维普资讯 http://www.cqvip.com

从分子质量的变化分析臭氧活性炭工艺

汪 力[1]，高乃云[1]，朱 斌[2]，董秉直[1]
(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室，上海 200092；2. 上海自来水闵行公司，上海 200245)

摘 要：为了解臭氧活性炭工艺的机理并优化运行条件，采用臭氧活性炭处理黄浦江原水，分析了原水及经不同工艺单元处理后溶解性有机物(DOM)分子质量(MW)的变化。结果表明：黄浦江原水中的DOM主要为小分子有机物；臭氧对大分子有机物的氧化分解作用明显强于对小分子有机物的氧化作用；MW <1 ku的有机物经臭氧氧化后则表现出不同程度的增加；混凝、沉淀、过滤对MW >3 ku的大分子有机物去除效果较好，而对MW <3 ku的小分子有机物去除效果较差；生物活性炭单元能有效去除MW为3～1 ku和MW <1 ku的小分子有机物；臭氧氧化与活性炭吸附在去除不同MW有机物的过程中有很好的互补性，从而使该工艺能有效去除原水中的DOM。

关键词：给水处理；MW分布；臭氧活性炭；溶解性有机物；UV_{254}值
中图分类号：TU991 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－4602(2005)03－0012－05

Analysis on Ozone/Biological Activated Carbon Process from the View of Molecular Weight Distribution

WANG Li[1], GAO Nai-yun[1], ZHU Bin[2], DONG Bing-zhi[1]
(1. *State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse*, *Tongji University*, *Shanghai* 200092, *China*; 2. *Shanghai Municipal Water Works Minhang Co. Ltd.*, *Shanghai* 200245, *China*)

Abstract: Ozone / biological activated carbon (O_3/BAC) process was used for treatment of raw water from Huangpu River to find out its mechanism and optimal operational condition. Analysis was made on the variation of molecular weight(MW) of dissolved organic matters (DOM) in raw water and in treated water by different unit processes. The result shows that DOM with low MW is main component in Huangpu River water. Ozonation is more effective for the organics with high MW than those with low one. The organics with MW lower than 1 ku show an increase to different extent. Coagulation, settling, and filtration are more effective in removing the organics with MW higher than 3 ku, while they are less effective for the organics with MW lower than 3 ku. BAC adsorption is efficient in removal of the organics with MW of 3 － 1 ku and MW lower than 1 ku. There is good complementary relationship between ozonation and activated carbon adsorption in removal of organics with different MW, so that the process may remove DOM effectively from raw water.

Key words: water treatment; molecular weight distribution; ozone and activated carbon; dissolved organic matter; UV_{254} value

基金项目：国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130)

维普资讯 http://www.cqvip.com

臭氧与活性炭联用是一种有效的微污染源水处理工艺[1,2],特别是对有机物有很好的去除效果。由于去除效果是不同分子质量(MW)区间的有机物被去除情况的综合反映,而且水处理效果与水中有机物MW的分布密切相关。所以,考察经不同工艺处理后有机物相对分子质量的变化,有助于了解臭氧活性炭工艺的机理并优化运行条件。

1　试验方法

1.1　有机物MW分布的测定

采用超滤膜法进行MW分布的测定。膜材质为改性醋酸纤维素。将膜浸泡在超纯水中,置于4℃冰箱中保存待用。膜在使用前用超纯水过滤,直至出水的UV_{254}值和超纯水的一致。

膜过滤采用平行法,即水样用0.45 μm微滤膜过滤后,分别通过截留MW为30、10、3、1 ku的超滤膜,再测定滤液的溶解性有机碳(DOC)和UV_{254},来表征溶解性有机物的含量。各MW区间的有机物用差减法得到。

超滤器的有效容积为300 mL,有效过滤面积为3.32×10^{-3} m^2,内有磁力搅拌装置,以高纯氮气驱动,压力为0.1 MPa。DOC的测定采用岛津TOC-V_{CPH}测定仪,UV_{254}的测定采用岛津UV-755B紫外分光光度仪。

1.2　工艺流程

臭氧活性炭工艺流程如图1所示。

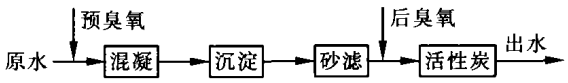

图1　臭氧活性炭工艺流程

Fig.1　Flow chart of ozonation and activated carbon absorption process

原水取自黄浦江闵行段,处理水量为1 m^3/h,预臭氧投量为1.5 mg/L,后臭氧投量为1.0 mg/L。臭氧发生器最大产量为10 g/h,采用管式高压放电,以氧气为气源。臭氧接触塔为Ø200 mm的不锈钢筒,有效塔高为6 m,以钛板布气,水气逆向流,接触时间为10 min。采用机械搅拌反应池,混凝剂为液体硫酸铝,反应时间为15 min。采用斜管沉淀池,池长为1.85 m,宽为1 m,有效水深为1.5 m。滤池为Ø400 mm的有机玻璃柱,柱高为2 m。采用均质滤料,滤料粒径为0.8~1.0 mm,滤速为8 m/h。活性炭柱高为2.4 m,采用粒状活性炭。

2　结果与讨论

2.1　黄浦江原水中溶解性有机物的MW分布

黄浦江原水(取样时间10月)中溶解性有机物的MW分布如表1所示。可以看出,DOC和UV_{254}在表征溶解性有机物含量方面有很好的相关性。原水中的溶解性有机物主要为小分子有机物,这与高乃云[1]、董秉直等人[3]的研究结果相一致。

表1　黄浦江原水中溶解性有机物的MW分布

Tab.1　Molecular weight distribution of DOM

MW/ku	>30	30~10	10~3	3~1	<1
DOC/%	11.98	16.31	17.86	18.26	35.58
UV_{254}/%	5.98	15.38	17.09	22.22	39.32

2.2　对溶解性有机物的去除效果

从臭氧活性炭工艺对DOC的去除效果来看,黄浦江原水中DOC浓度为5.817 mg/L,经预臭氧氧化后降至5.185 mg/L(去除率为10.86%),表明臭氧可以将原水中少部分有机物完全氧化;经混凝、沉淀处理后,DOC浓度降到4.373 mg/L,去除率达到24.82%;经过滤后DOC浓度为4.196 mg/L,去除率未见明显提高;经后臭氧氧化后DOC浓度为3.976 mg/L,总去除率为31.65%。后臭氧过程对DOC的去除率为5.24%,与预臭氧氧化相比,有机物的去除率有所降低,表明在后臭氧氧化之前,部分易于被臭氧氧化的有机物已经被去除,后臭氧过程可以进一步将有机物氧化。经活性炭吸附后,DOC的浓度降到2.779 mg/L,则总去除率高达52.23%,而常规处理对溶解性有机物的去除率仅为20%左右[1],表明臭氧活性炭工艺能够有效去除水中溶解性有机物。

2.3　DOC的MW分布的变化

各工艺单元出水中DOC的MW分布的变化如图2所示,各工艺对不同MW区间DOC的去除率如图3所示。臭氧对大分子有机物的氧化分解作用明显强于小分子有机物。Amy G L的研究也表明[4],投加臭氧对大分子有机物的氧化效果明显。而MW<1 ku的DOC增加了14.78%,表明臭氧已将大分子有机物氧化成小分子有机物。

混凝和沉淀工艺对各MW区间DOC的去除率遵循MW越大、去除率越高的规律,表明混凝、沉淀工艺能有效地去除大分子有机物,而难以去除小分子有机物。Chadik P A等[5]发现,采用铝盐混凝的常规水处理工艺可去除MW>4 200 u的有机物。大分子有机物具有较强的憎水性,较易吸附在固液

维普资讯 http://www.cqvip.com

界面,容易被矾花吸附而形成较大的絮体,从而在沉淀过程中被有效去除。而小分子有机物多为亲水性,故较难被混凝沉淀工艺去除。

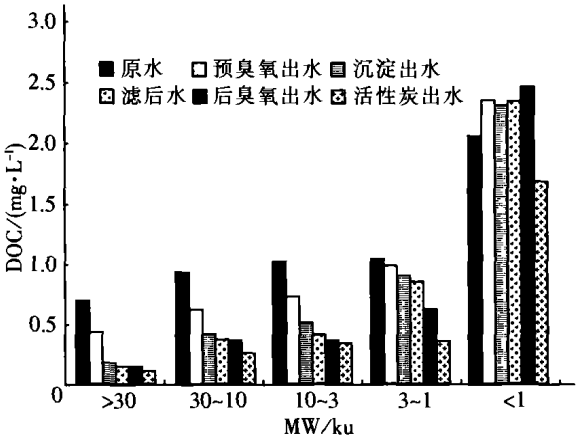

图2 各MW区间DOC的变化

Fig. 2 Variation of DOC concentration at different MW range

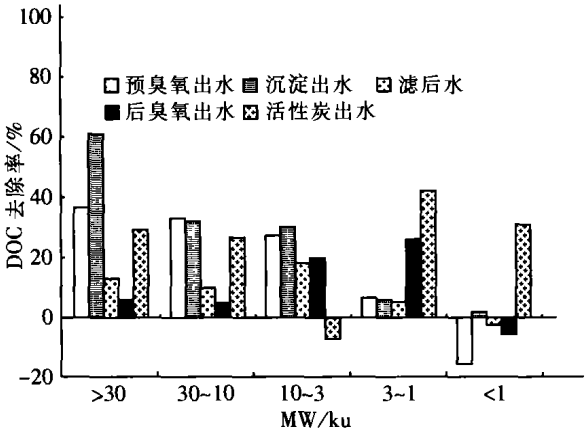

图3 各MW区间DOC去除率

Fig. 3 DOC removal rate at different MW range

经过滤后,进一步去除了部分大分子质量和中间分子质量区间的有机物,但对于MW<3 ku的DOC去除率仍然很低,特别是MW<1 ku的DOC反而略有增加。小分子有机物亲水性较强,难以形成较大的微絮体,不易被滤料拦截、吸附。在水流剪力的作用下,或者受到吸附竞争的作用,已经被吸附的小分子有机物很可能从滤料表面脱落,从而表现为去除率呈负值。

原水经预臭氧、混凝、沉淀、过滤工艺处理后,对DOC总的去除率仅为27.8%。如前所述,原水中MW<3 ku的小分子溶解性有机物占主体,而小分子溶解性有机物却无法被预臭氧、混凝、沉淀、过滤工艺有效去除,因此可以肯定,如果没有臭氧氧化,单独的常规处理工艺对有机物总去除率将会更低,这是常规工艺处理效果差的根本原因。

经后臭氧氧化后,对有机物的作用效果向低分子质量段推移,从而表现为MW为10~3 ku和3~1 ku两个区间的DOC去除率明显高于大分子质量区间DOC的去除率。在后臭氧过程中,DOC总去除率很低(仅为3.97%),因为易于被臭氧氧化的大分子有机物已被前面的工艺部分去除。经后臭氧氧化后,可以将水中剩余的少量大分子有机物进一步氧化分解成小分子有机物,从而表现为MW分布从高分子段向低分子段的推移。

经活性炭吸附后,除了MW为10~3 ku的DOC增加外,其余各MW区间的DOC都显示出了良好的去除效果,有研究表明[6,7],单独活性炭吸附对中间分子质量区间(500~3 000 u)的有机物有较好的去除效果,而对大分子和小分子有机物去除效果较差。但从本次试验结果来看,活性炭对于大分子和小分子有机物同样有良好的去除效果,这是因为经后臭氧氧化后,有机物的分子大小、分子结构以及极性、可生化性均发生了改变,这些改变可能使有机物更易于被活性炭所吸附。另外,在取水样的同时,取出部分活性炭进行镜检,发现大量菌胶团及原生、后生动物,说明活性炭内部已经滋生大量微生物,它们可以有效降解小分子有机物。后臭氧氧化的目的不仅仅是分解有机物(完全氧化或者氧化成小分子有机物),更重要的作用是提高有机物的可生化性,并为活性炭内部微生物的生命活动提供充足的溶解氧。某个MW区间有机物反而增加,可能是由于微生物的代谢产物溶解于水中造成的。

2.4 对UV_{254}的去除效果

对UV_{254}的去除效果见图4。

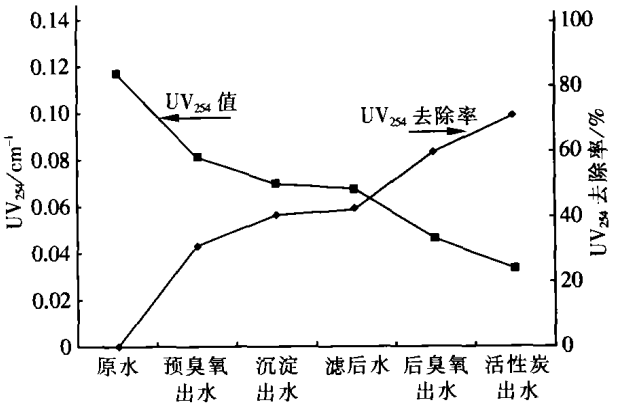

图4 臭氧活性炭工艺对UV_{254}的去除效果

Fig. 4 UV_{254} removal rate by ozonation and activated carbon absorption process

维普资讯 http://www.cqvip.com

由图4可知,原水经预臭氧氧化后,UV_{254}值由0.117 cm^{-1}降为0.081 cm^{-1},去除率高达30.77%,而对DOC的去除率仅为10.86%,充分说明臭氧只是将少部分有机物完全氧化,而大部分有机物只是发生结构的改变(即形成了一些中间产物)。经混凝、沉淀处理后,UV_{254}降为0.07 cm^{-1},对UV_{254}的总去除率为40.17%。经过滤后对UV_{254}去除率仅增加1.71%,这与DOC的去除规律基本一致,说明过滤工艺对有机物的去除作用非常有限。经后臭氧氧化后UV_{254}值为0.047 cm^{-1},对UV_{254}的总去除率为59.91%。其中单独后臭氧过程对UV_{254}的去除率为31.03%,明显高于对DOC的去除率。经活性炭吸附后UV_{254}降到最低(0.034 cm^{-1}),对UV_{254}的总去除率高达70.94%。生物活性炭单元对UV_{254}和DOC的去除率相差不多,分别为27.51%和30.11%。

整套工艺对UV_{254}的去除率明显高于对DOC的去除率,这是由于DOC和UV_{254}所代表的有机物种类不同造成的。UV_{254}是水中含有共轭双键或者苯环的有机物(如木质素、丹宁、腐殖酸等)的替代参数,这些不饱和键基团很容易成为臭氧的攻击点,从而发生开环、断键等化学作用,使UV_{254}值大幅度降低。另外这些有机物多含有羟基和羧基等极性基团,在天然水体中呈负电性。投加混凝剂形成水解产物绝大部分带正电,因此可以很好地发挥压缩双电层、电性中和的作用,使这些有机物脱稳、聚集,并在沉淀过程中得以去除。DOC代表各种溶解性有机物的总量,其中也包括中性和弱极性的有机物,而混凝、沉淀工艺对这类有机物去除效果很差。

2.5　UV_{254}的MW分布的变化

各MW区间的UV_{254}值及对UV_{254}的去除率见图5、6。

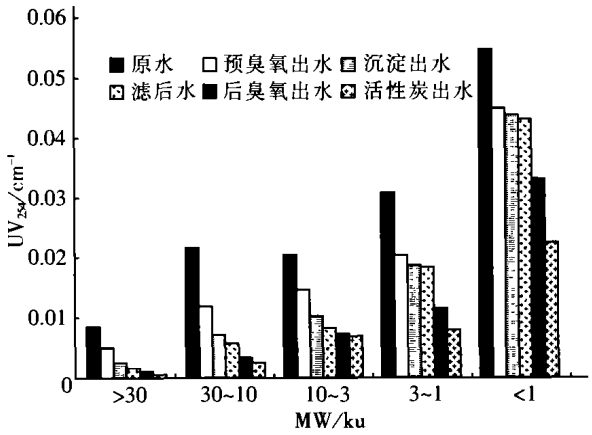

图5　各MW区间UV_{254}的变化

Fig.5　Variation of UV_{254} value at different MW range

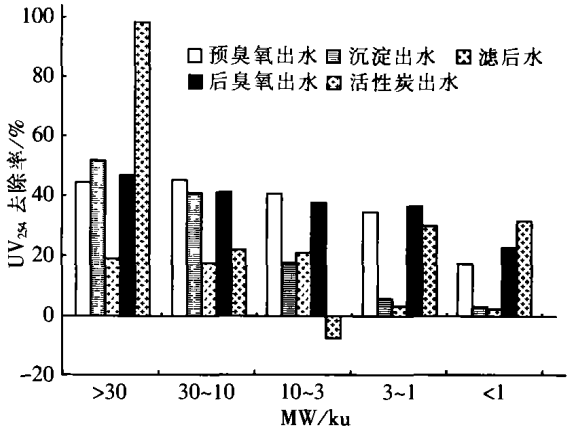

图6　各MW区间UV_{254}去除率

Fig.6　Removal rate of UV_{254} at different MW range

由图5、6可知,经预臭氧氧化后,MW>30 ku、MW为30~10 ku、MW为10~3 ku、MW为3~1 ku和MW<1 ku五个区间的UV_{254}的去除率分别为42.86%、44.44%、40%、34.62%和17.39%,再次表明臭氧对大分子有机物的氧化分解作用强于小分子有机物。

经混凝、沉淀、过滤后,对MW>3 ku的UV_{254}去除率较高,而这三个工艺单元对MW为3~1 ku和MW<1 ku的UV_{254}总去除率仅为8.38%和4.25%,去除效果较差。

后臭氧单元对UV_{254}的去除率为31.03%。经后臭氧氧化后,各MW区间的UV_{254}均有部分去除,仍然表现为对大分子有机物的UV_{254}去除率大于小分子有机物的UV_{254}去除率。

经活性炭吸附后,MW>10 ku的UV_{254}基本被去除,MW为10~3 ku的UV_{254}增加8%。对MW为3~1 ku和MW<1 ku的UV_{254}去除率分别为30%和32.14%。生物活性炭对小分子的UV_{254}表现出良好的去除效果。臭氧与活性炭联用能够取得良好的去除有机物效果,其原因在于臭氧能有效地将大分子有机物氧化分解,而其余的小分子有机物被生物活性炭吸附降解,两者在去除不同分子质量有机物过程中存在很好的互补性,从而提高了对有机物的去除效果。

3　结论

①　采用臭氧活性炭工艺能有效去除水中溶解性有机物,对DOC和UV_{254}去除率分别达到52.23%和70.94%。

②　混凝和沉淀工艺对各MW区间有机物去

维普资讯 http://www.cqvip.com

除率遵循MW越大、去除率越高的规律。对MW>3 ku的大分子有机物去除效果较好,而对MW<3 ku的小分子有机物去除效果很差。过滤工艺能够部分提高对大分子有机物的去除率,但无法去除MW<3 ku的小分子有机物,对提高有机物总体去除率的作用非常有限。

③ 臭氧对大分子有机物的氧化分解作用强于对小分子有机物的氧化作用。MW<1 ku的DOC经臭氧氧化后则表现出不同程度的增加。两段臭氧工艺对DOC的去除率仅为10.86%和3.97%,对UV_{254}去除率却高达30.77%和31.03%,表明臭氧只是将少部分有机物完全氧化,大部分有机物只是发生分子大小和结构的改变。

④ 生物活性炭单元对MW为3~1 ku和MW<1 ku的小分子有机物表现出良好的去除效果,而MW为10~3 ku的有机物出现增加,可能是由于微生物的代谢产物溶解于水中造成的。

参考文献:

[1] 高乃云,李富生,汤浅晶,等. 上海源水中DOC的分子质量及去除特性[J]. 中国给水排水,2001,17(12):13-17.

[2] 王琳,王宝贞. 饮用水深度处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001.

[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.

[4] Amy G L, Sierka R A, Bedessem J, *et al*. Molecular size distribution of dissolved organic matter[J]. AWWA, 1992,84(6):67-75.

[5] Chadik P A, Amy G L. Molecular weight effects on THM control by coagulation and adsorption[J]. E E, 1987,113(6):1234-1248.

[6] Akira Yuasa, Fusheng Li, Yoshihiko Matsui. Characteristics of competitive adsorption of aquatic humic substances onto activated carbon[J]. Wat Sci Tech, 1997,36(12):231-238.

[7] 王占生,刘文君. 微污染水源饮用水处理[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1999.

作者简介:汪力(1977-), 男, 辽宁铁岭人, 工学博士, 研究方向为水处理理论与技术。

电话:(021)65986831

E-mail:china_wangli@hotmail.com

收稿日期:2004-10-28

·技术交流·

PVC-U排水管道拆卸与安装的简易方法

在已安装完毕的PVC-U排水管道中,如发现破损点或业主要求增加一处排水支管,而破损点或插入的三通点恰好在整体管道中间或两个楼层之间,且穿越楼层处被固定。在这种情况下,为很好地解决这一问题,笔者推荐一种管道拆卸与安装的简易方法,即利用Ⅱ型(螺纹)伸缩节进行管道拆卸与安装。①首先按正常方式把Ⅱ型伸缩节粘接到下段旧管上。②把新管和管件(管箍或三通)粘接好后,扳动两段旧管利用其弹性(或松开管道固定点)使两旧管错开,把接有管件的新管插入伸缩节,使新管插满伸缩节上承口后,管件上承口正好与上旧管端口齐平。③在管件上承口内侧及上旧管插口涂刷胶粘剂后,向上提起管件使上旧管插入至标记深度,再拧紧伸缩节,即安装完毕。由于此伸缩节不是起补偿受环境温度变化引起的伸缩量的作用,加在它身上的伸缩量不大,在管端插满伸缩节时插入长度可为50 mm左右。因此,管件可向上提起25 mm左右。虽然管件上承口不能插满,但由于正常涂刷胶粘剂,并且与水流方向相反,所以管件上承口粘接后不易漏水,如不放心可以再增加一个伸缩节,就能使管道插满管件上承口了。实践证明,该管道拆卸与安装的简易方法效果很好,值得推广。

(江西省工业设备安装公司一分公司 邓淑文)