

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2012.01.022

水处理工艺过程中有机物分子量分布规律

张 健¹ , 华 伟² , 张 璐² , 蒋福春² , 陈 卫¹ , 林 涛¹

(1. 河海大学环境学院 , 江苏 南京 210098 ; 2. 苏州市自来水公司 , 江苏 苏州 215002)

摘要 : 针对太湖流域某湖泊水源有机物分子量分布的特性 , 考察饮用水处理各工艺单元对有机物的去除效应。结果表明 : 原水以小分子量有机物为主 , 小于 1 k Dalton 的有机物占 36.1% , 常规工艺对大分子量有机物去除率高 , 尤其对分子量在 10 k Dalton 以上的有机物去除率达 32.7% 以上 , 但对小分子量有机物去除率低 , 其中分子量小于 1 k Dalton 的有机物反而增加了 12.6% 左右。超滤深度处理工艺中 PES 膜工艺对小分子量有机物 , 特别是分子量小于 10 k Dalton 的有机物去除率达 76.4% , 出水 UV₂₅₄ 值及 SUVA 值比砂滤出水分别下降了 22.0% 和 11.2% ; PVDF 膜工艺对各分子量有机物均有较好的去除 , 但对大分子量有机物去除效果优于小分子量有机物 , 其出水 UV₂₅₄ 值及 SUVA 值比砂滤出水分别下降了 28.8% 和 6.3%。

关键词 : 分子量分布 ; 溶解性有机碳 ; SUVA 值 ; PES 膜 ; PVDF 膜

中图分类号 : X703.1 **文献标识码** : A **文章编号** : 1004-6933(2012)01-0095-05

Molecular weight distribution of organic matter during water treatment process

ZHANG Jian¹ , HUA Wei² , ZHANG Lu² , JIANG Fu-chun² , CHEN Wei¹ , LIN Tao¹

(1. College of Environment , Hohai University , Nanjing 210098 , China ;
2. Suzhou City Water Company , Suzhou 215002 , China)

Abstract : In this study , the removal of organic matter was investigated during the drinking water treatment process based on the characteristics of the molecular weight distribution of organic matter in a lake in the Taihu Basin. The results show that a great majority of the raw water was characterized by low molecular weight of dissolved organic matter , in which the organic matter with a molecular weight of lower than 1 k Dalton accounted for 36.1% of the total DOC. The organic matter with high molecular weight in the water could be effectively removed by the conventional treatment. For the organic matter with molecular weight of higher than 10 k Dalton , especially , the removal rate reached 32.7% or higher , whereas there was a low removal rate for the organic matter with low molecular weight , in which the organic matter with molecular weight of lower than 1 k Dalton increased by 12.6% . The organic matter with low molecular weight could be effectively removed using the PES membrane technology. For the organic matter with molecular weight of lower than 10 k Dalton , especially , the removal rate reached 76.4% , and the values of UV₂₅₄ and SUVA decreased by 22.0% and 11.2% , respectively , with the PES membrane treatment , relative to the sand infiltration technology. The PVDF membrane technology could be used to effectively remove most organic matter with different molecular weights , and it was more effective when removing the organic matter with high molecular weight than that with low molecular weight. The values of UV₂₅₄ and SUVA decreased by 28.81% and 6.29% , respectively , with PVDF membrane treatment , relative to the sand infiltration technology.

Key words : molecular weight distribution ; dissolved organic carbon ; SUVA value ; PES membrane , PVDF membrane

有机物分子量分布反映某一类有机物的共
性^[1] , 是研究有机物在水中的行为及其对水处理工

艺影响的重要因素 ; 同时也是提高对有机物变化规
律认知和净化方法选择的依据^[2-3]。太湖流域某湖

表 1 PES 膜与 PVDF 膜的对比

项目	膜孔径/ Dalton	截留 分子量	疏水性	优 点	缺 点
PES 膜	6 万	有效截留小分子有机物	一般	具有优良的尺寸稳定性和低热膨胀系数,可承受高温蒸汽加热灭菌处理并可耐受酸碱等化学处理 ^[7]	超滤装置在长期使用下易造成菌类膜污染
PVDF 膜	10 万	对各分子量有机物去除效果较好	极强	具有突出的化学稳定性、耐辐射特性、抗污染性和耐热性	PVDF 由于表面能低,有极强的憎水性,易产生吸附污染,使膜通量和截留率两项主要分离指标下降,降低了膜的使用寿命 ^[9]

泊水受到污染,导致水中有机物含量和种类明显增多。水体中天然有机物(NOM)是消毒副产物(DBP)的主要前体物,也是导致水处理工艺和供水管网系统中微生物生长的因素^[14]。研究表明,给水处理工艺对有机物的去除效率相差较大,且与水源水中有机物在不同分子量区间的分布特性有很大关联^[5]。

目前国内水厂普遍采用常规水处理工艺,该工艺出厂水中生物安全性存在一定隐患^[6]。因此,在水厂技术升级中超滤净水工艺备受关注。PES 超滤膜具有化学稳定性和生物相容性良好、截留分子量效果好等特性,是一种理想的高性能分离膜材料^[7]; PVDF 膜具有极强的疏水性,是膜分离技术的理想材料^[8]。根据水源有机物分子量分布的特性,笔者以超滤膜净化与普通砂滤这两种工艺进行有机物去除特性研究,为水厂技术升级工艺选择提供依据。

1 试验条件与方法

1.1 工艺流程与原水水质

本试验在太湖流域某水厂进行,试验用水 60% 为疏水性有机物。水厂采用混凝、沉淀、过滤、消毒的常规工艺。采用聚合氯化铝(冬季采用聚合氯化铝复合药剂)作为混凝剂,混凝剂投加量为 8~10 mg/L。为进行超滤和砂滤工艺的比较分析,试验在澄清池后设置超滤净化单元(UF1 和 UF2),具体的实际工艺与试验流程见图 1(图中实线为实际工艺流程,虚线为试验流程)。

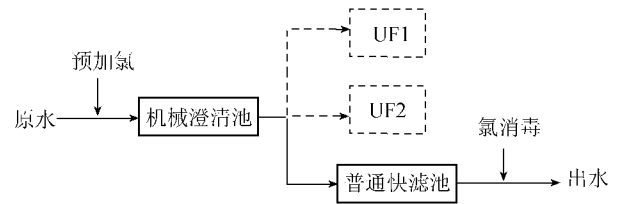


图 1 水厂工艺流程与试验流程

试验中 UF1 超滤膜材质为聚芳醚砜(PES)膜, UF2 材质为聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜,具体参数指标见表 1 所示。

试验期间原水水质情况见表 2。

1.2 测定方法及检测手段

采用滤膜法测定水样的有机物分子量分布。采

表 2 试验期间原水水质基本情况

指标	水温/℃	pH 值	$\rho(\text{DOC})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	NTU	$\rho(\text{NH}_3\text{-N})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹
最高值	31	8.14	5.18	315	1.09	0.062
最低值	27	7.39	3.98	46	0.17	0.051
平均值	29	8.01	4.03	134	0.51	0.058

用的滤膜先在过滤器上用纯水清洗,然后过滤水样,滤水样时需先弃去初滤液,水样先在 0.45 μm 微滤过滤,原水样与滤液所测总有机碳(TOC)分别为水的 TOC 与溶解性有机碳(DOC),以此滤液通过截留分子量为 100 k Dalton,10 k Dalton,3 k Dalton,1 k Dalton 的滤膜过滤,每一次滤液,一部分用以测定 DOC 及 UV₂₅₄,另一部分用作下一级滤膜过滤,即可获得水样中以 DOC 或 UV₂₅₄ 为计算基础的有机物分子量分布。

该实验所用仪器采用美国 Milipore 公司 PL、YC 系列超滤膜及超滤杯、尤尼科 UV-2600 型紫外可见分光光度计、德国默克公司 analytikjenaAG MultiN/C2100TOC 测定仪(误差 2%)。

2 结果与讨论

2.1 原水中有有机物分子量分布

原水中 $\rho(\text{DOC})$ 为 3.97~4.15 mg/L,平均为 4.03 mg/L,占 TOC 含量的 80% 左右。该原水以小分子量有机物为主,原水中分子量小于 1 k Dalton 的有机物占 36.14% 左右,有机物分子量在 10 k Dalton 以下的约占总量的 60%。具体溶解性有机物分子量分布见图 2。

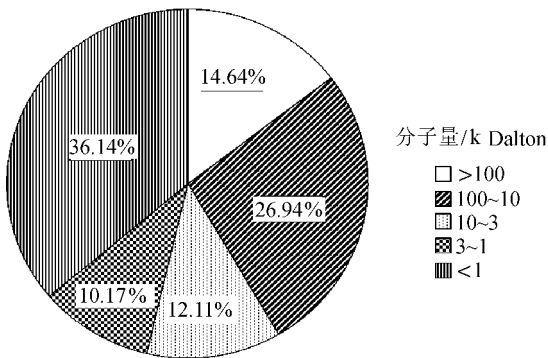


图 2 水源水中溶解性有机物分子量分布

2.2 各工艺单元对不同分子量区间 DOC 去除效能

原水中主要以溶解性有机物为主, $\rho(\text{DOC})$ 为 4.03 mg/L, 占 TOC 的 62.77%, 经过砂滤工艺处理后, 出水 $\rho(\text{DOC})$ 降至 3.49 mg/L, DOC 总去除率仅为 13.42%, 经过 PES 膜过滤后, 出水 $\rho(\text{DOC})$ 降至 3.21 mg/L, DOC 总去除率达到 20.37%, 经过 PVDF 膜过滤后出水 $\rho(\text{DOC})$ 降至 3.19 mg/L, DOC 总去除率达到 20.89%, 不同水处理工艺出水中 DOC 分子量分布变化如图 3 所示。

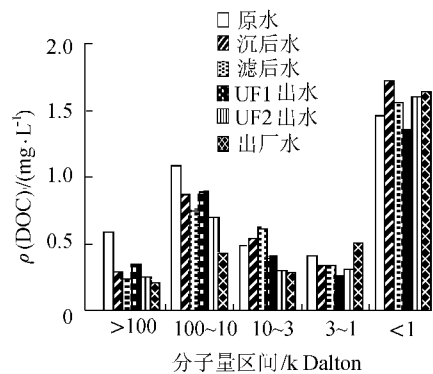


图 3 各分子量区间 DOC 的变化

不同处理单元对各分子量区间 DOC 的去除率如图 4 所示。沉淀对分子量大于 10 k Dalton 的有机物有很好的去除作用, 由于原水中分子量范围在 3 k ~ 1 k Dalton 的有机物含量较低, 导致沉淀对该分子量区间有机物去除率较小, 而沉淀阶段分子量小于 1 k Dalton 的有机物表现为不减少反而增加, 原因可能是由于大分子有机物或无机胶体与金属离子络合作用, 将部分被它们吸附的小分子有机物在混凝沉淀过程中释放出来所致^[1]。

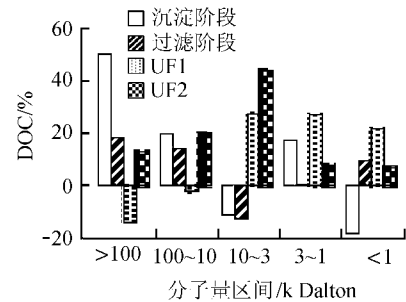


图 4 各分子量间 DOC 的去除率

砂滤可进一步去除水中各分子量有机物, 而分子量为 10 k ~ 3 k Dalton 的有机物含量不减少反而表现为增加, 原因可能是在水力剪切作用或者竞争吸附的作用下, 该分子量区间的有机物从滤料表面脱附; 另外由于该分子量区间的有机物亲水性较高, 难以形成较大絮体, 导致该类有机物不易沉淀和被滤料截留下来^[10]。

PES 膜工艺对小分子有机物的去除率较高, 分

析认为 PES 膜表面下为排列整齐的细指状孔, 其下是指状孔, 细指状孔与指状孔构成了特殊膜结构, 另外聚合物浓度的增加导致膜的皮层厚度增加。膜结构与皮层厚度使膜的水通量减小, 截留率增加^[10]。PVDF 膜工艺对各分子量区间的有机物均有较好的去除效果, 而对大分子量有机物的去除效果优于小分子有机物, 原因是 PVDF 膜表层的孔是由聚合物网络孔和胶束聚集体孔组成, 随着聚合物浓度的增大, 膜的纯水通量逐渐降低, 截留率逐渐升高。由于 PVDF 膜孔径为 10 万 Dalton, 比 PES 膜孔径大, 所以截留小分子有机物相对弱于 PES 膜。

2.3 不同水处理工艺间的相互关系

控制原水 DOC 浓度, 研究澄清工艺与后续处理工艺的相关性, 基于 SPSS 软件进行分析, 得到表 3 结果。

表 3 澄清工艺与其他工艺之间的偏相关系数

控制变量	砂滤工艺	UF1 工艺	UF2 工艺
相关性	0.993	0.925	0.898
显著性(双侧)	0.007	0.075	0.102

由表 3 可以看出, 在原水 DOC 浓度一定的条件下, 澄清工艺和砂滤工艺的相关系数接近于 1, 说明澄清工艺对不同分子量有机物的去除对后续砂滤存在一定的影响, 而澄清工艺与 UF1 以及 UF2 工艺的相关系数分别为 0.925 和 0.898, 说明澄清工艺对超滤工艺的影响小于其对过滤工艺的影响。所以超滤工艺对于有机物的去除受进水水质的影响优于常规过滤处理工艺。

2.4 各工艺单元对不同分子量区间 UV₂₅₄ 去除效能

UV₂₅₄ 值代表水中含有共轭双键或苯环的有机物^[1], UV₂₅₄ 可以作为总有机碳(TOC)、溶解性有机碳(DOC)以及三卤甲烷(THMs)的前驱物(THMFP)等指标的替代参数。不同水处理工艺出水中 UV₂₅₄ 分子量分布的变化见图 5。

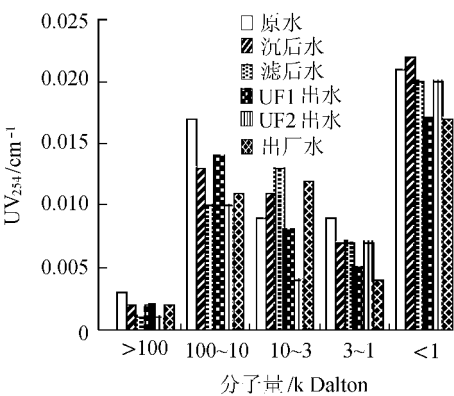


图 5 各分子量区间 UV₂₅₄ 的变化

本实验原水 UV₂₅₄ 值为 0.059 cm⁻¹, 经砂滤工艺

后,滤后水的 UV_{254} 值为 0.051 cm^{-1} , UV_{254} 去除率达 13.56%; PES 膜工艺出水 UV_{254} 值为 0.046 cm^{-1} , UV_{254} 去除率达 22.03%; PVDF 膜工艺出水 UV_{254} 值为 0.042 cm^{-1} , UV_{254} 去除率达 28.81%。

各工艺单元对不同分子量区间 UV_{254} 的去除效果见图 6。试验结果表明,沉淀阶段对分子量大于 10 k Dalton 以及 3000 ~ 1000 Dalton 的 UV_{254} 有很好的去除作用,经砂滤后, UV_{254} 由沉后水的 0.055 cm^{-1} 降至 0.051 cm^{-1} ,其中沉淀过滤阶段分子量为 10000 ~ 3000 Dalton 的有机物含量增加,该规律与不同工艺单元对水中各分子量区间 DOC 的去除效果一致。

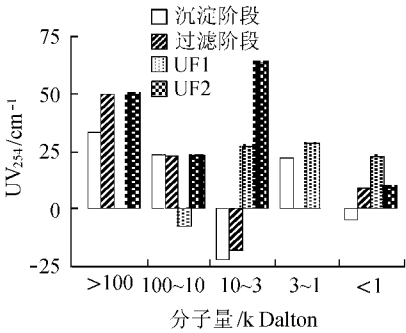


图 6 各分子量区间 UV_{254} 的去除率

PES 膜工艺对小分子 UV_{254} 的去除率较高,其中分子量为 3000 ~ 1000 Dalton 的有机物去除率达到 28.57%; PVDF 膜工艺对各分子 UV_{254} 均有一定的去除效果,对分子量大于 3 k Dalton 的有机物去除效果尤为明显,该规律也与 DOC 的去除效果一致。

不同水处理工艺对各分子量区间 DOC 以及 UV_{254} 的去除率见表 4。

表 4 不同水处理工艺对不同分子量区间 DOC 以及 UV_{254} 的去除率 %

分子量/ k Dalton	DOC 去除率			UV_{254} 去除率		
	砂滤	PES 膜	PVDF 膜	砂滤	PES 膜	PVDF 膜
> 100	18.43	-13.99	12.97	50.00	0.00	50.00
100 ~ 10	14.25	-2.18	20.00	23.08	-7.69	23.08
10 ~ 3	-12.55	27.49	44.10	-18.18	27.27	63.64
3 ~ 1	0.29	27.14	7.96	0.00	28.57	0.00
< 1	9.58	21.78	6.97	9.09	22.73	9.09

由表 4 可知：

a. 两种超滤膜净化工艺对 DOC 以及 UV_{254} 的去除效果均优于常规砂滤工艺, PES 膜工艺去除小分子有机物效果较好,而 PVDF 膜工艺去除大分子有机物效果较好。试验原水中以小分子有机物为主,所以该水厂可以优先考虑使用 PES 膜工艺。

b. 两种超滤膜净化工艺对 UV_{254} 的去除作用均大于对 DOC 的去除作用,其主要原因是两者分别反映水中不同的有机物。 UV_{254} 代表的含有共轭双键

或苯环有机物在天然水体中呈负电性,聚合氯化铝或聚丙烯酰胺复合药剂作为混凝剂,其水解后的物质大多带正电,能充分发挥压缩双电层和电性中和的作用,得以在澄清中有效去除;而 DOC 为水中所有溶解性有机物的总量。所以对 DOC 和 UV_{254} 的去除效果表现为后者优于前者。

2.5 各工艺单元出水比紫外吸收值 (SUVA) 的变化

SUVA 值是 UV_{254} 与 DOC 的比值,可以用来表征水中芳香性有机碳或含共轭不饱和双键有机物的含量在总有机物中所占比例。高 SUVA 值表示与氯的反应活性高,还有不饱和键的三卤甲烷生成量也高^[11]。不同工艺对 SUVA 的去除效果如表 5 所示。

表 5 不同工艺单元对 SUVA 值的去除效果

工艺	SUVA 值	SUVA 去除率/%
原水	0.0142	
沉后水	0.0130	9.14
滤后水	0.0141	2.42
UF1 出水	0.0127	11.23
UF2 出水	0.0135	6.29

通过比较可以看出,滤后水的 SUVA 值仅下降了 2.42%,部分小分子有机物没有被截留,在消毒过程产生含有不饱和键的卤代消毒副产物;经 PES 膜工艺后, SUVA 下降了 11.23%,由于 PES 膜对小分子有机物去除率较好,因此对含有不饱和键的消毒副产物的产生有很好的抑止作用;而经 PVDF 膜工艺后, SUVA 下降了 6.29%,相比于常规过滤工艺,提高不够明显。

本实验原水经过常规工艺后,大分子量有机物均得到有效去除,而对部分小分子量有机物不仅没有去除作用,反而使其含量增加,再经氯消毒,势必形成较多的卤代消毒副产物。该 SUVA 值的变化也验证了上述分子量分布变化的结论:消毒副产物主要由水中小分子量有机物引起^[12]。 PES 膜对小分子量有机物去除效果好,表现为 PES 膜对 SUVA 值降低作用明显。 PES 膜处理弥补了常规工艺去除小分子量有机物上的不足,即 PES 处理后各分子量区间有机物均得到有效去除,能降低产生卤代消毒副产物的危险。

3 结 论

a. 本实验太湖流域湖泊水中以小分子量有机物为主。

b. 普通砂滤工艺对 DOC 和 UV_{254} 的去除率分别为 13.43% 和 13.56%,经过 PES 膜工艺后,两者的去除率分别提高到 20.37% 和 22.03%,经过 PVDF 膜工艺后,两者的去除率分别提高到 20.89% 和

28.81% ,说明对于去除该水源水中各分子量有机物 采用超滤工艺优于砂滤工艺。

c. 普通砂滤工艺对大分子有机物的去除作用很明显 ;PES 膜对分子量小于 3 k Dalton 的有机物有很好的处理效果 ;而 PVDF 膜对各分子量有机物的去除效果不明显 ,而本实验中水源水主要以小分子量有机物为主 ,所以建议采用 PES 膜工艺。

d. 原水经过常规工艺后 SUVA 值降低程度不大 经过 PES 膜工艺后 ,可使 SUVA 值大幅降低 ,而经过 PVDF 膜工艺后 ,SUVA 值降低幅度不大 ,进一步说明该水厂适合采用 PES 膜工艺。

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 .
[2] AMY G L ,KUO C J ,SIERKA R A. Ozonation of humic substances effects on molecular weight distributions of organic carbon and trihalomethane formation potential[J]. Ozone Sci Eng ,1988 ,10(1) :39-54 .
[3] CHADIK P A ,AMY G L. Coagulation and adsorption of aquatic organic matter and humic substances :an analysis of surrogate parameters for predicting effects on trihalomethane formation potential[J]. Environ Tech Letters ,1987 8 :260-266 .
[4] HAN K E ,BABCOCK R W ,SUFFET I H ,et al. Biodegradation dissolved organic carbon for indication wastewater reclamation

plant performance and treatmentwastewater quality[J]. Wat Environ Res ,1998 ,70 :1033-1040 .
[5] 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 .
[6] 李爽 ,张晓健 ,范晓军 ,等 .水源水中不同分子量区间有机物的分布及控制对策[J]. 环境科学学报 ,2003 ,23(3) :327-331 .
[7] 王国庆 ,蹇锡高 ,张守海 ,等 .低截留分子质量新型聚芳醚腈酮超滤膜的研制[J]. 现代化工 ,2003 23(7) :37-40 .
[8] WANG D L ,LI K ,TEO W K. Preparation and characterization of PVDF hollow fiber membrane[J]. J Membr Sci ,1999 ,163 :211-220 .
[9] RANA D ,MATSUURA T ,NARBAITZ R M ,et al. Development and characterization of novel hydrophilic surface modifying macromolecule for polymeric membranes[J]. J Membr Sci ,2005 249 :103-112 .
[10] 陈卫 ,李敏 ,林涛 . 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 .
[11] 张永吉 ,南军 ,周玲玲 ,等 .高锰酸钾对水中天然有机物氯化活性的影响[J]. 环境科学 ,2006 27(9) :1799-1801 .
[12] 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 conventionalwater treatment plant[J]. Wat Sci Technol ,2000 41(10-11) :43-49 .

(收稿日期 2010-11-30 编辑 高渭文)

《水利经济》征订启事

中国科技核心期刊 RCCSE 中国核心学术期刊
全国水利系统优秀期刊 全国农业系统优秀期刊

(邮发代号 28-252 ,CN32-1165/F ,双月刊)

《水利经济》是由河海大学与中国水利经济研究会共同主办的以技术性为主、兼顾学术性和管理性的科技期刊。《水利经济》1983 年创刊 ,是全国唯一的水利经济研究方面的专业性期刊。

主要刊登内容 :水经济学理论 ;水权、水市场与水价研究 ;水利工程建设中的经济效益、社会效益和环境效益评价与分析 ;水利工程经济评价和财务评价 ;水利工程资本运作与费用分摊研究 ;水利工程管理研究 ,以及水利事业和水利建设的管理体制体制改革研究 ;水库移民经济研究 ;农业经济与管理研究 ;生态与环境经济研究 ;生态建设领域中的水资源可持续发展研究等。

主要读者对象 :从事水经济、水利水电技术、经济管理、生态、环境、农业经济及管理工作的有关工程技术人员、科研人员、管理人员以及高等院校师生。

订阅办法 :读者可通过邮局订阅 ,也可直接向编辑部订阅。2012 年每期定价 10 元 ,全年 6 期共计 60 元。

编辑部地址 :南京市西康路 1 号 河海大学《水利经济》编辑部

邮政编码 210098 电话/传真 025-83786350

E-mail :jj@hhu.edu.cn

网址 :http://kkb.hhu.edu.cn/jj/index_jj.htm