

DOI: 10. 13671/j. hjkxxb. 2014. 1030

李晴,刘书明,赵欣,等. 2015. 不同深度处理工艺再生水中余氯衰减规律及溶解性有机物变化特性比较[J]. 环境科学学报 35(8):2387-2392
Li Q, Liu S M, Zhao X, et al. 2015. Comparison of residual chlorine decay in different reclaimed water and the relationship with the change in DOM[J].
Acta Scientiae Circumstantiae 35(8):2387-2392

不同深度处理工艺再生水中余氯衰减规律及溶解性有机物变化特性比较

李晴¹,刘书明¹,赵欣²,胡洪营^{1,*},胡春³,牛军峰⁴

1. 清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京 100084

2. 天津大学环境科学与工程学院,天津 300072

3. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室,北京 100085

4. 北京师范大学环境学院,北京 100875

收稿日期:2014-09-24 修回日期:2014-11-20 录用日期:2014-12-05

摘要:考察了余氯在不同深度处理工艺再生水中的衰减规律,并利用紫外-可见吸收差光谱和三维荧光光谱对余氯衰减过程的有机物变化进行了初步解析.结果表明,再生水中的余氯衰减迅速,加氯前0.5 h内的氯消耗占8 h内氯消耗的50%以上.混凝出水水样的余氯衰减速率大于超滤出水和臭氧出水.加氯后,混凝出水和超滤出水的紫外-可见吸收差光谱在230 nm和280 nm附近出现特征峰,表明余氯衰减过程中,水中具有不饱和键和生色团的物质被破坏.臭氧出水在波长230 nm附近出现特征峰.加氯使再生水的荧光强度减弱,混凝出水中腐殖质类物质荧光强度的降低程度大于超滤出水和臭氧出水,表明该类物质可能是影响余氯衰减速率的主要物质.

关键词:再生水;余氯衰减;紫外-可见吸收差光谱;三维荧光光谱

文章编号:0253-2468(2015)08-2387-06 中图分类号:X703 文献标识码:A

Comparison of residual chlorine decay in different reclaimed water and the relationship with the change in DOM

LI Qing¹, LIU Shuming¹, ZHAO Xin², HU Hongying^{1,*}, HU Chun³, NIU Junfeng⁴

1. School of Environment, Tsinghua University, Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Beijing 100084

2. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072

3. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

4. School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875

Received 24 September 2014; received in revised form 20 November 2014; accepted 5 December 2014

Abstract: The chlorine decay rates in different reclaimed water samples were investigated, and DOM was characterized by UV-VIS absorption spectrum and 3D exciting-emission-matrix (EEM). Results showed that the residual chlorine decayed rapidly in three reclaimed water samples. The chlorine consumption had reached more than 50% in the first 0.5 h of the total 8 h. The decay rate was higher in coagulation effluent than the ones for the ultra-filtration and ozonation effluents. Two characteristic peaks near 230 nm and 280 nm were found in the UV-VIS differential absorption spectrums (DAS) of coagulation and ultra-filtration effluents after chlorination, which indicate that unsaturated bonds and chromophoric moieties were destroyed by the residual chlorine in the water. Only one characteristic peak near 230 nm was found in the spectrum of the ozonation effluent. The intensity of fluorescence decreased during chlorine decay. The extents of intensity of the humus substances were different in the three samples, while they were consistent with the chlorine decay rates. This indicated that the humus substances may be the main materials accounted for the chlorine decay in the reclaimed water.

Keywords: reclaimed water; chlorine decay; UV-VIS DAS; 3DEEM

基金项目: 国家高技术研究发展计划(No. SS2013AA061805); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项经费(No. 13L01ESPC); 区域环境质量协同创新中心项目

Supported by the National High-tech R&D Program of China (No. SS2013AA061805), the Special Fund of State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control (No. 13L01ESPC) and the Program of Collaborative Innovation Center for Regional Environmental Quality

作者简介: 李晴(1990—),女,E-mail:unbelievable0204@163.com; * 通讯作者(责任作者),E-mail:hyhu@tsinghua.edu.cn

Biography: LI Qing(1990—),female,E-mail:unbelievable0204@163.com; * Corresponding author,E-mail:hyhu@tsinghua.edu.cn

1 引言(Introduction)

我国水资源紧缺,供需矛盾日益加剧,以再生水作为替代水源是解决这一问题的的重要途径,其关键是水质安全保障(胡洪营等,2011).深度处理工艺是提升再生水水质,促进再生水循环利用的重要环节.典型的深度处理工艺包括混凝沉淀、膜过滤和臭氧氧化等.与传统水源相比,再生水中所含微生物、化学污染物的种类和数量均较多,对再生水进行氯消毒并维持一定的余氯浓度是保障再生水水质安全的主要手段(Black *et al.*,2010; Crook *et al.*,1996).因此,许多国家和地区对再生水管网末梢的余氯浓度提出了要求(胡洪营等,2011).

然而,再生水中的余氯可与有机物、还原性无机离子、输配管网上的生物膜、腐蚀产物等反应,造成余氯浓度迅速衰减(Fisher *et al.*,2011; Wang *et al.*,2012),这对维持余氯浓度提出了重大挑战.此外,氯与有机物反应可产生消毒副产物等有毒有害化学物质,也会导致水质的劣化(Clark *et al.*,1998; Huang *et al.*,2012; Singer,1999).掌握不同水质再生水中余氯的衰减规律、氯与水中有机物的反应特性,控制余氯衰减速率,既是再生水安全利用中的重要科学问题,又是实践中面临的技术难题.

本研究通过对北方某城市不同深度处理工艺再生水进行氯衰减试验,系统研究再生水的余氯衰减规律,利用紫外-可见吸收光谱分析、三维荧光光谱分析,分析不同水质再生水余氯衰减过程中有机物的变化规律,从而为控制再生水余氯衰减速率提供理论基础.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 水样及水质指标

原水水样取自北京市某污水处理厂二沉池和某再生水厂超滤工艺后,污水处理厂的二级处理工艺为厌氧-缺氧-好氧(AAO)工艺,再生处理厂的前端二级处理为倒置AAO工艺.取样时间2013年11月至2014年1月.二沉池出水共取样两次,分别在实验室经混凝沉淀过滤和臭氧氧化,获得混凝工艺再生水和臭氧工艺再生水水样.

混凝试验选取聚合氯化铝为絮凝剂,投加量为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,试验仪器为MY3000-6智能型混凝搅拌机(潜江梅宇仪器有限公司出品).程序设置如表1所示.臭氧试验通过向二级出水中定量加入臭氧

溶液实现.臭氧气体由NLO-15型臭氧发生器制备(中国新大陆公司出品),通入高纯水中制备成高浓度臭氧溶液.臭氧投加量为 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,接触时间为30 min,反应后测定水样的余臭氧浓度.本试验中,臭氧出水的余臭氧为0.

表1 混凝试验程序设置
Table 1 The program settings for coagulation process

步骤	时间/min	转速/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	加药
1	0.5	200	—
2	2	150	投加絮凝剂
3	10	50	—
4	30	0	—

3种深度处理工艺水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 膜过滤后,24 h内测定水质指标并完成氯衰减实验.溶解性有机碳(DOC)由燃烧氧化非分散红外吸收法测定,仪器为TOC-VCPH型总有机碳分析仪(日本岛津公司出品).采用纳氏试剂光度法测定 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度,仪器为HI96715型氨氮浓度测定仪(北京哈纳公司出品).采用UV-2401PC型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司出品)测定水样紫外吸光度.采用玻璃电极法测定pH,仪器为PB-10型pH电极测定仪(德国Sartorius Design公司出品).各水样水质指标如表2所示.

表2 水样水质指标
Table 2 The water quality indices of water samples

水样名称	DOC /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	UV_{254} / cm^{-1}	pH
混凝出水	4.8	0.04	0.108	7.6
超滤出水	5.4	0.52	0.128	7.3
臭氧出水	5.1	0.07	0.066	7.8

2.2 余氯衰减试验

余氯衰减试验采用次氯酸钠(质量分数不少于5%,分析纯)作为消毒剂,于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中避光储存.试验瓶用浓度高于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 有效氯浓度的次氯酸钠溶液浸泡24 h后,用高纯水洗净待用(Powell *et al.*,2000).试验当天测定次氯酸钠的有效氯浓度,于试验瓶中加入500 mL水样,定量投加消毒剂,间歇测定水样的余氯浓度,并绘制余氯衰减曲线.衰减曲线由两个平行水样的测定和求平均值获得.采用HI96711型游离氯、总氯浓度比色计测定余氯浓度(精度为 $(\pm 0.02 \pm \text{读数的} 3\%) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,北京哈纳公司出品).余氯衰减8 h后,采用亚硫酸钠对

水样进行脱氯,并测定紫外-可见吸收光谱和三维荧光光谱。

2.3 紫外-可见光光谱分析

紫外-可见吸收光谱的绘制范围为 200 ~ 500 nm,步长 1 nm。测定水样及水样加氯后的紫外-可见吸收光谱,重复两次后求平均值。再根据式(1)计算吸收差光谱,考察再生水深度处理前后和加氯前后的光谱变化(Westerhoff *et al.*, 2004),并采用 5 倍移动平均法对数据进行平滑处理。

$$-\Delta A_{\lambda} = A_{\lambda\text{后}} - A_{\lambda\text{前}} \quad (1)$$

式中, ΔA_{λ} 为波长 λ 处的吸光度差, $A_{\lambda\text{前}}$ 为处理前波长 λ 处的吸光度值, $A_{\lambda\text{后}}$ 为处理后波长 λ 处水样的吸光度值。

2.4 三维荧光光谱分析

三维荧光光谱测定采用 F-7000 型荧光光谱分析仪(日本日立公司出品);比色皿采用 1 cm 光程石英比色皿。仪器光源采用 150 W 氙灯,激发波长范围为 220 ~ 450 nm,步长 5 nm;发射波长测定范围为 240 ~ 600 nm,步长 1 nm。测定重复 3 次后求平均值。光谱以等高线图的形式表征,拉曼散射区及瑞利散射区被校正和舍去。数据根据区域荧光强度积分理论进行处理和分析(Chen *et al.*, 2003)。

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 再生水余氯衰减规律

测定 3 种再生水水样的余氯衰减曲线,初始投氯量为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,具体如图 1 所示。余氯在再生水中的衰减明显,可分为快速衰减和慢速衰减两个阶段。加氯 0.5 h 内耗氯量和 8 h 内耗氯量分别为:混

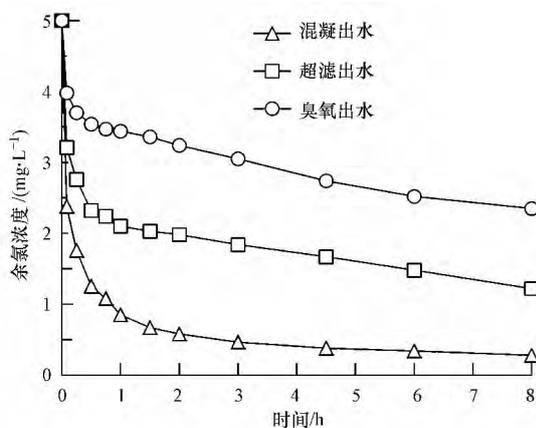


图 1 不同再生水余氯衰减曲线

Fig.1 The chlorine decay curves of different reclaimed water samples

凝出水 3.75 和 $4.72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,超滤出水 2.68 和 $3.78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,臭氧出水 1.46 和 $2.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;3 种水样前 0.5 h 内的耗氯量是 8 h 耗氯量的 50% 以上。从图 1 可以看出,虽然 3 种水样的 DOC 和 pH 相近,氯氮浓度对余氯存在形式影响较小,但余氯衰减速率差异较大:混凝出水 > 超滤出水 > 臭氧出水,这可能与不同处理工艺出水的物质组成不同有关(Rosman 2006)。因此,为进一步明确再生水余氯衰减规律,控制余氯衰减速率,有必要对余氯衰减过程中再生水有机物的变化进行深入探讨。

3.2 再生水加氯前后的紫外-可见吸收差光谱

紫外-可见吸收差光谱可以用于鉴定共轭生色团,以此推断未知物的骨结构架(武汉大学化学系,2000)。本文考察了不同氯投加量下,3 种再生水水样的紫外-可见吸收差光谱,结果如图 2 所示。从图 2

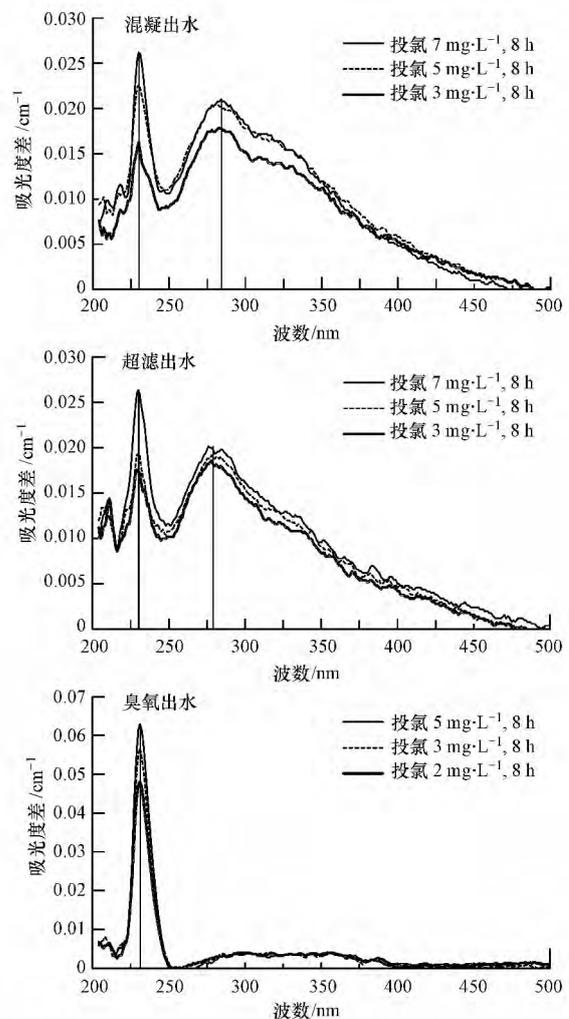


图 2 不同再生水加氯前后的紫外-可见吸收差光谱

Fig.2 The UV-VIS DAS after chlorination of different reclaimed water samples

可以看出,加氯后再生水的紫外-可见光光谱出现了特异性变化,且氯投加量越高,变化越明显.混凝出水和超滤出水的吸收差光谱在波长 230 nm 和 280 nm 附近出现两个峰,臭氧出水仅在波长 230 nm 附近出现一个明显的峰.根据电子能级跃迁理论,230 nm 和 280 nm 处的峰分别表明加氯后水样中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的减弱.这两类跃迁均要求有机化合物分子中含有不饱和基团,包括共轭多烯、芳香环、CO 和 NO₂ 等(刘密新等,2008).解析紫外-可见吸收差光谱可知,加氯可能导致了再生水中一部分不饱和键和生色团被破坏.

考虑到臭氧和氯与再生水中有机的反应特性,两者均可与有机物发生亲电加成、亲电取代和环加成等反应,因此,臭氧氧化可导致一些氯反应活性物质的减少.二级出水 B 经臭氧氧化后的紫外-可见吸收差光谱如图 3 所示.可以看出,臭氧氧化后 230 nm 附近的紫外吸收有所升高,这可能与臭氧将有机物大分子转化成小分子有关;而 260 ~ 280 nm 范围的紫外吸收显著降低,表明臭氧对生色团有较强破坏,这可能是臭氧出水的余氯衰减较慢,且加氯后 280 nm 附近紫外吸收变化不明显的主要原因.上述结论也与相关文献的结论相一致(Liu,

et al. 2010; Nanaboina *et al.* 2010).

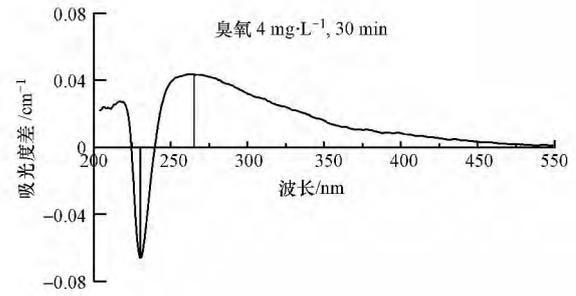
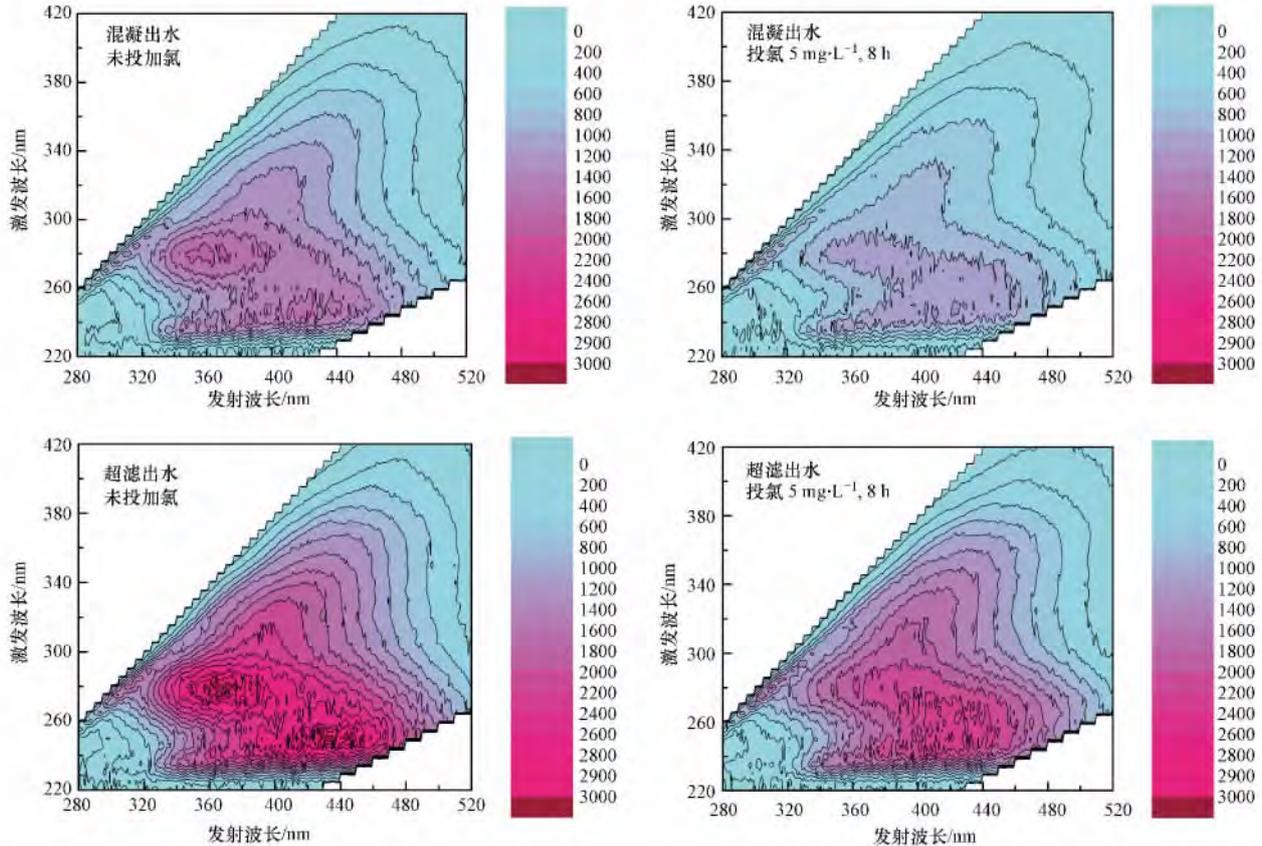


图 3 二级出水 B 臭氧氧化后的紫外-可见吸收差光谱
Fig. 3 The UV-VIS DAS of secondary effluent B after ozonation

3.3 再生水加氯前后的三维荧光光谱变化

加氯后再生水水样的三维荧光光谱如图 4 所示.根据 Chen 等(2003)的区域荧光强度积分理论,三维荧光光谱可分为 5 个区(I ~ V),分别代表酪氨酸类蛋白质、色氨酸类蛋白质、富里酸类腐殖质、芳香族蛋白质和腐殖酸类腐殖质.从图 4 可以看出,不同再生水水样加氯后的荧光强度积分均有所降低.加氯 8 h 后,混凝出水、超滤出水、臭氧出水的全区域荧光强度积分分别降低 29%、20% 和 23%.



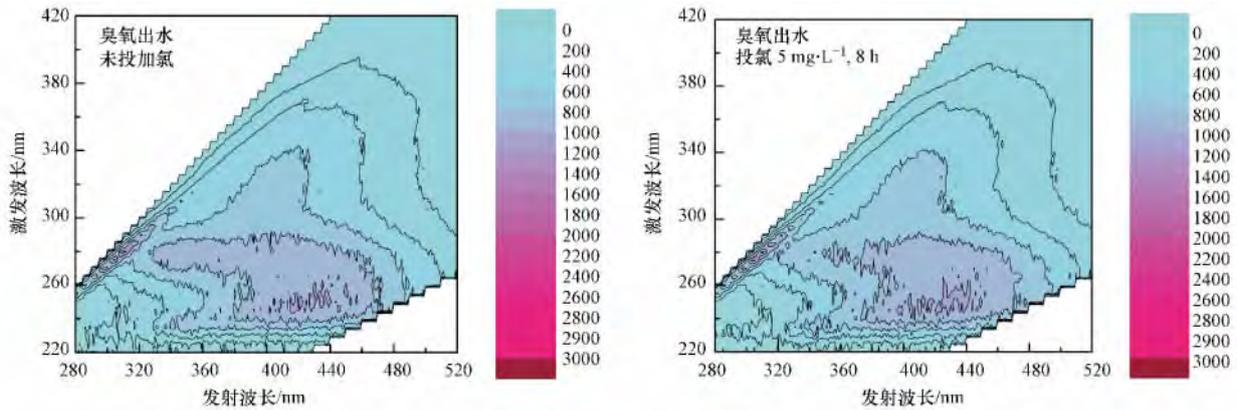


图4 不同再生水加氯前后的三维荧光光谱

Fig.4 The 3DEEM before and after chlorination

对各区域荧光强度积分的降低率进行计算,结果如图5所示。与混凝出水和超滤出水不同,臭氧出水加氯后,各区域荧光强度的降低具有选择性,这可能与臭氧先与一部分有机物发生了反应有关。其中II区和IV区荧光强度降低率较高,这可能与臭氧先将水中大分子物质转化成具有II区和IV区荧光响应的小分子有关,而这部分小分子物质可能具有一定氯反应活性。混凝出水加氯后各区域荧光强度的降低率均高于超滤出水,这表明混凝出水中可能含有更高比例的氯反应活性物质。考察III区和V区的荧光强度降低程度可以发现,混凝出水>超滤出水>臭氧出水,与再生水水样余氯衰减速率的快慢一致。III区和V区表征腐殖质类物质,表明该类物质可能是导致余氯衰减的关键组分。

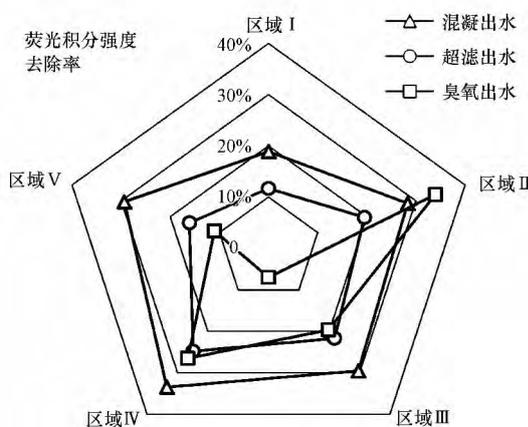


图5 不同再生水加氯后各区域荧光积分强度的降低程度

Fig.5 The fluoresce intensity decreases of the 5 defined areas in 3DEEM

4 结论(Conclusions)

1) 再生水中余氯的衰减十分明显,可分为快速和慢速两个阶段,加氯前30 min内的氯消耗占8 h内氯消耗的50%以上。3种再生水水样的余氯衰减速率大小顺序为:混凝出水>超滤出水>臭氧出水。

2) 余氯衰减过程中,一部分具有不饱和键和生色团的物质被破坏。混凝出水和超滤出水中,紫外-可见吸收差光谱的特征峰在波长230 nm和280 nm附近;臭氧出水的特征峰在波长230 nm附近。臭氧氧化可降低再生水的余氯消耗。

3) 余氯衰减过程中再生水水样荧光积分强度的变化表明,腐殖质类物质可能是导致再生水余氯衰减的关键物质。

责任作者简介:胡洪营,教授,研究方向:再生水安全利用、环境生物技术。E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn.

参考文献(References):

- Black & Veatch Corporation. 2010. White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants (5th ed.) [M]. Clifford: Wiley
- Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 37(24): 5701-5710
- Clark R M, Sivaganesan M. 1998. Predicting chlorine residuals and formation of TTHMs in drinking water [J]. Journal of Environmental Engineering, 124(12): 1203-1210
- Crook J, Surampalli R Y. 1996. Water reclamation and reuse criteria in the U. S. [J]. Water Science and Technology, 33(10/11): 451-462
- Fisher I, Kastl G, Sathasivan A. 2011. Evaluation of suitable chlorine bulk-decay models for water distribution systems [J]. Water

- Research ,45(16) : 4896-4908
- 胡洪营,吴乾元,黄晶晶,等. 2011. 再生水水质安全评价与保障管理 [M]. 北京: 科学出版社
- Huang H , Wu Q Y , Hu H Y , *et al.* 2012. Dichloroacetonitrile and dichloroacetamide can form independently during chlorination and chloramination of drinking waters , model organic matters , and wastewater effluents [J]. Environmental Science & Technology , 46 (19) : 10624-10631
- 刘密新,罗国安,张新荣,等. 2008. 仪器分析(第 2 版) [M]. 北京: 清华大学出版社
- Liu S , Lim M , Fabris R , *et al.* 2010. Multi-wavelength spectroscopic and chromatography study on the photocatalytic oxidation of natural organic matter [J]. Water Research , 44(8) : 2525-2532
- Nanaboina V , Korshin G V. 2010. Evolution of absorbance spectra of ozonated wastewater and its relationship with the degradation of trace-level organic species [J]. Environmental Science & Technology , 44 (16) : 6130-6137
- Powell J C , Hallam N B , West J R , *et al.* 2000. Factors which control bulk chlorine decay rates [J]. Water Research , 34(1) : 117-126
- Rosman L A. 2006. The effect of advanced treatment on chlorine decay in metallic pipes [J]. Water Research , 40(13) , 2493-2502
- Singer P C. 1999. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products [J]. Water Science and Technology , 40(9) : 25-30
- Wang H B , Hu C , Hu X X , *et al.* 2012. Effects of disinfectant and biofilm on the corrosion of cast iron pipes in a reclaimed water distribution system [J]. Water Research , 46(4) : 1070-1078
- Westerhoff P , Chao P , Mash H. 2004. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine [J]. Water Research , 38(6) : 1502-1513
- 武汉大学化学系. 2000. 仪器分析 [M]. 北京: 高等教育出版社