

东江水源水有机物分子量分布及其处理工艺选择

韩瑾¹, 李星¹, 杨艳玲¹, 李凯², 李圭白²

(1. 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100124; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 首先采用超滤膜法考察了泄洪时期东江水源水中有机物分子量分布特点, 进而考察了常规混凝沉淀、粉末活性炭(PAC)吸附-混凝沉淀、高锰酸钾(KMnO₄)预氧化+PAC吸附-混凝沉淀等工艺对东江水中不同分子量有机物的去除效果。结果表明, 泄洪时, 东江水源水中溶解性有机物(DOM)分子量主要集中在3 000以上, 其中3 000~10 000和>10 000的有机物分别占30.8%和43.2%; 连续流动态试验结果表明: 常规混凝沉淀工艺主要去除分子量>10 000的有机物。KMnO₄与PAC联用能发挥二者的协同作用, 能提高对各分子量区间的有机物去除效果。KMnO₄预氧化+PAC吸附-混凝沉淀工艺(KMnO₄投量1.0 mg/L、PAC投量60 mg/L)对溶解性有机碳(DOC)的去除率为84.0%, 比常规混凝沉淀工艺提高了54.2%。KMnO₄预氧化+PAC吸附工艺可作为东江沿岸水厂应对泄洪期水质恶化的一种有效应急处理工艺。

关键词: 分子量分布; 东江; 溶解性有机物(DOM); 工艺选择

中图分类号: TU 991.2

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2013)01-0087-05

Organic Matter Molecular Weight Distribution and Process Selection for the Raw Water of East River

HAN Jin¹, LI Xing¹, YANG Yan-ling¹, LI Kai², LI Gui-bai²

(1. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The DOM removal efficiency of the East River treatment with the process of conventional coagulation-sedimentation, PAC pre-adsorption coagulation-sedimentation, KMnO₄ pre-oxidation and PAC pre-adsorption coagulation-sedimentation was investigated in terms of molecular weight distribution. The result showed that, the DOC of the East River raw water in flood period was mainly 3 000 - 10 000 and > 10 000, which proportion was 30.8% and 43.2%, respectively. The results of continuous flow dynamic experiment showed that conventional coagulation sedimentation process mainly removed organic matter which molecular weight was more than 10 000. KMnO₄ pre-oxidation and PAC pre-adsorption coagulation-sedimentation process could improve organic matter removal rate of each molecular weight. The DOC removal rate of KMnO₄ pre-oxidation and PAC pre-adsorption coagulation-sedimentation process was 84.0%. The removal rate raised 54.2% compared with conventional coagulation process. KMnO₄ pre-oxidation and PAC pre-adsorption coagulation-sedimentation process can enhance the removal rate of DOM effectively.

Key words: molecular weight distribution; East River; DOM; process selection

收稿日期: 2011-04-20.

基金项目: 国家科技重大专项资助项目(2008ZX07423-002)

作者简介: 韩瑾(1983—), 女, 博士研究生, 主要从事饮用水安全保障技术方面的研究, E-mail: hj156@163.com.

通信作者: 李星(1963—), 男, 研究员, 主要从事水处理技术方面的研究, E-mail: lixing@bjut.edu.cn

水体中的天然有机物(NOM)与水体环境密切相关,其来源广泛、种类繁多、结构复杂、分子量在数百到数万分布、具有强烈的地域性。不同的水源水中有机物来源不同,有机物分子量的分布也有各自的特点。水体中的天然有机物的分子量分布反映了有机物的处理特性,是影响水处理效率的重要因素之一。为了更好地研究有机物在水中的行为及其对水质、水处理工艺的影响,研究者往往需要找出某一类有机物的共性。天然水源水中的有机物特性可以通过其分子量分布反映。实际给水处理中,不同的净水工艺和方法对原水中不同分子量的有机物有着特定的、选择性的去除。因此,了解水源水中的有机物分子量分布特点,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^[1-3]。

东江是东莞市的主要饮用水源。东引运河是东莞市内的一条人工河,其最初的功能是排内涝积水和引淡冲咸,但现在它是东莞市内最大的排污通道。东引运河每年要承受7亿t的废水,污染十分严重。每年的4月至9月汛期期间,东引运河都要开闸泄洪,来保障东莞市内的安全。大量的污水被直接排入东江,造成突发性水质污染,影响了沿河自来水管厂的正常取水,给人们的生活带来不便。本文在采用超滤膜法考察泄洪时期东江水中有机物分子量分布特点的基础上,通过连续流动态试验考察了常规混凝沉淀、PAC吸附-混凝沉淀、KMnO₄预氧化+PAC吸附-混凝沉淀等工艺对东江水中不同分子量有机物的去除效果,以期对东引运河泄洪期间东江沿岸水厂的运行管理提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 实验方法

有机物的分子量分布采用超滤膜法测定。杯

式超滤器由中国科学院上海原子核研究所膜分离技术研发中心提供,有效容积为300 mL,有效过滤面积为 $3.32 \times 10^{-3} \text{ m}^2$,内置磁力搅拌装置,采用高纯氮气驱动,压力为0.1 MPa。所使用的膜为美国SEPRO公司生产的超滤膜,膜材质为聚醚砜(PES)。截留分子量分别为10 000、3 000、1 000、500。超滤膜在使用前用纯水浸泡漂洗3次,每次浸泡时间不少于60 min,放于冰箱备用。所有用于测定分子量分布的水样,先用0.45 μm微滤膜经抽滤器过滤后,用高纯氮气在0.1 MPa的压力下依次通过各截留分子量的超滤膜,弃去初滤液的前50 mL后收集滤液,最后对所得水样进行TOC、UV₂₅₄的测定,各分子质量区间的有机物含量用差减法得到^[4-7]。

1.2 试验装置

采用小型混凝沉淀连续流动态试验台模拟水厂的预氧化、吸附以及混凝沉淀过程。该试验台设计流量为2 L/h,由加药系统、预氧化(吸附)池、混合池、絮凝池和斜管沉淀池等组成,其工艺流程如图1所示。预氧化(吸附)池、混合池和絮凝池均为方形,各池均设有磁力搅拌机驱动转子对水进行搅拌,搅拌速度可在0~1 400 r/min调节;各池设有独立的微型加药泵和加药口,可投加各种氧化剂、吸附剂、混凝剂等;各池通过橡胶管连接,可灵活调整组合方式,组成不同工艺和调节各阶段停留时间。本实验中采用的预氧化池反应时间为2 min;吸附池反应时间为30 min;混合部分由2个混合池串联组成,每个混合池的停留时间为60 s;絮凝部分由3个絮凝池串联组成,每个絮凝池的停留时间为5 min。斜管沉淀池由单支圆形斜管构成,斜管倾角为60°,水在斜管内的上升流速为1 mm/s,水在斜管内的停留时间为15 min。试验过程中每种工艺均稳定运行3 d后再取样检测。其工艺流程如图1所示。

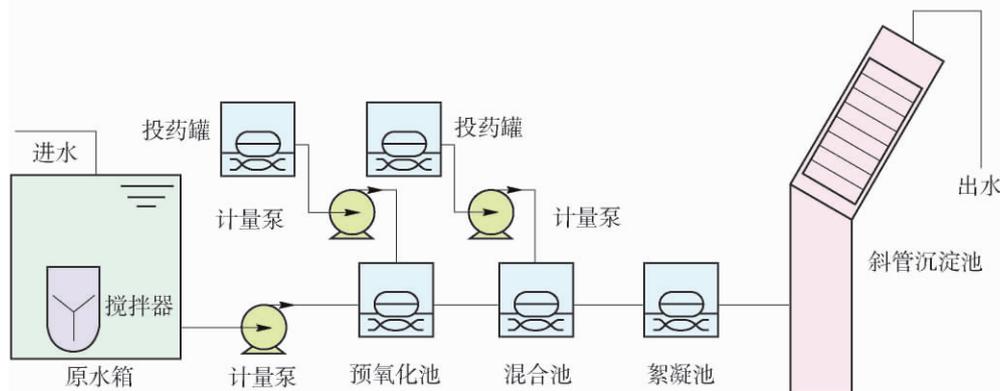


图1 在线混凝沉淀动态试验台

Fig. 1 Online coagulation precipitate dynamic test bench

1.3 水源水质

本实验原水采用泄洪时期东江水源水, 试验期

间东江水源水的典型水质特征见表 1.

表 1 原水水质指标

Table 1 Water quality index of raw water

水质指标	浊度/ NTU	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	ρ(氨氮) / (mg·L ⁻¹)	ρ(亚硝氮) / (mg·L ⁻¹)	ρ(硝氮) / (mg·L ⁻¹)	ρ(COD _{Mn}) / (mg·L ⁻¹)	ρ(DOC) / (mg·L ⁻¹)
数值	51.2	0.099	2.03	0.21	0.43	3.7	3.875

2 结果与讨论

2.1 水源中有机物分子量分布特性

实验所用原水为泄洪期间东江水, 采用超滤膜法测得其不同分子量有机物含量, 结果如表 2 所示.

表 2 泄洪时原水中有机物分子量分布

Table 2 Dissolved organic matter molecular weight distribution at flood

指标	M _r /10 ³					
	总和	<0.5	0.5-1	1-3	3-10	>10
DOC/(mg·L ⁻¹)	3.875	0.597	0.126	0.287	1.192	1.673
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.099	0.015	0.002	0.005	0.032	0.045

由表 2 可知, 泄洪时东江水源水中 ρ(DOC) 总量为 3.875 mg/L, 其中大部分有机物的分子量 > 3 000, 3 000 ~ 10 000 和 > 10 000 的有机物分别占总量的 30.8% 和 43.2%, 而 < 3 000 的有机物占 26.1%. 许多研究发现, UV₂₅₄ 不但与水中有机物含量有关, 而且与消毒副产物前体物也有较好的相关性. 因此, UV₂₅₄ 可以反映水中有机物的多少, 是衡量水中有机物指标的一项重要参数. 由表 1 可知, 泄洪时东江水源水中 UV₂₅₄ 为 0.099 cm⁻¹, UV₂₅₄ 的分布和有机物分子量分布一致, ρ(DOC) 与 UV₂₅₄ 具有良好的相关性. SUVA(UV₂₅₄ 与 ρ(DOC) 之比) 值表示水中溶解性有机物中含有双键的有机物占总有机物的比例, 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 值还可用来表征水中腐殖质和非腐殖质相对含量的高低, 当 SUVA 在 4 ~ 5 L/(mg·m) 时表示大部分 DOC 由腐殖质组成; 当 SUVA 小于 3 L/(mg·m) 时说明大部分 DOC 由非腐殖质组成. Edwards 等^[8] 的研究发现, SUVA 大于 4 L/(mg·m) 时水体中有机物易于通过混凝工艺去除, 而 SUVA 小于 4 L/(mg·m) 的水体中有机物不易通过混凝工艺去除. 泄洪时东江水源水中 SUVA 值为 2.35 L/(mg·m), 属于有机物较难通过混凝工艺去除的水体, 此结果与水厂的实际运行结果相吻合.

因此, 如要提高有机物的去除率, 必须辅以其他处理手段, 如投加粉末活性炭吸附或者预氧化.

2.2 常规混凝工艺对有机物的去除特征

原水在动态混凝试验台上依次流经混合池、絮凝池、斜管沉淀池, 构成常规混凝沉淀工艺, 混凝剂采用聚合氯化铝(PACl), 投量参照水厂的常规投量 4 mg/L(以 PACl 固体计). 该工艺对不同分子量有机物的去除效果见图 2.

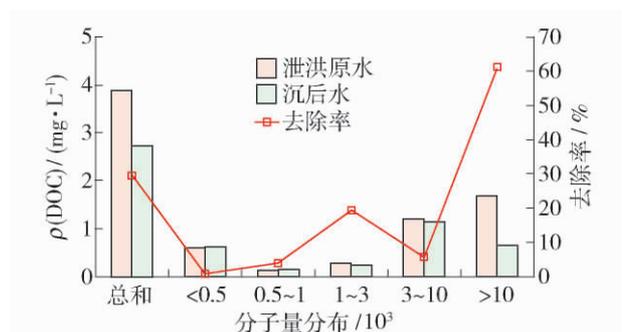


图 2 常规混凝工艺出水有机物分子量分布

Fig. 2 Organic matter molecular weight distribution of conventional process effluent

从图 2 可以看出, 常规混凝沉淀工艺对 DOC 的总体去除率不高, 仅为 29.8%, 而且去除的主要是相对分子量 > 10 000 的有机物, 对于分子量 < 10 000 的有机物去除效果很差, 特别是对分子量 < 1 000 的有机物无去除效果. 原水中分子量 < 10 000 的有机物占 56.8%, 所占比重较大, 而常规混凝沉淀工艺对该分子量区间的有机物的去除率很低, 因而对总 DOC 的去除率较低.

2.3 PAC 吸附-混凝沉淀对有机物的去除特征

原水在动态混凝试验台上依次流经预吸附池、混合池、絮凝池和斜管沉淀池构成 PAC 吸附-混凝沉淀工艺. 混凝剂采用 PACl, 投量仍为 4 mg/L; 采用的 PAC 预吸附时间为 30 min, 考察了 PAC 投量分别为 20、40、60 mg/L 时该工艺对不同分子量有机物的去除效果, 不同投量的粉末炭对有机物去除效果见图 3.

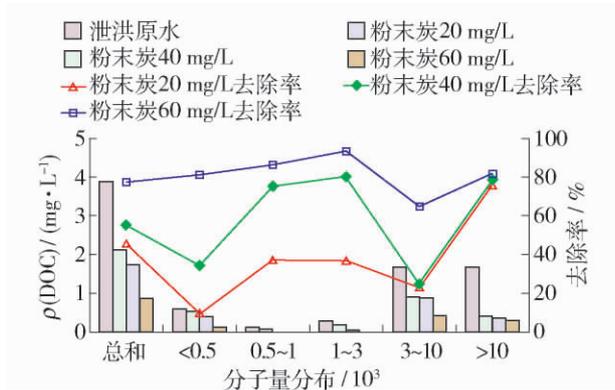


图3 粉末炭吸附工艺出水有机物分子量分布
Fig. 3 Organic matter molecular weight distribution of effluent in PAC process

从图3可看出,投加PAC有利于对DOC的去除,且随PAC投量增加DOC去除率有所提高。当PAC投加量为20 mg/L时,DOC的去除率为45.8%,比常规混凝沉淀工艺提高了16%,分子量>10 000的有机物的去除率达到76.6%,分子量<500、500~1 000、1 000~3 000的有机物的去除率分别为9.5%、37.3%和36.9%;当PAC投加量为40 mg/L时,DOC的去除率为51.1%,与PAC投加量为20 mg/L时相比略有提高,其中对分子量>3 000的有机物的去除率并无明显提高,主要是增加了分子量<3 000有机物的去除率;当PAC投加量为60 mg/L时,DOC的去除率达到77.7%,与PAC投加量为40 mg/L时相比有较大提高,主要是增加了分子量<10 000有机物的去除率。

常规混凝沉淀主要去除水中大分子(分子量>10 000)有机物,而PAC能有效吸附中小分子量有机物,二者具有很好的互补性,两者的联用能有效提高水中溶解性有机物的去除。

2.4 KMnO₄ 预氧化+PAC 吸附-混凝沉淀对有机物的去除特征

原水在动态混凝试验台上依次流经预氧化池、吸附池、混合池、絮凝池和斜管沉淀池组成KMnO₄预氧化+PAC吸附-混凝沉淀工艺。混凝剂采用DACl,投量仍为4 mg/L;KMnO₄投量为1.0 mg/L,预氧化时间2 min;PAC预吸附时间为30 min,考察了PAC投量分别为20、40、60 mg/L时该工艺对不同分子量有机物的去除效果,结果见图4。

结合图3、4可以看出,KMnO₄预氧化进一步提高了对DOC的去除效果。当KMnO₄投加量为1.0 mg/L,PAC投加量为20 mg/L时,DOC的去除率为56.7%,比只投加聚铝DOC的去除率约提高了1

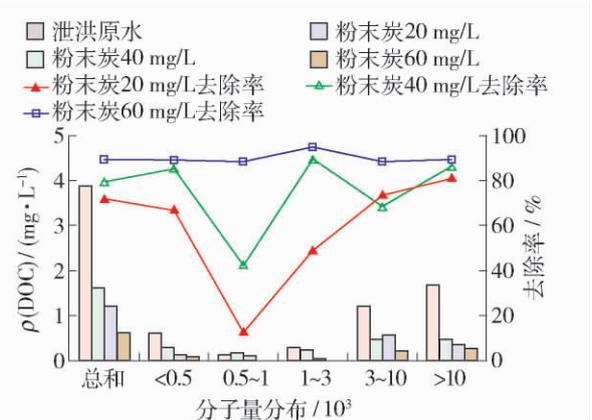


图4 高锰酸钾预氧化和粉末炭联用工艺出水有机物分子量分布

Fig. 4 Organic matter molecular weight distribution of potassium permanganate pre-oxidation and powder activated carbon combination process effluent

倍,比PAC吸附-混凝沉淀工艺提高了10.9%,其中分子量>10 000的有机物的去除率达到了71.5%,分子量3 000~10 000的有机物的去除率达到了60.3%,比只投加20 mg/L PAC,去除率提高了36.7%;当KMnO₄投加量为1.0 mg/L,PAC投加量为40 mg/L时,DOC的去除率为69.2%,分子量>10 000、3 000~10 000、1 000~3 000、500~1 000、<500的有机物的去除率为80.9%、52.7%、84.3%、13.5%、77.7%和PAC吸附-混凝沉淀工艺相比,各个分子量区间的有机物的去除率都有相应的提高;当KMnO₄投加量为1.0 mg/L,PAC投加量为60 mg/L时,DOC的去除率达到了84.0%。

KMnO₄与PAC联用能提高对有机物的去除效果可能是由于KMnO₄具有较强的氧化性,可能会使某些有机物的分子尺寸、结构、官能团性质等发生变化,使本来不易被PAC吸附的有机物能被其吸附^[8];另外,PAC表面存在一些还原性基团,可能会与KMnO₄发生作用,生成具有较强吸附活性的新生态水合二氧化锰,进一步增强对有机物的去除效果。

3 结论

1) 泄洪时期东江水源水中溶解性有机物分子量主要集中在3 000~10 000和>10 000,分别占30.8%和43.2%,<3 000的部分占26.0%;水体SUVA值小于3 L/(mg·m),水体中有机物很难通过常规混凝工艺去除。

2) 常规混凝沉淀工艺主要去除水中分子量>10 000的有机物,PAC能有效吸附水中中小分子量

有机物,而 KMnO_4 与 PAC 联用能强化二者的协同作用,使各分子量区间的有机物的去除都有所提高, KMnO_4 预氧化 + PAC 吸附-混凝沉淀(KMnO_4 投量 1.0 mg/L , PAC 投量 60 mg/L) 对 DOC 的去除率为 84.0% ,比常规混凝沉淀工艺提高了 54.2% 。

3) KMnO_4 预氧化和 PAC 吸附能有效提高常规混凝沉淀工艺对有机物的去除效果,且易于实施,因此可以作为东江沿岸水厂应对泄洪期水质恶化的一种有效的处理措施。

参考文献:

- [1] THAPA P B, NAKAJIMA F, FURUMAI H. Characterization of natural organic matter in a shallow eutrophic lake [J]. *Water Science and Technology*, 2002, 46(11/12): 465-471.
- [2] 乔春光,魏群山,王东升,等. 典型南方水源溶解性有机物分子量分布变化及去除特征[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(2): 195-200.
QIAO Chun-guang, WEI Qun-shan, WANG Dong-sheng, et al. Molecular weight distribution and removal characters of DOM in the typical source water in south of China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(2): 195-200. (in Chinese)
- [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.
DONG Bing-zhi, CAO Da-wen, FAN Jin-chu, et al. Characteristics of changes in distribution of molecular weight of dissolved organics in Huangpu River water source [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21(5): 553-556. (in Chinese)
- [4] HYUNG H, KIM J H. Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: effect of NOM characteristics and water quality parameters [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(12): 4416-4421.
- [5] SHU S H, YAN M, GAO N Y, et al. Molecular weight distribution variation of assimilable organic carbon during ozonation/BAC process [J]. *Journal of Water Supply*, 2008, 57(4): 253-258.
- [6] 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.
LI Yong, ZHANG Xiao-jian, CHEN Chao, et al. Selection of drinking water treatment process based on molecular weight distribution of organic matters [J]. *China water & wastewater* 2008, 24(21): 1-4. (in Chinese)
- [7] CAMERON D, WILLETT M, HAMMER L. Distribution of organic carbon in the Berkeley Pit Lake, Butte, Montana [J]. *Mine Water and Environment*, 2006, 25: 93-99.
- [8] EDWARDS M. Prediction DOC removal during enhanced coagulation [J]. *AWWA*, 1997, 89(5): 78-89
- [9] 李星,杨艳玲,刘锐平,等. 高锰酸钾净水的氧化副产物研究[J]. *环境科学学报*, 2004, 24(1): 56-59.
LI Xing, YANG Yan-ling, LIU Rui-ping, et al. Research on oxidation by-product in water treatment using potassium permanganate [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(1): 56-59. (in Chinese)

(责任编辑 张蕾)