

高藻水中污染物氧化降解及卤代烃生成的控制

刘卫华,季 民,杨 洁,张 楠 (天津大学环境科学与工程学院,南开大学-天津大学联合研究院,天津 300072)

摘要:研究了 O_3 、 ClO_2 、 Cl_2 3 种氧化剂对高藻期原水中藻类、细菌、有机物的预处理效果,分析了不同氧化过程中卤代烃的形成原因及其前体物的控制效果.结果表明, O_3 杀藻灭菌作用明显强于 ClO_2 和 Cl_2 ,对 UV_{254} 表征的具有共轭结构或含有芳环结构的不饱和有机物去除率较高.试验水中三氯甲烷($CHCl_3$)前体物含量高达 $80\mu g/L$.与 Cl_2 相比, O_3 、 ClO_2 预氧化处理能显著地控制 $CHCl_3$ 生成,并有效地降低 $CHCl_3$ 、 CCl_4 前体物含量,二者对 $CHCl_3$ 生成量的影响不同.3 种预氧化方法均不会使水中 CCl_4 含量增加. $CHCl_3$ 是原水预氧化后生成卤代烃的主要成分.3 种预氧化处理工艺适宜的浓度与反应时间分别为 O_3 $1.5mg/L$ 、 $15min$, ClO_2 $4.0mg/L$ 、 $30min$, Cl_2 $4.0mg/L$ 、 $30min$.

关键词: 高藻水; 预氧化; 除藻; 卤代烃

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2004)06-0679-05

Oxydegradation of pollutants in algae-bloom water and control of haloalkane formation. LIU Wei-hua, JI Min, YANG Jie, ZHANG Nan (Department of Environmental Science and Engineering, Tianjin University; Associated Research Institute of Nankai University and Tianjin University, Tianjin 300072, China). *China Environmental Science*, 2004,24(6): 679~683

Abstract: The pretreating effect of algae, bacteria, organic matters in algae-bloom raw water by 3 kinds of oxidizers (O_3 , ClO_2 and Cl_2) was studied. The formation cause of haloalkane and control effect of its precursors in different oxidation processes were analyzed. O_3 action of killing algae and bacteria was stronger markedly than ClO_2 and Cl_2 , with higher removal rate of not saturated organic matters represented by UV_{254} possessing conjugate structure or containing aromatic cyclic structure. The content of $CHCl_3$ precursor in the water was as high as $80\mu g/L$. Compared with Cl_2 , pre-oxidation treatment with O_3 and ClO_2 could control markedly the formation of $CHCl_3$ and reduced effectively the contents of $CHCl_3$ precursor and CCl_4 precursor. The affects of O_3 and ClO_2 on the formation amount of $CHCl_3$ were different. These three pre-oxidation techniques could not increase the content of CCl_4 in water. $CHCl_3$ was the main components of haloalkanes formed after pre-oxidation of raw water. The optimum concentrations and reaction times of three kinds of pre-oxidation treatment techniques were O_3 1.5 , $15min$; ClO_2 $4.0mg/L$, $30min$; Cl_2 $4.0mg/L$, $30min$.

Key words: algae blooms water; pre-oxidation; algae removal; haloalkane

作为天津市主要饮水水源的滦河,近年来富营养化加剧,夏季呈现“高藻类、低碱度、高 pH 值、低溶解氧”的特点.7~9 月是藻类高发期,此阶段叶绿素-a 均在 $20\mu g/L$ 以上,最高可达 $70\mu g/L$,藻类计数 5.5×10^7 个/L^[1].饮用水源藻类危险限值为 1.2×10^6 个/L^[2].目前水厂对高藻水主要采用预氧化处理.氯化过程中, Cl_2 容易与原水中有有机物作用生成一系列对人体有害的卤代烃,对水的安全性产生威胁^[3].本研究采用高藻期引滦原水进行现场试验,对 O_3 、 ClO_2 、 Cl_2 等 3 种预氧化技术进行综合比较,籍以探索一种较为安全有效的预氧化技术.

1 试验部分

1.1 试验装置与方法

试验室装置由 O_3 发生器、接触反应器和残余 O_3 气体收集瓶组成(图 1).接触反应器有效容积 $12.6L$,高径比为 2:1,硅胶材质; O_3 发生采用 YCYGC-0020 型臭氧发生器,纯氧气源.接触器底部有石英砂布气头.反应器流入的 O_3 量与尾气

收稿日期: 2004-04-09

基金项目: 天津市科技发展计划项目(023109211);教育部天津大学南开大学合作项目

* 责任作者, 教授, jimin@tju.edu.cn

中溢出 O_3 量之差即是反应过程 O_3 消耗量. 监测结果表明, 溢出 O_3 量几乎为零, 故试验中 O_3 投加量即 O_3 消耗量.

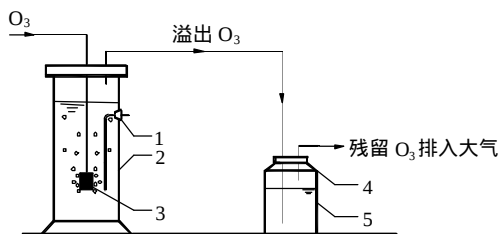


图1 O_3 预氧化试验装置

Fig.1 Set-up of pre-ozonation

1. 取样口 2. O_3 接触反应器 3. 曝气头 4. KI 吸收瓶 5. 20% KI 溶液

ClO_2 采用稳定性液态产品, 使用前加入适量柠檬酸活化. 将制备好的 ClO_2 和 Cl_2 投入 1000mL 装有原水的烧杯中, 在电磁搅拌下与原水快速混合, 搅拌时间和静置时间各占反应时间的 1/2. 达到反应时间后加入 0.2g $Na_2S_2O_3$ 终止反应.

1.2 原水水质

试验在 2003 年 8~10 月进行, 原水水温 22~28, 浊度 17.0~34.2 NTU, 溶解氧 5.39~7.45 mg/L,

pH 8.87~10.67, UV_{254} 0.057~0.077 cm^{-1} , COD_{Mn} 4.4~6.3 mg/L, NH_3-N 0.1~0.2 mg/L, $NO_2^- -N$ 0.002~0.006 mg/L, 藻类计数 $5.7 \times 10^7 \sim 6.3 \times 10^7$ 个/L, 叶绿素-a 22.4~50.4 $\mu g/L$, 细菌数 250~412 个/mL.

1.3 分析项目与方法

O_3 、 ClO_2 、 Cl_2 浓度采用碘量法测定; pH 值采用屹源 F-20 型酸度计测定; 浊度采用 HACH LP2000-11 浊度仪测定; 温度和溶解氧采用 YSI MODEL 57 溶解氧测定仪测定; NH_3-N 、 $NO_2^- -N$ 、细菌数、藻类计数、叶绿素-a 均采用标准方法测定^[4]. UV_{254} 采用 TU-1800 分光光度计测定; 总有机碳(TOC)采用日本岛津 TOC-5000A 测定仪测定; 三卤甲烷(THMs)、四氯化碳(CCl_4)采用毛细管顶空进样气相色谱法测定; THMs 前体物、 CCl_4 前体物参照美国标准方法测定^[5].

2 结果与讨论

2.1 不同氧化剂的除藻效果比较

在原水叶绿素-a 为 40.5~46.7 $\mu g/L$, pH 9.15~10.2, 水温 26.2~28 时, 不同投加浓度与接触时间下 O_3 、 ClO_2 、 Cl_2 的除藻效果见图 2.

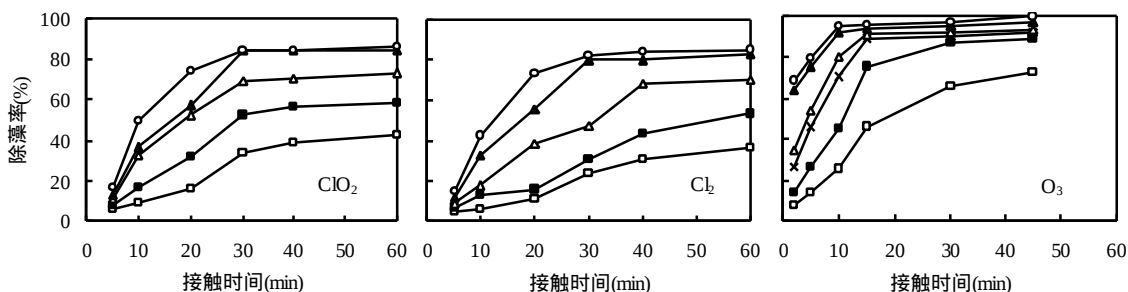


图2 氧化剂对藻类的去除效果

Fig.2 Removal of algae by oxidants

—□— 0.5mg/L —■— 1.0mg/L —△— 1.5mg/L —●— 2.0mg/L —▲— 4.0mg/L —○— 6.0mg/L

由图 2 可见, O_3 除藻效果明显优于 ClO_2 和 Cl_2 . 原水经 0.5mg/L O_3 处理 45min, 藻类去除 72.1%. 在相同投加量下, 原水经 ClO_2 、 Cl_2 氧化 60min, 藻类去除率仅为 42.1% 和 36.6%. 随着氧化剂浓度增加、接触时间延长, 3 种氧化剂对藻类的去除率均提高, 特别是 O_3 在短时间、较低浓度下,

除藻效果即可稳定. 1.5mg/L O_3 处理 15min 时, 藻类去除率基本稳定在 90%. 4.0mg/L ClO_2 和 Cl_2 处理 30min, 藻类去除率分别稳定在 83.7% 和 80.4%. 试验阶段正值高藻期, 原水中藻类以蓝藻为主(近 1/3), 尤其是蓝藻中的微囊藻在原水中大量出现. 显微镜观察结果表明, 1.5mg/L O_3 处理

15min 后,水样中微囊藻几乎完全被破坏,极少量未被除去的微囊藻,其内部藻细胞也已褪色.而 4.0mg/L 的 ClO_2 和 Cl_2 处理 30min 后均发现未被破坏或部分被破坏的微囊藻.但 ClO_2 较 Cl_2 杀藻能力强.考虑化学氧化只作为预处理单元,因此,就本试验水质,3 种氧化剂适宜的作用条件为 O_3 1.5mg/L、15min, ClO_2 4.0mg/L、30min, Cl_2 4.0mg/L、30min. 相应的藻类去除率分别为 89.5%、83.7%、80.4%,出水叶绿素-a 浓度为 4.3~9.8 $\mu\text{g/L}$.

2.2 灭菌效能比较

在原水细菌数为 318~392 个/mL,pH 值为 8.87~10.67,水温为 22~28 时, O_3 、 ClO_2 、 Cl_2 的灭菌效果见图 3. O_3 、 ClO_2 和 Cl_2 处理 40min,对细菌的去除率分别为 95.9%、87.5%、85.8%.随着氧化剂浓度增加、接触时间延长, O_3 、 ClO_2 、 Cl_2 灭菌能力接近.达到 96%灭菌率时,3 种氧化剂的操作条件分别为 O_3 1.5mg/L、15min, ClO_2 2.0mg/L、30min, Cl_2 4.0mg/L、20min,出水细菌数为 10~16 个/mL.

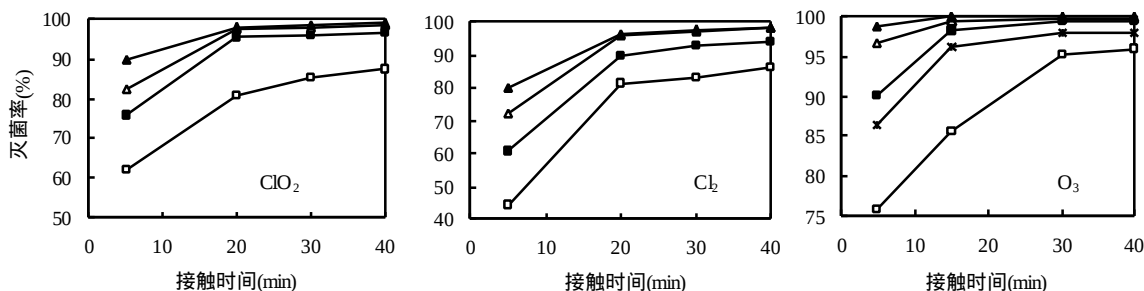


图 3 氧化剂对细菌的去除效果

Fig.3 Removal of bacteria by oxidants

—□— 1.0mg/L —○— 1.5mg/L —■— 2.0mg/L —△— 4.0mg/L —▲— 6.0mg/L

2.3 对水中有机物的去除效果

以 TOC、 UV_{254} 的去除率表征预氧化技术对有机污染物的去除效果.通过预氧化除藻灭菌试验,确定了 3 种氧化剂处理原水的适宜反应时间分别为 O_3 15min, ClO_2 和 Cl_2 均为 30min.在此条件下,3 种氧化剂对水中 UV_{254} 的去除效果见图 4.其中原水叶绿素-a 40.5 $\mu\text{g/L}$,细菌数 336 个/mL, UV_{254} 0.063 cm^{-1} ,pH 值 9.13,水温 24.2 .从图 4 可知, O_3 对 UV_{254} 去除率远高于 ClO_2 、 Cl_2 . ClO_2 、 Cl_2 虽可通过氧化作用破坏水中一部分有机物的发色团,但由于氧化性较 O_3 低,故对水中藻类代谢产物的去除效果明显低于 O_3 .原水经 1.5mg/L O_3 作用 15min,TOC 去除 25%,经 4.0mg/L 的 ClO_2 和 Cl_2 处理 30min,TOC 分别去除 22.7%、18.2%.表明 O_3 和 ClO_2 能氧化水中更多的有机物,从而减少生成氯化物的母体,降低有机氯化物的生成.

Cl_2 对 TOC 和 UV_{254} 代表的有机物去除效果基本一致, O_3 对 UV_{254} 去除效果明显优于 TOC,去除率可提高近 35%.说明 O_3 主要去除水中紫外吸收类物质(即含芳香环结构或双键结构的有机物), ClO_2 、 Cl_2 主要去除非紫外吸收类物质.

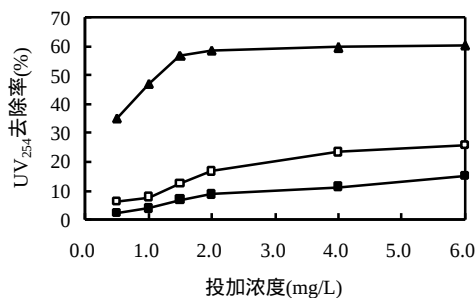


图 4 氧化剂对 UV_{254} 的去除效果

Fig.4 Removal of UV_{254} by oxidants

—■— Cl_2 —□— ClO_2 —▲— O_3

2.4 对 CHCl_3 、 CCl_4 及其前体物的去除特性

2.4.1 预氧化过程中卤代烃含量的变化 一般将 CHCl_3 、 CHBr_2Cl 、 CHBrCl_2 、 CHBr_3 4 种卤化物含量之和定义为 THMs,其中氯仿(CHCl_3)占到 90%以上^[6].故试验中以 CHCl_3 表征 THMs,并检测水样中 CCl_4 含量,结果见图 5~图 8.

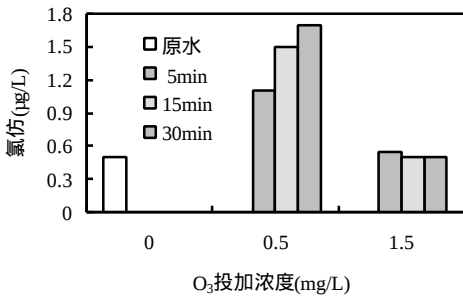


图 5 臭氧对氯仿生成量的影响

Fig.5 Effect of O₃ on CHCl₃ formation

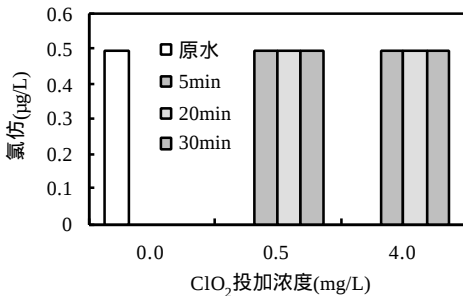


图 6 二氧化氯对氯仿生成量的影响

Fig.6 Effect of ClO₂ on CHCl₃ formation

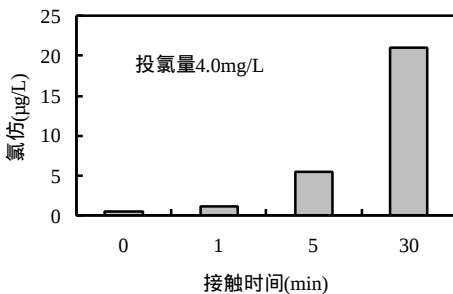


图 7 不同时间下氯对氯仿生成量的影响

Fig.7 Effect of Cl₂ on CHCl₃ formation at various contact time

含量。 O_3 浓度较低时,结果相反。 O_3 投加量较低时,只将原水中大部分难降解有机物氧化为小分子有机物,而不能彻底将有机物氧化为无机态,增加了有机物与水中氯化物生成 CHCl_3 的几率,但 O_3 氧化出水中 CHCl_3 含量远远低于氯化出水。

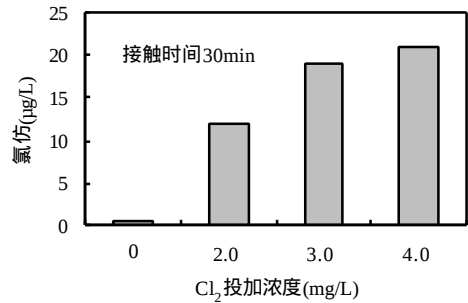


图 8 不同浓度氯对氯仿生成量的影响

Fig.8 Effect of Cl₂ on CHCl₃ formation at various dosage

从图 6 可见,由于 ClO_2 氧化的有机物多降解为羟基为主的产物,故 ClO_2 出水不生成额外的 CHCl_3 ,此外,试验采用稳定性 ClO_2 ,在搬运过程中,比液态 ClO_2 安全,在整个过程中基本不产生氯气,故与有机物反应不生成卤代物。

由图 7、图 8 可见,原水仅含少量 CHCl_3 ,但由于 Cl_2 以亲电取代为主,与有机物起加成反应,故出水中以 CHCl_3 表征的卤代烃大幅度上升,其含量随投氯量增加、接触时间延长而明显增加。因此出厂水中 THMs 主要来自预氯化,当原水 THMs 前体物含量较高时,不宜采用预氯化方式灭藻。 O_3 、 ClO_2 对卤代烃的产生有良好控制能力,使用 O_3 、 ClO_2 预氧化技术有利于保持出水的安全性。原水及 3 种氧化剂处理后出水中 CCl_4 含量均小于仪器的最低检测限 $0.05\mu\text{g/L}$,表明预氯化虽导致原水 CHCl_3 含量大幅度增加,但并未造成水中 CCl_4 含量上升。

2.4.2 对卤代烃前体物的去除 O_3 去除水中 THMs 前体物一是通过 O_3 对有机物的直接氧化来削减 THMs 生成能;二是通过 O_3 氧化改善有机物生化降解性,从而通过后续的生物处理来削减

由图 5 可见, O_3 浓度较高时能降低水中 CHCl_3 THMs 生成能^[7].考察 O_3 对 THMs 前体物的直接

氧化处理效果,并与 ClO_2 比较,结果见表 1. ClO_2 、 O_3 出水中 CHCl_3 前体物、 CCl_4 前体物含量均降低. O_3 对原水中 CHCl_3 前体物的处理效果优于 ClO_2 ,原因是 O_3 氧化性较 ClO_2 强,能更有效的氧化降解卤代烃的前体物,尤其是难降解的腐殖质.且随着 O_3 投加量增加、处理时间延长,原水中的腐殖质等前体物质进一步被 O_3 氧化,水中 CHCl_3 前体物含量进一步降低. O_3 、 ClO_2 出水 CCl_4 前体物含量均在检测限以下.

表 1 O_3 和 ClO_2 对 CHCl_3 、 CCl_4 前体物的去除
Table 1 Removal of CHCl_3 precursor and CCl_4 precursor by O_3 and ClO_2

水 样	CHCl_3 前体物 ($\mu\text{g/L}$)	去除率 (%)	CCl_4 前体物 ($\mu\text{g/L}$)
原水	80		0.12
ClO_2 出 水 (4.0mg/L,30min)	72	10.0	<0.05
O_3 出水(0.5mg/L,5min)	67	16.3	<0.05
O_3 出水(0.5mg/L,15min)	65	18.8	<0.05
O_3 出水(1.5mg/L,5min)	62	22.5	<0.05
O_3 出水(1.5mg/L,15min)	53	33.8	<0.05

注: 括号内数据为预氧化处理条件

3 结 论

- 3.1 O_3 、 ClO_2 、 Cl_2 对藻类、细菌及有机物去除效果良好,3 种氧化剂的杀藻灭菌能力排序为 $\text{O}_3 > \text{ClO}_2 > \text{Cl}_2$.
- 3.2 在试验水质条件下,3 种氧化剂适宜浓度和反应时间分别为 O_3 1.5mg/L、15min; ClO_2 4.0mg/L、30min; Cl_2 4.0mg/L、30min.
- 3.3 3 种预氧化方法均不会使原水中 CCl_4 含量增加; Cl_2 预氧化出水中 CHCl_3 含量大幅度上升, O_3 、 ClO_2 对 CHCl_3 有良好的降低效果.预氧化是出厂水中产生消毒副产物的主要原因,且 CHCl_3 是原水预氧化后生成卤代烃的主要成分.使用 O_3 、 ClO_2 能够提高出水的安全性.
- 3.4 O_3 、 ClO_2 可降低 CHCl_3 前体物与 CCl_4 前体物含量; O_3 对原水中 CHCl_3 前体物的处理效果优于 ClO_2 .

参考文献：

[1] 季 民,周 菁,吴昌敏,等.天津引滦水微污染特征与生物预处理试验研究 [J]. 给水排水,2001,12(3):37-40.

[2] 施 玮,蒋颂辉,朱惠刚.中国饮用水源水中藻类卫生标准的研究 [J]. 卫生研究,2003,32(2):97-100.

[3] Lerda D E, Prosperi C H. Water mutagenicity and toxicology in Rio Tercero(Cordobam Argentina) [J]. Wat.Res., 1996,30(4):819-824.

[4] 国家环境保护局.水和废水监测分析方法 [M]. 北京:中国环境科学出版社,1989.

[5] Heller-Grossman L, Manka J, Limoni-Relis B *et al.* Formation and distribution of haloacetic acids: THM and TOX in chlorination of bromide-rich lake water [J]. Wat.Res., 1993,27(8):1329.

[6] Kakutani Naoya, Yamamoto Kohji, Fukushima Minoru. Haloacetic acids:contribution of water chlorination process to river and coastal waters [J]. Water Supply, 1995,13(3-4):113-117.

[7] Coleman W, Munch J, Ringhand P. Ozonation/postchlorination of humic acid: a model for predicting drinking water disinfection by-products [J]. Ozone Sci. Eng., 1992,14(1):51-69.

作者简介：刘卫华(1978-),女,河北献县人,天津大学环境科学与工程学院在读博士生,研究方向为水污染控制理论与技术.发表论文 5 篇.

环 保 信 息

中国工程科技应走“绿色制造”之路 中国工程院院长徐匡迪 11 月 3 日在 2004 年世界工程师大会上说,中国在 21 世纪实现新型工业化和可持续发展将更加依靠工程科技的进步,而不应以大量消耗资源、能源和污染环境为代价,中国工程科技应该走绿色制造的道路,发展绿色制造技术对于合理利用资源、减少环境生态破坏具有重要意义.

摘自《中国环境报》
2004-11-05