

文章编号:1005-0523(2014)04-0123-07

原水有机物分子量分布及去除特性研究 ——基于北方某水厂实测数据

刘增军¹, 童祯恭¹, 侯煜堃², 蔡琳³, 冯治华¹, 黄辰颢¹(1.华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330013; 2.郑州市自来水投资控股有限公司,
河南 郑州 450000; 3.烟台市自来水有限公司, 山东 烟台 264000)

摘要: 试验利用超滤膜法分析了黄河中下游原水总有机物(total organic carbon, TOC)中的溶解性有机物(dissolved organic carbon, DOC)的分子量分布, 以及原水经常规工艺处理后各工艺段出水 DOC 的 MW 分布。并以此分析该水厂对有机物的去除特性。结果表明: 原水中 DOC 以小分子量有机物为主(<0.5 k Dalton 的有机物约占 60%); 从 DOC 和 UV₂₅₄ 来看, 常规工艺对有机物的整体去除率不高, 分别为 20% 和 38%, 其中有机物去除主要以混凝沉淀为主; 水厂常规工艺对分子量 <1 k Dalton 有机物不能有效去除, 甚至有所增加; 比紫外吸收值表明, 该水厂常规工艺不能有效降低消毒副产物生成风险, 有必要增加深度处理工艺。

关键词: 常规工艺; 有机物去除; 分子量分布**中图分类号:** TU991.2**文献标志码:** A

随着水污染情况的加剧, 水中的有机物含量和种类都明显增多, 传统给水处理工艺不能对其有效去除^[1], 对人体的健康造成了威胁。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^[2]。了解水源有机物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, 有助于优化选择给水工艺并提高水处理效果和水质的安全性。

本文以黄河中下游黄河水的二次预沉池原水和某水厂饮用水常规净化工艺为研究对象, 分析研究了该水源水中的有机物分子量分布以及水厂各工艺段出水对不同分子量有机物的去除情况。

1 试验条件与方法

1.1 水厂工艺流程

试验在河南某水厂进行, 该水厂处理能力为 $3.7 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, 采用混凝、沉淀、过滤、消毒常规处理工艺, 具体流程如图 1 所示。混凝剂采用聚合氯化铝, 助凝剂采用活化硅酸, 投加量分别为 40, 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。出厂水余氯浓度为 0.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。

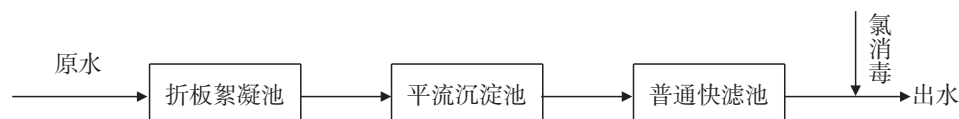


图1 水厂常规工艺流程

Fig. 1 Conventional treatment flow of water plant

收稿日期: 2013-09-20

基金项目: 国家“十二五”水体污染控制与治理专项项目(2012ZX07404004-005)

作者简介: 刘增军(1989—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水处理技术; 童祯恭(1972—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为水处理技术。

1.2 原水水质

试验时间为2012年11月—2013年1月,试验原水水质情况如表1所示。

表1 试验期间原水水质

Tab. 1 Water quality of raw water during experimentation course

水质指标	水温/℃	浊度/NTU	水质指标/(mg·L ⁻¹)			
			NO ₂ ⁻ -N	NO ₂ -N	NO ₃ ⁻ -N	NH ₃ -N
最高值	5.2	9.6	2.88	0.031	2.46	0.30
最低值	4.0	7.8	2.42	0.033	2.38	0.24
平均值	4.6	8.7	2.65	0.032	2.42	0.27

1.3 测定方法及检测手段

有机物分子质量分布采用超滤膜法测定。采用上海摩速科学器材有限公司生产的MSC超滤杯,有效容积为300 ml,最高承受压力为0.22 MPa,内有磁力搅拌装置,采用高纯氮气驱动。0.45 μm微孔膜采用国产的直径为40 mm的微孔滤膜,超滤膜采用SEPRO公司生产的截留分子量相应为100,10,5,1,0.5 k Dalton的超滤膜,膜直径为80 mm的聚醚砜(PES)超滤膜。

微孔膜预处理方法为:纯水煮沸3次(光滑面向下,每次30 min),放在冰箱中保存待用。超滤膜的预处理方法为:纯水浸泡漂洗3次(光滑面向下,每次60 min),放于冰箱备用。

膜过滤采用平行过滤法,水样先通过0.45 μm的微孔滤膜(此时TOC测定结果为水中DOC含量),再分别通过100,10,5,1,0.5 k Dalton的超滤膜,测定滤出液的TOC和UV₂₅₄,各分子量区间的有机物用差减法得到。

试验中其他检测的水质指标与方法、仪器见表2。

表2 水质检测项目分析及仪器

Tab. 2 Analytical methods and instruments of water quality testing

项目	单位	分析方法或检测仪器
水温	℃	水温计
浊度	NTU	TDT-2浊度仪
COD _{Mn}	mg·L ⁻¹	酸性高锰酸钾滴定法
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	T6紫外分光光度计
氨氮	mg·L ⁻¹	纳氏试剂分光光度法
硝酸盐氮	mg·L ⁻¹	酚二磺酸分光光度法
亚硝酸盐氮	mg·L ⁻¹	分光光度法
TOC	mg·L ⁻¹	multi N/C2100 TOC测定仪

2 结果与讨论

2.1 水厂常规工艺对原水水质处理情况

试验期间,水厂原水、沉淀后出水、滤后出水、出厂水常规水质指标如表3所示。

表3 水厂各工艺段水质指标

Tab. 3 Water quality of each process in water plant

工艺段	浊度/NTU	水质指标/(mg·L ⁻¹)			
		COD _{Mn}	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N	NH ₃ -N
原水	8.04	2.48	0.030	2.38	0.24
沉后水	2.41	2.00	0.001	2.78	0.04
滤后水	0.11	1.76	0.001	2.78	0.02
出厂水	0.12	1.60	0.001	2.44	0.02

2.2 水源水中有机物分子量分布

水厂原水中有机物分子量分布如图2所示。经检测知,原水 TOC 为 $3.71\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DOC 为 $3.24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,约占 TOC 的87.3%,由此可知,原水中以溶解性有机物为主。从 DOC 来看,水厂源水主要以小分子量有机物为主,且分子量小于 0.5 k Dalton 的有机物约占60%,其次是 $1\sim5$, $5\sim10$, 100 k Dalton 。分子量小于 5 k Dalton 的有机物约占总溶解性有机物的67%。从 UV_{254} 来看,仍然是分子量小于 0.5 k Dalton 的有机物最多,但是它所占比例有所下降,约为40%,而分子量在 $1\sim5$, $5\sim10\text{ k Dalton}$ 的有机物比例升高,各占15.74%和13.89%,分子量小于 5 k Dalton 的有机物约占总溶解性有机物的63%。

不考虑污染,水体中的 DOC 主要有两种来源来自土层的 DOC 水体自身产生的 DOC 。来自土层 DOC 的大分子有机物容易被土壤颗粒吸附,而水体产生的 DOC 主要来自水生植物代谢所产生的小分子量有机物。由此可见该水厂原水小分子量有机物较多,具有湖泊水的特质。

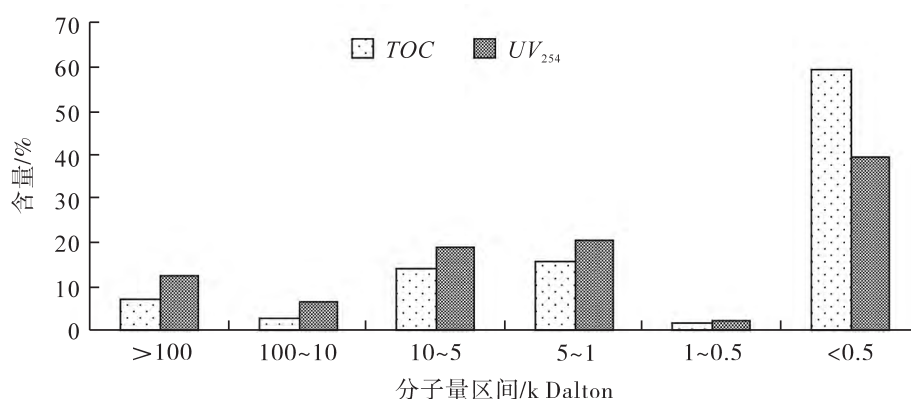


图2 水厂原水有机物分子量分布

Fig. 2 MW distribution of organic matter in raw water of water plant

2.3 各工艺段对不同分子量区间 DOC 去除效能

各常规工艺出水 DOC 变化、分子量变化及去除效果分别如图3、图4所示。

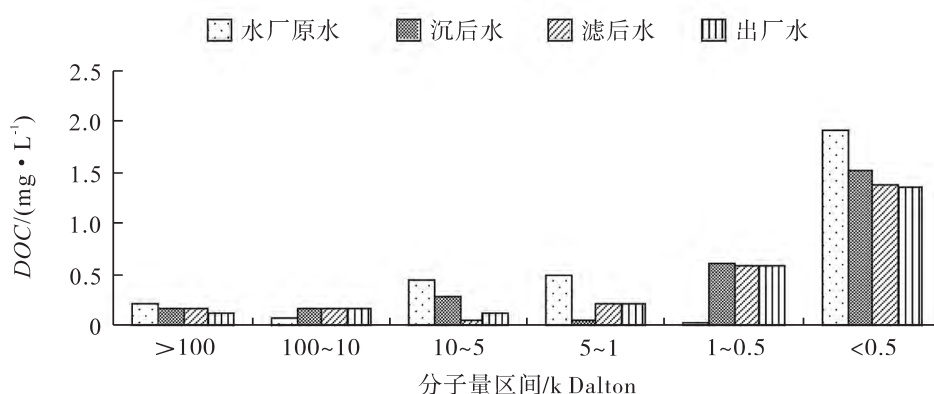


图3 各分子量区间 DOC 变化

Fig. 3 Variations of DOC concentration at different MW ranges

由图3所示,对于 DOC ,原水 DOC 为 $3.24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,经过常规工艺处理后, DOC 降至 $2.60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率20%左右。其中混凝沉淀工艺去除12%,过滤去除7%,水厂的消毒工艺对于 DOC 的去除仅为1%。

一般来说,混凝沉淀对于大分子量有机物有较好的去除效果^[4]。在图3中主要表现为对分子量 $10\sim1\text{ k Dalton}$ 的有机物的去除。而图3中常规工艺对分子量大于 10 k Dalton 的大分子有机物去除效果并不好,由于水

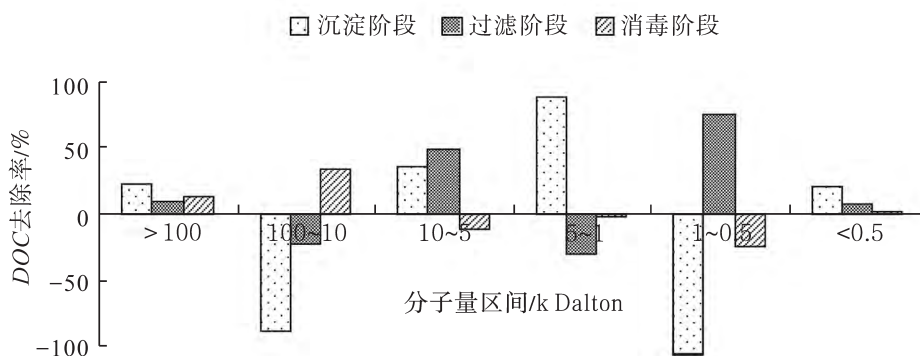


图4 各分子量区间DOC去除率

Fig. 4 DOC removal rate at different MW ranges

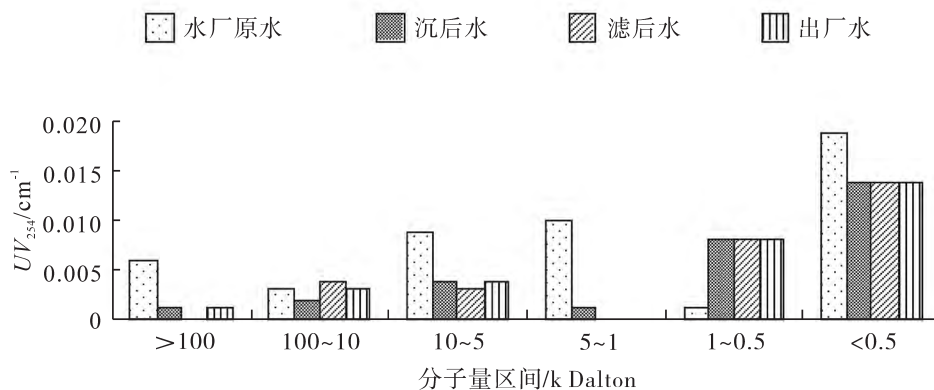
中有机物的组成也会影响其混凝沉淀去除效率^[3],因此可能水中此类有机物亲水性较强,不易被混凝剂吸附。对于分子量1~0.5 k Dalton的有机物混凝沉淀后,含量大大升高,这些小分子量有机物被大分子有机物或者无机胶体吸附,混凝过程中大分子有机物或者无机胶体与金属离子发生络合作用,从而释放出这些小分子量有机物^{[1]32}。由于分子量大于100~10 k Dalton的有机物含量较低,所以混凝对其去除效果并不明显。

在过滤过程中,分子量5~1 k Dalton有机物在过滤之后含量增加,原因是在水力剪切作用或者竞争吸附的作用下,小分子量有机物从滤料表面脱附下来^[5]。对于分子量大于5 k Dalton的有机物,过滤对其有一定去除率,但由于此类有机物水中含量较少,且经过混凝沉淀后,其含量进一步降低,所以过滤对其去除作用并不明显。经过沉淀过滤后,分子量100~10 k Dalton的有机物含量均升高,具体原因还有待查究。

消毒阶段,对有机物的去除作用有限,但分子量100~10 k Dalton的有机物有所减少,而分子量1~0.5 k Dalton的有机物有所增加,这可能是因为水厂消毒剂将大分子量的有机物氧化成分子量为1~0.5 k的有机物。

2.4 各工艺段对不同分子量区间 UV_{254} 去除效能

UV_{254} 代表水中含羧基和羟基等极性基团的有机物。研究发现, UV_{254} 不仅与水中有机物(TOC或DOC)有关,而且与消毒副产物前体物有较好的相关性。常规工艺出水中 UV_{254} 分子量分布变化如图5所示,各工艺单元对各区间分子量有机物去除率如图6所示。

图5 各分子量区间 UV_{254} 变化Fig. 5 Variations of UV_{254} concentration at different MW ranges

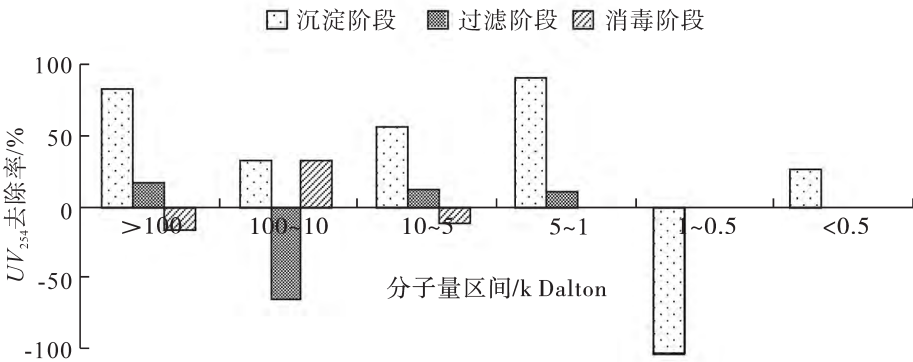


图6 各分子量区间UV₂₅₄去除率

Fig. 6 UV₂₅₄ removal rate at different MW ranges

水厂原水中UV₂₅₄值为0.048 cm⁻¹,经过沉淀过滤后,滤后水UV₂₅₄值为0.029 cm⁻¹,常规工艺去除率约为40%。其中沉淀去除率为38%,过滤去除率为2%,消毒对于水中UV₂₅₄基本没有去除。各工艺段分子量分布变化情况与DOC结果基本一致,再次说明两者具有一定的相关性。

对于分子量为100~10 k Dalton的有机物,沉淀对其有一定去除率,这点与DOC表现的不一致,这可能是因为两者代表的有机物不同,DOC代表了水中所有溶解性有机物,而UV₂₅₄只是代表了代表水中含羧基和羟基等极性基团的有机物,若在沉淀阶段这类有机物得到去除,而其他有机物,如一般饱和有机物含量出现增加,就会出现UV₂₅₄得到去除,而DOC出现增加的情况。

水厂各工艺段对水中不同分子量有机物DOC和UV₂₅₄去除作用如表4所示。

表4 水厂各工艺段对各分子量有机物的去除

Tab. 4 Removal of different MW of organics at different process in water plant

分子量区间/ k Dalton	沉淀去除率		过滤去除率		消毒去除率		该分子量有机物总 去除率	
	DOC	UV ₂₅₄	DOC	UV ₂₅₄	DOC	UV ₂₅₄	DOC	UV ₂₅₄
> 100	0.22	0.83	0.09	0.17	0.13	-0.17	0.43	0.83
100~10	-0.89	0.33	-0.22	-0.67	0.33	0.33	-0.78	0.00
10~5	0.36	0.56	0.49	0.11	-0.11	-0.11	0.73	0.56
5~1	0.88	0.90	-0.31	0.10	-0.02	0.00	0.55	1.00
1~0.5	-14.50	-7.00	0.75	0.00	-0.25	0.00	-14.00	-7.00
< 0.5	0.20	0.26	0.07	0.00	0.02	0.00	0.30	0.26
该工艺对有机物 总去除率	0.12	0.38	0.07	0.02	0.01	-0.02		

由表4可知,水厂常规工艺对有机物的去除程度有限。其中DOC去除率为20%。UV₂₅₄去除率为38%。对有机物去除率最高的为混凝沉淀阶段,此阶段DOC去除率为12%,UV₂₅₄去除率为38%。常规工艺以DOC来计,对不同分子量有机物去除率最高的依次是10~5 k Dolton, 5~1 k Dolton, > 100 k Dolton, < 0.5 k Dolton, 100~10 k Dolton, 1~0.5 k Dolton。以UV₂₅₄来计,依次是5~1 k Dolton, > 100 k Dolton, 10~5 k Dolton, < 0.5 k Dolton, 100~10 k Dolton, 1~0.5 k Dolton。

2.5 各工艺段出水比紫外吸收值变化

比紫外吸收值(SUVA)= $\frac{UV_{254} \times 100}{DOC}$ (单位浓度DOC的单位紫外吸收值)。

从公式可以看出, *SUVA* 值与水体中不饱和性有机物和芳香族有机物具有很强的相关性。 *SUVA* 值可以用来表示水中腐殖质和非腐殖质相对含量的高低。高 *SUVA* 值说明水中含有大量不饱和键, 与氯的反应活性高, 产生消毒副产物的风险也高。Edwards 等^[5]的研究发现, 当 *SUVA* 在 $4\sim 5\text{ L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$ 之间时表示大部分 *DOC* 由腐殖质组成, 易被混凝沉淀去除; 当 *SUVA* 小于 $4\text{ L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$ 时说明大部分 *DOC* 由非腐殖质组成, 不易通过混凝工艺去除。

1) 原水中不同分子量有机物 *SUVA* 值。水厂原水中不同分子量有机物 *SUVA* 值从表 5 可以看出, 原水中和各分子量区段有机物 *SUVA* 值均小于 4, 说明原水中的溶解性有机物不易通过混凝沉淀工艺去除, 这也是水厂工艺对 *DOC* 去除率较低(仅为 19%)的原因。

表 5 水厂源水不同分子量有机物 *SUVA* 值Tab. 5 *SUVA* of different MW organics in source water of water plant

参数	> 100 k Dalton	100~10 k Dalton	10~5 k Dalton	5~1 k Dalton	1~0.5 k Dalton	<0.5 k Dalton
<i>DOC</i> /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.23	0.09	0.45	0.51	0.04	1.92
<i>UV</i> ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.006	0.003	0.009	0.01	0.001	0.019
<i>SUVA</i> /($\text{mg}\cdot\text{m}$)	2.61	3.33	2.00	1.96	2.50	0.99

2) 常规工艺出水 *SUVA* 值的变化。常规工艺出水 *SUVA* 值变化如表 6 所示。

表 6 常规工艺出水 *SUVA* 值Tab. 6 *SUVA* of conventional treatment water outlet

参数	原水	沉后水	滤后水	出厂水
<i>DOC</i> /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	3.24	2.85	2.62	2.59
<i>UV</i> ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.05	0.03	0.029	0.03
<i>SUVA</i> /($\text{mg}\cdot\text{m}$)	1.48	1.05	1.1	1.16

由表 6 可以看出, 经过混凝沉淀后 *SUVA* 值降低了 22%, 这说明处理单元降低了产生卤代消毒副产物的风险。经过过滤后 *SUVA* 值却升高, 这应该由于过滤截留了大分子有机物, 使水中小分子有机物含量比例升高, 导致生成消毒副产物的风险升高。

3 结论

1) 水厂原水中以溶解性有机物为主, 从 *TOC* 来看, 约占总有机物的 87%, 从 *UV*₂₅₄ 来看, 约占 64%。其中溶解性有机物中, 又以小分子量有机物为主。

2) 常规工艺对水中 *DOC* 和 *UV*₂₅₄ 的去除率分别为 20% 和 38%。其中混凝沉淀对有机物的去除效果要优于过滤, 消毒过程对水中有机物基本没有去除作用。水厂的沉淀和过滤工艺主要对大分子有机物有去除效果, 对于分子量小于 1 k Dalton 的有机物去除效果有限。

3) 水厂经过混凝沉淀后, *SUVA* 值降低了 22%, 经过过滤后, 反而有所升高。常规工艺对 *SUVA* 值降低程度有限, 说明水厂的常规工艺不能有效的降低消毒副产物生成风险。

4) 对于常规工艺处理有效率较低的水厂, 应当增加深度处理工艺, 如臭氧-活性炭工艺, 进一步提高有机物去除率, 降低消毒副产物生成风险。

参考文献:

[1] 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: 51-56.

- [2] 林毅,刘文君,李德生,等. 水源中溶解性有机物分子量分布特性[J]. 供水技术,2007,1(5):10-13.
- [3] 苗毓恩,丁恒如. 给水处理流程中各处理单元对有机物的去除效率[J]. 净水技术, 2012,31(1):20-26.
- [4] 童祯恭. 给水处理工程中的强化混凝技术[J]. 华东交通大学学报,2004,23(1):12-16.
- [5] 陈卫,李敏,林涛,等. 饮用水处理中有机物分子量分布规律研究[J]. 解放军理工大学学报:自然科学版,2009,10(2):160-164.
- [6] EDWARDS M. Prediction DOC removal during enhanced coagulation[J]. AWWA,1997,89(5):78-80.
- [7] 李勇,张晓健,陈超,等. 基于有机物分子量分布的饮用水处理工艺选择[J]. 中国给水排水,2008,24(21):1-4.
- [8] 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(10/11): 43-49
- [9] 韩瑾. 东江水源水中有机物分子量分布特性研究[J]. 环境科学与管理,2011,36(9):66-68.
- [10] 叶挺进,何君,刘超斌,等. 珠江水中有机物分子量分布及其去除研究[J]. 供水技术, 2010,4(3):12-15.
- [11] 童祯恭,闵凯,杨静芝,等. 涡流澄清池反应区数值模拟研究[J]. 华东交通大学学报,2013,30(2):16-20.

Molecular Weight Distribution and Removal of Raw Water Organics Based on Measured Data of North China's Water Plant

Liu Zengjun¹, Tong Zhengong¹, Hou Yukun², Cai Lin³, Feng Zhihua¹, Huang Chenxie¹

(1.School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China;

2. Zhengzhou Water Supply Investment Holding Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China;

3. Yantai Water Supply Co., Ltd., Yantai 264000, China)

Abstract : This paper uses ultra-filtration method to analyze the distribution of molecular weight (MW) of dissolved organic matter (DOC) in total organic matter (TOC) of the raw water in lower reaches of the Yellow River, and the distribution of DOC MW in raw water after the conventional treatment in each process of the water outlet. The experiment results are then applied to illustrate the removal characteristics of organics in the tested water plant. The study shows DOC of the raw water is mainly small molecular weight organic compounds (organic matter lighter than 0.5 k Dalton accounted for about 60%). According to the results of DOC and UV₂₅₄, the overall removal rate of the conventional process to the organic is not high, with respectively 20% and 38%, mainly by coagulation sedimentation; Conventional water treatment processes of the water plant can not effectively remove the organic materials with molecular lighter than 1 k Dalton, or even increases them; The value of SUVA indicates that the conventional process of the water plant can not reduce disinfection by-products formation effectively, and it is necessary to introduce advanced treatment technology.

Key words: conventional treatment; removal of organic matter; molecular weight distribution