

预紫外/混凝沉淀控制低浊高藻水三氯乙醛生成潜能

刘 凯¹, 许仕荣¹, 王长平², 李春梅¹, 蒋旗军²

(1. 湖南大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410082; 2. 深圳市深水宝安水务<集团>有限公司, 广东 深圳 518101)

摘 要: 以深圳地区某低浊高藻原水为研究对象, 分别考察了单独紫外及预紫外/混凝沉淀组合工艺对三氯乙醛生成潜能(CHFP)的控制效果, 以明确预紫外/混凝沉淀工艺控制 CHFP 的可行性, 为水厂控制三氯乙醛(CH)提供参考。在单独紫外及紫外与混凝沉淀工艺联用条件下, 对 CHFP 的去除率均随着紫外剂量的增加而增大, 在紫外剂量为 $1\,400\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 时, 对 CHFP 的去除率达到最大, 分别为 33.61%、81.56%; 该地区原水中的溶解性有机物(DOM)以芳香性蛋白质类物质为主, 且 CH 的前体物含量与芳香性蛋白质类物质和溶解性微生物代谢产物关系密切, 单独紫外对 DOM 有较好的去除效果, 对荧光区域Ⅳ所表征的溶解性微生物代谢产物的去除率最高, 为 40.64%; 相比单独混凝沉淀对 CHFP 的去除率(55.37%), 紫外与混凝沉淀联用工艺对 CHFP 的去除率提高了 26.19%, 这说明预紫外有很好的助凝效果; 预紫外/混凝沉淀工艺对荧光区域Ⅳ物质的去除率最高, 为 35.2%。

关键词: 低浊高藻水; 预紫外; 混凝沉淀; 三氯乙醛生成潜能; 溶解性有机物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)15-0029-06

Control of Chloral Hydrate Formation Potential for Low Turbidity and High Algae-laden Water by UV Pretreatment/Coagulation Sedimentation Process

LIU Kai¹, XU Shi-rong¹, WANG Chang-ping², LI Chun-mei¹, JIANG Qi-jun²

(1. School of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Shenzhen Baoan Water Affair <Group> Co. Ltd., Shenzhen 518101, China)

Abstract: The removal of chloral hydrate formation potential (CHFP) by UV and UV pretreatment/coagulation sedimentation processes was studied for the low turbidity and high algae-laden water in Shenzhen area in order to provide guidance for controlling CH during water treatment. The experiment results showed that for UV or UV pretreatment/coagulation sedimentation processes, the removal rate of CHFP increased with the increase of UV dose. When the UV dose was $1\,400\text{ mJ}/\text{cm}^2$, the removal effect of CHFP reached the maximum and the removal rates were 33.61% and 81.56%, respectively. Furthermore aromatic protein-like substances were main components of DOM, and the relationship between the content of CH precursors and the contents of soluble microbial product (SMP) or aromatic protein-like substances was best. UV pretreatment achieved better effect on DOM control and the removal rate of SMP-like was highest with 40.64%. Compared with coagulation sedimentation process (55.37%), the

removal rate for CHFP by UV pretreatment/coagulation sedimentation processes increased by 26.19%, which indicated that UV pretreatment was conducive to coagulation sedimentation. The UV pretreatment/coagulation sedimentation process also had a good removal effect on the organic matter in fluorescent region IV.

Key words: low turbidity and high algae-laden water; UV pretreatment; coagulation sedimentation; chloral hydrate formation potential; dissolved organic matter(DOM)

饮用水中的消毒副产物(DBPs)主要是由于含氯消毒剂与原水中的天然有机物发生反应生成的,而据不完全统计^[1],目前我国99%以上以及世界上大部分国家和地区的饮用水消毒剂均为含氯消毒剂,由于技术和资金的限制,氯化消毒在未来一段时间仍然占有相当的比例。迄今为止文献中报道的DBPs超过了700种^[2],主要包括THMs、HAAs(卤乙酸)、CH(三氯乙醛)等,其中CH是生成量和危害性仅次于THMs和HAAs的氯化消毒副产物^[3]。在我国新颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中,新增了三氯乙醛并将它与溴代三卤甲烷同列为水质监测的非常规指标,限值为10 μg/L,低于澳大利亚和日本的标准限值(20 μg/L),可见我国对CH指标的要求更加严格。而根据对国内外出厂水数据的调研,CH浓度在0.2~46 μg/L之间,有较高超标风险^[4]。因此,对CH进行深入研究,尤其是其控制方式,对保障饮用水安全具有重要意义。

控制三氯乙醛生成潜能(CHFP)即去除水体中CH的前体物是控制其生成的有效方法,而相关研究^[5]表明,藻类是三氯乙醛的前体物之一,因此除藻有助于控制CHFP。近年来,紫外线被广泛应用于饮用水处理中,特别是消毒处理,相关研究表明预紫外对藻类有很好的去除效果,当紫外剂量为90 mJ/cm²时灭藻率可以达到97%。王文东等^[6]的研究表明,预紫外联合混凝沉淀技术对藻类和浊度均有较好的去除效果。樊杰^[7]的试验也证明了紫外作为高藻水的预处理工艺是可行的。同时,紫外联合混凝沉淀工艺对原水中的溶解性腐殖酸具有明显的矿化作用,也有助于TOC的去除^[8],由于腐殖酸也会产生CH,因此预紫外联合混凝沉淀工艺有助于控制CHFP。

笔者以我国南方某低浊高藻水为研究对象,分析单独紫外及预紫外/混凝沉淀工艺对CHFP的控制效果,以找出较为高效的紫外剂量,为水厂控制CH提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验用水来自于NANO pure超纯水系统(电阻率为18.2 MΩ·cm)。氢氧化钠、盐酸、磷酸二氢钾、硫代硫酸钠等均为优级纯或分析纯。氯的储备液(1 000 mg/L,以Cl₂计)采用有效氯>5%的次氯酸钠溶液配制而成,使用DPD法标定其浓度。磷酸盐缓冲溶液(0.01 mol/L、pH值为7)采用磷酸二氢钾和氢氧化钠配制。聚合氯化铝(PAC)采用含有10.1%的Al₂O₃原液配制,浓度为1 g/L(以Al₂O₃计)。紫外装置采用新大陆低压灯系统。

1.2 原水水质

试验用水取自深圳地区东江原水,其浊度较低但含藻量较高,可认为是低浊高藻水(见表1)。

表1 原水水质

Tab.1 Raw water quality

项 目	水温/ ℃	pH 值	浊度/ NTU	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	COD _{Mn} / (mg·L ⁻¹)	含藻量/ (个·L ⁻¹)
最小值	26	6.98	4.56	0.080	2.56	1×10 ⁸
最大值	31	7.39	7.32	0.095	4.90	4×10 ⁸

1.3 预紫外试验装置

试验装置如图1所示。



图1 预紫外试验装置

Fig.1 UV preoxidation device diagram

紫外装置的紫外灯主波长为254 nm,40 W 紫

外灯接 220 V 交流电,灯管长为 85 cm,直径为 13 cm,外有石英玻璃套管,套管外径为 23 cm、内径为 20 cm。通过调节流量达到控制紫外剂量的目的。紫外剂量为 500、700、1 000、1 400 mJ/cm^2 所对应的流量分别为 160、120、80、60 L/h,所需水质稳定时间依次为 10、15、20、30 min。

1.4 试验方法

取通过紫外灯系统的原水,紫外剂量分别调为 0、500、700、1 000、1 400 mJ/cm^2 ,之后采用六联搅拌机对各原水进行快速搅拌,在快搅阶段投入 3 mg/L 的 PAC,转速为 250 r/min,时间为 2 min;慢搅阶段的转速为 50 r/min,时间为 20 min;然后沉淀 30 min,取上清液进行后续试验。

1.5 三氯乙醛生成潜能试验

参考 USEPA 的消毒副产物生成势(DBPFP)测定方法,于氯化前进行耗氯量预试验。加氯前取各水样 200 mL 于 250 mL 棕色蓝盖玻璃瓶中,加入适量硫代硫酸钠(分析纯)脱氯,检测 CH 浓度,即为 CH 初始浓度 C_0 ;氯化时,取各水样 200 mL,用 HCl 和 NaOH 调节各水样 pH 值为 7.0 ± 0.2 ,并加入 4 mL 磷酸盐缓冲液(0.01 mol/L)以维持 pH 值稳定,将水样置于 250 mL 棕色蓝盖玻璃瓶中,在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下加入适量的次氯酸钠溶液避光培养 7 d,每个水样均设 3 个平行样,取 7 d 后余氯值在 3 ~ 5 mg/L 的水样,测定生成的 CH 浓度 C_1 , C_1 与 C_0 的差值即为 CHFP。

1.6 3D-EEM 荧光光谱分析

为了避免 pH 值、温度、溶剂的极性 etc 对检测结果产生影响,荧光检测前将所有样品调为统一试验条件^[9]。所有样品用 HCl 调节 pH 值 = 3 以防止测量过程中产生沉淀,并用 1 mol/L 的 KCl 调节样品的 KCl 浓度为 0.01 mol/L,以 0.01 mol/L 的 KCl 作为空白以校正试验过程中水样的拉曼散射。

3D-EEM 荧光光谱使用 F-7000 荧光分光光度计进行测定,响应时间为自动,扫描速度为 1 200 nm/min,其中激发波长(λ_{Ex})为 200 ~ 400 nm,间隔为 5 nm,发射波长(λ_{Em})为 280 ~ 500 nm,间隔为 2 nm,采用软件 Origin 8.5 处理得到的数据。

荧光计算根据 Chen 等^[10]的研究结果,对 EEM 进行分区,并采用荧光体积积分法(FRI)对各区域进行定量积分计算。计算过程中,将一级瑞利($\lambda_{\text{Ex}} = \lambda_{\text{Em}}$)和二级瑞利($\lambda_{\text{Ex}} = 0.5\lambda_{\text{Em}}$)上方区域荧光数

据置零,以消除瑞利散射对试验结果的影响。

1.7 分析项目与方法

pH 值采用便携式 pH 计检测;浊度采用哈希浊度仪检测;余氯采用哈希便携式余氯仪测定;UV₂₅₄ 采用紫外-可见光分光光度法检测;COD_{Mn} 采用酸性高锰酸钾法测定;含藻量采用浮游计数法表征。

参照《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750—2006),使用型号为 HP6890 的 GC 检测 CH 含量,检测器为 MS,色谱柱为 HP-5(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);在柱箱温度为 30 $^\circ\text{C}$ 下保持 5 min 后以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 200 $^\circ\text{C}$ 并保持 2 min,进样口温度为 220 $^\circ\text{C}$,检测器温度为 230 $^\circ\text{C}$;进样量为 500 μL ,载气柱流量为 1 mL/min(仪器设定为 69 kPa 恒压);顶空温度为 50 $^\circ\text{C}$,振荡 40 min。

2 结果与讨论

2.1 单独紫外对 CHFP 的控制

单独紫外对低浊高藻原水 CHFP 的控制效果如图 2 所示。

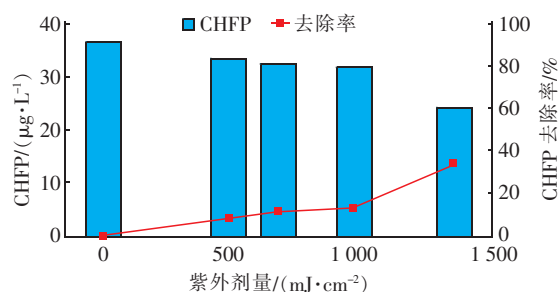


图 2 单独紫外对 CHFP 的去除

Fig. 2 Removal of CHFP by UV alone

由图 2 可以看出,随着紫外剂量的增加,单独紫外对原水中 CHFP 的去除率提高,当紫外剂量为 1 400 mJ/cm^2 时,CHFP 的去除率最大,为 33.61%。同时,含藻量随着紫外剂量的增加而不断降低,但是 UV₂₅₄ 和 COD_{Mn} 呈现出先减小后增大的趋势(见表 2),这可能是由于当紫外剂量达到某个值时藻细胞破裂,导致其胞内物外流。当紫外剂量低于该值时,藻细胞完整,由于紫外对有机物的光解作用以及紫外本身杀灭藻细胞的能力,此时对浊度等指标以及 CHFP 的去除率均随紫外剂量的增加而增大;当紫外剂量高于该临界值时,藻细胞破裂导致其胞内物释放入水体中,这部分胞内物一方面在紫外光作用下直接光降解,另一方面也可以被紫外诱导产生的活性氧所降解,这就导致了 CHFP 的去除率仍随紫

外剂量的增加而提高,而此时 UV_{254} 和 COD_{Mn} 却增大,分析可能与藻细胞破裂后的碎片有关。

表2 单独紫外对其他水质参数的去除

Tab.2 Removal of related water quality parameters by UV alone

项 目	紫外剂量/($mJ \cdot cm^{-2}$)				
	0	500	700	1 000	1 400
浊度/NTU	5.73	5.28	5.23	5.10	4.72
UV_{254}/cm^{-1}	0.076 5	0.071 3	0.070 3	0.071 8	0.073 0
$COD_{Mn}/(mg \cdot L^{-1})$	5.16	3.18	2.99	2.89	3.18
含藻量/($个 \cdot L^{-1}$)	2.6×10^8	3.9×10^7	1.5×10^7	2.1×10^6	1.6×10^6

原水以及单独紫外(紫外剂量为 $1\,400\,mJ/cm^2$)时的荧光分析结果如图3和图4所示。从图3可以看到原水 DOM 在区域Ⅱ有明显的荧光特征峰出现,这说明该地区原水 DOM 以芳香性蛋白质类物质为主。

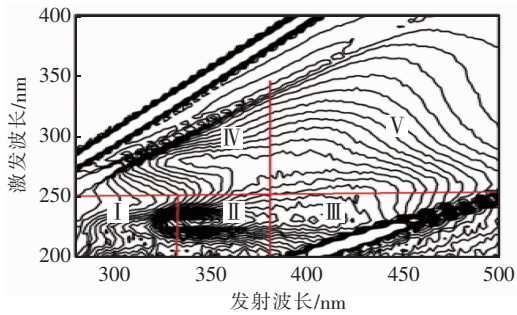


图3 原水荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of raw water

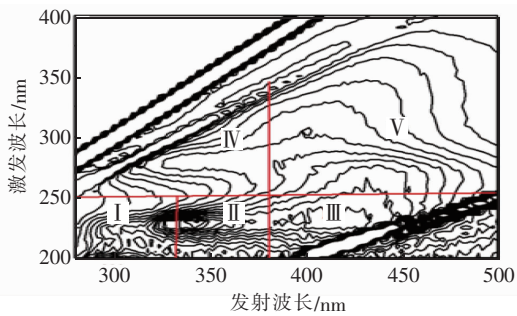


图4 单独紫外处理后的荧光光谱

Fig.4 Fluorescence spectra of UV alone at dose of $1\,400\,mJ/cm^2$

运用 FRI 法对原水 DOM 荧光光谱各区域的荧光强度进行积分,得到各区域的荧光体积分布,结果显示区域Ⅱ所占的比例最大(约 31.7%),这与区域Ⅱ出现的荧光特征峰是一致的,说明水体中 CH 的

前体物含量与芳香性蛋白质类物质的关系密切。单独紫外对 DOM 有一定的去除效果,对各区域荧光体积的去除率分别为 16.34%、37.63%、29.17%、40.64%、21.81%,总去除率为 31.03%,这与预紫外对 CHFP 的去除效果是吻合的,说明预紫外不仅可以除藻还可以去除 DOM,樊杰^[7]的试验也证明了这一点。

2.2 预紫外/混凝沉淀工艺对CHFP 的去除

紫外联合混凝沉淀工艺对低浊高藻原水 CHFP 的控制效果如图5所示。可以看出,随着紫外剂量的提高,紫外联合混凝沉淀工艺对 CHFP 的去除率增大,当紫外剂量为 $1\,400\,mJ/cm^2$ 时,对 CHFP 的去除率达到最大,为 81.56%,相比单独混凝沉淀对 CHFP 的去除率(55.37%)提高了 26.19%,这说明预紫外有很好的助凝效果,提升了混凝沉淀工艺对 CHFP 的去除率。王文东等^[6]的试验也表明了紫外预处理有助于改善混凝沉淀效果。随着紫外剂量的增加,对 UV_{254} 、浊度和藻类的去除率均增大,而 COD_{Mn} 值却在紫外剂量为 $1\,400\,mJ/cm^2$ 时升高(见表3),这可能是由于藻细胞破裂后释放出一些小分子有机物,而这些小分子有机物不易被随后的混凝沉淀工艺所去除,由此导致了 COD_{Mn} 值升高。

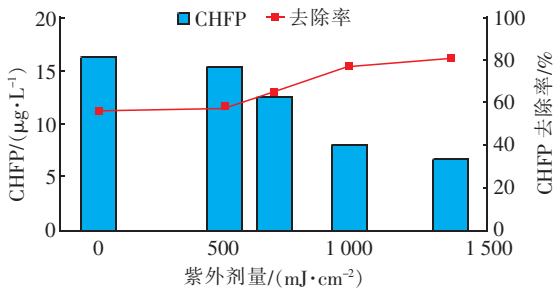


图5 预紫外/混凝沉淀工艺对 CHFP 的去除

Fig.5 Removal of CHFP by UV/coagulation sedimentation process

表3 预紫外/混凝沉淀工艺对其他水质参数的去除

Tab.3 Removal of related water quality parameters by UV/coagulation sedimentation process

项 目	紫外剂量/($mJ \cdot cm^{-2}$)				
	0	500	700	1 000	1 400
浊度/NTU	0.34	0.27	0.30	0.28	0.23
UV_{254}/cm^{-1}	0.024 9	0.020 3	0.020 0	0.019 9	0.019 2
$COD_{Mn}/(mg \cdot L^{-1})$	1.93	1.93	1.88	1.88	1.93
含藻量/($个 \cdot L^{-1}$)	3.9×10^7	1.5×10^7	2.1×10^6	1.6×10^6	1.4×10^6

单独混凝沉淀及预紫外/混凝沉淀(紫外剂量为 $1\,400\text{ mJ/cm}^2$)出水的荧光光谱分别如图 6 和图 7 所示。可以看到水样在区域 II 有明显的荧光特征峰出现,这再次说明了该地区原水中的 DOM 以芳香性蛋白质类物质为主,而且与 CH 前体物的关系密切。

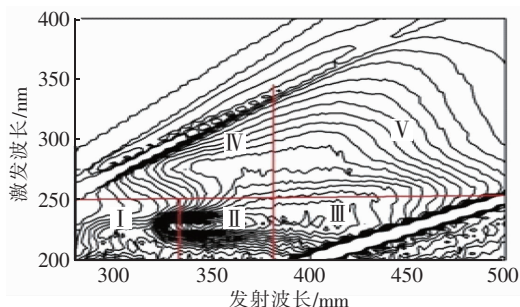


图 6 单独混凝沉淀出水的荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra of coagulation sedimentation alone

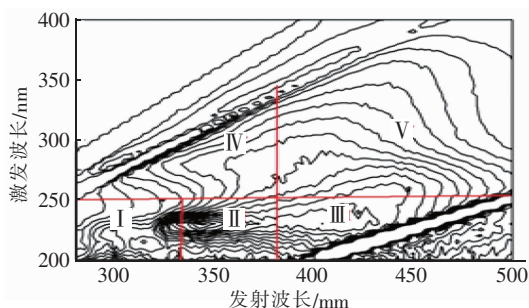


图 7 预紫外/混凝沉淀出水的荧光光谱

Fig. 7 Fluorescence spectra of UV/coagulation sedimentation at UV dose of $1\,400\text{ mJ/cm}^2$

图 8 为原水及不同工艺处理出水的 DOM 荧光强度分布。相比单独紫外,预紫外/混凝沉淀工艺的总荧光体积增大,这可能是由于藻类细胞破裂后释放出了小分子有机物,这部分有机物不易被随后的混凝沉淀工艺去除,这与在 $1\,400\text{ mJ/cm}^2$ 时 COD_{Mn} 值增大的原因是一致的。相比单独混凝沉淀工艺,预紫外联合混凝沉淀工艺对 DOM 有更进一步的去除效果,对各区域荧光体积的去除率分别为 16.89%、26.35%、19.57%、28.82%、12.48%,对总荧光体积的去除率为 21.41%。相比原水,预紫外/混凝沉淀工艺对各区域荧光体积及总荧光体积的去除率分别为 30.47%、31.88%、22.92%、35.2%、16.77% 和 27.47%,由此可知该工艺对区域 IV 的去除率最高,说明预紫外联合混凝沉淀对溶解性微生物代谢产物有较好的去除效果,而且单独紫外时对

区域 IV 的去除率也最大,为 40.64%,这可能与紫外的除藻机理有关,紫外光去除了藻类生长所需的初级代谢产物,从而导致机体死亡。单独紫外和紫外联合混凝沉淀对区域 IV 的荧光体积去除率均为最高,而且此时对 CHFP 的去除效果也最好,这说明 CH 前体物的浓度与区域 IV 所表征的溶解性微生物代谢产物有很大的关系。蔡广强等人^[11]的研究也证明了这一点。

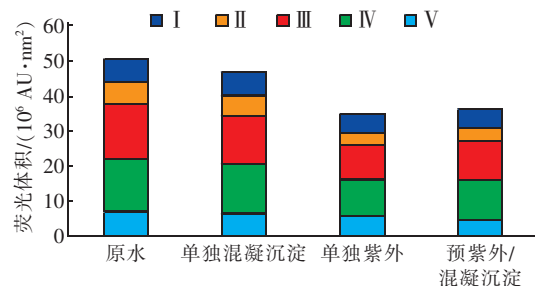


图 8 原水及不同工艺处理出水的 DOM 荧光强度分布

Fig. 8 Fluorescence intensity distribution of DOM from raw water and effluent of different units

3 结论

① 单独紫外对原水的 CHFP 具有一定的控制效果,随着紫外剂量的增大,单独紫外对原水中 CHFP 的去除率提高,当紫外剂量为 $1\,400\text{ mJ/cm}^2$ 时对 CHFP 的去除率最大,为 33.61%,且在紫外剂量达到一定程度时可能会造成藻细胞破裂。

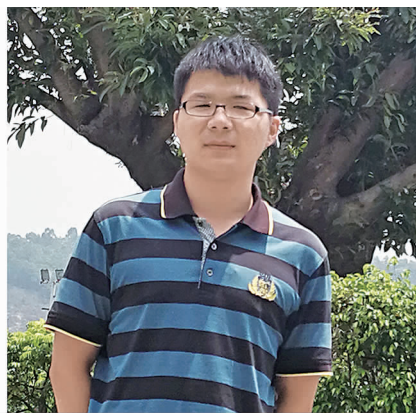
② 该地区原水 DOM 以芳香性蛋白质类物质为主,且水体中 CH 的前体物含量与芳香性蛋白质类物质和溶解性微生物代谢产物关系密切,单独紫外对 DOM 有一定的去除效果,对各区域荧光体积及总荧光体积的去除率分别为 16.34%、37.63%、29.17%、40.64%、21.81% 和 31.03%,单独紫外对溶解性微生物代谢产物的去除率最高。

③ 紫外与混凝沉淀工艺联用时,紫外对后续混凝沉淀工艺有很好的助凝作用,随着紫外剂量的增大,紫外联合混凝沉淀工艺对 CHFP 的去除率提高,当紫外剂量为 $1\,400\text{ mJ/cm}^2$ 时,对 CHFP 的去除率达到最大,为 81.56%。

④ 预紫外/混凝沉淀工艺对各荧光区域体积及总体积的去除率分别为 30.47%、31.88%、22.92%、35.2%、16.77% 和 27.47%,对区域 IV 的去除率最高,说明预紫外/混凝沉淀对溶解性微生物代谢产物有较好的去除效果。

参考文献:

- [1] 全重臣, 员建, 苑宏英, 等. 饮用水处理中氯化消毒副产物三卤甲烷和卤代乙酸研究进展[J]. 净水技术, 2012, 31(2): 6-11.
Tong Zhongchen, Yuan Jian, Yuan Hongying, *et al.* Advances in research of trihalomethanes and haloacetic acids of chlorination disinfection by-product in drinking water treatment [J]. Water Purification Technology, 2012, 31(2): 6-11 (in Chinese).
- [2] 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.
- [3] Koudjonou B K, Lebel G L. Halogenated acetaldehydes: analysis, stability and fate in drinking water [J]. Chemosphere, 2006, 64(5): 795-802.
- [4] 卢小艳, 蔡广强, 刘丽君, 等. 南方某河流原水中消毒副产物前体物的季节性变化[J]. 中国给水排水, 2015, 31(11): 51-55.
Lu Xiaoyan, Cai Guangqiang, Liu Lijun, *et al.* Seasonal variation of disinfection by-products precursors of river source water [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(11): 51-55 (in Chinese).
- [5] Zhang X L, Yang H W, Wang X M, *et al.* Formation of disinfection by-products: effect of temperature and kinetic modeling [J]. Chemosphere, 2013, 90(2): 634-639.
- [6] 王文东, 张轲, 许洪斌, 等. 紫外辐射对小球藻混凝效果作用途径探讨[J]. 环境科学, 2016, 37(1): 187-192.
Wang Wendong, Zhang Ke, Xu Hongbin, *et al.* Effect of UV light radiation on the coagulation of chlorella and its mechanism [J]. Environmental Science, 2016, 37(1): 187-192 (in Chinese).
- [7] 樊杰. 紫外线预处理城市给水高藻水的试验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2005.
Fan Jie. Study on Ultraviolet Pretreatment of High Algae Water in Urban Water Supply [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2005 (in Chinese).
- [8] 李华, 王文东, 王晓昌, 等. 臭氧-紫外预处理对高有机物原水混凝效果的影响[J]. 环境科学, 2010, 31(8): 1807-1812.
Li Hua, Wang Wendong, Wang Xiaochang, *et al.* Effect of ozone-UV pretreatment on coagulation of raw water with high organic matter [J]. Environmental Science, 2010, 31(8): 1807-1812 (in Chinese).
- [9] Leenheer J A, Croué J P. Peer reviewed: Characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(1): 18A-26A.
- [10] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [11] 蔡广强, 刘丽君, 卢小艳, 等. 典型南方水源溶解性有机物荧光特性变化与去除[J]. 环境工程学报, 2015, 9(11): 5288-5294.
Cai Guangqiang, Liu Lijun, Lu Xiaoyan, *et al.* Fluorescence characteristics variation and removal of dissolved organic matter in a typical drinking water source in the south of China [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(11): 5288-5294 (in Chinese).



作者简介: 刘凯(1992-), 男, 湖北北京山人, 硕士研究生, 研究方向为水质净化与水污染控制。

E-mail: m15116455254@163.com

收稿日期: 2018-04-26