

# 一种新型预氧化工艺去除原水中有机污染物的研究

陈伟仲<sup>1</sup>, 李 星<sup>2</sup>

(1. 中国石油天然气管道工程有限公司 市政工程室, 河北 廊坊 065000;

2. 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100022)

**摘 要:**采用一种新型预氧化工艺强化常规过滤工艺,并对滤后水的一系列指标进行了测定与比较,结果表明新型预氧化工艺滤后水的大分子有机污染物含量、有机物的峰面积及种类、有机污染物的总量较常规滤后水分别降低了8.6%、37%、17.8%、13.86%,进一步强化了水质的化学安全性。

**关键词:**预氧化;有机污染物;色质联机;峰面积

**中图分类号:**X522;TU991.2

**文献标志码:**A

随着工、农业的迅猛发展,越来越多的污染物排入水体,地表水源水正不断受到各方面污染的威胁<sup>[1-4]</sup>。在各种水污染中,有机污染物毒性强、种类多、分布广<sup>[5-7]</sup>,对人体健康损害大,尤其有机污染物在环境中通常具有长效性,且对人体健康的危害大多具不可逆性<sup>[8]</sup>。而常规的混凝、过滤工艺去除水中有机污染物能力很弱,导致人类的身心健康受到严重的威胁<sup>[9]</sup>。因此,这些物质须在供水之前进一步有效去除<sup>[10]</sup>,提高饮用水的化学安全性。

本次试验通过对原水、新型预氧化(高锰酸盐复合剂与氯胺联合氧化)工艺滤后水、常规过滤滤后水CODMn、UV254的测定,分别比较了两种工艺对水中有机污染物总量、含有芳香烃等大分子有机物的去除效果;并对其进行了色质联机(GC/MS)分析,定性考察了原水的有机物污染状况及以上两种工艺对有机物污染的控制情况。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原水水质

试验期间原水水质部分指标见表1。

表1 原水水质

编号	指标	含量
1	浊度(NTU)	6.4~12.6
2	UV254(cm <sup>-1</sup> )	0.018~0.116
3	CODMn(mg/L)	4.2~4.8
4	色度	15
5	碱度(mg/L)	176~182
6	氨氮(mg/L)	0.1~0.25
7	有机氮(mg/L)	0.08~0.2
8	亚硝酸氮(mg/L)	0.030~0.091
9	硬度(mg/L)	294~308
10	pH值	8.04~8.23

收稿日期:2015-03-18;修回日期:2015-06-19。

基金项目:国家863高技术研究发展计划(2002AA601140)

第1作者简介(通信作者):陈伟仲(1980-),男,辽宁葫芦岛人,中国石油天然气管道工程有限公司工程师,硕士,研究方向:安全饮用水保障技术,E-mail:261174880@qq.com。

## 1.2 试验装置

### 1.2.1 工艺流程

本试验在两套平行的中试系统上进行,系统工艺流程见图1.

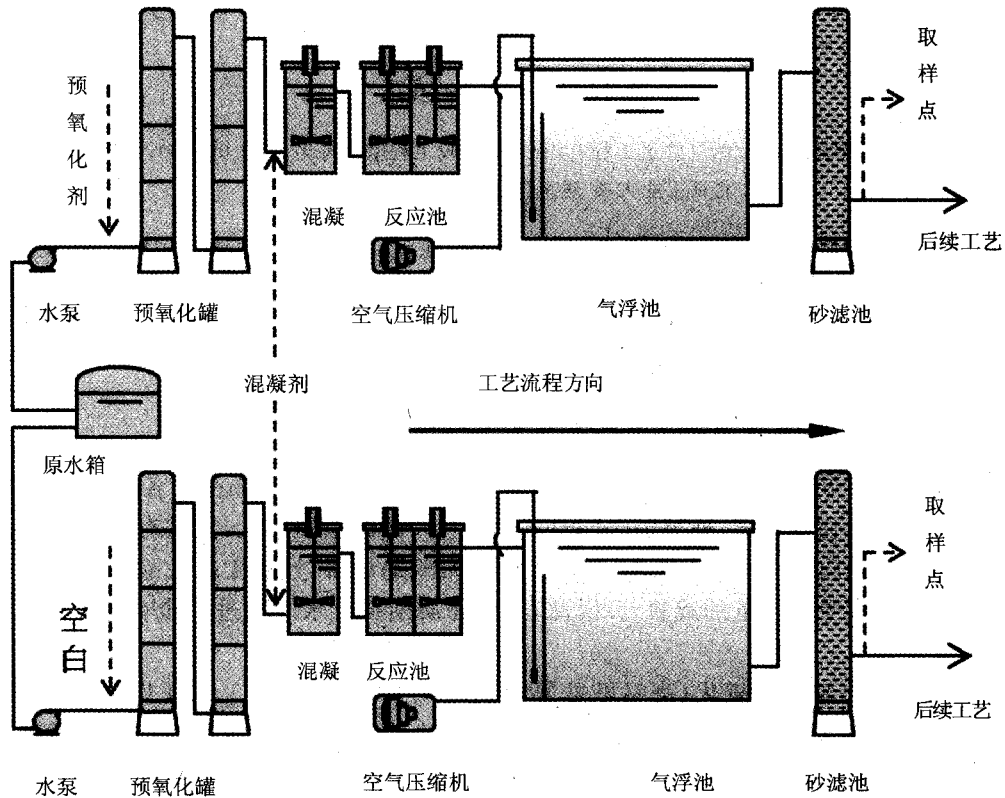


图1 工艺流程图

### 1.2.2 工艺参数

每套系统的设计流量为  $5.0 \text{ m}^3/\text{h}$ ,在第一套系统的预氧化罐前投加高锰酸盐复合剂  $1.0 \text{ mg/L}$ ,然后顺序投加氨氮  $0.32 \text{ mg/L}$ ,氯  $2.0 \text{ mg/L}$ ,预氧化工艺反应时间为  $10 \text{ min}$ ,此时水中的氯均以化合氯(氯胺  $2.0 \text{ mg/L}$ )的形式存在;混凝工艺采用机械混凝方式,混凝剂为  $\text{FeCl}_3$ ,投量为  $6 \text{ mg/L}$ ,机械混合  $1 \text{ min}$ ;反应池内的絮凝反应时间为  $10 \text{ min}$ ;气浮工艺的反应时间为  $15 \text{ min}$ ;砂滤池滤速为  $7.86 \text{ m/h}$ ,滤上水头为  $1.1 \text{ m}$ ,砂砾承托层厚为  $200 \text{ mm}$ ,双层滤料,下层石英砂厚为  $400 \text{ mm}$ ,上层无烟煤厚为  $600 \text{ mm}$ .第二套系统不投加预氧化剂,采用常规的混凝、气浮、砂滤工艺,其混凝剂投加量及各工艺处理阶段的参数均为与第一套系统相同.运行稳定后连续检测滤后水的各项指标.

### 1.3 检测指标与仪器

检测指标与监测方法见表2.

表2 指标与检测方法

编号	指标	仪器	检测方法
1	浊度	Hach2100型浊度仪	分光光度法
2	UV254	752型紫外分光光度计	分光光度法
3	$\text{COD}_{\text{Mn}}$	酸式滴定管等	酸式滴定法
4	有机物种类及峰面积	HP5890 II/5972 色质联仪	(详见1.4)

### 1.4 GC/MS测定方法

采用色谱纯二氯甲烷、正己烷、丙酮、乙醚、四氢呋喃,浓缩500倍做色质联机(GC/MS)空白分析,不出

杂峰为宜。

活化 C18 小柱:分别用市售色谱纯二氯甲烷、甲醇等各 5 mL 分别冲洗小柱子,去除柱内杂质并使之活化。小柱活化后,用 3~5 mL 无有机物的水冲洗小柱,在未完全将水放出的瞬间过滤水样,一般在 8~9 mL/min 左右。

吸附和洗脱:分别用高纯 HCl 试剂将水样 pH 调至小于 2.0。由于试验原水及工艺出水含有悬浮杂质,容易堵塞 C18 小柱。因此,水样皆应先用滤纸过滤。取滤后清液通过 C18 小柱抽滤吸附(滤纸经过溶剂及纯水多次润洗方可使用),取富集吸附后的原水和不同工艺处理后的水样各 5 L,当水样抽滤富集吸附完以后将 C18 小柱用高纯氮气将小柱中水分吹干。分别取色谱纯的二氯甲烷、正己烷、丙酮、乙醚、四氢呋喃各 5 mL,分别分 2~3 次对 C18 小柱进行洗脱,收集洗脱液至 K-D 浓缩器中。用高纯氮气顶吹洗脱液进行浓缩,当浓缩到 1 mL。最后利用 GC/MS 对水中微量有机污染物进行分离定性、定量。

分析条件:HP5890 II/5972 气质联仪;HP-5,MS30 m×0.25 mm×0.25 mm 石英毛细管柱。载气;He;载气流量:1 mL/min 柱前压:100 kPa;分流比:10:1;进样口温度:250 °C;柱温:70 °C 保持 2 min,以 45 °C/min 的速率程序升温至 200 °C,保持 5 min,再以 10 °C/min 的速率升至 250 °C,保持 2 min;电离方式:EI;电子能量:70 eV;电子倍增器电压:2 400 V;质量扫描范围:45~550 amu;传输线温度:280 °C。

## 2 结果与分析

### 2.1 对大分子有机污染物的去除效果

木质素、丹宁、腐殖质及各种含有芳香烃和双键或羟基的共轭体系的大分子有机化合物是天然水体中的主要有机物污染物,同时也是消毒副产物三卤甲烷的前体物质。分析表明:有机物的分子量越大,水体的 UV<sub>254</sub> 越高,分子量大于 3 000 以上的有机物是水中紫外吸收的主体<sup>[11]</sup>。特定水体中的组分一般变化不大。因此,采用 UV<sub>254</sub> 作为考查水体中部分大分子机污染物含量。

对各水样的 UV<sub>254</sub> 检测结果如图 2 所示,常规工艺滤后水样品系列中 UV<sub>254</sub> 平均去除率为 19.84%,最高去除率为 23.13%,最低去除率为 15.57%,最大波动范围为 7.56%;新型预氧化工艺样品系列中 UV<sub>254</sub> 平均去除率为 28.44%,最高去除率为 29.46%,最低去除率为 27.83%,最大波动范围为 1.63%;新型预氧化滤后水的 UV<sub>254</sub> 平均去除率比常规工艺滤后水提高了 8.60%,进一步去除了水中的微量有机污染物。同时,试验期间原水 UV<sub>254</sub> 的变化范围为 0.018~0.116 cm<sup>-1</sup>,在原水水质变化的情况下,新型预氧化滤后水 UV<sub>254</sub> 去除率的波动范围较小。

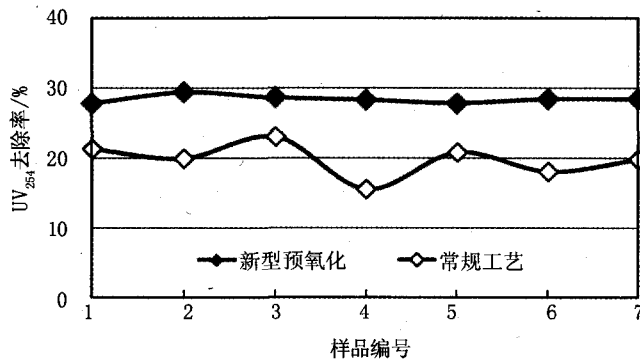


图 2 新型预氧化对 UV<sub>254</sub> 去除效果

大分子有机物的进一步去除会减少后续消毒工艺过程中三卤甲烷等消毒副产物的产生,减少对人体的危害。陈伟仲等人所做的小试试验发现<sup>[12]</sup>,经过 6.0 mg/L 氯胺预处理的水样,生成三卤甲烷 17.3 mg/L,当采用氯胺(6.0 mg/L)与高锰酸盐复合剂(0.5、1.0、1.5、2.0 mg/L)联合氧化工艺时,三卤甲烷的生成量逐步降低,分别为 8.4 g/L、6.6 g/L、5.7 g/L、2.6 g/L,结果表明高锰酸盐复合剂在较低的投量下能够控制降低氯胺预处理工艺的三卤甲烷生成,进一步降低饮用水水质的化学风险。

## 2.2 对有机物种类及峰面积的去除效果

通过 GC/MS 检测分析,原水中含有烃类、醇酸酯、醚酮、苯系物、含氮有机物、其他有机物等共 62 种.

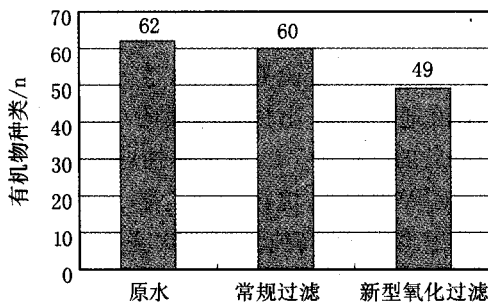


图 3 有机物种类

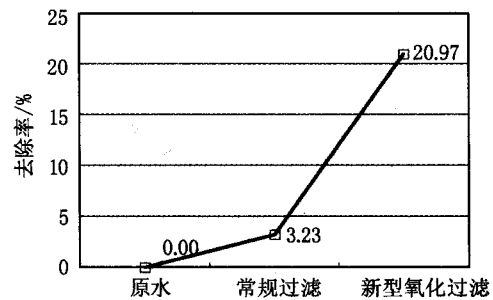


图 4 有机物种类去除率

图 3、4 的检测分析结果表明,原水、常规滤后水、新型预氧化滤后水中共检测到有机物分别为 62 种、60 种、49 种,常规滤后水有机物种类较原水减少了 2 种,减少了 3.2%;新型预氧化滤后水的有机物种类总数较原水、常规滤后水分别减少了 13 种、11 种,分别减少了 21%、18.3%.

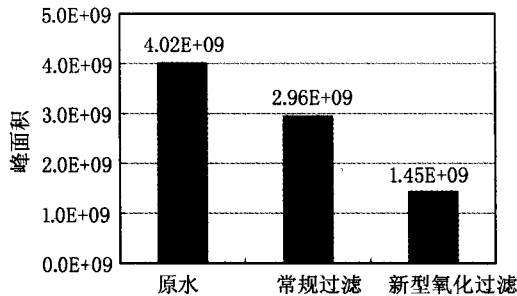


图 5 有机物峰面积

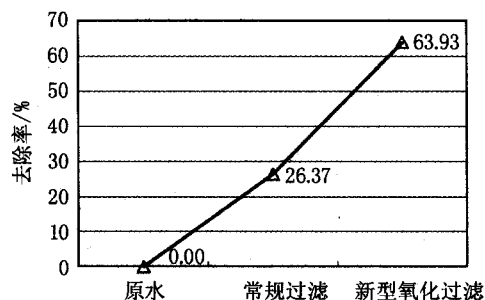


图 6 有机物峰面积去除率

图 5、6 的检测分析结果表明,新型预氧化后水中的烃类、含氮有机物峰面积较原水与常规过滤大幅度减少,原水、常规滤后水、新型预氧化滤后水中有机物总峰面积分别为 4.02、2.96、1.45,常规滤后水有机物峰面积较原水减少了 1.06,减少了 26.37%,新型预氧化滤后水的有机物峰面积较原水、常规滤后水分别减少了 2.57、1.50,分别减少了 63.93%、50.7%.

## 2.3 对有机物的总体去除效果

水体中的有机物具有还原性,采用酸式高锰酸钾指数测定水中  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  值可以反映有机污染物的相对含量.

从图 7 中看出,常规工艺滤后水样品系列中  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  平均去除率为 19.31%,最高去除率为 24.80%,最低去除率为 12.80%,最大波动范围为 12.0%;新型预氧化工艺样品系列中  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  平均去除率为 33.17%,最高去除率为 34.20%,最低去除率为 31.86%,最大波动范围为 2.34%;新型预氧化滤后水的  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  平均去除率比常规工艺滤后水提高了 13.86%,进一步去除了水中微量有机污染物,试验期间原水  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的变化范围为 4.2~4.8 mg/L,在原水水质变化的情况下,新型预氧化滤后水  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  去除率的波动范围较小.

## 3 新型预氧化去除还原性物质机理分析

高锰酸盐复合剂的强氧化作用能够将部分小分子有机物无机化,彻底氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ;能将部分大分子有机物的双键打断,将其氧化成小分子有机物.而对那些不易被高锰酸盐复合剂氧化的有机物,其去除机理是吸附起主要作用.反应过程中生成水合二氧化锰胶体,生成速度快,颗粒细,比表面积大<sup>[13]</sup>,可以将一些难以氧化的大分子有机物通过水合二氧化锰进行吸附,部分有机物被后来生成的二氧化锰胶体所覆盖,使有机物包夹于沉淀内部,强化了常规过滤工艺的有机物去除能力.

氯胺与其在水中的水解产物次氯酸、二氯胺等通过破坏胶体颗粒表面的有机涂层,削弱了胶体颗粒表面负电荷和双电层排斥作用,达到有利于颗粒间的碰撞的效果<sup>[14]</sup>,使水中胶体颗粒易于脱稳,有利于高锰酸盐复合剂反应生成的水合二氧化锰进行吸附去除。从而有利于过滤工艺对有机物的去除。

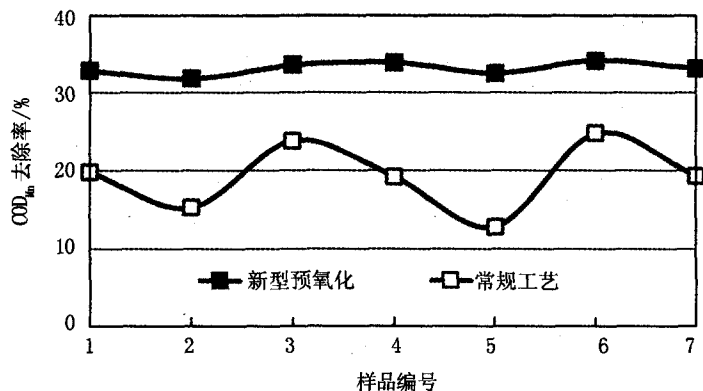


图7 新型预氧化去除COD<sub>m</sub>效果

## 4 结论

常规过滤工艺对大分子有机物的去除能力有限,新型预氧化工艺能够大幅度去除水中的有机物种类及含量;新型预氧化滤后水中有机污染物,特别是一些消毒副产物的前体物的去除,为后续的安全消毒工艺提供了保证,降低了后续工艺的负荷,提高了出水水质的化学安全性。

新型预氧化工艺滤后水各指标因水质变化产生的波动较小,提高了出水水质的化学稳定性。

新型预氧化工艺中的高锰酸盐复合剂的强氧化作用,以及反应工程中产生的水合二氧化锰较强的吸附作用,同时氯胺与其在水中的水解产物次氯酸、二氯胺等对胶体颗粒表面负电荷的削弱以及双电层的排斥作用是控制去除水中有机污染物的主要原因。

## 参 考 文 献

- [1] 田大年,丁润梅,汪 岭. GC/MS分析银川市某水厂水源水、出厂水中的微量有机污染物[J]. 光谱实验室,2012,29(5):3166-3169.
- [2] MUIR D C G, HOWARD P H. Are there other persistent organic pollutants a challenge for environmental chemists[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(8):3030.
- [3] Lopez R, Goni F, Etxandia A, et al. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human serum using head-space solid-phase microextraction and gas chromatography-electron capture detection[J]. Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 2007, 846(1):298-305.
- [4] Mingwu Shao, Chao Wei, Yongjuan Jia, et al. Determination of selected polybrominated diphenylethers and polybrominated biphenyl in polymers by ultrasonic-assisted extraction and high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. [J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(12):5154-5159.
- [5] Roland Kallenborn. Persistent organic pollutants (pops) as environmental risk factors in remote high-altitude ecosystems[J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2006, 63(1):100-7.
- [6] 张蕴晖. 邻苯二甲酸酯类的雌性生殖发育毒性及健康危险度评价[D]. 上海:复旦大学,2004.
- [7] STEWART P W, LONKY E, REIHMANN J, et al. The relationship between prenatal pcb exposure and intelligence (iq) in 9-year-old children[J]. Environ Health Perspect, 2008, 116(10):1416-1422.
- [8] 杨忆新, 刘文君. PAC/超滤工艺处理黄河原水的 GC/MS分析[J]. 中国给水排水, 2011, 27(11):48-50.
- [9] 王欢欢, 张和鹏, 王冀蕾, 等. 饮用水中污染物的检测及处理工艺[J]. 现代化工, 2011, 31(5):92-96.
- [10] 杨艳玲, 李 星, 刘美洲, 等. 用颗粒计数和浊度联合评价颗粒物去除作用[J]. 北京工业大学学报, 2007, 33(11):1199-1202.

- [11] 崔箭,庞宗然,崔勋.野罂粟化学成分及药理作用研究进展[J].河北医学,2003(6):553-555.
- [12] 钟伯雄.野罂粟涩肠止泻与归大肠经的在体实验研究[D].北京:中央民族大学,2012.
- [13] 崔箭,崔勋.野罂粟胶囊治疗慢性腹泻60例临床疗效观察[J].天津中医药,2004(4):290-291.
- [14] 刘伟志.蒙药阿给炭促进胃溃疡出血创面愈合改善粘膜下组织修复状态的机制研究[D].北京:中央民族大学,2013.
- [15] 钟伯雄,张婉,刘伟志,等.蒙药阿给炭炒炭前后的止血作用及其机制研究[J].中药材,2011(6):872-876.
- [16] 崔箭,唐丽,蓝蓉,等.蒙药阿给炭治疗支气管扩张咯血临床观察[J].中央民族大学学报:自然科学版,2006(2):149-151.
- [17] 刘伟志,张婉,钟伯雄,等.蒙药阿给(小白蒿)炒炭前后止血作用的实验研究[J].中华中医药杂志,2010,12:2282-2284.
- [18] 楼彩霞.蒙药阿给炭止血作用及其机制研究[D].北京:中央民族大学,2010.
- [19] 崔箭,庞宗然,德利格玛,等.嘎日迪散治疗溃疡性结肠炎60例临床观察[J].天津中医药,2012,29(1):17-18.

## Role of Mongolian Medicine Garidisan on Rat Ulcerative Colitis

WANG Lin<sup>1,2</sup>, PEI Lingyan<sup>1</sup>, LI Shucun<sup>1</sup>, CUI Jian<sup>1</sup>

(1. Key Lab of Minority Traditional Medicine, State Nationalities Affairs Commission and Ministry of Education, Minzu University of China, Beijing 100081, China; 2. Department of Histology and Embryology, Xinxiang Medical University, Xinxiang 453003, China)

**Abstract:** Objective: To investigate the treatment effect of garidisan on rat ulcerative colitis. Methods: The rat model of ulcerative colitis is induced by immune method and TNBS. From the macrography and microscopic evaluation identified the pharmacodynamics of garidisan on rats ulcerative colitis. Results: Animal disease activity index, the colon mucosal damage index, histopathological score of treatment group showed statistical significance comparing with model group. The results of HE showed that there were still typical ulcer in model group, other treatment group mucosal repaired well. Conclusion: The garidisan can effectively cure the rat ulcerative colitis. its role is identical with positive drug sulfasalazine and Bupiyichang.

**Keywords:** mongolian medicine garidisan; ulcerative colitis; Papaver nudicaule L; Artemisia frigid Wild

(上接第93页)

- [11] EDZWALD J K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants[J]. Water Science and Technology, 1993, 27(11):21-35.
- [12] 陈伟仲.高锰酸盐复合剂与氯胺联合预氧化强化低温低浊水处理[D].北京:北京工业大学,2004.
- [13] 李圭白,杨艳玲,马军,等.高锰酸钾去除天然水中微量有机污染物机理探讨[J].大连铁道学院学报,1998,19(2):1-4.
- [14] 陈杰,李圭白,杨威,等.氯胺的氧化助凝助滤效能[J].水处理技术,2006,32(12):24-26.

## Organic Pollutants Removal in Raw Water by a New Type Pre-oxidation Process

CHEN Weizhong<sup>1</sup>, LI Xing<sup>2</sup>

(1. China Petroleum Pipeline Engineering Corporation Municipal Engineering Department, Langfang 065000, China; 2. College of Civil Engineering and Architecture, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** A new type pre-oxidation process enhanced conventional filtration, several indexes of the filtered water are measured and compared with conventional filtered water. The result shows that the content of macromolecular organic pollutants, peak area and kinds of organic substances, total content of organic pollutants of filtered water of new pre-oxidation process are decreased by 8.6%, 37%, 17.8%, 13.86% respectively. Chemical security of filtered water is further enhanced.

**Keywords:** pre-oxidation; organic pollutants; GC/MS; peak area