

强化混凝对三氯乙醛前体物的去除效能评价

黄文华¹, 蔡广强², 张金松^{1,2}, 刘丽君², 卢小艳², 黄河洵², 刘嘉祺²,
刘波²

(1. 哈尔滨工业大学 深圳研究生院, 广东 深圳 518055; 2. 深圳市水务<集团>有限公司,
广东 深圳 518031)

摘要: 以我国南方某微污染水源水为研究对象, 研究聚合氯化铝(PACl)混凝及聚丙烯酰胺(PAM)、壳聚糖、活化硅酸助凝对水合三氯乙醛(CH)前体物的去除效果。结果表明, 当PACl投加量为6 mg/L时对水合三氯乙醛生成势(CHFP)的去除效果最佳, 去除率为52.94%, 且对浊度、COD_{Mn}、DOC、UV₂₅₄也都有较好的去除效果; 当PAM投量为0.12 mg/L时, 对CHFP的去除效果最好, 最大去除率提高了19.55%; 当壳聚糖投加量为0.16 mg/L时, 对CHFP的去除率最大, 提高了14.96%; 而活化硅酸助凝不适于对CH前体物的去除。

关键词: 强化混凝; 水合三氯乙醛; 前体物; 聚合氯化铝; 聚丙烯酰胺; 壳聚糖; 活化硅酸

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2018)07-0006-05

Evaluation of Removal Efficiency of Chloral Hydrate Precursors by Enhanced Coagulation

HUANG Wen-hua¹, CAI Guang-qiang², ZHANG Jin-song^{1,2}, LIU Li-jun²,
LU Xiao-yan², HUANG He-xun², LIU Jia-qi², LIU Bo²

(1. Shenzhen Graduate School, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China; 2.
Shenzhen Water Affairs <Group> Co. Ltd., Shenzhen 518031, China)

Abstract: The removal effect of chloral hydrate (CH) precursors by polyaluminum chloride (PACl) coagulation and polyacrylamide (PAM), chitosan, activated silicic acid enhanced coagulation was researched for a micro-polluted water source in the south of China. The results indicated that under the condition of PACl dosage of 6 mg/L, the removal rate of chloral hydrate formation potential (CHFP) was the best, namely 52.94%, and it had high removal rate for turbidity, COD_{Mn}, DOC and UV₂₅₄. Under the condition of PAM dosage of 0.12 mg/L, the removal efficiency of CHFP was the best, and the maximum removal rate increased by 19.55%. Under the condition of chitosan dosage of 0.16 mg/L, the removal rate of CHFP was the highest, which increased by 14.96%. However, activated silicic acid enhanced coagulation was not suitable for the removal of CH precursors.

Key words: enhanced coagulation; chloral hydrate; precursors; polyaluminum chloride; polyacrylamide; chitosan; activated silicic acid

自1974年Rook首次从氯化消毒后的饮用水中检测出三氯甲烷以来,氯化消毒副产物问题引起了越来越多的关注^[1]。大量的研究表明,消毒副产物(DBPs)对人体有致畸、致癌和致突变等不利影响^[2,3]。而饮用水中卤代醛类消毒副产物是除三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)外的第三大类消毒副产物,且其对人体的危害性明显高于THMs和HAAs^[4,5]。而水合三氯乙醛(CH)是研究最为广泛的卤代醛类消毒副产物,其中在我国济南、嘉兴两个城市饮用水中CH的含量达到总卤乙醛含量的25.4%~48.0%,北京市饮用水中CH的含量占比则高达64.2%~87.2%^[6]。郑浩等人^[7]于2013年8月—9月在江苏省随机选择72座农村集中式供水水厂,对出厂水进行106项水质全分析,发现CH的范围在0~18 μg/L,不合格率为6.94%。此外,我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定CH的限值为10 μg/L,相比于日本(CH限值为20 μg/L)和澳大利亚(CH限值为100 μg/L),我国标准限值最为严苛,易产生CH超标风险。

强化混凝对DBPs及其前体物有一定去除效果,且不需进行复杂的改造,有较高的经济性。胡晓勇等人^[8]研究发现,当聚合氯化铝(PACl)投加量为2.0 mg/L时,三卤甲烷生成势(THMFP)、卤乙酸生成势(HAAFP)均呈下降趋势。Zhao等人^[9]研究亦发现,PACl强化混凝对THMFP、HAAFP的去除率分别能够达到51%、59%。笔者以我国南方某微污染水源水为研究对象,研究PACl混凝及PAM、壳聚糖、活化硅酸助凝对CH前体物的去除效果,优选最佳的工艺参数,为水厂改造提供科学依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验过程中所用试剂均为优级纯化学试剂,事先配制成浓度为1 g/L(以Al₂O₃计)的PACl使用液及浓度均为0.1 g/L的PAM、壳聚糖、活化硅酸使用液。所用水(18.2 MΩ·cm)来自于NANOpure超纯水系统。氯的储备液(约1 000 mg/L,以Cl₂计)采用有效氯大于5%的次氯酸钠溶液配制而成,使用前采用碘量法滴定其准确浓度。磷酸盐缓冲液采用磷酸二氢钾和磷酸氢二钾配制而成,浓度为0.01 mol/L(以磷酸根离子计),pH值为7。

1.2 强化混凝工艺模拟试验方法

将1 L原水倒入六联搅拌器中,在快搅阶段投

入混凝剂,转速为250 r/min,时间为1 min,然后以50 r/min慢搅(助凝剂在慢速搅拌6 min时投加)12 min,最后沉淀30 min。静置后取上清液检测相关水质指标,并测定水合三氯乙醛生成势(CHFP)。

1.3 三氯乙醛生成势试验方法

参考USEPA的消毒副产物生成势测定方法,氯化前进行耗氯量预试验,将反应7 d后余氯为3~5 mg/L的加氯量作为初始加氯量。用HCl和NaOH调节各水样pH值为7.0±0.2,并加入0.01 mol/L的磷酸盐缓冲液维持pH值稳定,将水样置于250 mL带有聚四氟乙烯瓶盖的琥珀色玻璃瓶中,(25±2)℃条件下避光氯化培养7 d,最后采用亚硫酸钠作为终止剂进行脱氯。每个水样均在7 d的氯化培养前后检测CH浓度,二者之差即为CHFP。

1.4 分析方法

1.4.1 水质指标的分析

pH值采用便携式pH计检测;UV₂₅₄采用紫外-可见分光光度计检测;浊度采用2100AN浊度仪检测;TOC/DOC采用总有机碳分析仪测定;COD_{Mn}采用酸性高锰酸钾法测定;余氯采用余氯仪分析。

1.4.2 三氯乙醛浓度分析

参照GB/T 5750—2006分析方法,使用型号为HP6890的GC进行检测,检测器为MS,色谱柱型号为HP-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm);柱箱温度:30℃保持5 min之后,以10℃/min升温到200℃并保持2 min;进样口温度为220℃;检测器温度为230℃;进样量为500 μL;载气柱流量为1 mL/min,顶空条件为50℃,振荡40 min。

2 试验结果

2.1 PACl投量对去除CH前体物的影响

PACl投量为0、3、4.5、6、9、12 mg/L时对CHFP的去除情况见图1,相关水质指标的变化见表1。

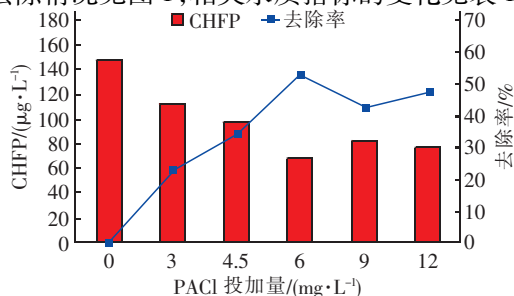


图1 PACl强化混凝对原水中CHFP的去除

Fig.1 CHFP removal by PACl enhanced coagulation

表 1 PACl 强化混凝对相关水质指标的影响

Tab. 1 Influence of PACl dosage on pollutants removal

项 目	PACl 投量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)					
	0	3	4.5	6	9	12
浊度/NTU	2.00	1.08	1.07	0.67	1.09	0.81
$\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	2.99	2.64	2.46	2.20	1.85	2.07
$\text{DOC}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	2.68	2.13	1.84	1.40	1.59	1.68
$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	0.087	0.050	0.047	0.027	0.033	0.041
$\text{SUVA}_{254}/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	3.26	2.35	2.53	1.89	2.07	2.44

结合图 1 和表 1 分析可知,PACl 混凝对 CHFP 呈现出较好的去除效果,当 PACl 投量为 3~6 mg/L 时,随着投加量的增加,对 CHFP 的去除作用逐渐增强,且当投量达到 6 mg/L 时,对 CHFP 的去除率达到最大,为 52.94%,继续增加 PACl 投量,对 CHFP 的去除效果反而变差。傅学敏研究亦发现,当 PACl 投量为 6 mg/L 时对 CHFP 的去除效果最好^[10],与本文结论一致。此外,PACl 混凝对浊度、 COD_{Mn} 、DOC、 UV_{254} 也都有较好的去除效果,随着 PACl 投量的增加,对其去除作用先增强后减弱,这与相关文献中的研究结论一致^[8,11]。另外,通过分析发现,原水的 SUVA_{254} 为 3.26 $\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{m})$,表明原水中既含有疏水性物质,又含有亲水性物质^[12],但经过 PACl 混凝之后,各水样的 SUVA_{254} 值均小于 3 $\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{m})$,即出水中的有机物以亲水性物质为主。由此推断,PACl 混凝主要是去除了疏水性物质,从而使水中亲水性物质占比增加。

2.2 投加助凝剂对三氯乙醛前体物的去除

2.2.1 PAM 助凝对三氯乙醛前体物的去除

在最佳 PACl 投量 (6 mg/L) 下,投加助凝剂 PAM 强化去除 CHFP 的效果如图 2 所示,相关水质指标的变化见表 2。

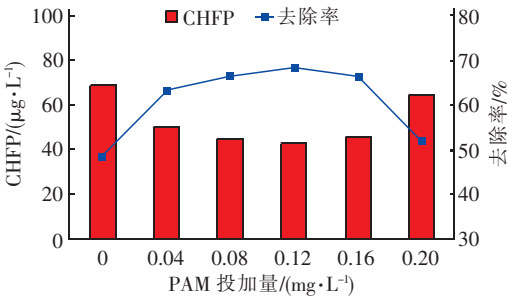


图 2 PAM 助凝对原水中 CHFP 的去除

Fig. 2 Removal of CHFP with PAM as coagulant aids

表 2 PAM 助凝对相关水质指标的影响

Tab. 2 Effluent quality with PAM as coagulant aids

项 目	PAM 投加量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)					
	0	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20
浊度/NTU	0.657	0.428	0.312	0.256	0.248	0.317
$\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	2.05	1.85	1.76	1.54	1.87	1.96
$\text{DOC}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1.70	1.68	1.67	1.62	1.66	1.72
$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	0.027	0.028	0.029	0.027	0.027	0.027
$\text{SUVA}_{254}/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	1.61	1.65	1.75	1.67	1.65	1.56

在原水浊度为 1.53 NTU、 COD_{Mn} 为 2.96 mg/L 、DOC 为 2.87 mg/L 、 UV_{254} 为 0.087 cm^{-1} 、 SUVA_{254} 为 3.01 $\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{m})$ 的条件下,PAM 助凝相比单纯的 PACl 混凝,提高了对 CHFP 的去除效果;当 PAM 投加量在 0.04~0.16 mg/L 时,对 CHFP 均有较好的去除效果,且当投加量为 0.12 mg/L 时最大去除率提高了 19.55%;随着 PAM 投加量的增加,对浊度、 COD_{Mn} 、DOC 的去除效果先提高后降低,这可能是由于 PAM 投加过量会导致水中胶体再稳。

2.2.2 壳聚糖助凝对三氯乙醛前体物的去除

采用壳聚糖助凝后对 CHFP 的去除情况如图 3 所示,相关水质指标的变化见表 3。

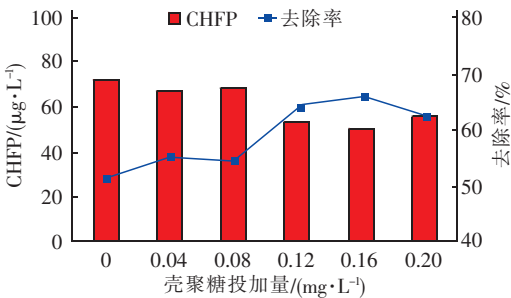


图 3 壳聚糖助凝对原水中 CHFP 的去除

Fig. 3 Removal of CHFP with chitosan as coagulant aids

表 3 壳聚糖助凝对相关水质指标的影响

Tab. 3 Effluent quality with chitosan as coagulant aids

项 目	壳聚糖投量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)					
	0	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20
浊度/NTU	0.308	0.297	0.250	0.248	0.268	0.317
$\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1.85	1.85	2.07	1.98	2.02	2.11
$\text{DOC}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1.72	1.63	1.66	1.61	1.58	1.63
$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	0.030	0.028	0.028	0.026	0.026	0.029
$\text{SUVA}_{254}/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	1.73	1.74	1.67	1.62	1.66	1.79

在进水浊度为 0.987 NTU、 COD_{Mn} 为 2.68 mg/L、DOC 为 2.65 mg/L、 UV_{254} 为 0.085 cm^{-1} 、 SUVA_{254} 为 $3.22 \text{ L}/(\text{mg} \cdot \text{m})$ 的条件下,相比单纯的 PACl 混凝,壳聚糖助凝也在一定程度上提高了对 CHFP 的去除效果;当壳聚糖投加量达到 0.12 mg/L 时,对 CHFP 的去除效果明显增强,当壳聚糖投加量为 0.16 mg/L 时,对 CHFP 的去除率最大,提高了 14.96%,但继续提高壳聚糖投量,对 CHFP 的去除效果反而变差。同时壳聚糖助凝对浊度、DOC、 UV_{254} 的去除效果也有一定的改善,随着壳聚糖投量的增加,对其去除效果先提高后降低。另外,相比单纯的 PACl 混凝,壳聚糖助凝反而弱化了 PACl 混凝对 COD_{Mn} 的去除作用。

2.2.3 活化硅酸助凝对三氯乙醛前体物的去除

采用活化硅酸助凝后对 CHFP 的去除情况如图 4 所示,相关水质指标的变化见表 4。

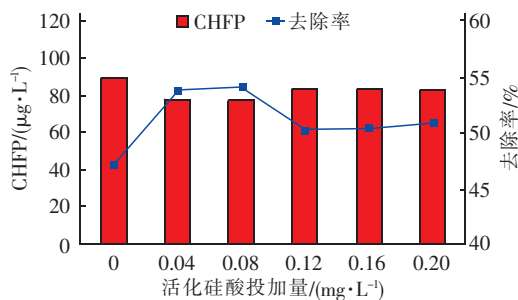


图 4 活化硅酸助凝对原水中 CHFP 的去除

Fig.4 Removal of CHFP with activated silicic acid as coagulant aids

表 4 活化硅酸助凝对原水中 CHFP 的去除

Tab.4 Effluent quality with activated silicic acid as coagulant aids

项 目	活化硅酸投量/(mg·L ⁻¹)					
	0	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20
浊度/NTU	0.592	0.587	0.582	0.607	0.612	0.613
$\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	2.07	2.04	2.02	2.08	2.08	2.10
$\text{DOC}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1.68	1.58	1.55	1.57	1.55	1.55
$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	0.025	0.026	0.029	0.026	0.027	0.027
$\text{SUVA}_{254}/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	1.47	1.63	1.85	1.62	1.75	1.76

在进水浊度为 1.46 NTU、 COD_{Mn} 为 2.92 mg/L、DOC 为 2.76 mg/L、 UV_{254} 为 0.073 cm^{-1} 、 SUVA_{254} 为 $2.63 \text{ L}/(\text{mg} \cdot \text{m})$ 的条件下,相比单纯的 PACl 混凝,活化硅酸助凝对提高 CHFP 的去除作用有限;当活

化硅酸投量在 0.04 ~ 0.08 mg/L 时,对去除 CHFP 有微弱的促进作用,最大去除率仅提高了 7.0%,且在该投量范围内对提高相关水质指标的去除作用也有限。因此,活化硅酸助凝不适于去除 CH 前体物。

3 讨论

随着 PACl 投量的增加,对 CHFP、浊度、 COD_{Mn} 、DOC、 UV_{254} 的去除作用都是先增强后减弱,这可能是由于随着 PACl 投量的增加,絮体逐渐增大且越来越密实,沉降效果也越来越好,因此,对 CHFP 及相关水质指标都有较好的去除效果;当投量达到一定程度后,多余的混凝剂会吸附于脱稳胶体表面,形成胶体保护作用,引起胶体再稳,从而导致对 CHFP 及相关水质指标的去除效果降低。另外,经 PACl 混凝后,原水中的有机物以亲水性物质为主,可见 PACl 混凝对亲水性有机物的去除效果较差,而对疏水性有机物有较好的去除效果,这与相关文献的研究结论一致^[11,13]。

相比单纯的 PACl 混凝,PAM 助凝对去除浊度、CHFP、 COD_{Mn} 、DOC 都有一定的改善作用,随着 PAM 投量的增加,其作用都是先增强后减弱,这可能是由于 PAM 属于阳离子型助凝剂,当投加量较低时能够中和胶体表面的负电荷,使胶体脱稳并相互聚集沉淀,从而对 CHFP 及相关水质指标都有较好的去除效果;当投量过多时,胶体颗粒已被 PAM 完全覆盖,且 PAM 之间的静电斥力阻碍了胶体颗粒间的碰撞,使胶体出现再稳现象,从而导致对 CHFP 及相关水质指标的去除效果降低。

与 PAM 助凝类似,壳聚糖助凝对提高 CHFP、浊度、DOC 的去除效果也是先增强后减弱,这可能是由于壳聚糖属于高分子有机物,投加量过高会导致出水中有机物含量增加,且壳聚糖起架桥作用的必要条件是颗粒上存在空白表面,如果水中高分子物质过多,会使胶体颗粒表面吸附大量高分子物质而形成保护作用。另外,壳聚糖助凝反而弱化了对于 COD_{Mn} 的去除效果,这可能是因为壳聚糖部分溶解于水中而发生残留,导致 COD_{Mn} 值偏高。

活化硅酸助凝对 CHFP 及相关水质指标的去除作用都有限,这可能是由于加酸制备活化硅酸过程中使活化硅酸溶液呈酸性,因而过量投加活化硅酸时会使水样 pH 值降低,导致 PACl 混凝效果下降。

4 结论

① 当 PACl 投加量为 6 mg/L 时,对 CHFP 的

去除效果最佳,去除率为52.94%,并且对浊度、 COD_{Mn} 、DOC、 UV_{254} 也都有较好的去除效果。

② 当PAM投量为0.12 mg/L时,对CHFP的去除效果最好,最大去除率提高了19.55%。

③ 当壳聚糖投加量为0.16 mg/L时,对CHFP的去除率最高,提高了14.96%。

④ 活化硅酸助凝不适于对CH前体物的去除。

参考文献:

- [1] Uyak V, Ozdemir K, Toroz I. Seasonal variations of disinfection by-product precursors profile and their removal through surface water treatment plants[J]. Science of the Total Environment, 2008, 390(2/3): 417–424.
- [2] Ballmaier D, Epe B. DNA damage by bromate: Mechanism and consequences[J]. Toxicology, 2006, 221(2): 166–171.
- [3] Sadiq R, Rodriguez M J, Imran S A, et al. Communicating human health risks associated with disinfection by-products in drinking water supplies: a fuzzy-based approach[J]. Stoch Environ Res Ris Assess, 2007, 21(4): 341–353.
- [4] Wei J, Ye B, Wang W, et al. Spatial and temporal evaluations of disinfection by-products in drinking water distribution systems in Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(20): 4600–4606.
- [5] Jeong C H, Postigo C, Richardson S D, et al. Occurrence and comparative toxicity of haloacetaldehyde disinfection byproducts in drinking water[J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(23): 13749–13759.
- [6] Mao Y Q, Wang X M, Guo X F, et al. Characterization of haloacetaldehyde and trihalomethane formation potentials during drinking water treatment[J]. Chemosphere, 2016, 159: 378–384.
- [7] 郑浩, 于洋, 费娟, 等. 江苏省72份农村饮用水水质全分析[J]. 现代预防医学, 2015, 42(12): 2263–2265.
- Zheng Hao, Yu Yang, Fei Juan, et al. Investigation of drinking-water quality in rural areas in Jiangsu Province[J]. Modern Preventive Medicine, 2015, 42(12): 2263–2265 (in Chinese).
- [8] 胡晓勇, 王盼盼. 聚合氯化铝对消毒副产物前体物的混凝去除效能[J]. 中国给水排水, 2016, 32(17): 61–64.
- Hu Xiaoyong, Wang Panpan. Removal efficiency of dis-

infection by-product precursors by PACl coagulation[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(17): 61–64 (in Chinese).

- [9] Zhao Y, Xiao F, Wang D, et al. Disinfection byproduct precursor removal by enhanced coagulation and their distribution in chemical fractions[J]. Journal of Environmental Science, 2013, 25(11): 2207–2213.
- [10] 傅学敏. 净水工艺过程中三氯乙醛控制技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- Fu Xuemin. Study on the Controls of Chloral Hydrate in Water Purification Process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014 (in Chinese).
- [11] 张婧, 翟洪艳, 季民. 混凝对藻源有机物的去除及其消毒副产物的控制[J]. 中国给水排水, 2016, 32(3): 56–60.
- Zhang Jing, Zhai Hongyan, Ji Min. Removal of algal organic matter and control of disinfection by-products by coagulation[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(3): 56–60 (in Chinese).
- [12] Matilainen A, Gjessing E T, Lahtinen T, et al. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment[J]. Chemosphere, 2011, 83(11): 1431–1435.
- [13] 赵艳梅. 典型水源水氯化消毒副产物的生成及其强化混凝特征[D]. 北京: 中国科学院大学, 2013.
- Zhao Yanmei. Characteristics of Disinfection By-product Precursors of Some Typical Source Waters and Their Removal by Enhanced Coagulation[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013 (in Chinese).



作者简介: 黄文华(1991–), 男, 安徽安庆人, 硕士, 主要从事水处理技术研究。

E-mail: wenhua910922@163.com

收稿日期: 2017–12–23