

# 臭氧-混凝交互作用对混凝效果的影响

刘海龙<sup>1</sup> 郭雪峰<sup>1</sup> 王敏慧<sup>1</sup> 焦茹媛<sup>2</sup> 石健<sup>3</sup>

(1. 山西大学环境与资源学院, 太原 030006; 2. 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; 3. 南通大学化学化工学院, 南通 226019)

**摘要:** 采用臭氧-混凝联用(臭氧与混凝剂同时投加)和预臭氧混凝(预臭氧后待水中臭氧浓度为0后再投加混凝剂)两种方式处理水样,分析其氧化、混凝效果和消毒副产物生成势(DBPFP)等的差异,研究臭氧-混凝交互作用对处理效果的影响。结果表明联用和预臭氧混凝效果之间存在明显差异。联用工艺中臭氧与混凝剂间发生交互作用,导致混凝剂水解形态分布发生改变是影响混凝效果的重要原因。联用处理后水样的浊度高于预臭氧混凝,主要原因之一在于臭氧降低了混凝剂水解形态分布中 $Al_0$ 的含量;Cl-DBPFP低于预臭氧混凝出水,是混凝剂 $AlCl_3$ 及其某些水解形态对臭氧具有催化氧化的作用,促进了消毒副产物前驱物的氧化降解所致。联用对MCAA和CF生成势的去除效果显著强于预臭氧混凝,其中MCAA分别为 $5.6 \mu g \cdot L^{-1}$ 和 $16.9 \mu g \cdot L^{-1}$ ,CF分别为 $12.5 \mu g \cdot L^{-1}$ 和 $24.1 \mu g \cdot L^{-1}$ 。臭氧与混凝剂交互作用显著影响混凝效果及消毒副产物的生成,是臭氧和混凝剂配合使用安全性研究中需要重点关注的内容。因而,相关科研和实际水处理工艺中必须明确预臭氧及混凝剂投加位点和相对次序。

**关键词:** 预臭氧; 混凝; 臭氧; 消毒副产物生成势; 交互作用

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)09-3285-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.09.021

## Effects of Interaction of Ozonation and Coagulation on Coagulation Results

LIU Hai-long<sup>1</sup>, GUO Xue-feng<sup>1</sup>, WANG Min-hui<sup>1</sup>, JIAO Ru-yuan<sup>2</sup>, SHI Jian<sup>3</sup>

(1. School of Environmental Sciences and Resources, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

**Abstract:** Two strategies, ozonation-coagulation combination (OCC, ozone and coagulant dosed at meantime) and preozonation coagulation (PC, coagulant dosed after ozone died away) were used to treat synthesized water. Different effects of oxidation and coagulation, disinfection by-products formation potentials (DBPFP) in the same water were detected in order to study the influence of interaction of ozonation and coagulation (IOC) on treated water characteristics. Results show that there are remarkable differences between OCC and PC. IOC effects take place during OCC process, which results in variations of the distribution of hydrolyzed species of coagulant. And this is an important reason which impairs efficiency of coagulation. Turbidity after OCC was higher than that of PC. One of the main reasons is that ozone reduced the content of  $Al_0$  species which was built during coagulant hydrolyzation. Cl-DBPFP in OCC outlet water were lower than those in PC because oxidized destruction of DBP precursors were enhanced by catalyzed ozonation by  $AlCl_3$  along with its other hydrolyzed species. Removals of MCAA and CF formation potentials by OCC were significantly higher than those by PC, MCAA were  $5.6 \mu g \cdot L^{-1}$  and  $16.9 \mu g \cdot L^{-1}$  respectively, and CFFP were  $12.5 \mu g \cdot L^{-1}$  and  $24.1 \mu g \cdot L^{-1}$  respectively. Coagulation results and DBP formations are significantly affected by interaction of ozonation and coagulation; and it should be a noticeable point of water safety if ozonation and coagulation are employed together. Thus times and spots between ozone and coagulant should be defined clearly in correlational researches and water treatment application.

**Key words:** preozonation; coagulation; ozone; disinfection by-products formation potentials; interaction

强化混凝和臭氧处理是目前饮用水控制消毒副产物(DBPs)的重要方法。研究指出臭氧强化常规混凝能有效降低DBPs生成量;但也有报道指出,增设臭氧处理后出厂水DBPs升高或致突变性增强<sup>[1~4]</sup>。显而易见,水质的差别是造成这种不一致结论的主要原因之一;此外,混凝剂的种类、剂量、臭氧剂量等也可能对此构成影响,各国研究者对此做了大量研究<sup>[3~8]</sup>。但结果仍莫衷一是,众说纷纭。从另一个角度研究这个问题:臭氧与混凝剂及其水解形态之间能否发生交互作用,进而影响处理效果

和安全性。

氧化铝在臭氧处理中的催化效果得到越来越多研究者的关注;其催化作用得到越来越多的肯定;其催化氧化机制一般归结为催化剂对氧化剂及有机

收稿日期: 2014-12-29; 修订日期: 2015-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51179099, 21177067); 山西省科技攻关项目(20110321021-01, 20140313003-3); 山西省留学回国人员科技活动择优项目(2014); 江苏省高校“青蓝工程”省级中青年学术带头人培养计划项目

作者简介: 刘海龙(1971~),男,博士,教授,主要研究方向为臭氧应用及水处理技术, E-mail: hlliu827@aliyun.com

物的强吸附作用和臭氧在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面形成氧化性更强的自由基两方面. Ni 等<sup>[9]</sup>发现氧化铝是臭氧对二氯苯酚(2-chlorophenol)氧化的高效催化剂,最佳催化效率发生在中性 pH 值范围,较单独使用臭氧氧化效率提高一倍以上. 周云瑞等证实<sup>[10]</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可显著提高臭氧氧化水中邻苯二甲酸二甲酯(DMP)的去除率. 有研究发现采用  $\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  体系比单独使用臭氧氧化可提高 NOM 矿化程度,减少可生物降解有机物的生成<sup>[11]</sup>. Ernst 等<sup>[12]</sup>发现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化臭氧氧化与单独用臭氧氧化相比可大幅提高水中琥珀酸的去除率;认为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化机制是臭氧和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面羟基作用形成氧化性更强的自由基.

预臭氧接触时间一般为 10 ~ 20 min,期间臭氧迅速氧化一些有机物和无机物<sup>[5,13]</sup>. 混凝投药时水中仍存在较高浓度的臭氧,残余臭氧必将与混凝剂接触. 如果臭氧与混凝剂及其水解过程的某些形态发生交互作用,将影响氧化、混凝效果及消毒副产物的形成. 可见臭氧和混凝交互作用的研究非常重要,而目前这方面报道极少. 本研究采用联用(臭氧与混凝剂同时投加,使得两者充分接触)和预臭氧

混凝(充分预氧化,待臭氧消耗完毕后投加混凝剂)两种工艺处理水样,以模仿臭氧与混凝剂充分接触和完全不接触两种极端情况,分析臭氧混凝交互作用对氧化、混凝效果和 DBPs 生成的影响.

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器和材料

双通道臭氧发生器(格力特公司); 2100N 型台式浊度仪(哈希公司); Cary50 紫外分光光度计; 总有机碳分析仪(TOC-VCPH, 岛津); ZR4-6 混凝实验搅拌机(深圳市中润水工业技术发展有限公司); 气相色谱分析仪(GC2010), ECD 检测器, Column(岛津 RTX-1, 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 相对分子质量分布由凝胶液相色谱法测定,液相色谱仪(waters 1525),排阻色谱柱为 KW-802.5,柱温为 25℃,检测器为紫外检测器.

### 1.2 模拟水样

采用人工配水. 将适量腐殖酸(模拟 NOM, 天津光复精细化工研究所)和高岭土(模拟颗粒物, 天津精细化工有限公司)储备液加入自来水中,配制水样. 其理化指标见表 1.

表 1 水样水质

Table 1 Characteristics of synthesized water

指标	浊度/NTU	UV <sub>254</sub> /cm <sup>-1</sup>	TOC/mg·L <sup>-1</sup>	硬度/mg·L <sup>-1</sup>	Br <sup>-</sup> /μg·L <sup>-1</sup>	I <sup>-</sup> /μg·L <sup>-1</sup>	pH
数值	14.2	0.1352	4.66	264.2	36	15	7.8

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 预臭氧和臭氧混凝联用

制备臭氧水,臭氧浓度采用碘量法测定<sup>[14]</sup>. 取 10 个 1 000 mL 烧杯,每个烧杯放入 700 mL 水样(取水样前充分混匀),平均分成两组,每组 5 个. 第一组为预氧化组,每个烧杯中加入臭氧水,使臭氧浓度为 0、0.5、1、2 和 3 mg·L<sup>-1</sup>. 最后用纯水定容至 1 000 mL,预氧化 4 h. 第二组为联用组,加入不同浓度臭氧水定容,迅速投药混凝.

### 1.3.2 混凝实验

对上述水样进行混凝实验,混凝剂投量(以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  计)为 3 mg·L<sup>-1</sup>  $\text{AlCl}_3$  (此投量为本实验水样最佳投量). 混凝条件: 250 r·min<sup>-1</sup> 快速搅拌 2 min, 40 r·min<sup>-1</sup> 慢速搅拌 15 min,再静置沉淀 30 min,于液面下 2 cm 处取上清液测定浊度,经 0.45 μm 滤膜过滤后测定 UV<sub>254</sub>、TOC 值及消毒副产物生成势. 混凝中有部分过程检测絮凝指数(Flocculation Index, FI). 絮凝指数在线监测: PDA 2000, Rank

Brother LTD.

## 1.4 分析测定方法

### 1.4.1 消毒副产物生成势的测定

消毒副产物生成势测定步骤为: 用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 调整水样 pH 至 7.0 ± 0.2 (用 pH 计测),转移适量体积 NaClO 溶液(5 mg·mL<sup>-1</sup>)于 250 mL 样品瓶中,再加入 5 mL  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  缓冲溶液(溶 68.1 g 无水  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和 11.7 g NaOH 至 1 L 纯水中)于样品瓶中,将过滤后的水样装满样品瓶,迅速用带螺口的聚四氟乙烯盖密封,充分振荡,在 25℃ ± 1℃ 黑暗中保存 24 h. 24 h 后取出水样,加入 0.1 mL 0.1 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  于 250 mL 样品瓶中,以终止氯化反应. 最后余氯应在 3 ~ 5 mg·L<sup>-1</sup>. 用 GC-ECD 分别测定三卤甲烷(THM)和卤乙酸(HAA)的浓度,测定方法参考 USEPA 的方法 551.1<sup>[15]</sup> 和方法 552.2<sup>[16]</sup>.

### 1.4.2 卤乙酸的测定

本实验测定 5 种卤乙酸,即二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、溴乙酸(MBAA)、二溴乙酸

(DBAA)、碘乙酸(IAA)。测定条件在 USEPA 的方法 552.2<sup>[16]</sup> 基础上结合本实验条件略作修改。色谱条件: 柱温采用程序升温: 初温 40℃, 保持 5 min, 以 10℃·min<sup>-1</sup> 升至 140℃, 以 20℃·min<sup>-1</sup> 升至 240℃, 保持 4 min; 进样口温度: 220℃, 分流比: 10:1; 载气(氮气)流量: 1.0 mL·min<sup>-1</sup>; 检测器温度: 300℃; 尾气流量: 30 mL·min<sup>-1</sup>; 进样量: 1 μL。

### 1.4.3 三卤甲烷的测定

本实验测定 3 种三卤甲烷, 即三氯甲烷(CHCl<sub>3</sub>)、三溴甲烷(CHBr<sub>3</sub>)、三碘甲烷(CHI<sub>3</sub>)。测定条件在 USEPA 的方法 551.1<sup>[15]</sup> 基础上结合本实验条件略作修改。色谱条件: 升温程序: 40℃ 保持 22 min, 以 20℃·min<sup>-1</sup> 升至 145℃(5 min), 以 30℃·min<sup>-1</sup> 至 240℃(5 min)。进样口温度: 230℃; 进样方式: 不分流进样; 载气: 99.999% 高纯氮气, 流量: 2.5 mL·min<sup>-1</sup>; ECD 温度: 260℃; 电流: 0.5 nA; 尾气: 99.999% 高纯氮气, 流量: 60 mL·min<sup>-1</sup>; 进样量: 1 μL。

## 2 结果与分析

### 2.1 臭氧-混凝联用对浊度的影响

相对单独混凝(臭氧 0 mg·L<sup>-1</sup>), 预臭氧投量在 0.5~1.0 mg·L<sup>-1</sup> 时, 预臭氧混凝沉后水残余浊度明显下降, 体现较好的助凝效果(图 1)。预臭氧投量上升到 2.0 mg·L<sup>-1</sup> 以上, 残余浊度显著高于单独混凝, 且随着臭氧浓度上升而上升, 助凝效果未体现。在实验中所有臭氧投量下, 联用处理水样的浊度均明显高于预氧化的水样, 且随着臭氧浓度增加而增大。臭氧投量在 0.5~1.0 mg·L<sup>-1</sup> 时, 联用和预臭氧混凝沉后水浊度之间的差别随臭氧投量增大而增大; 臭氧投量在 2.0~3.0 mg·L<sup>-1</sup> 时, 此差别逐渐减小。预臭氧导致水中颗粒附着的有机物层被破坏, 有助于颗粒之间的黏结, 发挥一定程度的助凝作用<sup>[13, 17]</sup>; 过高剂量的臭氧导致较多溶解性小分子有机物的产生, 增大对混凝剂的需求量, 因而影响混凝效果, 这一结论与前期报道相一致<sup>[17, 18]</sup>。联用中臭氧和混凝剂能够充分接触, 可能发生交互作用; 而预氧化处理臭氧未与混凝剂直接作用, 不存在交互作用。混凝中, 混凝剂氯化铝在水解过程中形成多种形态的水解聚合产物; 联用工艺中臭氧与混凝剂间发生交互作用, 臭氧可能导致混凝剂水解形态分布出现差异。前期的研究证明<sup>[19]</sup>, 交互作用导致臭氧溶解性及混凝剂水解形态分布发生一定程度的变化是影响混凝效果根源之一。究竟这些产物或中间

形态如何与臭氧发生作用还不清楚; 其对混凝效果影响的细节也不清楚。这在一定程度上反映出臭氧对混凝作用影响的复杂性或来源于臭氧与混凝剂投加位点和时机的不同, 进而效果不同。

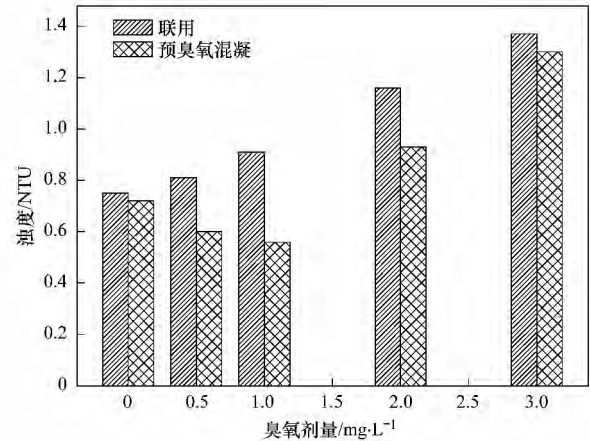


图 1 臭氧-混凝联用工艺对水样浊度的影响

Fig. 1 Effects of ozonation-coagulation combination on turbidity

AlCl<sub>3</sub> 作混凝剂(投量 3.0 mg·L<sup>-1</sup>) 单独混凝时, FI 曲线表现为随着絮凝时间逐渐爬升(图 2)。在臭氧剂量在 1.0 mg·L<sup>-1</sup> 预臭氧混凝时, FI 爬升略显缓慢, 在 300~800 s 期间斜率略低于单独混凝时的斜率, 显示在这样的预臭氧剂量下, 絮凝过程受到影响, 絮体形成较为缓慢。但在 800 s 后 FI 值较单独混凝大, 且随着时间的延长预臭氧混凝 FI 值一直高于单独混凝。这显示尽管预臭氧作用导致絮体形成过程延缓, 但对絮体长大有一定的促进作用, 有利于预臭氧混凝去除浊度。联用过程的 FI 始终位于前两者下方, 体现絮体形成和长大缓慢, 且絮体较小, 不利于除浊。这一点在沉后水浊度的数据上也有所体现。FI 的数据在一定程度上体现了臭氧-混

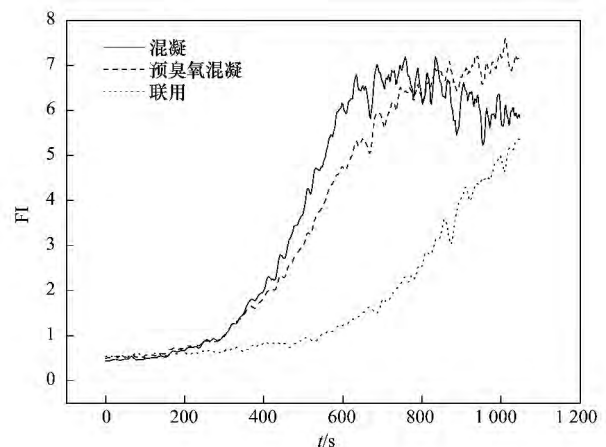


图 2 臭氧-混凝联用中的絮凝指数

Fig. 2 FI during ozonation-coagulation combination

凝交互作用对絮体形成和浊度去除方面的影响。

## 2.2 臭氧-混凝联用对有机物的影响

### 2.2.1 有机物去除效果

预氧化导致  $UV_{254}$  明显降低,且降低幅度随臭氧剂量增加而增大;但 TOC 仅有少许下降(图 3)。当臭氧剂量  $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, $UV_{254}$  和 TOC 去除率分别为 48.5% 和 4.9%。这表明臭氧单独作用对有机物矿化能力有限,但对有机物结构有重要影响。预臭氧后混凝可以进一步降低 TOC 和  $UV_{254}$ 。当臭氧剂量  $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,TOC 和  $UV_{254}$  去除率分别达到 36.5% 和 70.9%。对比发现,联用较预臭氧混凝能降低更多的 TOC,但  $UV_{254}$  反高于预臭氧混凝。当联

用臭氧剂量  $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,TOC 和  $UV_{254}$  的去除率分别达到 43.1% 和 65.1%。这表明联用时臭氧和混凝剂及其某些水解产物发生交互作用,导致有机物降解的途径和预臭氧混凝相比发生一定程度的改变。联用导致 TOC 去除,有机物矿化的比例提高;有机物结构变化( $UV_{254}$  的去除)比例降低。大量研究表明,在一般水处理条件下,臭氧并不能大量矿化、彻底消除有机物,但可以将大分子有机物氧化分解为小分子有机物<sup>[13,17]</sup>,并将分子结构复杂的芳香类有机物转化为含有羧基、羟基等的含氧链状有机物<sup>[4,20]</sup>。当臭氧剂量较高时,这些小分子有机物增多,对混凝剂的需求加大,从而影响混凝除浊的效果。

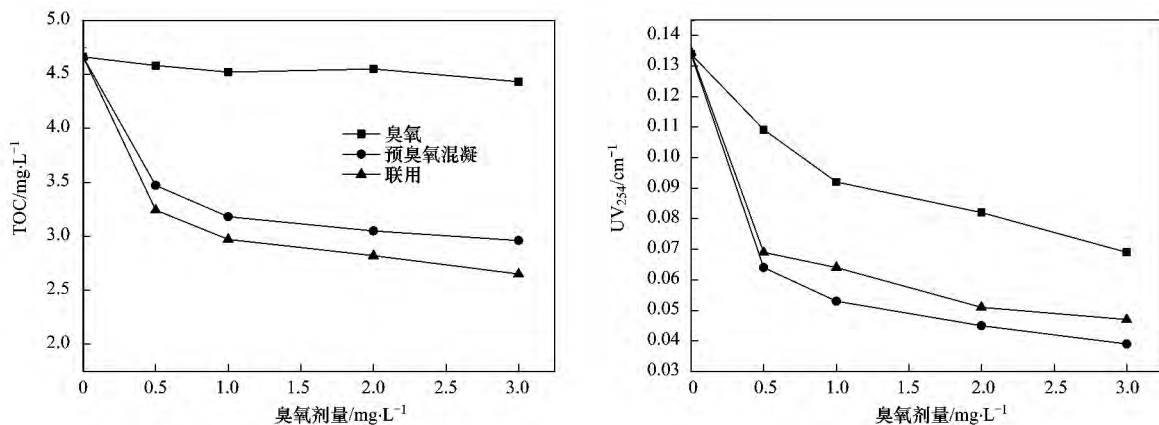


图 3 臭氧-混凝联用对  $UV_{254}$  及 TOC 的影响

Fig. 3 Effects of ozonation-coagulation combination on  $UV_{254}$  and TOC

本实验中原水的 SUVA (specific ultraviolet absorbance) 值为  $2.87 \text{ cm}^{-1}$ , 高于  $2 \text{ cm}^{-1}$  (表 2)。随着臭氧剂量增大, SUVA 值逐渐下降到  $1.56 \text{ cm}^{-1}$ 。后续混凝导致 SUVA 值略有升高;联用导致 SUVA 值有明显的上升,且二者都随臭氧剂量加大逐渐降低。当臭氧剂量为  $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,预臭氧混凝和联用 SUVA 值分别为  $2.23 \text{ cm}^{-1}$  和  $2.82 \text{ cm}^{-1}$ 。一般认为 SUVA 值较高的水混凝将产生较好的有机物去除效果。根据 Edzwald 等<sup>[21]</sup> 报道的 SUVA 体现的 NOM 特征和处理规律, SUVA 的下降导致混凝沉淀去除有机物的效率降低。本研究在 TOC 总量都有明显下降的同时,预臭氧混凝和联用后 SUVA 值呈现

表 2 不同处理工艺 SUVA 值/ $\text{cm}^{-1}$

Table 2 SUVA of different treatments/ $\text{cm}^{-1}$

臭氧量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	单独臭氧	预臭氧混凝	联用
0.0	2.87	2.87	2.89
0.5	2.38	2.63	2.76
1.0	2.04	2.23	2.82
2.0	1.80	1.84	2.41
3.0	1.56	1.68	2.19

不同程度的升高,显示上述工艺处理后的有机物对混凝反应的特征为适应混凝去除。联用水样 SUVA 值更高,主要原因可能是联用导致有机物矿化能力强于结构变化( $UV_{254}$  变化值)能力。

### 2.2.2 有机物分子量分布

从表观分子量分布的  $UV_{254}$  吸收值上看(图 4),原水中有机物分布主要在 500 附近、800 附近和 1000~5000 之间。臭氧对原水中小分子量有机物去除能力较强;但对表观分子量大于 500 的有机物去除能力较弱。预臭氧混凝对各种分子量有机物去除效果均好于联用,尤其对于表观分子量小于 500 的有机物预臭氧混凝的效果显著好于联用。结合臭氧处理水样分析,臭氧导致小分子量有机物大幅降解;混凝对这部分有机物有进一步去除效果。联用过程更多的有机物被矿化,但具备  $UV_{254}$  结构有机物被破坏的程度低于预臭氧混凝。联用导致 TOC 去除率升高,有机物矿化的比例提高;但有机物结构变化的比例降低。上述数据显示:有机物矿化, TOC 去除和  $UV_{254}$  的变化存在一定程度的竞争关

系. 预氧化过程臭氧更多地导致有机物结构的改变,  $UV_{254}$  去除效果高, 但 TOC 去除效果差. 联用中臭氧在水中不仅可能与有机物反应, 而且混凝剂及其水解形态也可能参与到反应中. 联用过程中由于臭氧和混凝剂及其水解形态交互作用, 臭氧及可能产生的次级氧化剂(自由基等)对有机物的反应方式发生一定程度的变化.

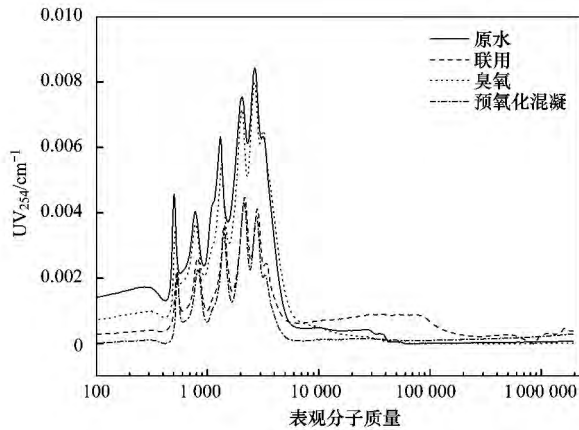


图4 臭氧-混凝联用对水中有机物表观分子质量分布的影响

Fig. 4 Effects of OCC on molecular weight distribution of organic matter

### 2.3 臭氧-混凝联用工艺对氯代 DBPs 生成势的影响

图5为臭氧浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时各处理工艺下水样的DBPFP变化,有混凝处理时混凝剂的投量为 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .由于水中溴离子含量极低,仅为 $0.036\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,溴代乙酸MBAA、DBAA以及三溴甲烷BF的DBPFP都处于较低浓度,几种不同的处理方式溴代DBPFP差异不大;也未见到臭氧作用引起溴代DBPFP的升高.实验中未检出碘代消毒副产物.原水与臭氧处理后卤乙酸生成势(HAAFP)总量差异不大,分别为 $93.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $90.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .臭氧导致MCAA明显降低,从 $34.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $25.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;而DCAA和TCAA则略有上升.这种变化是由于臭氧对MCAA、DCAA和TCAA等前驱物的破坏还是这些前驱物之间的转化仍需进一步研究确定.后续的混凝处理使得HAAFP都有明显下降,与单独臭氧相比整体下降幅度为30%,MCAA、DCAA和TCAA下降幅度分别为33.6%、34.5%和25.9%.对比预臭氧混凝和联用,联用处理HAAFP均明显低于预臭氧混凝,二者HAAFP值分别为 $46.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $63.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .尤其在对MCAA生成势的去除上,联用明显优于预臭氧混凝,二者MCAA分别为 $5.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $16.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .氯仿CF去除率依臭氧、预臭氧混凝和联

用的顺序渐增.联用去除CF的效果显著高于预臭氧混凝,二者出水的CF生成势分别为 $12.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $24.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .这表明联用工艺中臭氧和混凝剂及其水解形态共同作用于CF前驱有机物,更有效地去除了前驱物,大幅降低了CF的生成能力.

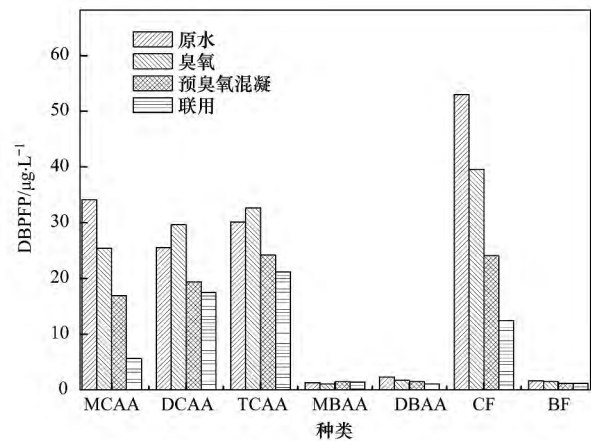


图5 臭氧-混凝联用工艺对DBPFP的影响

Fig. 5 Effects of ozonation-coagulation combination on DBPFP

### 3 讨论

联用工艺中臭氧和混凝剂及其水解形态以较高的浓度充分接触,提供了二者发生交互作用的可能性.虽然目前尚不能在数值上确定 $\text{O}_3$ 作为Lewis碱的强弱,但其分子的共振结构中的一个高电子密度氧原子显示强碱性; $\text{Al}^{3+}$ 等混凝剂成分属于硬Lewis酸,因而臭氧与此类金属离子及其氧化物有较强的结合能力. Bulanin等<sup>[22]</sup>通过傅立叶红外光谱法研究臭氧吸附,证明臭氧在氧化铝等Lewis强酸表面降解形成原子氧.混凝剂(如铝盐 $\text{AlCl}_3$ )加入水中,发生水解反应形成中间产物和氢氧化铝,实际上氢氧化铝多以 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在<sup>[23]</sup>.这样,在联用水样中, $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 可能作为催化剂对臭氧起到催化氧化的作用. $\text{AlCl}_3$ 形成的系列水解产物,构成臭氧均相催化(铝离子或水合铝离子等)和异相催化(氧化铝、氢氧化铝、 $\text{Al}_{13}$ 等纳米聚合铝等)成分;尤其是目前较普遍认同的混凝剂有效成分 $\text{Al}_{13}$ 具有稳定、有序的Keggin形态、较高的正电荷(+7),具有纳米效应( $\text{Al}_{13}$ 单体粒径 $2\sim 3\text{ nm}$ ),混凝、聚集过程在水体形成憎水性固液界面,有极强的吸附能力和电中和、架桥能力<sup>[24,25]</sup>.界面上臭氧和NOM等都可能富集,必然对臭氧的溶解、降解及自由基生成、链反应和反应效率、有机物降解途径和效率等产生重要影响.前期研究证明混凝剂影响臭氧溶解;臭氧在水中不稳定,与水反应易形成

羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )<sup>[12,17]</sup>。水中杂质对臭氧水溶液的稳定性影响较大,有金属离子( $\text{Al}^{3+}$ )存在时, $\text{O}_3$ 会迅速分解为 $\text{O}_2$ <sup>[26]</sup>。 $\cdot\text{OH}$ 的氧化电位达到2.8 V,其氧化作用比臭氧直接氧化更为彻底,不仅能有效去除DBPs前驱物,还能促进难降解有机物的去除,降低水中总有机物的含量<sup>[26,27]</sup>。均相催化氧化利用 $\text{Al}^{3+}$ 等金属离子作为催化剂,臭氧在催化剂作用下分解生成更多的氧化性更强的羟基自由基,或是催化剂与 $\text{O}_3$ 或有机物发生复杂的配位反应,进而促进臭氧与有机物的反应<sup>[26,27]</sup>。多相催化氧化利用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等金属氧化物、氢氧化物这类催化剂表面有含氧基团,臭氧分子通过静电作用力或氢键等与其形成五元环,再以电子转移的方式分解,从而形成自由基,有效破坏DBP前质。也可能是催化剂与有机物发生配位络合反应将有机物吸附在表面,然后 $\text{O}_3$ 或 $\cdot\text{OH}$ 将其氧化分解<sup>[28,29]</sup>。Ernst等<sup>[12]</sup>发现 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化可大幅提高水中琥珀酸的去除率;认为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化机制是臭氧和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面羟基形成氧化性更强的自由基。这些报道和上述的研究结果都表明联用过程中臭氧和混凝剂及其水解形态之间可能发生交互作用,导致臭氧对有机物降解途径发生一定程度的改变。联用水样DBPFP低于预臭氧混凝水样,主要是因为混凝剂水解后对臭氧的催化氧化作用,促进了臭氧对有机物的氧化降解,减少了DBPs前驱物。

另一方面,前期研究表明臭氧能抑制铝离子水解,减少 $\text{Al}_b$ 、 $\text{Al}_c$ 的形成和比例<sup>[19]</sup>。铝混凝剂形态分布中 $\text{Al}_b$ 代表中等程度聚合的水解产物,具有良好的吸附电中和、架桥功能,相对稳定性高,是混凝有效发挥的重要形态。臭氧导致铝盐水解混凝过程中 $\text{Al}_b$ 含量降低,从而使混凝效果变差,浊度升高<sup>[19]</sup>。因而导致联用水样出水浊度高于预臭氧混凝。

研究表明臭氧-混凝剂在较高浓度接触的条件下发生明显的交互作用。这些交互作用包括:混凝剂影响臭氧的降解和次级氧化物的生成;臭氧的存在影响铝盐类混凝剂的水解过程和混凝时水解形态分布,降低含量 $\text{Al}_b$ ,减弱混凝除浊效果;臭氧-混凝交互作用导致的有机物降解、分离途径的变化等。因而,臭氧与混凝剂及其水解过程的某些形态发生交互作用,将影响氧化、混凝效果及消毒副产物的形成,影响工艺成本和总体效果。臭氧-混凝交互作用对混凝效果影响的研究是臭氧和混凝剂配合使用安全性研究中需要重点关注的内容。此方面的研究对

辨析前期大量的关于臭氧强化混凝研究和应用报道中繁杂、矛盾的结论也有一定帮助。前期臭氧和混凝配合使用的研究大多集中在研究水质特征、臭氧投加量、混凝剂种类、混凝剂剂量等对臭氧强化混凝效果的研究。臭氧作用和混凝剂投药之间没有明晰的界限和时间点,得出的结论不够清晰,经常出现矛盾的报道,影响研究工作的参考价值 and 推广应用。在相关的研究中应该明确控制臭氧和混凝剂投药的间隔和残余臭氧的影响,增强研究结果的可比性,为进一步研究和应用推广提供更可靠的规律或依据。

一般认为SUVA值较高的水混凝将产生较好的有机物去除效果。本研究在TOC总量都有明显下降的同时,预臭氧混凝和联用后SUVA值呈现不同程度的升高,显示上述工艺处理后的有机物对混凝反应的特征为适应混凝去除。尤其是联用水样,主要原因可能是联用导致有机物矿化能力强于结构变化( $\text{UV}_{254}$ 变化值)能力。Hua等的研究表明<sup>[20]</sup>,在具有中高SUVA值的水中,臭氧很可能与富含芳香环结构的疏水性有机物反应,将其转变为富含羧酸盐的亲水性有机物。有机物结构的这一变化导致水中 $\text{CHCl}_3$ 和TCAA生成量的减少。结合DBPFP数据(图5),臭氧处理后 $\text{CHCl}_3$ 和TCAA生成势并未减少而是略有增加。在本研究中,SUVA值对HAAFP以及 $\text{CHCl}_3$ 生成势的指示作用均不明显。水质的不同可能是造成这种现象的主要原因,在本研究中使用的水样SUVA值一般只是在 $2.89\text{ cm}^{-1}$ 左右,不属于高SUVA值的水样,而且本研究中大分子有机物成分较高。

#### 4 结论

(1) 臭氧与混凝剂联用工艺中的确存在一定交互作用;这种交互作用体现在:混凝剂影响臭氧的降解和次级氧化物的生成;臭氧的存在影响铝盐类混凝剂的水解过程和混凝时水解形态分布,减弱混凝除浊效果;臭氧-混凝交互作用导致的有机物降解、分离途径的变化等。未明确交互作用影响是构成臭氧预氧化对混凝效果研究报道中复杂矛盾结论的重要原因之一。

(2) 联用工艺中混凝剂及其水解中间形态对臭氧氧化有催化作用,促进了臭氧对有机物的氧化降解,减少了DBPs前驱物,使得其卤代DBPFP低于预臭氧混凝工艺。

(3) 本研究结论提示在实际水处理工艺中应当控制好预臭氧及混凝剂投加时间,既能有效去除浊

度又能防止过多消毒副产物生成,改善预臭氧与混凝联用工艺的处理效果。

#### 参考文献:

- [1] 金涛,唐非. 饮用水氯化消毒副产物及其对健康的潜在危害[J]. 中国消毒学杂志, 2013, 30(3): 255-258.
- [2] Badawy M I, Gad-Allah T A, Ali M E M, *et al.* Minimization of the formation of disinfection by-products [J]. Chemosphere, 2012, 89(3): 235-240.
- [3] 李思思,何凤华,钟晓,等. 水厂预臭氧化处理过程中消毒副产物的变化研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(7): 14-20.
- [4] Selcuk H, Rizzo L, Nikolaou A N, *et al.* DBPs formation and toxicity monitoring in different origin water treated by ozone and alum/PAC coagulation [J]. Desalination, 2007, 210(1): 31-43.
- [5] 傅金祥,梁建浩,杨涛,等. 臭氧预氧化与混凝联用工艺处理低温微污染水的试验研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2005, 21(5): 539-542.
- [6] Mao Y Q, Wang X M, Yang H W, *et al.* Effects of ozonation on disinfection byproduct formation and speciation during subsequent chlorination [J]. Chemosphere, 2014, 117: 515-520.
- [7] 张勇,孔祥国,王飞,等. 臭氧预氧化强化混凝微污染源水试验研究[J]. 供水技术, 2011, 5(2): 5-11.
- [8] 王晓昌,金鹏康,何文杰,等. 高锰酸钾和预臭氧强化常规处理工艺[J]. 中国给水排水, 2005, 21(6): 8-11.
- [9] Ni C H, Chen J N. Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst [J]. Water Science & Technology, 2001, 43(2): 213-220.
- [10] 周云端,祝万鹏.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化臭氧氧化处理邻苯二甲酸二甲酯[J]. 环境科学, 2006, 27(1): 51-56.
- [11] Kasprzyk-Hordern B, Raczky-Stanislawiak U, Swietlik J, *et al.* Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 62(3-4): 345-358.
- [12] Ernst M, Lurot F, Schrotter J C. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47(1): 15-25.
- [13] 刘海龙,王东升,汤鸿霄,等. 微污染原水预臭氧化-强化混凝处理及其安全性[J]. 环境科学学报, 2008, 28(7): 1320-1325.
- [14] 石晓荣,朱天宇,陈家财. 水中臭氧浓度的检测方法[J]. 河海大学常州分校学报, 2007, 21(1): 48-52.
- [15] USEPA. EPA Method 551. 1: Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection [S].
- [16] USEPA. EPA Method 552. 2: Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection [S].
- [17] Liu H L, Wang D S, Wang M, *et al.* Effect of pre-ozonation on coagulation with IPF-PACls: role of coagulant speciation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 294(1-3): 111-116.
- [18] 方晶云,马军,王立宁,等. 臭氧预氧化对藻细胞及胞外分泌物消毒副产物生成势的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(6): 1127-1132.
- [19] 王敏慧,张忠民,曹莉,等. 臭氧对混凝剂形态及功能的影响[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(7): 27-30.
- [20] Hua G H, Reckhow D A. Effect of pre-ozonation on the formation and speciation of DBPs [J]. Water Research, 2013, 47(13): 4322-4330.
- [21] Edzwald J K, Tohianan J E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view [J]. Water Science and Technology, 1999, 40(9): 63-70.
- [22] Bulanin K M, Lavalley J C, Tsyganenko A A. IR spectra of adsorbed ozone [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1995, 101(2-3): 153-158.
- [23] 田禹,王树涛. 水污染控制工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011. 69-72.
- [24] 汤鸿霄,钱易,文湘华. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理: 上卷 水体颗粒物[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.
- [25] 胡承志,刘会娟,曲久辉.  $\text{Al}_3$  形态在混凝中的作用机制[J]. 环境科学, 2006, 27(12): 2467-2471.
- [26] 徐新华,赵伟荣. 水与废水的臭氧处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [27] 区永杰,方芳,高乃云,等. 臭氧及其高级氧化工艺对消毒副产物的控制研究[J]. 给水排水, 2013, 39(1): 166-172.
- [28] 朱秋实,陈进富,姜海洋,等. 臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(4): 1010-1014, 1034.
- [29] Chen K C, Wang Y H. The effects of Fe-Mn oxide and  $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  on the formation of disinfection by-products in catalytic ozonation [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 253: 84-92.