

研究论文

饮用水深度处理系统溶解性有机物的 变化与组成特性

吴义锋, 吕锡武

(东南大学能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

摘要: 采用混凝、沉淀、砂滤联合臭氧、生物活性炭构建饮用水深度处理系统, 以黄浦江原水为研究对象, 研究该系统对各类有机物的去除效能, 探讨溶解性有机物在系统中的变化与组成特性。结果表明: 黄浦江原水中以分子量小于 3000 的有机物为主, 占总溶解性有机物的 55.9%; 常规单元、臭氧、生物活性炭对溶解性有机物的去除有功能互补性, 常规单元对分子量大于 10000 的有机物去除率达 61.1%, 而对分子量小于 3000 的 DOC 去除率仅为 7.9%, 臭氧氧化可使难降解有机物改性为小分子量有机物, 经生物活性炭单元后, 分子量小于 3000 的 DOC 去除率达到 28.9%; 微量有机物主要通过臭氧、生物活性炭单元被去除, 生物活性炭单元出水中微量有机物种类降低至 30 种, 浓度降低 67.4%, 三氯甲烷生成势去除率为 73.7%。

关键词: 饮用水; 深度处理; 溶解性有机物; 分子量; 组成特性

中图分类号: TU 991.2

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2011) 03-0805-06

Characteristics and constituent of dissolved organics in drinking water advanced treatment process

WU Yifeng, LÜ Xiwu

(School of Energy & Environment, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu, China)

Abstract: Recently, water source pollution has become serious. Many kinds of organics have been detected in drinking water with higher concentration, and the water quality safety reduced greatly. In order to enhance the removal rate of dissolved organics in water sources, the pilot experiment containing the conventional treatment as well as the ozone and biological activated carbon filter (BACF) was reported in this paper. Taking the raw water from the Huangpu River as the sample, the characteristics and constituents of dissolved organics in the process were investigated. Results showed that the majority of organics were those with low molecular weight (MW) in the raw water, the percentage of low MW (< 3000) organics reached 55.9%. In the combined treatment process, the conventional unit removed the organics with high MW (> 10000) effectively, and the removal rate was up to 61.1%, while only 7.9% removal rate for low MW (< 3000). The function of ozone oxidation was to modify the refractory organics into low MW organics to enhance the performance of BACF, and the removal rate of organics with $MW < 3000$ reached 28.9% via BACF. The majority of trace organics were removed by the coordination of ozone and BACF, the types of trace organics reduced from 77 to 30, and the concentration decreased 67.4%.

2010-05-19 收到初稿, 2010-11-02 收到修改稿。

联系人: 吕锡武。第一作者: 吴义锋 (1975—), 男, 博士。

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07421); 国家自然科学基金项目 (51009027); 国家高技术研究发展计划项目 (2008AA06A412)。

Received date: 2010-05-19.

Corresponding author: Prof. LÜ Xiwu, xiwulu@seu.edu.cn

Foundation item: supported by Major Special Program of Water Pollution Control and Management of China (2008ZX07421), the National Natural Science Foundation of China (51009027) and the High-tech Research and Development Program of China (2008AA06A412).

The trihalomethane formation potential (THMFP) was removed effectively, and the removal rate reached 73.7%.

Key words: drinking water; advanced treatment process; dissolved organic; molecular weight; composition property

引 言

水环境长期污染严重,水源地污染事件时有发生,水源中污染物的种类和浓度均呈上升趋势,其中有机物的污染形势尤为严峻,饮用水常规处理工艺面临很大挑战^[1]。据资料显示^[2]:全国 56 个城市 206 个集中式水源地已受到 132 种有机物污染,其中 103 种属于国内或国外的优先控制有机物,酚酸酯类、氯仿、二氯甲烷、苯系物检出率分别高达 50%、45.2%、44.8% 和 37.2%。黄浦江是上海市最重要的饮用水源地,水中已检出七十余种微量有机物,酚酸酯类、烷基酚类以及阿特拉津、西玛津、扑草净等农药类内分泌干扰物的检出频率和浓度均较高^[3-5],其中分子量小于 3000 的有机物占总溶解性有机物的 55% 以上,饮用水常规工艺难以有效去除^[6-7]。另外,水源中有机污染物与饮用水中有毒有害物质和消毒副产物生成水平密切相关^[8],这些有机物大多是氯化消毒副产物的前体物,也是供水系统中微生物生长的主要因素,具有较大的潜在健康风险^[9-10]。针对水源中各种类型有机物的赋存特征和分布特性,研究其在饮用水处理过程中的演变规律,从而针对性选取净水工艺,提高饮用水水质安全性。

臭氧、生物活性炭是饮用水深度处理中备受关注的处理技术,臭氧氧化使难降解有机物改性,生

物活性炭能有效去除小分子量有机物,同时分解水中剩余臭氧^[11]。本文以上海市黄浦江原水为研究对象,以混凝、沉淀、砂滤作为常规(前)处理单元,协同臭氧、生物活性炭构建饮用水处理中试模型,研究组合工艺对各类有机物的去除效能,探讨溶解性有机物在系统中的变化与组成特性以及水质的安全性能。

1 实验材料与方法

1.1 工艺流程与原水水质

实验在上海某水厂进行。以混凝、沉淀、砂滤作为常规处理单元,后接臭氧接触柱、生物活性炭柱,出水经氯消毒后排出。工艺流程见图 1。臭氧接触柱由不锈钢制作,直径 0.2 m,高 2.7 m,有效水深 2.5 m,底部配置刚玉微孔曝气头。生物活性炭滤柱由有机玻璃制作,直径 0.2 m,高 2.85 m,填充 ZJ-15 型颗粒活性炭,厚度 1.5 m,底部设 0.3 m 厚的卵石承托层。

实验条件:混凝剂为聚合氯化铝,投加量为 $13 \sim 18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,沉淀时间 2 h,砂滤柱滤速 $8 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$,臭氧投加量 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,接触时间 10 min,生物活性炭滤柱空床停留时间为 10 min,消毒加氯量 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,同时保证 30 min 后余氯量不小于 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验期间,黄浦江原水水质见表 1。

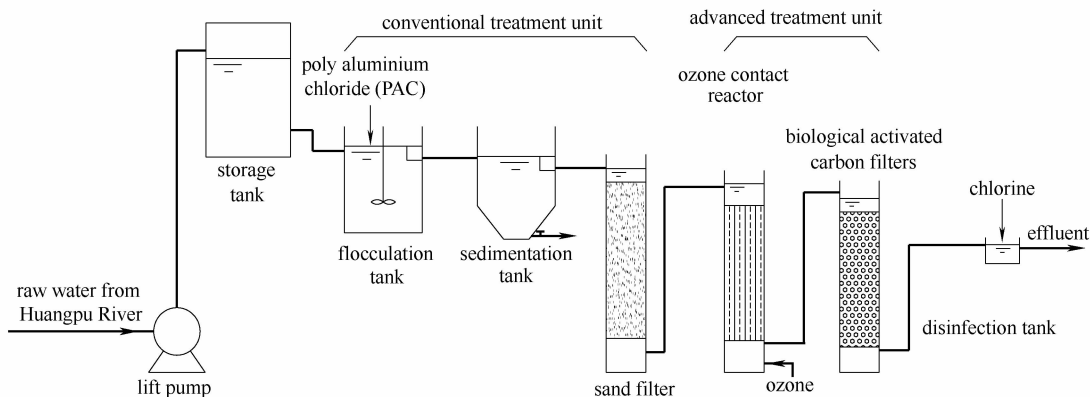


图 1 实验工艺流程

Fig. 1 Flow chart of experimental process

表 1 实验期间黄浦江原水水质

Table 1 Water quality of Huangpu River during experimental course

Item	Temperature /℃	Turbidity /NTU	pH	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	COD _{Mn} /mg·L ⁻¹	DOC /mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N /mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N /mg·L ⁻¹
max/min	27.5/4.0	127/20	7.7/7.1	0.193/0.143	9.0/4.6	7.29/5.64	2.5/0.2	6.4/1.3
average	16.2	44	7.4	0.159	6.5	6.88	1.72	3.2

1.2 实验分析方法

1.2.1 有机物分子量分布区间测定 有机物分子量分布测定采用超滤膜法，即用不同截留分子量的超滤膜过滤水样，测定透过水样的总有机碳（TOC）。水样经 0.45 μm 的 CF/C 微孔滤膜过滤，测得水样的 TOC 值，即 DOC 值，然后分别通过截留分子量为 100000、10000、3000、1000、500 的超滤膜，测定透过液的 TOC 值，用差减法得到水样中有机物分子量分布区间。主要设备：Amicon 公司的氮气加压搅拌 8200 型超滤器、YM 型系列超滤膜以及岛津 TOC-V_{CSH} 型分析仪。

1.2.2 微量有机物 GC-MS 测定 水样经 0.45 μm 的 CF/C 滤膜过滤，采用 Finnigan Voyager 型气质联机进行测定，色谱柱为 DB-5 石英毛细管柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）。初始柱温：60℃保持 2 min，以 10℃·min⁻¹ 的速率升温至 280℃，保持 2 min，气化温度为 250℃，进样量 1.0 μl。质谱检测器：EI 源，电子能量为 70 eV，源温 200℃，标准库为 NIST 库。

1.2.3 消毒副产物三氯甲烷生成势测定 参考美国标准方法^[12]：将 DOC：Cl₂（有效氯）为 1：5 的次氯酸钠溶液投加至水样中，用磷酸缓冲溶液调节 pH 值至 7.0±0.2，25℃恒温条件下完全反应 7 d，然后投加过量的亚硫酸钠消氯，用正戊烷萃取三氯甲烷，气相色谱测定其浓度。

2 结果与分析

2.1 有机物分子量分布与去除特性

2.1.1 有机物分子量分布 黄浦江原水 TOC 浓度为 8.10~11.52 mg·L⁻¹，平均为 9.16 mg·L⁻¹。DOC 浓度为 5.64~7.29 mg·L⁻¹，平均为 6.88 mg·L⁻¹，占 TOC 的 75% 左右。黄浦江原水溶解性有机物分子量分布见图 2。原水中分子量小于 3000 的有机物占总溶解性有机物的 55.9%，其中分子量 1000~3000 的有机物所占比例最大，占总溶解性有机物的 26.5%。

2.1.2 各单元对不同分子量区间有机物的去除效

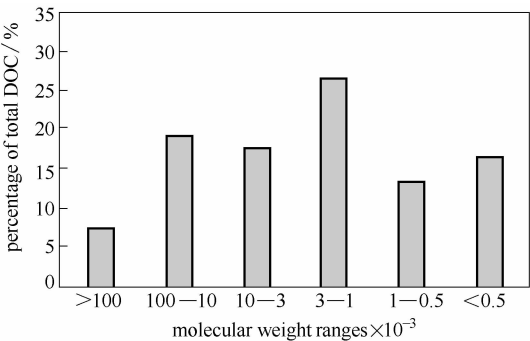


图 2 黄浦江原水溶解性有机物分子量分布

Fig. 2 Molecular weight distribution of DOC in Huangpu River

能 各单元出水不同分子量区间的 DOC 浓度见图 3。原水 DOC 浓度为 6.80 mg·L⁻¹，经常规单元后降低至 4.9 mg·L⁻¹，去除率为 27.9%。臭氧单元出水 DOC 浓度为 4.54 mg·L⁻¹，去除率仅为 7.3%，生物活性炭单元出水 DOC 浓度为 3.47 mg·L⁻¹，相对于黄浦江原水，总去除率达 49%。

各单元对不同分子量区间 DOC 的去除效能见图 4。系统中 DOC 总去除率达到 49%，其中分子量<3000 的 DOC 去除率为 28.9%。相对于黄浦江原水，常规单元出水中分子量>3000 的 DOC 去除率为 53.3%，分子量<3000 的 DOC 去除率仅为 7.9%。相对于常规单元出水，臭氧、生物活性炭组合的深度处理单元出水分子量<3000 的 DOC 浓度为 2.7 mg·L⁻¹，去除率为 22.9%，分子量>3000 的 DOC 浓度为 0.77 mg·L⁻¹，去除率达 45%。该联合工艺对黄浦江原水中各分子量区间的有机物均有较好的去除效果，而且各单元具有功能互补性。

常规单元对分子量>1000 的有机物去除效果较好，而出水中分子量<1000 的 DOC 浓度反而增加，是因为大分子量有机物和胶体物质通过吸附、凝聚、过滤被去除，而附着在大分子量有机物和胶体上的小分子量有机物在絮凝、沉淀、砂滤过程或与金属离子发生络合反应时被释放出来，另外，小分子量有机物不易形成较大絮体，通过沉淀或砂滤截

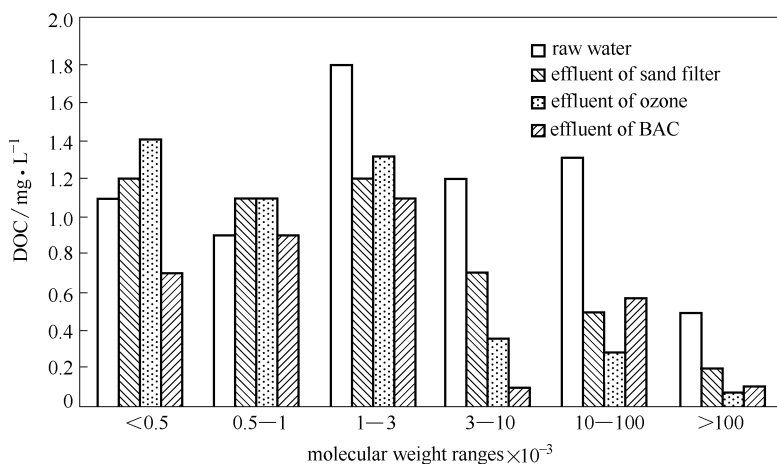


图 3 各分子量区间 DOC 浓度变化

Fig. 3 Variations of DOC at different molecular weight ranges

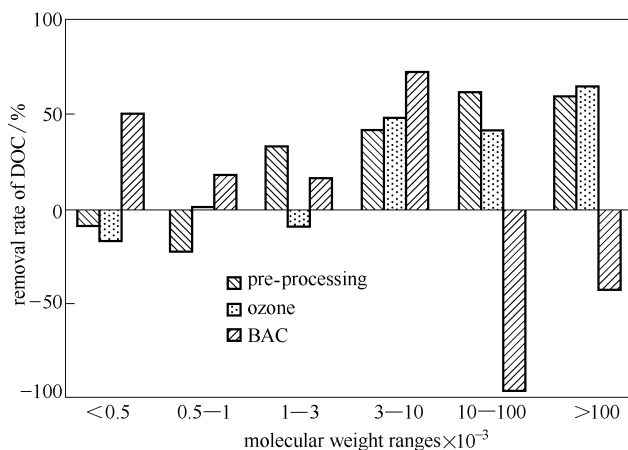


图 4 各分子量区间 DOC 的去除率

Fig. 4 Removal rates of DOC at different molecular weight ranges

留的去除效应较小^[13]。另外, 有机物在水剪切力、竞争吸附等作用下, 小分子量有机物易从滤料表面发生解吸与脱附^[14], 也导致了水中小分子量有机物浓度升高。

臭氧单元对分子量>3000 的有机物有较好的去除效果, 该分子量区间的 DOC 去除率为 48.6%, 分子量介于 500~1000 的 DOC 去除率仅为 0.9%, 分子量区间在<500、1000~3000 的 DOC 浓度反而升高。臭氧具有强氧化性和不稳定性, 在其分解过程中, 产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基并以大分子量有机物为作用底物, 使其裂解并转化为小分子量有机物^[11], 提高了后续生物活性炭单元对有机物的去除效能。因而, 组合工艺中臭氧的主要作用不是去除有机物, 而是使有机物发生改性。

生物活性炭单元对分子量<10000 以下的有机

物有良好的去除效能, 其中分子量<3000 的 DOC 去除率为 28.9%。生物活性炭主要通过吸附和生物降解的协同作用完成的, 其中分子量为 1000~10000 有机物主要通过吸附作用去除, 分子量<1000 的有机物主要通过生物降解作用去除^[15]。另外, 生物活性炭单元出水分子量>10000 的 DOC 浓度增加, 是由于活性炭附着微生物的代谢产物脱附到水中造成的。

2.2 各工艺单元对微量有机物的去除效应

为更全面地分析有机物在处理过程中的变化特性, 分别对黄浦江原水及各单元出水水样进行气-质联机分析, 进一步研究微量有机物在工艺中的变化和去除特性。结果见表 2。

黄浦江原水共检出 77 种有机物, 总浓度为 $27.11 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 主要为胺类、脂类、酮类、醇类以及硝基苯类、多环芳烃类等带有苯环的芳香族类有机物, 有机物分子量一般在 1000 以下, 其中 1,1,2,2-四氯乙烷和 1,3-二氯苯为 USEPA 优先控制污染物, 浓度分别为 $0.34 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.058 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

混凝、沉淀、砂滤组合的常规处理单元出水检出 37 种微量有机物, 原水中的 54 种有机物未被检出, 减少的主要为杂环类、酮类等分子量大于 500 的有机物, 但同时也新产生了 14 种有机物, 主要是苯胺类、酰胺类、酯类和芳烃类等有机物。常规单元出水中微量有机物大多是黄浦江原水中已有的, 由于有机物的合成与转化, 有些微量有机物的浓度较大幅度增加。常规单元出水中微量有机物总浓度为 $42.73 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 与黄浦江原水相比, 增加了 57.6%。常规单元出水中也检出了氯仿和 1,1,2,2-

表 2 各单元微量有机物 GC-MS 检测结果

Table 2 Result of trace organics at each unit via GC-MS

Type of organisms	Raw water		Effluent of sand filter		Effluent of ozone reactor		Effluent of BACF		Effluent of chlorination	
	Composition	Concentration / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Composition	Concentration / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Composition	Concentration / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Composition	Concentration / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Composition	Concentration / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
alcohol	5	6.71	2	0.44	4	2.65	2	1.71	2	3.49
ketones	9	2.15	2	0.78	4	0.88	3	0.35	1	0.16
esters	11	3.56	6	13.25	5	4.44	4	1.32	1	0.19
ethers	3	0.75	1	0.41	3	0.33	2	0.10	1	0.11
amine	18	6.01	15	13.15	6	3.51	6	0.99	7	1.54
nitriles	3	0.81	—	—	3	0.12	1	0.12	2	1.32
phenols	3	0.35	—	—	2	0.01	5	2.16	2	0.15
arenes	6	1.30	2	3	3	2.23	2	1.58	2	0.55
halohydrocarbon	1	0.34	2	0.60	2	0.29	1	0.06	8	23.25
nitrobenzene	4	2.23	2	3.65	6	1.24	—	—	1	0.06
heterocycle	10	1.57	3	1.78	7	1.33	1	0.09	2	0.27
alkane	2	0.82	1	4.91	2	0.19	2	0.20	—	—
others	2	0.51	1	0.76	2	0.31	1	0.17	1	0.05
total	77	27.11	37	42.73	49	17.52	30	8.85	30	31.14

Note: “—” represents that organic substance was undetected.

四氯乙烷等 2 种 USEPA 优先控制污染物，浓度为 $0.336 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.257 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

臭氧氧化使有机物改性，其分解时产生的·OH 作用于大分子量有机物，使其裂解转化为小分子量有机物，以提高后续 BAC 单元的去除效能。臭氧单元出水中检出 49 种微量有机物，与常规单元相比，增加 12 种新有机物，主要为分子量较小的烷烃类、胺类等物质。臭氧单元出水微量有机物总浓度为 $17.52 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，与上一单元相比降低了 40.6%。

生物活性炭单元出水检出 30 种微量有机物，总浓度为 $8.85 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，与上一单元出水相比减少 49.6%，检出的有机物种类多为臭氧后产生的。由于微生物的新陈代谢作用，也新产生了分子量较大的有机物，如芳香类、杂环类等，因而该单元出水分子量 >10000 的 DOC 浓度增加，而 <10000 的 DOC 浓度降低。

氯化消毒出水中检出 30 种微量有机物，总浓度为 $31.14 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，与上一单元相比增加了 2.5 倍，新增加的有机物主要为卤代烃类、氯胺类等消毒副产物，其中二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、溴仿、1,4-二氯苯为 USEPA 优先控制污染物，浓度分别为 2.47 、 9.98 、 10.25 、 $0.029 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

另外，由表 2 也可以看出，常规处理单元与臭氧、生物活性炭单元组成的联合工艺对微量有机物的去除同样具有功能互补性，能有效去除水中各类

微量有机物，尤其是小分子量的有机物得以有效去除，降低了消毒副产物的生成势。系统中微量有机物主要被臭氧、生物活性炭等深度处理单元去除。

2.3 三氯甲烷生成势的去除效应

三氯甲烷生成势是在加氯量足够的条件下，充分反应后水样中产生的各种三氯甲烷的最大量，反映了加氯后可能转化成三氯甲烷的有机物量，即三氯甲烷的前体物。系统中三氯甲烷生成势及去除效果见表 3。

表 3 各单元三氯甲烷生成势去除效果

Table 3 Removal of THEMPs at different units in process

Sampling location	THMEP/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Removal rate/%
raw water	472.91	—
effluent of sand filter	211.89	55.2
effluent of ozone reactor	169.52	64.2
effluent of BACF	124.54	73.7

黄浦江原水微量有机物种类及检出浓度较高，三氯甲烷生成势为 $472.91 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，常规单元去除了部分大分子量有机物，三氯甲烷生成势降低至 $211.89 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，去除率为 55.2%，臭氧可使三氯甲烷前体物中一些易和氯反应的官能团被氧化而破坏，臭氧后三氯甲烷生成势去除率达到 64.2%，生物活性炭进一步去除了水中的小分子量有机物，三氯甲烷生成势去除率提高至 73.7%。臭氧、生物活性炭工艺对三氯甲烷生成势表现出了较好的去除效能。

3 结 论

(1) 黄浦江原水中有机物以分子量小于 3000 的有机物为主, 占总溶解性有机物的 55.9%, 检出的 77 种微量有机物中主要为胺类、酮类、醇类以及硝基苯类等带有苯环的芳香族类有机物。

(2) 常规处理单元、臭氧、生物活性炭对微量有机物的去除具有功能互补性, 常规处理单元对分子量 > 10000 的有机物去除效果明显, DOC 去除率为 61.1%, 分子量 < 3000 的 DOC 去除率仅为 7.9%, 臭氧单元主要是难降解有机物发生改性, 生物活性炭单元出水分子量 < 3000 的 DOC 去除率达到 28.9%。

(3) 微量有机物主要被臭氧、生物活性炭单元去除, 生物活性炭单元出水中检出微量有机物种类 30 种, 总浓度与黄浦江原水相比降低 67.4%, 氯化消毒后也检出 30 种有机物, 主要为卤代烃类、氯胺类等消毒副产物, 其中 4 种为 USEPA 优先控制污染物。

(4) 常规处理单元对三氯甲烷生成势的去除率达到 55.2%, 增加臭氧、生物活性炭单元后, 可使三氯甲烷生成势去除率提升至 73.7%, 臭氧、活性炭组合对消毒副产物有良好的控制作用。

References

- [1] Guzzella L, Feretti D, Monarca A. Advanced oxidation and adsorption technologies for organic micropollutant removal from lake water used as drinking- water supply [J]. *Water Research*, 2002, **36**: 4307-4318
- [2] Zheng Binghui (郑丙辉), Fu Qing (付青), Liu Yan (刘琰). Environmental issue and strategy for water sources in China [J]. *Environmental Protection* (环境保护), 2007, **381** (10A): 58-60
- [3] Ma Xiaoyan (马晓雁), Gao Naiyun (高乃云), Li Qingsong (李青松), Xu Bin (徐斌), Le Linsheng (乐林生), Wu Jinming (吴今明). Investigation of several endocrine disrupting chemicals in Huangpu River and water treatment unites of a waterworks [J]. *China Water & Wastewater* (中国给水排水), 2006, **22** (19): 1-4
- [4] Yang H, Shen Z, Zhang J, Wang W. Water quality characteristics along the course of the Huangpu River (China) [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**: 1193-1198
- [5] Xu B, Gao N, Sun X, Xia S, Simonno Mt, Christel C, Rui

- M, Wu H. Characteristics of organic material in Huangpu River and treatability with the O₃-BAC process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, **57**: 348-355
- [6] Fang Hua (方华), Lü Xiwu (吕锡武), Zhu Xiaochao (朱晓超), Lu Jilai (陆继来). Characteristics of organic matters in raw water from Huangpu River [J]. *Journal of Southeast University: Natural Science Edition* (东南大学学报: 自然科学版), 2007, **37** (3): 495-499
- [7] Wu Yifeng (吴义锋), Lü Xiwu (吕锡武). Experimental study on removal of micro-organic pollutants for special ecosystem using ecological embankments [J]. *Environmental Science* (环境科学), 2009, **30** (10): 2924-2929
- [8] Akio I, Takehiko F, Kazuo M, Kim Y. Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources [J]. *Water Research*, 2001, **35**: 4019-4028
- [9] Zhang Xujun (张徐军), Lü Xiwu (吕锡武). Safety assessment of effluents from different drinking water treatment process by genotoxicity test [J]. *Journal of Southeast University: Natural Science Edition* (东南大学学报: 自然科学版), 2009, **39** (5): 1023-1027
- [10] Lee L, Ng H, Ong S, Hua J, Tao G, Kekre K, Viswanath B, Lay W, Seah H. Ozone-biological activated carbon as a pretreatment process for reverse osmosis brine treatment and recovery [J]. *Water Research*, 2009, **43**: 3948-3955
- [11] Ronan T, Romuald T, Annabelle, Dominique W, Annie T P. Ozonation effect on natural organic matter adsorption and biodegradation-application to a membrane bioreactor containing activated carbon for drinking water production [J]. *Water Research*, 2010, **44**: 781-788
- [12] APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [M]. 21st ed. USA: Water Environment Federation, 2005
- [13] Chen Wei (陈卫), Li Min (李敏), Lin Tao (林涛). Molecular weight distribution of organics during drinking water treatment [J]. *Journal of PLA University of Science and Technology: Natural Science Edition* (解放军理工大学学报: 自然科学版), 2009, **10** (2): 160-164
- [14] Dong Bingzhi (董秉直), Li Weiyang (李伟英), Chen Yan (陈燕), Jin Wei (金伟), Cao Dawen (曹达文), Fan Jinchu (范谨初). Evaluation with the change of organics MW distribution for effect of organics removal by different treatment method [J]. *Technology of Water Treatment* (水处理技术), 2003, **29** (3): 155-158
- [15] Matilainen A, Vieno N, Tuhkanen T. Efficiency of the activated carbon filtration in the natural organic matter removal [J]. *Environment International*, 2006, **32**: 324-331