

铁盐和铝盐混凝剂对消毒副产物的控制作用及机制研究^{*}

张永吉¹ 南 军¹ 刘前军¹ 刘志生¹ 杨义飞² 周玲玲² 李圭白¹

(1 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨, 150090; 2 山东建筑工程学院环境工程系, 济南, 250014)

摘 要 以三氯化铁和硫酸铝为研究对象, 探讨了两种混凝剂对三氯甲烷生成量的控制作用及控制机制. 结果表明, 与硫酸铝相比, 三氯化铁可以更好地控制三氯甲烷的生成量, 对有机物的去除方面, 也具有良好的效果. E_4/E_6 变化表明, 三氯化铁和硫酸铝对水中有机物的去除机制不同, 硫酸铝主要去除水中大分子的有机物, 三氯化铁更倾向于去除水中小分子有机物, 而这些小分子有机物通常是消毒副产物的前体物, 从而使三氯化铁对消毒副产物的控制作用较硫酸铝明显.

关键词 三氯化铁, 硫酸铝, 混凝, 消毒副产物.

饮用水加氯消毒会产生对人体有害的三氯甲烷等卤代烃^[1], 我国规定饮用水中三氯甲烷的含量不得超过 $60\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ^[2]. 因此, 如何控制和减少饮用水中消毒副产物的含量, 成为各国水处理工作者的研究热点. 控制饮用水消毒副产物的方法主要有使用替代消毒剂^[3]、去除卤仿前质和直接去除已经形成的 THMs^[4], 目前比较可行的方法是对消毒副产物前质的去除. 去除消毒副产物前质可以采用预处理方法如预氧化、生物预处理等, 还可以采用活性炭吸附等吸附技术. 三氯化铁和硫酸铝是两种常用的混凝剂, 在给水和废水处理中有着广泛的应用^[5], 在我国许多给水处理厂中使用最为普遍.

本文选取三氯化铁、硫酸铝为研究对象, 并以三氯甲烷为代表性消毒副产物, 探讨两种混凝剂对三氯甲烷的控制作用.

1 材料与方法

1.1 试验水样

试验水样为实验室中由腐殖酸 (A. R) 和蒸馏水配制的模拟水样.

称取一定量的腐殖酸固体, 加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 NaOH, 溶解 24h 后, 用 $0.45\mu\text{m}$ 醋酸纤维膜过滤, 除去不溶物, 定容成储备液备用. 使用时在蒸馏水中加入一定量的腐殖酸储备液, 配制成不同浓度的腐殖酸水样, 用 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 HCl 调节 $\text{pH} = 7$, 同时加入 $5\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaHCO}_3$, 以保持一定的缓冲能力.

2003 年 9 月 26 日收稿.

^{*} 国家高技术研究发展计划资助项目 (863-2002AA601140); 哈尔滨工业大学校基金 (HIT. 2001. 55).

1.2 试验方法

试验在 DBJ 六联定时变速搅拌器上进行. 取 1000ml 水样, 投加一定量的三氯化铁或硫酸铝 (以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 计), 以 $250\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 快速搅拌 1min, 然后以 $60\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 慢速搅拌 9min, 静沉 15min 后, 于水面下 2—3cm 处取上清液, 经 0.45 μm 滤膜过滤后, 取样测定 TOC 和 E_4/E_6 ($A_{465\text{nm}}/A_{656\text{nm}}$).

氯仿生成量采用液-液萃取法测定^[6], TOC 的测定采用日本岛津公司 CPN-TOC 分析仪, E_4/E_6 ($A_{465\text{nm}}/A_{656\text{nm}}$) 采用日本岛津公司 UV-2550 型紫外可见分光光度计.

2 结果与讨论

2.1 铁盐和铝盐混凝对三氯甲烷生成量的影响

从图 1 可以看出, 三氯化铁和硫酸铝混凝都可以降低加氯消毒后三氯甲烷的生成量, 并且随着混凝剂投量的增加, 三氯甲烷生成量随之减少. 在不同混凝剂投量下, 三氯化铁对三氯甲烷生成量的控制作用都要优于硫酸铝, 如三氯化铁投量为 $5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 三氯甲烷生成量为 $9.3\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 而硫酸铝投量需 $8\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时才能降至 $9.4\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; 当三氯化铁和硫酸铝投量为 $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 三氯甲烷生成量分别降至 $3\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $5\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. 三氯化铁在较低的投量下, 三氯甲烷生成量就较低, 而硫酸铝需达到一定投量时, 三氯甲烷生成量才会显著降低.

2.2 腐殖酸浓度对铁盐和铝盐混凝生成三氯甲烷的影响

不同腐殖酸浓度的水样分别经 $4.5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的三氯化铁和硫酸铝混凝处理, 加氯消毒后三氯甲烷生成量如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 在不同腐殖酸浓度下, 经三氯化铁混凝后水样的三氯甲烷生成量明显要低于经硫酸铝混凝后水样的三氯甲烷生成量. 并且随着腐殖酸浓度的增加, 这种差别愈明显. 如 TOC 为 $3\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 两者相差 $4.23\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 而 TOC 为 $9\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 两者相差 $8.5\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. 出现这种现象可能是由于三氯化铁对有机物的去除效果要高于硫酸铝, 另一方面, 可能是由于三氯化铁去除的那部分有机物对三氯甲烷生成量贡献较大, 而硫酸铝去除的有机物对三氯甲烷生成量贡献相对较小.

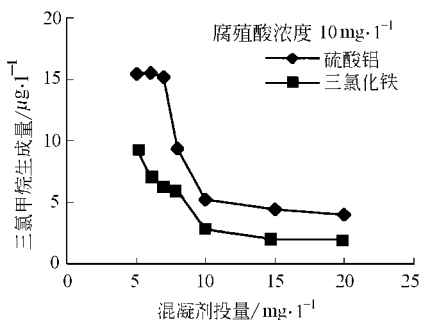


图 1 铁盐和铝盐投量对三氯甲烷生成量的影响

Fig. 1 Effect of ferric and aluminium dosage on chloroform formation

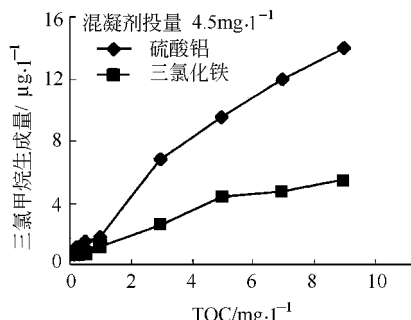


图 2 腐殖酸浓度对三氯甲烷生成量的影响

Fig. 2 Effect of humic acid concentration on chloroform formation

2.3 铁盐和铝盐混凝对 TOC 的去除效果

图 3 是三氯化铁和硫酸铝对 TOC 的去除情况, 由图 3 可以看出, 三氯化铁对有机物的去除作用要高于硫酸铝对有机物的去除作用. 比较图 3 与图 1 发现, 虽然三氯化铁在低投量时对有机物的去除效果与硫酸铝的效果相当, 但三氯甲烷的生成量却低于硫酸铝. 出现这一现象的原因可能是由于三氯化铁对消毒副产物前质的去除作用更加有效, 从而使加氯消毒后生成的三氯甲烷量较低. Gl 等^[7]通过对比三氯化铁与硫酸铝对消毒副产物前质的去除时, 也得出三氯化铁对消毒副产物前质的去除效果优于硫酸铝的结论, 与本文的研究结果是一致的. 该试验结果也说明, 三氯甲烷生成量与水中有机物含量有关, 而且还与有机物的种类和性质密切相关, 因而不能单纯从有机物含量的高低来推断三氯甲烷生成量的多少, 而应该通过具体试验来确定.

2.4 E_4/E_6 的变化情况

图 4 是水样经过两种混凝剂混凝处理后 E_4/E_6 的变化情况. 由图 4 可以看出, 经过三氯化铁混凝后, 水样的 E_4/E_6 值要明显低于硫酸铝混凝后的 E_4/E_6 值, 说明三氯化铁和硫酸铝对水中不同分子量的有机物去除情况是不同的. 三氯化铁可以有效地去除水中的小分子有机物, 使水中剩余较多的大分子有机物, 从而表现出 E_4/E_6 值较低. 而经硫酸铝混凝后, E_4/E_6 值较高, 说明水中剩余的主要是小分子有机物. 小分子有机物对消毒副产物的生成贡献较大, 因此, 水样经硫酸铝混凝处理后, 水中的小分子有机物相对于三氯化铁混凝后水中的大分子有机物来说, 更容易与氯作用生成三氯甲烷, 从而使其三氯甲烷生成量要高于经三氯化铁混凝处理水样三氯甲烷生成量.

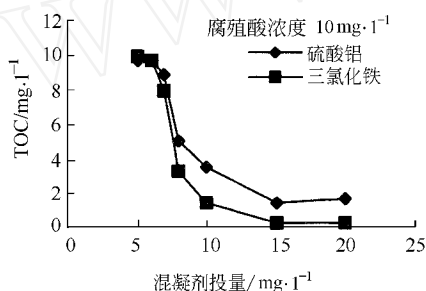


图 3 铁盐和铝盐混凝对 TOC 的去除效果

Fig. 3 Effect of ferric and aluminium dosage on TOC removal

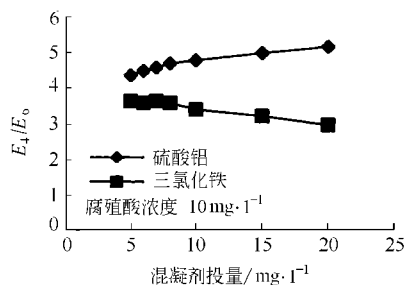


图 4 铁盐和铝盐混凝后 E_4/E_6 的变化

Fig. 4 Effect of ferric and aluminium on E_4/E_6 ratio

3 结论

对三氯化铁和硫酸铝混凝控制水中三氯甲烷生成量的研究表明, 在两种混凝剂中, 三氯化铁较硫酸铝具有更好的控制消毒副产物三氯甲烷的效能. 两种混凝剂对水中有机物的去除机制是不同的, 三氯化铁易于去除小分子有机物, 而这些物质往往是消毒副产物的主要前体物质, 因而在相同有机物含量下, 经三氯化铁混凝后水样的三氯甲烷生成量明显低于经硫酸铝混凝后水样的三氯甲烷生成量.

参 考 文 献

- [1] 黄君礼, 范启祥, 寇广中, 国内主要水厂卤仿的调查. 环境化学, 1987, 6 (4) 80 —86
- [2] 李爽, 张晓健, 两个中心城市饮用水中消毒副产物的调查. 中国给水排水, 2000, 16 (10) 25 —28
- [3] Water Quality Division Disinfection Committee, Survey of Water Utility Disinfection Practices. J. AWWA, 1992, 84 (11) 121 —123
- [4] Jean Marie, Colthurst Philip C, Singer, Removal Trihalomethane Precursors by Permanganate Oxidation and Manganese Dioxide Adsorption. J. AWWA, 1982, 73 (2) 78 —83
- [5] Joseph GJacangelo, Jack Demarco, Selected Processes for Removing NOM: an Overview. J. AWWA, 1995, 87 (1) : 64 —77
- [6] 王丽花, 周鸿, 张晓健, 常规工艺对消毒副产物及前体物的去除. 给水排水, 2001, 27 (4) 35 —37
- [7] Gil Crozes, Patrick White, Enhanced Coagulation: It's Effect on Nom Removal and Chemical Costs. J. AWWA, 1995, 87 (1) 78 —89

THE EFFICIENCY AND MECHANISM OF CONTROLLING
CHLOROFORM FORMATION BY FERRIC AND ALUMINIUM

ZHANG Yong-ji¹ NAN Jun¹ LIU Qian-jun¹ LIU Zhi-sheng¹
YANG Yi-fei² ZHOU Ling-ling² LI Gui-bai¹

(1 School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150090;

2 Department of Environmental Engineering, Shandong Architectural and Engineering Institute, Jinan, 250014)

ABSTRACT

The controlling and mechanism of ferric chloride and aluminium sulphate in trihalomethane formation were investigated. The results showed that: compared with that of aluminium sulphate, ferric chloride has priority over aluminium sulphate in controlling trihalomethane formation and organic matter removal efficiency. E_4/E_6 implied that the mechanism of removal between ferric chloride and aluminium sulphate is different. Ferric chloride prefers to removing middle to little molecular weight organic matter, and that aluminium sulphate removing high molecular weight organic matter. So ferric chloride is more effective in controlling trihalomethane formation than aluminium sulphate.

Key words: ferric chloride, aluminium sulphate, coagulation, disinfection by-products.