the Huangpu River raw water during water treatment was explored in this paper. Three kinds of oxidations such as oxidants—ozone, chlorine and potassium permanganate were used to compare the change of the MW composition first. The results show that organic matters with MW >30 kDa can be decreased by ozonation, and those organic matters can be removed effectively by post-treatment of coagulation, sedimentation and filtration; after treated by activated carbon filtration, the organic matters with MW ≥10 kDa are easy to produce trihalomethanes (THMs), whereas other organic matters with MW ≥1 kDa are easy to produce haloacetic acids (HAAs). From the MW distribution of view, there exists a complementarity between conventional water treatment and advanced water treatment processes, and internal relation between MW, dissolved organic carbon (DOC) and disinfection by-products formation potential (DBPFP) was explored.

Key Words molecular weight ozone activated carbon organic matter

本文以上海市黄浦江水源水为研究对象, 探讨该水体中有机物分子量在水处理工艺过程中的转化, 从微观角度阐述了工艺对有机物的去除效果; 研究水处理的工艺过程中, 有机物去除与有机物分子量的转化规律与相互关系。

1 试验方法

1.1 测定方法

采用超滤膜法进行分子量的测定^[1-7], 用已知截

留分子量的超滤膜置于搅拌池中, 用纯氮气施以一定的压力, 水中分子量小于膜截留分子量的有机物透过膜, 出现在出水中用一系列已知截留分子量的超滤膜对水样进行分离, 就可得到有机物分子量分布。样品分离预处理步骤如图 1 所示。

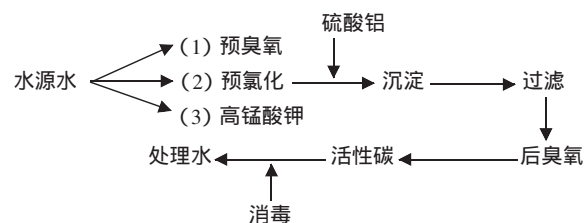


图 1 水处理流程

Fig.1 Processes of Water Treatment

[收稿日期] 2011-01-10

[作者简介] 高炜, 男, 硕士, 研究方向为饮用水处理。电话 021-55150088-266 E-mail: shengyuqiong@shanghaiwater.com。

首先用 0.45 μm 超滤膜过滤, 过滤后的水样再经 5 种不同规格超滤膜(30~0.5 kDa)分别过滤, 分别测定过滤液的总有机碳(TOC)含量, 计算各个组分分子量所占的含量。

试验仪器:

Phoenix 8000 TOC 仪; 磁力搅拌器(BYJ45); 转速 200~300 r/min; N_2 压力<0.1 Pa; 超滤器(BK74); 所使用的膜为 PAN30000、PES10000、3000 和 高分子合金聚合膜 SPES1000; Amicon 公司 YM 系列超滤膜。

超滤膜活化:

将 0.45 μm 的滤膜置于去离子水中, 煮沸 30 min。其他规格滤膜置于超滤器中, 用去离子水 500 mL 过滤清洗三遍以上, 置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中备用。

经 5 种不同规格超滤膜过滤后, 测定水样的 TOC 含量, 各分子量区间所占比例 $\eta_i(i=1\sim5)$ 如式 1。

$$\eta_i(\%) = \frac{c_i}{\sum_{i=1}^5 c_i} \times 100\% \quad (1)$$

COD_{Mn} 测定按照国标方法; TOC 测定采用岛津 TOC4100 型测定仪; UV 测定采用岛津 UV-1240 紫外可见分光光度计。

DBPFP 测定采用安捷 4890D GC。测定条件: 在 pH 值为(7.0 $\pm$ 0.2)的条件下, 于(25 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$ 的培养箱中反应 5 d (此时游离余氯为 3~5 mg/L) 后, THMs 和 HAAs 的生成量即为水中的三卤甲烷前体物 (THMFP) 和卤乙酸前体物(HAAFP)量。

1.2 水源水质特征

试验用水样取自黄浦江上游地区, 该地区水源有机污染比较严重。按地表水质标准分类, 属于 Ⅲ~Ⅳ 类区间。经测定, 试验期间水源水质具有如表 1 所示特征。

表 1 水源水质特征
Tab.1 Quality Characteristics of Raw Water

项目	浊度 /NTU	pH	COD_{Mn} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TOC /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	DOC /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	电导率 /($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)	UV ₂₅₄ / cm^{-1}
浓度	21~25.9	7.0~7.2	5.42~6.39	3.65~5.94	2.1~5.04	600~824	0.134~0.164

1.3 中试试验

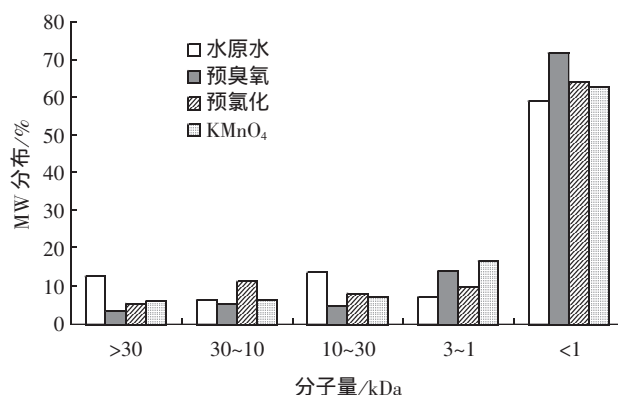
试验通过中试工艺模型进行, 砂滤滤层厚度为 1.2 m, 臭氧投加量为 1.0~2.0 mg/L, 臭氧接触时间为 10 min; 活性炭柱空床接触时间(EBCT)为 10~14 min。在运行稳定期间, 炭床每隔 4~5 d 进行反冲洗。

工艺过程如图 1 所示, 试验分别比较了 3 种不同的预氧化方式(预臭氧、预氯化和高锰酸钾氧化^[8])、絮凝沉淀、过滤和臭氧活性炭工艺过程中, 有机物分子量的转化情况。比较的 3 种不同预氧化剂投加量分别为预氯化 2.5 mg/L、预臭氧化 1.2 mg/L、高锰酸钾 1.2 mg/L, 选定的投加量与上海市杨树浦水厂日常生产投加量相同。混凝剂硫酸铝投加量为 35 mg/L、混凝时间为 15 min、沉淀时间为 1.5 h、过滤滤速为 8 m/h、处理规模为 1.5 m^3/h 。

2 结果与讨论

2.1 预氧化工艺有机物分子量变化比较

经过 3 种不同预氧化方式, 原水中有机物的分子量分布发生变化, 如图 2 所示。



注: 臭氧浓度为 1.2 mg/L, 氯浓度为 2.5 mg/L, KMnO_4 浓度为 1.2 mg/L

图 2 不同预氧化方式 MW 分布情况

Fig.2 MW Distribution of Source Water by Different Pre-oxidation Processes

由图 2 可知: 采用预臭氧化方式, 原水中 MW>30 kDa 的大分子 DOC 的含量明显减少, 从 12.9 % 减少到 3.4 %, 而 MW<1 kDa 的小分子 DOC 含量从 59.2 % 提高到 71.7 %, MW 为 1~3 kDa 的 DOC 从 7.3 % 提高到 14.26 %, 经过臭氧化之后, 原水中 MW<3 kDa 的 DOC 含量明显增加, 总计为 85.96 %。预氯化、高锰酸钾氧化后大分子 DOC 的含量均降

低, 小分子 DOC 含量增加。采用预臭氧后大分子 DOC 含量减少最多、预氯化次之、高锰酸钾氧化最少, 预臭氧后小分子 DOC 含量增加最多、氯化次之、高锰酸钾氧化增加最少(仅增加 3.6%)。臭氧是常用氧化剂中氧化能力最强的, 水中氧化还原电位在酸性条件下为 2.07 V、在中性条件下为 1.24 V, 能有效地将水中不易降解的大分子有机物氧化分解为小分子有机物, 而氯的氧化还原电位在酸性条件下为 1.63 V、在中性条件下为 1.36 V、在碱性条件下为 0.89 V, 氧化特性要弱于臭氧, 高锰酸钾同样是一种强氧化剂, 其氧化还原电位在酸性条件下为 1.70 V, 在中碱性条件下为 0.57 V^[9-10]。本试验原水为弱碱性, 因此经高锰酸钾氧化后小分子有机物含量增加最少。

2.2 絮凝沉淀、过滤工艺

经过常规絮凝沉淀处理(如表 2 所示), 能去除 79 %的 MW>30 kDa 的 DOC; 去除 40 %的 MW 为 30~10 kDa 的 DOC; 去除 29.8 %的 MW 为 10~3 kDa 的 DOC, 去除 20 %的 MW 为 3~1 kDa 的 DOC; 只能去除 3.3 %的 MW<1 kDa 的 DOC。即 MW<3 kDa 的 DOC 去除率很小, MW<1 kDa 的 DOC 基本不能去除。沉淀水经过滤后, MW>30 kDa 的 DOC 又被去除 4.9 %, MW 为 30~10 kDa 的 DOC 增加 19.9 %, 而 MW 为 10~3 kDa 的 DOC 仅增加 2.7 %, MW<3 kDa 的 DOC 又被去除 2.2 %, MW<1 kDa 的 DOC 又被去除 1.5 %。根据研究结果可以得到常规净水工艺对 DOC 的去除遵循分子量越大去除率越高的规律。常规处理工艺仅能去除分子量在 3 万 Da 以上的有机物, 小分子量有机物基本不能去除。各分子量区间有机物的去除主要在混凝沉淀工艺中去除, 过滤去除有机物很有限。

表 2 沉淀、过滤过程对不同 MW 区间 DOC 的去除效果

Tab.2 Effect of Sedimentation and Filtration on DOC Removal in Different MW Regions

MW/kDa	>30	30~10	10~3	3~1	<1
水源水 DOC/(mg·L ⁻¹)	0.77	0.885	1.095	1.297	2.558
沉淀水 DOC/(mg·L ⁻¹)	0.162	0.529	0.769	1.037	2.473
沉淀工艺 DOC 去除率/%	78.96	40.23	29.77	20.05	3.32
滤后水 DOC/(mg·L ⁻¹)	0.124	0.353	0.739	1.009	2.435
滤后水 DOC 去除率/%	83.9	60.11	32.51	22.20	4.8

研究证实了常规工艺难以有效去除水源中存在的有机物, 特别是 MW<3 kDa 小分子有机物。为改善有机物的去除效果, 应增加深度处理工艺。

2.3 臭氧活性炭工艺

2.3.1 臭氧工艺

图 3 为臭氧氧化前后 DOC 的 MW 分布情况。

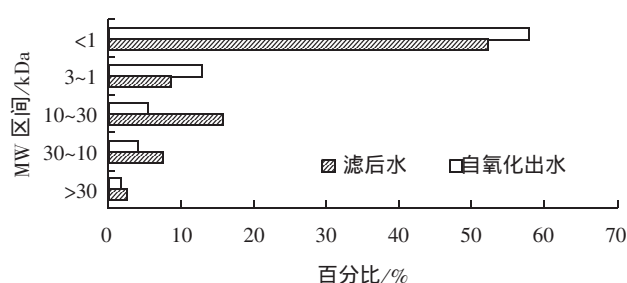


图 3 臭氧化前后 MW 分布特性

Fig.3 MW Distribution before and after Ozonization Process

由图 3 可见, 滤后水经臭氧氧化后, DOC 含量基本不变, 但是不同分子量区间的含量发生了很大的变化。MW>30 kDa 的 DOC 经臭氧化后减少为 1.73 %左右, MW 为 30~10 kDa 的 DOC 减少为 4.13 %, MW 为 10~3 kDa 的 DOC 减少到 5.48 %; 而 MW<3 kDa 的 DOC 组分增加, 总计提高了 10.12 %。经臭氧化后发生的变化说明大分子有机物会被臭氧氧化成小分子, MW<1 kDa 的 DOC 经臭氧化后会增加。虽然从分子量分布上来看臭氧化前后发生了较大的变化, 但是 DOC 的总量基本没有减少的趋势, 如表 3 所示。经臭氧化后, 水体中 DOC 含量考虑到测定误差, 可认为基本上无增减, 因此证实了臭氧化工艺基本没有去除有机物的作用而只是改变有机物的形态和分子量。

表 3 臭氧化前后 DOC 的变化

Tab.3 Change of DOC before and after Ozonation

MW/kDa	>30	30~10	10~3	3~1	<1	总计
臭氧化前 DOC/(mg·L ⁻¹)	0.124	0.353	0.739	1.009	2.435	4.66
臭氧化后 DOC/(mg·L ⁻¹)	0.082	0.196	0.26	1.468	2.74	4.75

2.3.2 活性炭工艺

活性炭工艺通过吸附和生物降解作用可以有效去除水体中的有机物, 特别是有机物中的 DOC^[11-13], 而此部分有机物是 THMF 的重要组成部分。经活性炭处理后, DOC 含量明显降低, 如表 4 所示。DOC 总量由颗粒活性炭(GAC)吸附之前的 4.75 mg/L 减少到 2.84 mg/L, 总共减少了 40.21 %, 特别是 MW<1 kDa 的 DOC 组分由活性炭过滤之前的 2.74 mg/L 减少到 1.412 mg/L。试验验证了活性炭工艺高效去除小分子 DOC 的特性^[14]。

DOC 减少的同时有机物分子量分布也发生了很大的变化, 如图 4 所示。MW<1 kDa 的组分经过

表 4 活性碳过滤前后 DOC 的变化

Tab.4 Change of DOC before and after Activated Carbon Filtration

MW/kDa	>30	30~10	10~3	3~1	<1	总计
活性碳过滤前 DOC/(mg·L ⁻¹)	0.082	0.196	0.26	1.468	2.74	4.75
活性碳过滤后 DOC/(mg·L ⁻¹)	0.079	0.176	0.22	0.949	1.412	2.84

GAC 过滤后, 含量从 57.73 %降低到 49.79 % ,MW 为 3~1 kDa 的组分虽然总量从 1.468 mg/L 降低到 0.94 mg/L ,但是含量由于 MW<1 kDa 的组分显著减少, 此部分含量反而从 30.93 %增加到 33.46 % ,其余较大分子量组分总量和含量变化均不大。试验说明 GAC 工艺可以有效去除 MW<3 kDa 的小分子有机物, 经 GAC 过滤后水体中小分子有机物明显减少。

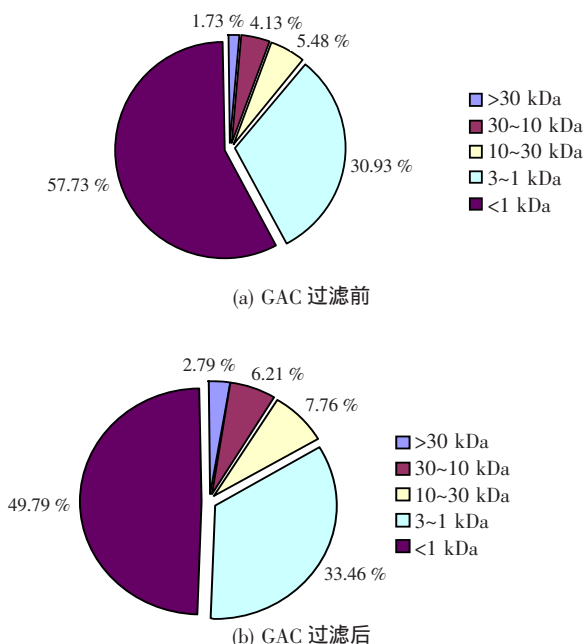


图 4 GAC 过滤前后 MW 分布特性

Fig.4 MW Distribution before and after GAC Filtration

2.4 水处理中不同分子量区间 DOC 与 DBPFP 之间的关系

图 5 为不同分子量区间的 DOC 与 DBPFP 间的关系。

由图 5 可知不同的分子量区间 DOC 与 DBPFP 之间关系显示出不同的规律。对于大分子有机物区间(MW>10 kDa) ,此 DBPFP 组成中 THMFPP 明显大于 HAAFP, 说明该分子量区间的 DOC 如果经氯化生成 THMs 的可能性要明显大于 HAAs ;随着分子量的减少 ,特别是在 MW <3 kDa 的区间 ,HAAFP 的含量大于 THMFPP 的含量, 此分子量区间经氯化后 DOC 更加趋于生成 HAAs ,生成 THMs 的可能性要

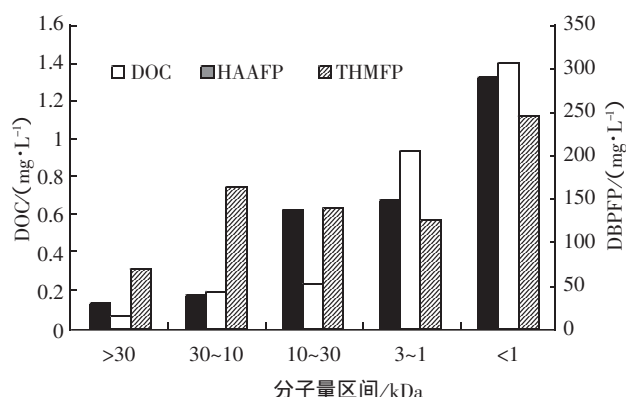


图 5 DOC 与 DBPFP 的关系

Fig.5 Relation between DOC and DBPFP

小。试验数据证实经过活性碳过滤后的水样中 MW >10 kDa 的 DOC 更容易生成 THMs ,而 MW <1 kDa 的 DOC 既有利于生成 THMs ,更加有利于生成 HAAs [15-19]。

3 结论

(1) 采用预臭氧化方式 ,原水中 MW>30 kDa 的大分子有机物的含量明显减少 ,预氯化次之、高锰酸钾氧化最少。预臭氧将 MW>30 kDa 有机物从 12.9 %减少到 3.4 % ,预臭氧后小分子有机物含量增加最多、氯化次之、高锰酸钾氧化增加最少(仅增加 3.6 %)。

(2) 经过常规絮凝沉淀处理, 能去除 79 %的 MW>30 kDa 的 DOC ,MW<3 kDa 的 DOC 去除率很小 ,MW<1 kDa 的 DOC 基本不能去除。沉淀水经过滤后 ,MW>30 kDa 的 DOC 又被去除 4.9 % ,MW<3 kDa 的 DOC 去除率增加 2.2 % ,MW<1 kDa 的 DOC 去除率增加 1.5 %。总体来讲 MW>30 kDa 的 DOC 通过絮凝沉淀和过滤可有效去除 ,而 MW<3 kDa 的 DOC 去除效果有限。

(3) 臭氧化后发生的变化说明大分子有机物被氧化成小分子 ,MW<1 kDa 的 DOC 经臭氧氧化后会增加。DOC 总量由 GAC 吸附之前的 4.75 mg/L 减少到 2.84 mg/L ,总共减少了 40.21 % ,特别是 MW<1 kDa 的组分由活性碳过滤之前的 2.74 mg/L 减低至 1.412 mg/L。

(4) 通过对 GAC 滤后水样中 DOC 与 DBPFP 的关系进行分析得出经过活性碳滤后的水样中 MW>10 kDa 的 DOC 更容易生成 THMs ,而 MW<1 kDa 的 DOC 既有利于生成 THMs ,更加有利于生成 HAAs。

参考文献

- [1] 蔡云龙,高乃云,谭章荣,等.镇江市饮用水有机物分子量分布特性的研究[J].净水技术,2005,24(5):12-16.
- [2] Aoustin, E., Schafer, A.I., Fane, A.G., *et al.* Ultrafiltration of natural organic matter[J]. Sep. Purif. Technol., 2001,45(2):63-78.
- [3] 纪任旺,郭虹.描述水中有机物的几项指标及其意义[J].净水技术,1996,15(4):1-4.
- [4] Amy, G.L., Sierka, R.A., Bedessem, J., *et al.* Molecular size distributions of dissolved organic matter[J]. J. AWWA, 2005,84(6): 67-75.
- [5] Chow, C.W.K., van Leeuwen, J.A., Drikas, *et al.* The impact of the character of natural organic matter in conventional treatment with alum[J]. Water Sci. Technol., 1999,40(9):97-104.
- [6] 岳舜琳,周云.水中溶解性有机物分子量分布测定方法评价[J].净水技术,2002,21(2):37-40.
- [7] 岳舜琳,周云.水中溶解性有机物分子量分布测定方法评价补遗[J].净水技术,2003,22(2):48.
- [8] 徐景翼,贾霞珍.高锰酸钾法去除水中有机物[J].净水技术,1997,16(4):27-30.
- [9] Matilainen, A., Lindqvist, N., Korhonen, *et al.* Removal of NOM in different stages of the water treatment process[J]. Environ. Int., 2002,28(6):457-465.
- [10] Murray, M., Parsons, S.A. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes[J]. Chemosphere,2004,54(7):1017-1023.
- [11] Matilainen, A., Vieno, No, Tuhkanen, T. Efficiency of the activated carbon filtration in the natural organic matter removal[J]. Environ. Int., 2006,32(3):324-331.
- [12] Kilduff, J.E., Mattaraj, S., Wigton, A., *et al.* Effects of reverse osmosis isolation on reactivity of naturally occurring dissolved organic matter in physicochemical processes[J]. Water Res., 2004,38(4):1026-1036.
- [13] 朱晓燕,吕锡武,刘武平,等.生物活性炭工艺去除长江原水中有机成分的研究[J].净水技术,2009,28(6):35-38.
- [14] Matsui, Y., Yuasa, A., Li, F. Overall adsorption isotherm of natural organic matter[J]. J.Environ. Eng., 1998,124(11):1099-1107.
- [15] J.L. Schnoor, J.L. Nitzschke, R.D. Lucas, *et al.* Trihalomethanes yields as a function of precursor molecular weight[J]. Environ. Sci. Technol., 2005,13(2):1134-1138.
- [16] T. Vartiainen, A. Liimatainen, P.Kauranen, *et al.* Relations between drinking water mutagenicity and wate quality parameters[J]. Chemosphere,1988, 17(3):189-202.
- [17] Kim, P.H. S., Symons, J.M. Using anion exchange resins to remove THM precursors[J]. J. AWWA, 1991,83(12):61-68.
- [18] B.D. Black, G.W. Harrington, P.C. Singer. Reducing cancer risks by improving organic carbon removal[J]. J.AWWA,1996,88(4):40-52.
- [19] 严列,徐斌,高乃云,等.饮用水中典型氯化消毒副产物生成模型的研究进展[J].净水技术,2010,29(1):16-22.

(上接第3页)意义。可更多参考总量管理与浓度管理相结合的方式,以区域、流域的精细化管理为基础,突出改善环境质量的最终目的。

4.2 系统性建议

(1) 纵观我国近10年发布的水污染物排放标准,诸如间接排放标准、特别排放限值等方面的制订思路发生了多次变化。我国的环境科学技术和理论上积累逐渐丰富,应在充分研究的基础上,形成较为完善的环境保护政策体系,明确环境标准的目标定位和法律定位,再以法律法规的形式加以明确。坚持污染物排放标准制订中主要的技术内容,避免标准编制思路过多调整,提高排放标准的严肃性和持续性。

(2) 水污染物排放标准是我国监管企业废水排放的主要手段,但不应是单一手段。以技术为依据

制订的排放标准决定其在总量控制方面难以发挥很大的作用。针对水质不达标区域仅通过排放标准控制是远远不够的,应结合总量控制的手段,加快完善环境管理政策体系的完整性建设,采取排污许可证制度和区域、流域总量减排计划等手段,从排放浓度和排放总量两方面进行监管,逐步改善我国的水环境质量。

参考文献

- [1] 周扬胜,安华.美国的环境标准[J].环境科学研究,1997,10(1):57-62.
- [2] 田仁生,王业耀,李宇军.我国水污染物排放标准体系调整的探讨[J].上海环境科学,2002,21(8):481-484.
- [3] Code of Federal Regulations. Title 402 Protection of Environment [S].1994.