

Pre-oxidation collaborative coagulation to remove organic pollutants from the Jialing river water



A Thesis Submitted to Chongqing University
in Partial Fulfillment of the Requirement for the
Master's Degree of Engineering

By
Xie Jiashan

Supervised by Professor Gao Xu
Specialty: Environmental Engineering

Faculty of Urban Construction & Environmental Engineering of
Chongqing University, Chongqing, China

December 2012

摘 要

重庆嘉陵江春季和夏季原水水质各有特点：春季时由于地表经过冬季沉积的腐殖质被冲入江中，水中含有腐殖质等天然有机物浓度较高，水质复杂；夏季水浊度则较高，两类水均存在一定处理难度。为解决单一工艺水厂处理以上两类水的困难，需寻求强化现有工艺的方法。本课题基于预氧化工艺对混凝的强化作用，考察上述两种水样经高锰酸钾、臭氧、过氧化氢三种氧化剂预氧化协同混凝的性能和效果。

在三种聚合氯化铝 PAC 投量下(5.0,7.5,10.0mg/L)，高锰酸钾、臭氧、过氧化氢预氧化可以提高混凝除浊和除有机物的效果。高锰酸钾对混凝除浊的效果最好，可以使水体浊度降低 1.0~3.9NTU；高锰酸钾对 TOC 去除效果也优于其它两种氧化剂，使 TOC 去除率提高了 7.7~8.1 个百分点；过氧化氢和臭氧作用效果相当。三种氧化剂对混凝去除 UV₂₅₄ 作用效果都较明显，其中以臭氧作用效果最好，使 UV₂₅₄ 去除率提高了 12.1~14.2 百分点。

氧化剂的投量对混凝效果有显著的影响。随着三种氧化剂的投量的增加，混凝对浊度、TOC、UV₂₅₄ 的去除率都增加。对于本试验水质，高锰酸钾较优的投加量为 0.9mg/L 左右，过氧化氢较优的投加量为 1.2mg/L 左右，臭氧较优的投加量为 2.0mg/L 左右。

运用分子膜切割法，研究原水经单独氧化、预氧化联合混凝处理前后各个分子段有机物的变化。结果表明，嘉陵江原水以小分子有机物为主；分子量小于 3k(3000 Dalton)的有机物占有有机物总量的一半以上；分子量大于 10k 的有机物只占总有机物的 30%左右。预氧化前后有机物分布数据对比表明，三种氧化剂可以改变有机物的分布状态，预氧化后分子量大于 3k 有机物的量呈减小的趋势，分子量小于 3k 的有机物的量呈增加的趋势；尤其是非溶解性有机物减少较为明显。三种氧化剂预氧化后都可以提高混凝对分子量大于 3k 有机物的去除效果；但是对于分子量小于 3k 的有机物则呈出不同的结果，高锰酸钾预氧化可以提高这部分有机物的去除，而过氧化氢和臭氧却降低了这部分有机物的去除。

根据试验结果，建议在处理嘉陵江原水时，采用高锰酸钾作为氧化剂较为适宜，投加量为 0.6~0.9mg/L，预氧化时间选择 5min，可以较好地提高混凝对有机物的去除。针对具有臭氧制备、输送和曝气设备且有后续生物处理的水厂，可以采用臭氧作为氧化剂；当采用臭氧作为氧化剂时，臭氧投加量可选择 2.0mg/L，预氧化时间为 5min。

关键词：预氧化剂，天然有机物，分子量，强化混凝

ABSTRACT

Spring and summer raw water quality in Chongqing Jialing river have different features: Because winter sedimentary organic matter is flushed into river, the spring raw water contains high concentration of organic compounds; Summer water turbidity is higher, the two types of water treatment is difficult. In order to solve a single water treatment process difficulty when treatment above two kind of water, need to seeking strengthen existing process of method. This subject based on pre-oxidation process on coagulation of reinforcement, inspects potassium permanganate、hydrogen peroxide、ozone collaborative coagulation performance and effect when treatment the above two kinds of water sample.

In three kinds of polyaluminium chloride dosing doses (5.0, 7.5, 10.0 mg/L), three kind of oxidant oxidation can enhanced coagulation to remove turbidity and organic matter. potassium permanganate show best effect on coagulation removing turbidity, can make the water residual turbidity reduction of 1.0 ~3.9NTU. For the removal of TOC, potassium permanganate have the best effect to coagulation in three kinds of oxidants, TOC removal rate is improved by 7.8~8.1 percentage points; For the removal of UV₂₅₄, three kinds of oxidant effects are more obvious, the ozone effect is best, so that the UV₂₅₄ removal rate increased by 12.1~14.2 percentage points.

Oxidant dosage has significant influence on enhance coagulation effect. With three kinds of oxidant dosage increases, turbidity、TOC、UV₂₅₄removal rate can be improved. For the experimental water, potassium permanganate optimum dosage is 0.9mg / L, hydrogen peroxide optimum dosage is 1.2mg / L, ozone optimum dosage is 2.0mg / L.

Using ultrafiltration membrane separation organic method, studies the water organic molecular changes. The results shows that, the Jialing River Raw Water is given priority to small molecule organic compounds; Molecular weight less than 3k organic matter have half in the total organic; molecular weight greater than 10k have 30% in the total organic. After pre-oxidation, molecular weight distribution of data comparison shows, three kinds of oxidants can change the distribution of organic matter, molecular weight greater than 3k organic volume is decreased, molecular weight less than 3k organic volume showed a tendency to increase; especially dissolved organic matter decreased obviously. Different oxidants on organic matter removal of different molecular segments have different effects in coagulation; three oxidants can increase the molecular weight greater than 3k organics removal; but for molecular weight less than

3k organic matter showed different results, potassium permanganate pre-oxidation can increase the organic matter removal, hydrogen peroxide and ozone reduce this part of organic matter removal.

According to the test results, it is suggested that using potassium permanganate as the oxidants is relatively appropriate in the treatment of the Jialing river water; Potassium permanganate as an oxidant when the equipment is simple, the investment is small, energy saving. When using potassium permanganate as the oxidants, potassium permanganate dosing quantity is 0.6 ~ 0.9 mg/L, pre-oxidation time choose 5 min, can better enhanced coagulation to remove the organic pollutants. When water treatment plant has preparation, delivery and aeration equipment and a subsequent to the biological treatment of water, can use ozone pre-oxidation .when using ozone as oxidant, ozone dosing quantity is 1.5 ~ 2.0 mg/L, pre-oxidation time for 5 min.

Keywords: Pre-oxidation, Natural organic matter, Molecular weight, Enhanced coagulation.

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
1 绪 论	1
1.1 长江上游嘉陵江水质特点	1
1.2 我国饮用水水质标准的发展.....	3
1.3 常规水处理工艺的局限性.....	6
1.4 预氧化联合混凝的研究现状	7
1.4.1 高锰酸钾研究现状	7
1.4.2 过氧化氢研究现状	9
1.4.3 臭氧预氧化研究现状	10
1.5 研究的目的地及意义	15
1.6 研究内容	15
2 试验设计及测试分析方法	17
2.1 试验所用药品及玻璃器皿	17
2.2 试验测试所用的主要仪器及测定方法.....	17
2.3 嘉陵江水监测指标分析.....	18
2.3.1 水质分析	18
2.3.2 试验配水	21
3 单独混凝去除嘉陵江春季和夏季水中有机物性能研究	23
3.1 强化混凝对水中有机物的去除效果	23
3.1.1 PAC 强化混凝对浊度去除的效果.....	23
3.1.2 PAC 强化混凝对水中有机物去除的效果.....	23
3.1.3 PAC 对混凝后水中胶体颗粒 Zeta 电位的影响.....	26
3.2 本章小结	26
4 预氧化对嘉陵江春季和夏季水中有机物氧化性能研究	29
4.1 预氧化对水体中胶体颗粒稳定性的影响	29
4.1.1 高锰酸钾预氧化对水体中胶体颗粒稳定性的影响.....	29
4.1.2 过氧化氢预氧化对水体中胶体颗粒稳定性的影响	30
4.1.3 臭氧预氧化对水体中胶体颗粒稳定性的影响	31
4.1.4 三种氧化剂对胶体颗粒稳定性影响对比	31
4.2 氧化剂预氧化后对水体中有机物的影响	32
4.2.1 氧化剂对水体中 TOC、UV ₂₅₄ 的影响.....	32
4.2.2 氧化剂对水体中有机物分布的影响	34

4.3 本章小结.....	38
5 预氧化协同混凝去除嘉陵江春季和夏季水中有机物性能的研究.....	39
5.1 高锰酸钾预氧化对混凝的影响.....	39
5.1.1 高锰酸钾预氧化对混凝去除浊度的影响.....	39
5.1.2 高锰酸钾预氧化对混凝去除水中有机物的影响.....	40
5.1.3 高锰酸钾氧化对混凝后水中胶体颗粒 Zeta 电位值的影响.....	45
5.2 过氧化氢预氧化对混凝去除有机物的影响.....	46
5.2.1 过氧化氢预氧化对混凝去除浊度的影响.....	47
5.2.2 过氧化氢预氧化对混凝去除水中有机物的影响.....	48
5.2.3 过氧化氢预氧化对混凝后水中 Zeta 电位的影响.....	53
5.3 臭氧预氧化对混凝的影响.....	53
5.3.1 臭氧预氧化对混凝去除浊度的影响.....	53
5.3.2 臭氧预氧化对混凝去除水中有机物效果的影响.....	54
5.3.3 臭氧预氧化对混凝后水中胶体颗粒 Zeta 电位的影响.....	57
5.4 三种氧化剂的性能对比.....	58
5.4.1 氧化剂对混凝去除有机物污染物能力对比.....	58
5.4.2 三种氧化剂用作水处理的适应性对比.....	58
5.5 本章小结.....	59
6 结论及建议.....	61
6.1 主要结论.....	61
6.2 建议.....	61
致 谢.....	63
参考文献.....	65
附 录.....	69

1 绪论

1.1 长江上游嘉陵江水质特点

嘉陵江地处长江上游四川、重庆地区，古称阆水，因穿嘉陵谷而过，故得名嘉陵江。嘉陵江流域广阔，秦岭、汉水、大巴山为其东北之界，东南相隔长江与华蓥山，流经四川，重庆，并于重庆主城朝天门与长江交汇；嘉陵江是西南地区重要水源，其滋润着所流经的 16 万 km^2 的沿岸民众，是长江所有支流中流域面积最大的水系，也是长江北岸主要支流之一^[1]。

作为我国西南重要水源，嘉陵江的水质有着自己的特点：嘉陵江水位涨落无常，变化大，汛期多、持续时间短；汛期时期浊度变化大，并呈现出时而偏酸和时而偏碱的特性，水质变化范围大，水质不稳定，并呈现出一点的无规律性；在每年的 3~5 月之间，嘉陵江原水浊度不高，当经过连续的雨天时，由于地表沉积物冲入江中，使有机物升高，污染加剧，这种水质被称为“桃花水”。在一些季节还出现所谓的“浮渣水”、“月白水”、“翻泡水”等水质异常现象，对水厂常规水处理工艺带来挑战^[2]。

嘉陵江作为重庆重要饮用水源，每年都会出现两种代表性水质：（1）春季时因土壤沉积物冲入江中而产生的“桃花水”，（2）夏季时因雨水多而大、造成大量泥沙冲入江中而产生的高浊水。

① “桃花水”处理的难点及对现有工艺造成的挑战

1) 什么是“桃花水”

顾名思义，“桃花水”指的是每年春季桃花开放的季节，由于春季的到来，气温回升，冰雪消融、雨量增多，雨水冲刷地表，地表大量腐殖质被带入江中，造成江水有机物浓度升高，处理难度大的水质。“桃花水”多在每年的 3~5 月份出现，而且“桃花水”时期，浊度升高，水温低，色度高。

2) “桃花水”有机物成分及难处理的原因

消融的冰雪及春季雨水的增多，导致地表沉积的腐殖质类有机物被带入江水中，造成浊度和有机物浓度的增加，水质较为复杂，处理困难。“桃花水”中有机物多为腐殖质类物质。

在土壤表面，会有大量的动物植物的残体，这些残体通过化学的、生物的多重作用形成腐殖质类物质，为土壤的主要有机物成分。根据其酸碱溶液的溶解性不同分为黑腐物（Humins）、富里酸（fulvic acid, FA）、腐殖酸（humic acid, HA）；腐殖酸（HA）：在碱性溶液溶解而在酸性溶液不溶解；富里酸（FA）在酸性溶液和碱性溶液都不溶解；黑腐物（Humins）是无论何种条件也不溶于水的物质。

腐殖质类有机物占水中溶解性有机物的 40%~60%，是水体中的主要有

机物成分。腐殖质中 50%~60%是碳水化合物及其关联物质, 10%~30%是木质素及衍生物, 1%~3%是蛋白质及其衍生物^[3]。腐殖质是天然有机物的主要成分, 含有酚羟基、羟基、羧基等多种官能团的大分子缩合物质, 分子量在几百到几万之间^[4]。由于其一般还具有芳香环和不饱和脂肪链结构, 从而可吸附较多的疏水性有机物^[5]。腐殖质类有机物难以降解, 水处理后剩余的腐殖质类有机物会与消毒过程中的氯反应生成对人体有害的卤代物, 而对饮用水安全造成威胁。

3) 常规水处理工艺处理“桃花水”存在的不足

a. 混凝过程处理“桃花水”存在的问题

有机物浓度升高时, 有机物会对胶体颗粒有保护作用, 增加胶体颗粒的稳定性, 对混凝工艺造成影响, 降低混凝效果^[2]; 为了解决处理效果差的这一问题, 水厂会通过增加混凝剂的投药量来保证有机物和浊度的去除, 这就不可避免的产生两个问题: 成本的增加和残余铝的升高, 对水安全造成威胁; 所以需寻求新的方法, 以解决常规混凝过程处理“桃花水”的不足。

b. 过滤时的不足之处

原水有机物含量高时, 不仅增加混凝剂的药耗量, 而且由于形成的矾花较单纯无机矿物(泥、沙等)形成的矾花密度小、强度小(蓬松、易碎), 导致沉淀池出水矾花流失, 使滤池过滤周期缩短、反冲洗频繁、单次反冲洗水量增加^[5]。水中有机物的增加会造成滤料表面生物生长速率的增加, 使滤池产生积泥问题, 影响滤池的运行, 也对过滤后的水质造成潜在威胁。

c. 消毒时产生的问题

在加氯消毒时, 氯会与水中的有机物发生氯化作用, 产生消毒副产物; 当水中有机物浓度的升高时, 必然会使常规工艺处理后水中剩余有机物增多, 而在消毒时, 这些有机物会与氯发生反应, 生成卤代物, 危害饮水者的安全。所以, 水中腐殖质类有机物的增加, 不但是对混凝、过滤的挑战, 也对加氯消毒的挑战。所以为了解决以上问题, 应寻求一种提高有机物去除的工艺。

② 高浊水

1) 高浊水的形成

高浊水在我国的很多河流比较常见。据统计, 每年经江河带入大海的泥沙约为 19.4 亿吨, 其中以黄河最多, 约占 60%左右; 其次是长江, 约占 25%左右。每年输沙量超过 0.1 亿吨的河流就有 42 条之多。世界大河流中悬移质年输沙总量超过 1 亿吨的有 13 条, 黄河居首位, 其年平均输沙量为 16.4 亿吨; 黄河和长江的总输沙量占世界 13 条大河总输沙量的 29.3%^[6]。

作为长江重要的支流, 嘉陵江的含沙量的多少对长江含沙量产生重要影响; 在汛期时期, 嘉陵江含泥沙增多, 浊度急剧增加, 这不但增加了长江的含沙量,

也使嘉陵江沿岸水厂的水处理难度增加。

2) 常规工艺处理高浊水的问题

高浊水经过常规的混凝沉淀处理后, 剩余浊度仍较高, 因为使浊度降到 1NTU 甚至 0.5NTU 以下有一定难度, 有些水厂虽然采用降低进水负荷解决此问题, 但是产水量的降低又对水厂产生新的问题。在黄河中上游地区, 如兰州、郑州等地, 由于取水口离市区较远, 水处理工作者们已付诸实施了一些行之有效的处理方法, 例如修建庞大的蓄水池, 使高浊水经过长时间的沉淀 (10d 以上), 然后再引入水厂进行常规的混凝过滤处理; 但是, 这些方法不可避免地存在两个方面的问题: 一是蓄水池占地面积大, 基建费用高, 二是大量沉泥的处置困难, 因而限制了它在整个黄河流域和其它浊度水系的运用^[7]。

针对以多山而闻名的重庆来说, 占地面积大的蓄水池难以实施; 而单纯的增加混凝剂的投量不但增加制水成本, 而且会因为水中残余铝的增加而对饮用水安全造成威胁; 所以为了降低混凝后出水的剩余浊度, 须考虑寻求能提高混凝效果的工艺, 以提高现有的混凝工艺的效果。

1.2 我国饮用水水质标准的发展

目前, 全球面临着水源污染的持续加剧和水质逐步变差等威胁饮用水安全的问题。为了应对饮用水源污染加剧的问题, 满足人们的用水安全, 保护饮水者的健康, 各个国家也经常的修订本国的饮用水水质标准, 提高水质指标的检验技术。

USEPA 《美国饮用水水质标准》, EC 《饮用水水质指令》, WHO 《饮用水水质准则》是目前国际上认可的三大饮用水水质标准^[8]。《美国饮用水水质标准》最早颁布于 1914 年, 当时名为《美国公共卫生署饮用水水质标准》, 这是一部具有现代意义标准, 因为它是第一部把保障人民健康作为目标的标准。《美国饮用水水质标准》是有美国环保局于一九七四年制定的, 这部标准具有强制执行性。2001 年 3 月, 美国颁布了现行的饮用水标准, 并于 2002 年 1 月 1 日执行。1980 年, 欧共体理事会提出了《饮用水水质指令》, 并在 1991、1995、1998 年进行了三次修订。EC 指令强调指标值的科学性和适应性, 与 WHO 水质准则保持了较好的一致性, 目前已成为欧洲各国制定本国水质标准的主要框架^[9]。WHO 《饮用水水质准则》有世界卫生组织于 1956 年起草, 1958 年颁布的水质标准; 目前, 这一水质标准经过 83、84、86、93 和 97 年等多次修订, 使这个准则更加完善和科学。现行的 WHO 《饮用水水质准则》为第二版, 这部标准是世界上现行的最重要的水质标准之一, 世界上许多国家和地区在制定本国饮用水水质标准时, 都以本部标准为重要参考。

我国的饮用水标准也随着科学技术的进步和我国经济的飞速发展, 经历了一

个不断发展的过程，由刚开始的不完善逐步走向完善，由标准的不严格逐步走向严格，水质指标的测定也更科学，由刚开始的感官认识到现在的定性和定量的规定。我国的第一部饮用水水质标准始于 1955 年 5 月，这部标准包含了 16 项水质指标；在 1976 年，对此标准进行了修订，由原来的 16 项水质指标增加到 23 项水质指标；到 1985 年，我国根据社会的发展和人们对水质安全的要求，再次对饮用水水质标准进行了修订，水质指标增加到 35 项，使这一标准更加严格，更加科学，其中水质指标里包含 6 种有机物指标；在 2001 年 6 月 7 日，我国卫生部颁布了《生活饮用水卫生规范》^[11]。国家建设部于 2005 年颁布了《城市供水水质标准》CJ/T206-2005，于 2005 年 6 月 1 日开始执行^[12]，该标准检测的指标包括了 103 项指标，不但指标增多，而且水质标准更加严格。2006 年 12 月卫生部再次颁布了《生活饮用水卫生标准》GB5749-2006，于 2007 年 7 月 1 日起执行^[13]，该标准总共包含了 106 项检测指标。随着我国饮用水标准的发展，不但在水质指标数目上，而且在各个具体的指标值上也更为严格。通过对比 GB5749—2006 和 GB5749—85 《生活饮用水卫生标准》，可以让我们有个更直观的认识：

表 1.1 GB5749—2006 和 GB5749—1985 的对比

Tab1.1 Compared GB5749—2006 to GB5749—1985

项目 指标	GB5749— 2006 项目数	GB5749— 1985 项目数	指标项目数增减	指标值变化
感官性状，一般 化学指标	20	15	增加耗氧量、氨氮 硫化物、钠、铝	浑浊度不超过 3NTU 变为 1NTU
毒理学指标	74	15	增加了溴酸盐、氯 酸盐、锑、钡、 钼等 11 种无机物 及甲醛、三卤甲烷 等 48 种有机物物	砷从 0.05 变为 0.01、镉从 0.01 变 为 0.005、铅从 0.05 变为 0.01、硝酸盐 从 20 变为 10、四 氯化碳从 0.003 变 为 0.002(mg/L)
微生物指标	6	3	增加了耐热大肠 菌群、大肠埃希氏 菌、贾第鞭毛虫	总大肠菌群数从 3 个/L 变为不得检出

续表 1.1

项目 指标	GB5749—2006 项目数	GB5749—1985 项目数	指标项目数增减	指标值变化
其他	6	3	消毒剂增加了一 氯氨、臭氧、二 氧化氯	总 a 放射性从 0.1 Bq/L 为 0.5Bq/L

在新标准中，常规检测项目数目变化较大；高锰酸钾指数作为新增加有机物综合性指标限值为 3mg/L，这是相应于水源水耗氧量应小于 4mg/L 制定的，因一般常规工艺能去除 20%~30% 的耗氧量^[15]；新标准规定常规水质指标检验项目中还增加了铝（0.2mg/L）和粪大肠菌群（每 100ml 水样中不得检出）。随着我国经济水平的提升，科学技术的进步，我国饮用水标准也已经接近国际标准见表 1.2；

表 1.2 国内外水质标准项目数对比

Tab1.2 compared domestic and international water quality standards for the number of items

指标	指标项目数					
	中国		美国		WHO	
	1985	2006	1997	1999	1984	1998
感官、一般化学指标	15	20	12	15	15	27
无机物	10	21	10	16	9	18
有机物	2	29	1	29	4	28
农药	2	24	5	24	9	37
消毒副产物	1	4	1	1	2	18
细菌	3	6	1	6	2	2
放射性物质	2	2	2	3	2	2
总计	35	106	32	94	43	132

总之，伴随着社会的进步，工业的发展，水源水的污染也逐渐加剧，特别是有机物污染物。在标准的完善过程中有两点得以突出：（1）有机污染物，消毒副产物和农药等水质指标数目增多；（2）与有机物联系紧密的水质指标，如大肠杆菌和浊度要求越来越严格。标准的修订和完善是为了满足人们对水质要求和满足人们健康饮水的需要，同时也对水处理工艺研发、水质标准的检测和水厂的运行提出了新的、更高的要求。

1.3 常规水处理工艺的局限性

从十九世纪的过滤净水技术到二十世纪的混凝、沉淀、过滤、消毒的常规处理工艺，水污染处理工艺及处理方法逐渐发展并趋于完善^[16-17]。虽然水处理技术在不断发展，但是这些常规的水处理技术仍然为世界上大多数水厂所采用，它们是主要的水处理工艺。但常规水处理工艺主要是去除水源中的悬浮物、胶体杂质和细菌，而对溶解性有机物的处理效果是很有限的，仅能够去除 20%-60%^[18-19]。

在常规混凝过滤工艺条件下，可以有效去除水中以悬浮形式存在的颗粒物；对于有机物，较大分子量的有机物多为憎水性，混凝去除效果较好，而较小分子量的有机物多为亲水性，混凝去除效果差^[20]。水厂常规处理只对大分子可进行有效地去除，而对小分子去除基本上是无效的^[21]。近年来，怎样有效的去除有机污染物已经成为摆在我们面前的，迫切需要解决的水处理技术问题之一。因为水中天然有机物（NOM）的存在，不但造成水质感官指标差（嗅、味、色）而且有可能造成管网中繁殖生物，有机污染物的迁移和转化等一系列问题；同时，因为有机物的存在，为了满足水质指标的要求，需要增加水处理过程中的药剂投加量，而且单纯的增加混凝剂 PAC 的投加量，不但会增加水厂的运行成本，使单位体积制水成本提高，而且混凝剂的大量投加会增加水中副产物，影响水厂的出水水质，水质难以得到保证^[22-24]。更为严重的是，这些有机污染物在氯化消毒过程中会与氯反应生成三氯甲烷（THMs）和卤乙酸（HAAs）及氯代烃类等致癌物、致畸或者致突变物质。所以为了保障饮用水安全，必须有效地去除水体中的有机污染物。而且随着人们对水中有机物去除的重视，混凝去除水中有机污染物的研究也是近年来的重要研究课题^[25-27]。水处理工作者对有机污染物去除的研究标志着水处理一个新时代的到来。而且也说明人们对水质的认识有以前的感官指标提高到对水本质属性的修复，着重预防、控制水体的长期的、潜在性的危害。

伴随着污染的加剧和水质标准的提高，常规工艺不能满足现实需求的矛盾，预氧化技术也就应运而生；预氧化是在水处理前端投加氧化剂以强化常规水处理工艺的水处理技术。自从 1970 年 Diaper 等人最先提出预氧化（当时称之为预臭氧化 preozonation）的处理效果后，人们对预氧化作了大量研究。化学预氧化是通过在给水处理工艺前端投加氧化剂强化其处理效果的一类预处理措施。化学预氧化的目的主要为去除水中有机污染物和控制氯化消毒副产物，从而保障饮用水的安全性。此外，预氧化还可用于除藻、除臭味、除铁锰和氧化助凝等。在预氧化过程中，氧化剂和水中多种成分作用，能够提高对有害成分的去效率，但在一定条件下也会产生某些副产物。各种氧化剂作为预处理药剂对给水处理的综合影响程度差别较大。目前能够用于给水处理中应用较多的氧化剂主要有臭氧、过氧化氢、高锰酸钾、氯、二氧化氯等。高锰酸钾是一种强氧化剂，广泛地用于水处理，

控制嗅和味，去除铁、锰等，同时高锰酸钾还具有微絮凝作用。高锰酸钾在中性条件下对有机污染物和致突变物质有较好的去除作用，且反应生成的水合二氧化锰对有机污染物和致突变物质的去除有吸附、助凝作用^[30]。高锰酸钾应用于水处理具有价格低、使用方便等优点；而且用高锰酸钾去除与控制水中有机污染物不必改变常规净水工艺，只需在投加混凝剂之前或同时投加高锰酸钾溶液，操作简单易行。过氧化氢氧化性也较强，安全易得，故为氧化技术中的常用氧化剂。在一定的条件下，可产生氧化性极强的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ，使水中有机物得以氧化而降解，而且过氧化氢的分解产物是水和氧气，不会产生新的污染物，被称作绿色氧化剂^[39]。臭氧是一种强氧化剂，应用臭氧处理饮用水的研究较多。因为其氧化性较强，对水中有机物作用效果明显，现在臭氧已被使用去除水中的有机污染物^[42—43]。臭氧易和水产生分解反应，受到水中氢氧根催化而进行分解，反应过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 及 $\cdot\text{HO}_2$ 等自由基皆含未配对电子，因此活性更大，氧化力更强；目前臭氧主要在饮用水中主要用于除藻、除有机物和消毒等。氯和二氧化氯是目前广泛用于饮用水的消毒，也具有一定氧化能力，但其易于和水中有机物作用生成三氯甲烷、卤乙酸等消毒副产物，作为去除有机物的氧化剂可能会生成更多的、危害更大的副产物。

1.4 预氧化联合混凝的研究现状

1.4.1 高锰酸钾研究现状

高锰酸钾是一种常见的、有效的的预氧化剂，其在水处理方面的应用有以下几个方面。

① 高锰酸钾去除水中二价铁、锰^[28]

应用高锰酸钾的氧化作用去除水中铁、锰离子。当 Fe^{2+} 处于游离态，在 PH 大于5的条件下可以被高锰酸钾迅速氧化；在 PH 大于5.5的条件下处于游离态的 Mn^{2+} 可以被高锰酸钾快速氧化；当水中有有机物存在时， Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的去除率会明显降低。而且天然有机物的种类不同时，对 Fe^{2+} 去除率的影响也不同，铁与富里酸形成的络合物易于铁盒腐殖酸形成的络合物去除。水中存在溶解性有机物 DOC 时，有机物和 Mn^{2+} 之间存在比较明显的竞争关系，使实际消耗的高锰酸钾的量大于理论得出的数值^[29]。高斌等人对保定中法供水有限公司的原水的处理研究表明，含氨氮、锰、硫化氢高的源水通过采取投加高锰酸钾和氯措施，可使出厂水水质达到国家《生活饮用水卫生规范》^[24]。

② 高锰酸钾预氧化对有机物去除的影响

在水体中，有机物可与高锰酸钾之间发生复杂的作用，不但有有机物与高锰酸钾的直接作用；也有在反应过程中，高锰酸钾形成的二氧化锰对水体中微量的、

有机污染物的催化与吸附作用：同时还有高锰酸钾在反应过程中产生的介稳状态的中间产物的氧化作用^[30]。曲久辉院士在硕士期间，研究了通过高锰酸钾预氧化对沈阳地下水中有机的去除，并运用 GC—MS 分析方法对水中有机污染物的改变做了分析。

结果表明，水中有机物可以被高锰酸钾很好的去除；高锰酸钾处理后，水体中的大部分物质的色谱面积有了显著的下降。而且，可以 100% 的去除个别污染物，对所检出的“三致”污染物和优先污染物也有较好的去除效果^[26]。马军在其博士论文(1990 年)中对高锰酸钾氧化去除纯水溶液中的丙烯酰胺、氯酚和加入到天然地表水中的氯酚、丙烯酰胺进行了研究，并对其影响因素进行了探讨，结论表明高锰酸钾对氯酚、丙烯酰胺这两种物质均有良好的去除效果^[27]。

③ 高锰酸钾预氧化对减少三卤甲烷 (THMs) 等消毒副产物生成量的影响

SINGER PC, BORCHAD JH 和 COLTHURST JM (1950) 的研究表明，在高锰酸钾氧化的过程中，高锰酸钾在满足水体需求量后的高锰酸钾消耗量与氯化消毒副产物减少量成正比。高锰酸钾预氧化可使得加氯点后移——如移至滤后，从而减少了氯与 THMs 前质物的作用^[31]。COLTHURST JM 和 SINGER PC (1952) 的研究表明，通常，在水处理中投加高锰酸钾能在一定的程度降低源于腐殖酸的氯化物的生成势^[32]。而且高锰酸钾和 TOC 比例的增加可以显著的降低氯化物的生成势。当 pH=7.0 时，二氧化锰并不能吸附腐殖质，所以，二氧化锰单独投加时，氯化物的生成势不降低。有的研究也表明，Ca²⁺能加速二氧化锰对腐殖质的吸收^[30]。马军和李圭白(1992、2001)的研究表明高锰酸钾预处理可使得后氯化过程中致突变物质生成量明显下降^[33]。

④ 控制饮用水中的臭味^[34]

臭味是许多自来水厂较易遇到的问题。投加高锰酸钾可以氧化很多种水中产生臭味的物质。0.5~2.0mg/L 的高锰酸钾投加量即能够满足除去水中臭味的需求。高锰酸钾去除臭味物质主要是通过氧化作用去除或者把产生臭味的物质氧化成为不产生臭味的物质。高锰酸钾氧化的另外一个特点是水中具有较大耗氯量的成分已被高锰酸钾氧化，这样进一步减小了后续消毒中的投加量，从而降低由于加氯产生的臭味^[28]。

⑤ 高锰酸钾预氧化对除藻的影响

高锰酸钾既是一种有效的、也是一种常见的杀藻剂；高锰酸钾的投加能够有效的使藻类的去除率的得到提高，而且在水体呈现碱性时除藻效果最好，一般投加量为 1~3mg/L、接触时间 $\geq 1\sim 2h$ ^[36]。对于藻类水体，经过高锰酸钾或者高锰酸盐复合药剂预氧化处理后，水体中藻类可以得到显著的减少，去除率提高较显著，而且通过预氧化处理后紫外吸收光度也有所降低，相比于预氯化技术其效果

较好^[35,36]。黄晓东等人对某市富营养化水源水进行了化学预氧化试验研究及初步评价,研究表明,高锰酸钾具有很好的杀藻效果,当投加量为 0.6mg/L 时,对藻类的杀灭率已近 90%^[37]。当继续增加高锰酸钾的投量,出水浊度会出现增高的现象。同时,高锰酸钾本身有颜色、呈现紫红色,当高锰酸钾投加到一定的量容易使水体色度增加。此外,水体经高锰酸钾预氧化后,还要注意出厂水的锰是否会超标。

1.4.2 过氧化氢研究现状

纯过氧化氢(H_2O_2)物理特性是淡蓝色、具有粘稠状液体,熔点 -0.43 摄氏度,沸点 150.2 摄氏度,在 0 摄氏度时液体的密度是 $1465kg/m^3$ 。纯的 H_2O_2 化学性质比较稳定,在没有杂质污染并且储存条件良好的情况下。可以长时间的保存不分解。但是当温度达到 144 摄氏度以上时,会发生快速分解而爆炸。过氧化氢(H_2O_2)的氧化还原电位较高,其氧化性仅仅比臭氧弱,能够通过氧化作用,直接去除水体中微量的有机污染物。而且,其本身只有氢、氧两种化学元素构成,氧化后生成水氧气和水,不会给氧化后的水体引入新的杂质,是一种比较理想的预氧化剂。

过氧化氢配制成的水溶液的质量比浓度可以达到 86%,但为了保证其安全,要进行必要的处理。过氧化氢本身作为弱酸,但是其低浓度水溶液却呈现出中性。过氧化氢的具有氧化还原的重要特性。在碱性或者酸性条件的溶液中,过氧化氢呈现出来的都是强氧化性,只有在遇到氧化性更强的氧化剂的情况下,它才呈现出还原性,例如碰到高锰酸根等等。在溶液呈现酸性条件的条件下,进行氧化反应的过氧化氢反应速度往往很慢;但是,当溶液呈现碱性时,过氧化氢进行的氧化反应往往很快。一般情况下,过氧化氢配制的溶液常常作为氧化剂使用,作为氧化剂,过氧化氢具有一个重要的优点——不会对水体造成新的污染,也不会引入新的杂质。过氧化氢溶液常和亚铁离子配合使用,这就是常见的 Fenton 试剂^[38]。Fenton 试剂作为过氧化氢和亚铁离子配合溶液,具有良好的氧化特性,它的使用历史也比较久,可以追溯到 100 年前,在环境污染治理、医药卫生、精细化工等领域运用比较广泛^[39]。

过氧化氢作为一种水处理的预氧化剂,其具有如下的特性:

- (1)化学性质稳定,在存储放置的条件下,其损失率较低,有利于长期保存;
- (2)存储比较安全,不具有腐蚀性,液体处理也比较容易,只需要一些比较简单的设备;
- (3)可以很完全的与水混合,没有溶解度的限制;
- (4)对水体不造成污染,不会引入新的杂质,很好的适应环保的要求;
- (5)氧化时具有较高的选择性^[39]。

起初,过氧化氢应用在如纺织废水、造纸水和染料废水等有机污染严重的废水的处理,Ledakowcz在生物处理和氧化相结合的基础上,研究了在氧化剂浓度不

同的条件下, 氧化处理纺织废水后对后续处理单元中微生物生长状况的影响, 结果证实最好的生物预处理是紫外-过氧化氢-臭氧和紫外-臭氧, 可以使纺织废水的可生物处理性得到明显的改变, 并且存在的微生物受到的影响较小, 仅在10%左右^[40]。在垃圾渗滤液中存在的有毒有害物质较多, 其中难以被生物降解的有机污染物的比例较大, 所以经过生物处理单元处理后仍有大量的有机物质存在, 其中COD、TOC、TOX分别为 1290mg/L、378mg/L和1.3mg/L, 而TOX、COD、TOC可以被过氧化氢有效的去除, 去除率可以达到83%和69%。Wezel研究了高级氧化技术处理含有高浓度的有毒有机物、如PAHs、多环芳烃、氯酚等的垃圾渗滤液, 结果证实经过过氧化氢氧化后, 可以使TOC的去除效果得以提升, 去除率增加10%~20%。而且, 含氰和硫的废水也可以用过氧化氢进行处理^[41]。

随着有机物染污的日益加剧, 饮用水安全面临严峻挑战; 目前, 常规的饮用水处理设施又不能有效地将这些有机物污染物降解去除, 为了解决这一现状, 一些水处理工作者把过氧化氢作为氧化剂运用到给水处理中。目前过氧化氢常用在有机物和藻类, 以及地下水铁锰和其他微量重金属的去除^[41]。

1.4.3 臭氧预氧化研究现状

①预臭氧氧化去除水中无机污染物研究^[42—43]

水体经臭氧预氧化处理后, 再和混凝过滤/絮凝/澄清等单元结合联用, 这样就可以使产生于氧化过程中的不溶物质得以去除, 可以使金属离子等得以有效地去除, 如铁、锰等。和 Mn^{2+} 相比, Fe^{2+} 更容易被臭氧所氧化。所以在同时存在 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 时的条件下, Fe^{2+} 会使臭氧被迅速的消耗掉。因此在铁和锰同时存在的地下水中, 在低臭氧投加量低的情况下, 被氧化的 Mn^{2+} 的量一般较少。必须是在水体中存在的 Fe^{2+} 被完全氧化的情况下, Mn^{2+} 才能被氧化。对于含有有机物较少的水或者地下水, 在不含有其它的还原性物质的条件下, 氧化铁锰需求的氧化剂臭氧的量和理论值比较接近, 但是, 臭氧投加过量时, 锰将会被氧化生成高锰酸钾, 不同于其它氧化剂的是, PH 对臭氧与铁锰之间作用的影响比较小。氧化后臭氧转化为氧气, 所以臭氧预氧化处理水体的同时还有向水中充氧的作用。

臭氧可以缓慢的把氨氮氧化成为硝酸根, 硝酸根可以被粒状活性炭滤池或者砂滤池中的微生物通过代谢同化和硝化而被去除。同时, 臭氧可以迅速氧化 Br^- 生成 $HOBr$, 然后再与氨反应, 形成 N_2 和 $Br^-:Br^-$ 可再被臭氧氧化, 直至将氨全部去除^[44]。臭氧与生物活性炭连用对处理高氨氮原水有一定效果^[45]。

②臭氧预氧化对水中有机污染物的去除

腐殖酸经过臭氧预氧化后, TOC 或者减少亦或者不变^[46]。天然水体中的有机物经预臭氧氧化后, 会产生一些分子量小的有机物, 活性炭吸附易于吸附这些物质, 但是臭氧预氧化会使有机物的极性得到增加, 这反而使活性炭对它们的吸附性能

降低。不过最终结果证明采用 O_3/GAC 联用的方法能有效的降低 DOC，原因是预臭氧氧化增强了有机物的可生物降解性^[47]。水体中的有机物质可以臭氧发生复杂的反应，反应后使有机物的被氧化破坏，同时副产物也在反应中产生。所以，在臭氧氧化试验中不但要检测有机物浓度在水体中的变化，而且要对氧化后的水体进行毒理试验，以此来评价水质受臭氧的影响程度的大小。有研究资料表明，一般臭氧与水中有机物反应所产生的初级中间产物的毒性较大(如 Ames 试验表现出阳性结果)，因而在低臭氧投加量下，水的致突变活性反而有所升高，但在较高的臭氧投加量下，致突变活性又会下降，说明所产生的致突变中间产物可进一步被臭氧破坏^[29]。

③预臭氧氧化对色度的去除^[29]

水中的铁、锰，颗粒无、悬浮胶体和溶解性有机物可以引起水体色度，其中比较容易去除是由于散射和光吸收引起的表色，而真色因为是有溶解有机物造成的，去除困难。具有双键和芳香环等特征结果的有机物是致色有机物，主要物质是富里酸和腐殖酸。氧化剂臭氧可以和饱和的化学键反应，破坏致色有机物的碳碳双键以去除掉真色，臭氧投加量的大小和接触时间的长短决定了真色的去除程度；铁、锰等离子可以被臭氧氧化为难溶物；臭氧还可以产生微絮凝效应，这使得颗粒物和有机胶体在混凝时易于去除。通常，一般情况下， $1\sim 3\text{mg}O_3/\text{mgC}$ 可以使水体呈现的大部分色度被去除。臭氧对色度的去除速率和接触时间有关，在刚接触初期，速度降低速率比较快，当色度降到一定程度后就难以再继续降低。一些研究结果也证明，对色度在 20—50 度范围内的水体，在水体中投加 $1\text{mg}/\text{L}O_3$ 就可让水体的色度下降 10 度左右。

④预臭氧氧化对臭味的去除^[48]

如果水中存在真菌，放线菌，藻类、腐殖质等，则水体会产生臭味。目前，已经查明的致臭物质主要有 2, 4, 6—三氯回香醚、2—甲基异冰片、土臭素等。水体中异臭物质的阈值比较低，仅为 $(5\sim 10)\times 10^{-3}\mu\text{g}/\text{L}$ ；但是投加臭氧去除嗅和味的效率很高，一般臭氧投加量为 $1\sim 3\text{mg}/\text{L}$ 之间时，臭味就可以达到规定阈值。美国洛杉矶水厂 10 年的运行经验证实了预臭氧氧化控制饮用水异臭的有效性^[49]。经过混凝、臭氧氧化、生物活性炭处理的异臭物质甲基异冰片和土臭素等可以 100% 被去除。

许多研究证明，水中的臭氧可以自我分解，发生复杂的、连锁的反应，并在这一过程中生成氢氧自由基($\bullet\text{OH}$)，其具有较强的氧化性。所以，在臭氧氧化反应的过程中、不仅臭氧分子在起氧化作用，在臭氧分解过程中产生的氢氧自由基($\bullet\text{OH}$)。试验也证明异臭的污染物质与臭氧之间的反应以表示成下列 1 级反应：

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (1.1)$$

式中:c—浓度:

k—1 级反应速度系数。

反应速度系数与氢氧自由基浓度、臭氧分子浓度有关, 可以表示成下式:

$$k = k_1[O_3] + k_2[\bullet OH] \quad (1.2)$$

试验研究也表明, 在确定臭氧投剂量时, pH 值对反应系数 K 有较大影响, 当 pH 值从 5.9 增加到 8.1, 反应速度可以增大 3~4 倍。这是由于在臭氧自我分解时, 首先开始于氢氧根与臭氧的反应, 而 pH 值对这一反应过程有很大影响。而且, $\bullet OH$ 对水中异臭物质的去除其主要作用。在不同 pH 值的条件下, $\bullet OH$ 其不同的作用; pH=5.9 时, $\bullet OH$ 起到的作用约在 70%, 而在中性水中, 起到的作用约为 90%, 当 PH 升至 8.1 时, $\bullet OH$ 起到的作用约为 92%, 在这一 pH 值时, (2) 式中的 $k_2[\bullet OH]$ 对 1 级反应速度起到了决定性的作用。

水体中很多其他的有机物浓度量级都是 mg/L, 远大于异臭味物质。臭氧也会和水体中这些有机物发生反应, 从而对臭氧去除水中异臭味物质有影响作用。但是在试验中也发现, 在有腐殖酸存在, 且其浓度小于 3mg/L 时, 臭氧对异臭物质去除的速率却加快。但是在腐殖酸的浓度大于 3mg/L 后, 臭氧对异臭物质去除的速度变慢。出现这一现象, 有一种解释为腐殖酸浓度低, 臭氧消耗的较少, 而且又可以使臭氧的自我分解得到促进, 使氢氧自由基生成的更多, 所以对去除异臭物质产生有利影响。

⑤臭氧预氧化对混凝的强化作用

近年来, 人们对预臭氧化作用研究较多, 很多学者认为臭氧对地表水有一定的助凝作用^[50-51], 但在大多数情况下其助凝作用是在臭氧投量较小时表现出来的^[52]。臭氧投加量过高可以引起出水浊度的升高。所以对于特定的水质、臭氧有一个最佳剂量。影响预臭氧化助凝效果的主要因素是: 原水 TOC、硬度、预臭氧化及混凝条件、藻类种属及数量、浊度^[53]。不同原水的预臭氧化助凝效果差别较大^[54], 当水体中 TOC 含量小于 2mg/L、CaCO₃/ TOC 大于 25mg/mg 时, 微絮凝较易在原水中发生, 颗粒物决定了混凝剂的投加量, 臭氧适宜的投加量约为 0.5mgO₃/mgTOC: 当水体中有机物 (TOC) 含量高时, 臭氧对原水进行氧化时, 则有可能会有大量的高电荷和分子量小的有机物产生, 这就对混凝和过滤产生不利影响。

Martin R Jekel 提出预臭氧化助凝的可能机理是^[55]: 使水体中有机物含有的含氧官能团增加、如羧酸等, 从而使这些有机物同钙盐、金属盐类的水解产物等作用产生聚合体, 则胶体颗粒表面有机物之间的静电作用降低, 使有机物相互聚合, 聚合电解质形成, 通过聚合电解质的吸附架桥能力, 使藻类脱稳共沉淀。Reckhow 等人(1986 年)提出, 臭氧助凝可能存在以下五种作用机理^[56]:

臭氧氧化处理后有机物羧基增多,使有机物与镁、铝和钙等离子络合,从而更易于吸附在金属离子形成的沉淀物表面;

臭氧氧化后,附着在胶体颗粒上的有机涂层被破坏,降低有机物的分子量,使胶体颗粒间的空间阻碍减小;

臭氧也可能使金属离子和有机物之间的连结键,使金属得以脱离而参与絮凝;

臭氧可以氧化破坏藻类,从而使生物聚体释放出来,在混凝过程中作为助凝剂:

腐殖物质经过臭氧处理后,处于介稳状态的腐殖物质发生氧化聚合(oxidation—polymerization),稳定性降低。

Grasso 等人(1988 年)通过凝胶色谱和液相色谱验证了 Reckhow 所提出的氧化聚合作用,发现臭氧与水中腐殖物质作用后,产生了一些分子量较高但极性较小的有机物^[57];王敏等(2006)通过超滤膜分离和树脂分级技术,也证实了在 O_3 投量为 1.1mg/L 时,有机物的憎水性增强,而臭氧投量为 4.4mg/L 时,有机物中亲水性增强;王晓昌,金鹏康的研究结果也证明经臭氧氧化后大分子量有机物比例相对降低,小分子有机物相对增加^[58]。

⑦臭氧预氧化对藻类的去除

近年来,臭氧预氧化作为一种除藻的措施被欧美等国家采用。臭氧氧化性很强,对杀藻效果较好,而且死亡后的藻细胞比较容易被后续的处理设施去除。有研究表明,臭氧能有效灭杀藻类(藻类总数平均为 300 万个/ mL ,藻毒素 $0.36\text{—}0.60\mu\text{g/L}$),破坏藻体,使藻毒素释放出来,臭氧对藻毒素的去除非常有效^[59],能最大去除含藻水中 96% 的藻毒素^[60]。臭氧预氧化后,使藻类细胞裂解,藻类被杀死,藻类死亡以后比较容易通过后续处理设施去除。藻类细胞的裂解程度和臭氧投加量相关。臭氧投加量的加大可以提高除藻效率,南非 wiggins 水厂以高藻水库水为原水,在原水微蓝藻含量为 38.9 万个/ L 的情况下,投加 $3.2\text{mgO}_3/\text{L}$, $5.0\text{mgO}_3/\text{L}$, $7.6\text{mgO}_3/\text{L}$ 预氧化时的除藻率分别为 39% , 58% , 90% ^[61]。经过臭氧氧化的藻类释放的土腥臭代谢物可以被臭氧迅速氧化去除,其他氧化剂并不能有效地消除这些具有味和臭的代谢物,这是臭氧氧化剂的优势。但是,由于藻类细胞在尺寸、形状、表面性质和移动性上的巨大差别,臭氧对混凝除藻的影响有着很大的个体差异性^[62]。

⑦预臭氧化对降低消毒副产物的影响

臭氧处理水中 THMs 前驱物质主要通过两个方面的功效来完成:一是通过臭氧对有机物的直接氧化来削减 THMs 生成能,二是通过臭氧氧化改善有机物的生化降解性,从而通过后续的生物处理(如生物活性碳来削减 THMs 生成能)^[48]。

预臭氧化去除 DBPs 前驱物质的效果取决于原水水质及预臭氧化条件,主要是

TOC 及 Br^- 含量、有机物性质、臭氧投加量及时间、水温、pH 等^[63]。当水中重碳酸盐含量较高时，臭氧预氧化对卤仿生成势 (THMFP) 的降低幅度较小较大：当水中重碳酸盐含量较低时，臭氧预氧化对 THMFP 的降低幅度较小^[29]。虽然目前对预臭氧化控制 DBPs 的效果说法不一，但以降低 DBPs 前驱物质含量的居多^[64-65]。一般情况下，臭氧并不能彻底氧化有机物生成水和二氧化碳，只能改变有机物有的性质和有机物的状态，有机物分子量变的更小。而且天然有机物结构复杂，臭氧氧化的整个过程很难描述成确定的方程式，但是能确定的是臭氧主要与官能团发生反应。氧化后的产物大部分是醛类、过氧化物、羧酸类、酮类等有机物。有些难降解的有机物通过臭氧氧化成为易生物降解的物质^[66]。臭氧预氧化是否可以直接的减小 THMs 的生成能，这和卤素产生作用的条件下，THMs 的生成机理相关。鉴于 THMs 前驱物的结构差异，THMs 可以藐视为如以下两种生成形式：

(a) 存在前驱物质—发生卤化反应—发生加水分解反应—生成 THMs

(b) 存在前驱物质—发生氧化反应—发生卤化反应—发生加水分解反应—生成 THMs

在 (a) 中，卤化反应速度进行的比较快，水解方面速度慢于卤化反应，所以加水水解反应阶段的速度控制着整个反应进程的速度；在 (b) 中，前驱物质发生氧化才能进行卤化反应，而在一般条件小，氧化速度进行的比较缓慢，所以对整个过程起控制的是氧化反应。所以，在模式 (a) 中，前驱物质生成 THMs 比较容易。在臭氧处理时，当臭氧氧化处理的条件强于氯消毒，经过臭氧氧化后的产物就不会在用氯消毒时再次与氯反应，就可以降低 THMs 的生成能。和这不同的是，在 (b) 模式中臭氧氧化前驱物质后，使前驱物质处于卤化反应所要求的状态，氯一接触到这些物质卤化反应就迅速进行，加快了生成 THMs 的速度。(a) 模式中苯二酚是比较有代表性的有机物，(b) 模式中柠檬酸是比较有代表性的有机物。对于柠檬酸，经臭氧处理后，THMs 的生成能反而出现可能增加情况。对于含有这种有机成份的原水，一般应避免采用臭氧处理，必要时也可以考虑加大臭氧浓度或延长臭氧接触时间，使臭氧预氧化产物达到不再会与氯发生反应的深度氧化阶段^[48]。

Richard 等的研究结果表明^[67]，当臭氧投加量 $0.7\text{mgO}_3/\text{mgTOC}$ 时，特定原水被氧化后，可以去除 20%~30% 的 THMs、HAAs、TOX 的前驱物质，而臭氧投加量的持续增加效果去除的前驱物变化甚微；对含溴原水预臭氧化后，含溴的 DBPs 量明显上升，提高臭氧投加量虽然会降低溴代物，但却生成有害的溴酸盐^[43]。

1.5 研究的目的及意义

重庆嘉陵江春季和夏季原水水质各有特点：春季时由于地表经过冬季沉积的有机物被冲入江中，水中含有腐殖质等天然有机物浓度较高，水质复杂；夏季水浊度则较高，两类水均存在一定处理难度。为了解决现有混凝工艺处理上述两种水质的困难，保障饮用水的安全，需提高混凝工艺对嘉陵江春季和夏季水的处理效能。本课题基于预氧化工艺对混凝的强化作用，考察上述两类水经高锰酸钾、臭氧、过氧化氢三种氧化剂预氧化协同混凝的性能和效果，寻求适合处理这两类水质的氧化剂以及具体的运行参数；以提高混凝对有机物的去除效果，减少混凝剂投加量，降低因过量投加混凝剂带来的风险。

1.6 研究内容

本课题以重庆长江上游嘉陵江春季和夏季水做为研究对象，选取水体中的有机物和浊度做为目标，通过试验研究臭氧、高锰酸钾、过氧化氢预氧化对混凝去除水中有机物和浊度的影响，选出适合处理嘉陵江水质的氧化剂，确定氧化剂较优的投加量。具体内容有：

- ①源水水质调查及其特征分析；
- ②混凝对长江上游嘉陵江源水有机物的去除效果；
- ③预氧化对混凝去除有机物的作用效果；
- ④预氧化及预氧化协同混凝对水中各个分子段有机物分布影响。

2 试验设计及测试分析方法

2.1 试验所用药品及玻璃器皿

药品：高锰酸钾（化学纯），过氧化氢（化学纯），聚合氯化铝（PAC），腐殖酸（化学纯），高岭土（化学纯），微滤膜，超滤膜，氧气，氮气。

2.2 试验测试所用的主要仪器及测定方法

本实验所用的主要仪器及测定方法：

①浊度：浊度仪 2100Q Turbidimeter Hach 测定

②TOC：总有机碳测试仪，通过燃烧氧化，非分散红外吸收法测定 TOC：水样经处理后，直接取样测定。

③胶体 Zeta 电位：达尔文 zeta 电位仪测定；水样经处理后，取样测定。

④ UV₂₅₄：752 型紫外分光光度计；用 0.45 μm 微滤膜过滤处理后水样，过滤后水样用光程为 1cm 的石英材质的比色皿，在 254nm 处测定水样的吸光度值。

⑤混凝试验搅拌用深圳中润 ZR4-6 六联搅拌机

⑥分子量切割：用上海摩速超滤杯，有效容积为 300ml，氮气提供压力，压力大小为 0.2~0.3MP，超滤膜为上海摩速提高的超滤膜。有机物分子量分离操作方法^[69]：

⑦臭氧发生器：JSF-FY50C 移动是臭氧发生器，用纯度为 99.9%的氧气为臭氧发生器气源。

⑧PH：YSI 公司生产、型号为 PHS-3C 的便携式精密 pH 计。

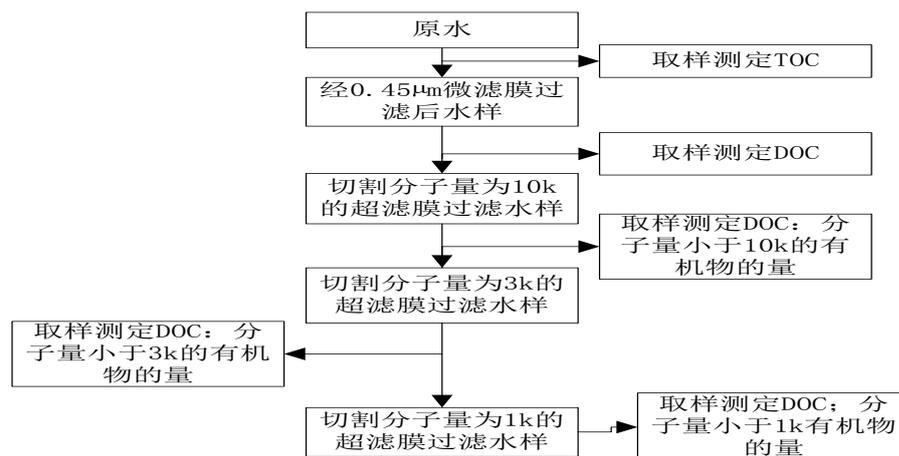


图 2.1 有机物分子量分离流程

Fig 2.1 organic molecular weight separation process

2.3 嘉陵江水监测指标分析

2.3.1 水质分析

本试验用水采用试验室配水。嘉陵江监测数据来自重庆水质监测站监测数据，选取的监测点为高家花园水厂；监测数据分析见表 2.1

表 2.1 2008、2009 嘉陵江水质监测数据分析

Fig 1.1 The jialing river water changes in 2008、2009

2008 年重庆段嘉陵江水质												
指标	1 月			2 月			3 月			4 月		
	高值	低值	均值	高值	低值	均值	高值	低值	均值	高值	低值	均值
浊度 (NTU)	10.8	5.2	7.4	16.6	5.95	9.39	16	7.2	10.8	145	7.9	24.8
COD _{Mn} (mg/L)	2.57	2.1	2.4	3.12	2.27	2.62	3.68	2.98	3.22	3.44	2.9	3.23
指标	5 月			6 月			7 月			8 月		
	高值	低值	均值	高值	低值	均值	高值	低值	均值	高值	低值	均值
浊度 (NTU)	68	6.43	22	1100	6.5	43.8	1300	8.7	66.3	860	16.3	96.8
COD _{Mn} (mg/L)	3.53	3.04	3.2	3.42	3	3.09	3.52	2.88	3.12	3.7	2.7	3.08
指标	9 月			10 月			11 月			12 月		
	高值	低值	均值	高值	低值	均值	高值	低值	均值	高值	低值	均值
浊度 (NTU)	860	15	115	2970	15.9	115	43.2	9.9	19.2	14.4	6	9.1
COD _{Mn} (mg/L)	3.7	2.7	3.3	3.86	3.12	3.32	3.66	2.82	3.22	3.34	2.88	3.13
2009 年重庆段嘉陵江水质												
指标	1 月			2 月			3 月			4 月		
	高值	低值	均值	高值	低值	均值	高值	低值	均值	高值	低值	均值
浊度 (NTU)	10	5	6.7	13	63	8	13.8	5	7.78	27.4	4.3	9.54
COD _{Mn} (mg/L)	3.86	2.04	2.6	4	2.27	3.05	3.42	2.34	2.82	3.24	2	2.65

续表 2.1

2009 年重庆段嘉陵江水质												
指标	5 月			6 月			7 月			8 月		
	高值	低值	均值	高值	低值	均值	高值	低值	均值	高值	低值	均值
浊度 (NTU)	230	6.8	27	158	9.36	37.3	3570	9.7	586	1300	20	187
COD _{Mn} (mg/L)	3.53	3.04	3.2	3.63	2.77	3.23	13.9	2.85	4.66	6.48	2.92	3.43
指标	9 月			10 月			11 月			12 月		
	高值	低值	均值	高值	低值	均值	高值	低值	均值	高值	低值	均值
浊度 (NTU)	2400	29.2	255	88	14.8	28.3	85	8.1	19.5	25	5.4	10.9
COD _{Mn} (mg/L)	12	3.12	4.3	3.96	3.16	3.45	3.34	2.84	3	3.12	2.78	2.98

根据嘉陵江原水监测数据分析知, 嘉陵江原水水质具有随时间变化大的特点, 浊度可以从 4.3NTU 上升到 3570NTU, 耗氧量可以从 2.0 上升到 13.9mg/L; 所以本试验综合参考水质的监测值, 选取嘉陵江比较有代表性的春季和夏季水作为试验对象, 浊度水平选择为 30~50、900~1000NTU。

冬季时, 雨水较少, 土壤中沉积了腐殖质类物质; 春季持续阴雨时由于土壤沉积腐殖质类物质被冲入江中, 造成有机物含量高, 色度较大, 水质复杂; 当春季有雨时, 连续监测 UV₂₅₄ 值变化, 当监测到 UV₂₅₄ 值升高时, 连续监测记录浊度、有机物值。

目前, 水体中有机物种类繁多, 不同原水有机物分子量分布不同。有研究证明, 有机物不同分子段在各个水处理工艺中也表现出不同的去除效果。所以为了使试验配水更好的模拟原水, 在试验前对原水的分子量进行了分析; 季节选择春、夏两季, 取样点选择在高家花园水厂取水口; 根据监测结果计算均值, 分析结果如表 3.1。

表 2.2 原水有机物分子量分布

Tab 2.2 organic molecular weight distribution of raw water

分子量	春季水有机物分布		夏季水有机物分布	
	TOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (abs/cm)	TOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (abs/cm)
>0.45 μm	0.79 ± 0.14		0.61 ± 0.123	

续表 2.2

	春季水有机物分布		夏季水有机物分布	
0.45 μm~10k	1.05±0.1	0.022±0.0025	0.65±0.378	0.013 ±0.0032
10k~3k	0.80±0.12	0.024±0.0025	0.68±0.213	0.016±0.0061
3k~1k	1.16±0.16	0.018±0.00058	1.03±0.191	0.017±0.0026
<1k	1.63±0.23	0.02±0.002	1.22±0.255	0.016±0.0025
总量	5.45±0.28	0.084±0.0025	4.19±0.545	0.062±0.0032

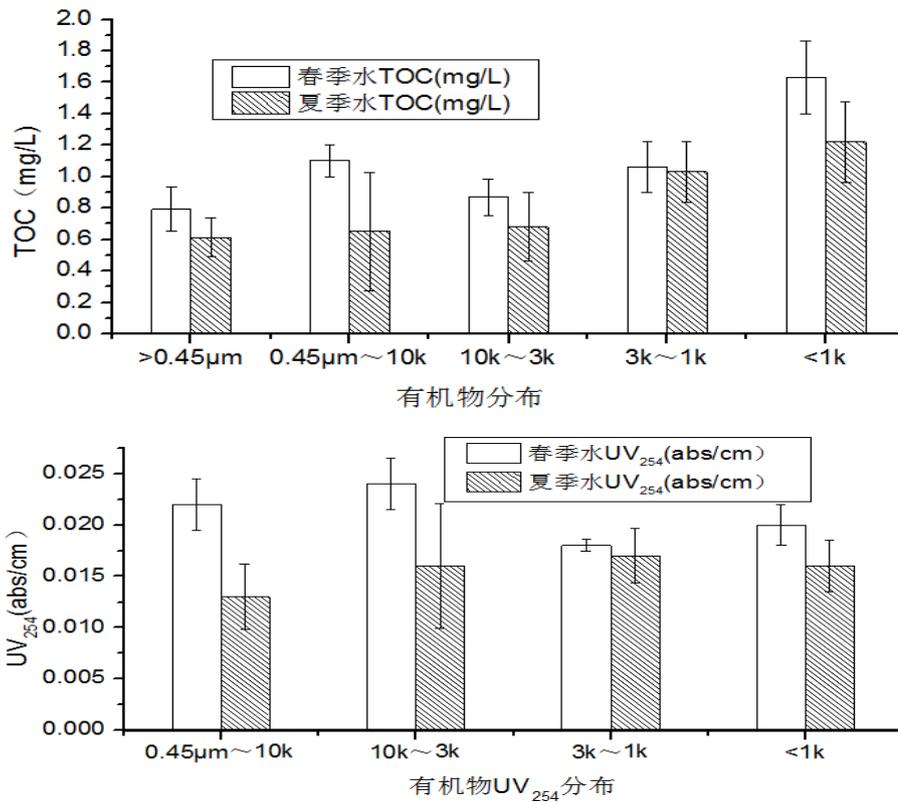


图 2.2 原水有机物分布

Fig 2.2 organic molecular weight distribution of raw water

由原水的分析数据知，对于嘉陵江原水，以分子量小的有机物居多；分子量小于 3k 的有机物占有有机物总量的一半以上；分子量大于 10k 的有机物占有有机物总量的 30% 左右。

春季模拟水质条件为：浊度 30~50NTU, TOC 为 5.5mg/L, UV₂₅₄ 为 0.08~0.09abs/cm;

夏季模拟水质条件为：浊度 900~1000NTU, TOC 为 4.0mg/L, UV₂₅₄ 为 0.06~0.07abs/cm。

2.3.2 试验配水

试验配水中有有机物用腐殖酸模拟。因为商用腐殖酸主要为大分子有机物，小分子有机物较少，所以用商用腐殖酸不能很好的模拟原水中有有机物的状态；为了更好的模拟原水水质，试验期间用商用腐殖酸和嘉陵江底泥提取的腐殖酸配水。

腐殖酸在不同的酸碱溶液中、呈现出的溶解性不同，根据腐殖酸的这种溶解度随 pH 值变化的特性，可以从水体沉淀物或者水体中提取腐殖酸。目前，国内外一般采用两种方法提取腐殖酸：第一种方法是从水中通过 RAD-8 型树脂富集^[69]；第二种方法是用 NaOH 溶液溶解水体中的沉淀，再通过调节 pH 值提取腐殖酸^[70]。因为本试验所用原水有机物含量不高，从水体富集腐殖酸比较困难，所以试验所需腐殖酸采用第二种方法从嘉陵江底泥中提取，提取流程如下图：

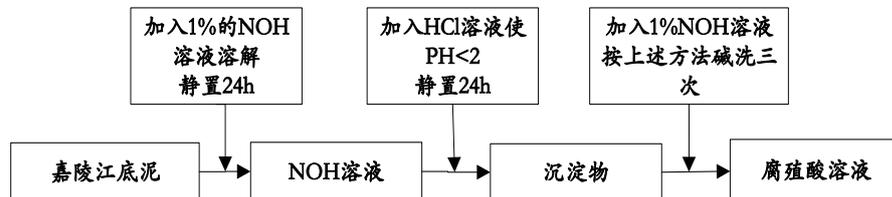


图 2.3 提取腐殖酸步骤

Fig 2.3 steps of extracting humic acid

配水方法：

配制储存备用腐殖酸溶液的方法：取 3g 腐殖酸加入到 1L NaOH 溶液中，用磁力搅拌器连续搅拌 8h，静置 4h，弃去不溶物，并测定备用液腐殖酸分子量分布。储备液于 5℃ 环境下保存。

配制高岭土储备液的方法：称取 10g 的高岭土，溶于 1L 超纯水中，用磁力搅拌器搅拌 5h，静置 30min，弃去沉淀物，液体备用。

浑浊度：投加高岭土备用液，搅拌 1h，沉淀 30min，使水的浑浊度达到试验用水需求。

有机物：试验时测定所用自来水中有机物分子量分布，并根据腐殖酸备用液的分子量分布确定配水需要商用腐殖酸和提取腐殖酸储备液的体积。移取备用液后，通过搅拌器搅拌 1h，使配水物质分布均匀。搅拌完毕后，取配水进行试验。

3 单独混凝去除嘉陵江春季和夏季水中有机物性能研究

3.1 强化混凝对水中有机物的去除效果

试验水质:

春季水质: 浊度为 39.3NTU, UV_{254} 为 0.083abs/cm, TOC 为 5.47mg/L;

夏季水质: 浊度 993NTU, UV_{254} 为 0.063abs/cm, TOC 为 4.0 mg/L; 两种水质的 pH 值为 7.5~8.0 范围内, 和 水体实际 pH 值 8.0 左右比较接近。

试验条件: 参考重庆水厂的 实际运行时 PAC 的投加量, 聚合氯化铝 (PAC) 的投加量选为 0、2.5、5.0、7.5、10.0、12.5、15.0mg/L。

混凝装置: 混凝装置为深圳中润 ZR4-6 六联混凝搅拌器。混凝条件为首先进行 30s 混合, 转速设置为 300r/min; 再进行混凝, 时间为 15min(120r/min 混凝 3min, 50r/min 混凝 12min); 静置沉淀 30min, 取沉淀后上清液测试各个指标。

配水水样混凝试验条件, 先以 300r/min 快速混合 30s; 再以 150r/min 慢速反应 3min, 以 50r/min 慢速反应 12min; 沉淀 30min 后测其各个指标。

3.1.1 PAC 强化混凝对浊度去除的效果

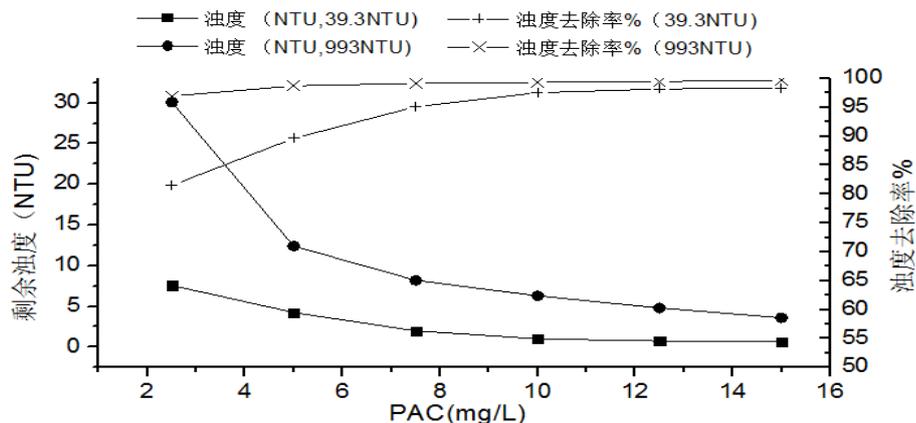


图 3.1 PAC 混凝对水体浊度去除的影响

Fig 3.1 removal of water turbidity by PAC

由图 3.1 知, 在混凝试验中, 试验水样剩余浊度和聚合氯化铝 PAC 投加量密切相关, PAC 投加量增加浊度的去除效果逐渐提高, 当混凝剂投加量大于 10.0mg/L 时, 继续增加混凝剂 PAC 的投加量, 浊度变化幅度减小。混凝剂 PAC 对浊度的去除效率较高, 在混凝剂投加量为 10.0mg/L 时, 春季、夏季两种水质的浊度去除率都达到 95% 以上, 剩余浊度分别为 6.1、1.0NTU。

3.1.2 PAC 强化混凝对水中有机物去除的效果

①PAC 对混凝去除 TOC 效果的影响

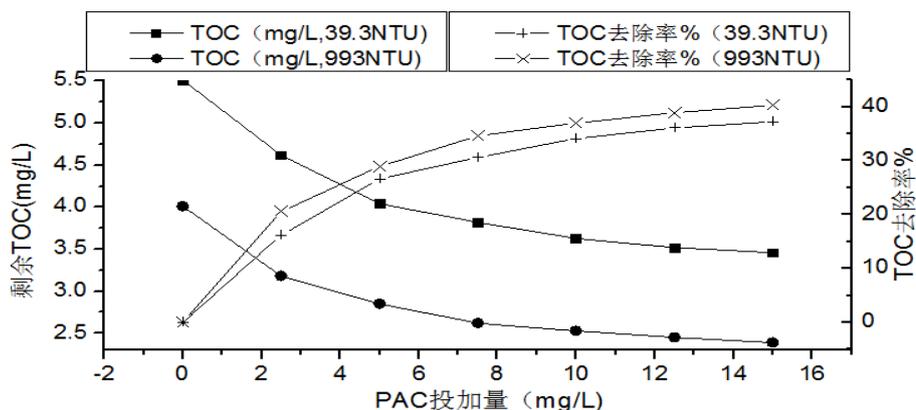


图 3.2 PAC 混凝去除水体中 TOC

Fig 3.2 removal of TOC by PAC

由图 3.2 知，试验水样剩余 TOC 随着混凝剂 PAC 投加量的增加而减小，在混凝剂投加量为 2.5~10.0mg/L 时，TOC 去除率随混凝投加量的增加增长较快，当混凝剂投加量大于 10.0mg/L 时，TOC 随混凝剂投加量的增加速率变缓，而且单独混凝对有机物的去除率不高，去除率在 30~40%之间。考虑水厂的具体运行情况及混凝试验结果，对后续预氧化混凝试验，混凝剂 PAC 的投加量选为 5.0，7.5，10.0mg/L。

②PAC 对混凝去除水体中 UV₂₅₄ 效果的影响

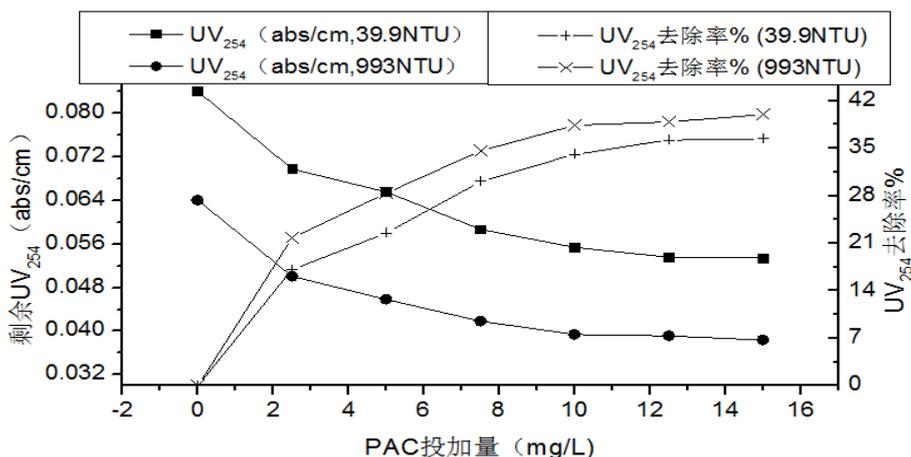


图 3.3 PAC 混凝去除水体中 UV₂₅₄

Fig 3.3 removal of UV₂₅₄ by PAC

由图 3.3 知，试验水样中 UV₂₅₄ 随着混凝剂 PAC 投加量的增加而降低，UV₂₅₄ 类有机物的去除率增加，即水中有一定的腐殖质、芳香类有机物、多环芳烃类等含共轭双键的有机物能够被混凝去除。对于 UV₂₅₄，在混凝剂 PAC 投加量小于

10.0mg/L 时，随着混凝剂的投加量的增加，去除率增加速率较快；当混凝剂投加量大于 10mg/L 时，UV₂₅₄ 去除率增加趋于平缓。当混凝剂 PAC 投加量达到 10mg/L 时，对试验春季、夏季模拟水质的 UV₂₅₄ 去除率分别为 33.7%， 38.1%。

③PAC 对混凝去除各分子段有机物效果的影响

试验水质：浊度：39.6NTU；TOC：5.47mg/L，UV₂₅₄：0.083abs/cm。

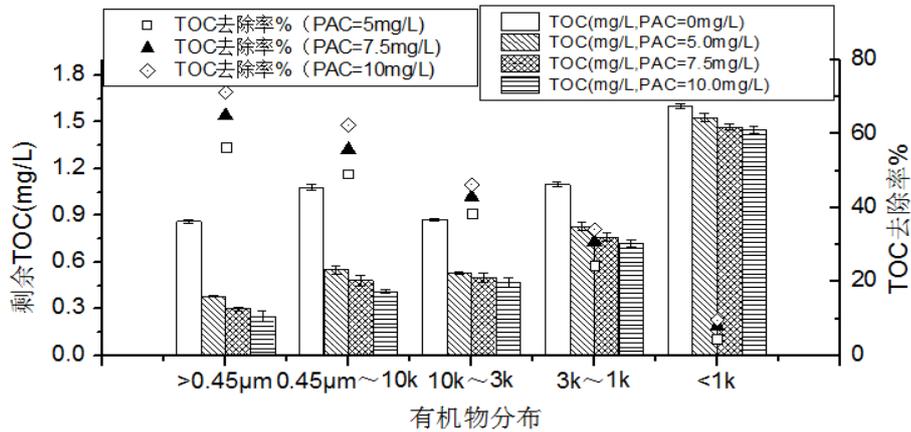


图 3.4 PAC 混凝对有机物 TOC 分布的影响

Fig 3.4 coagulation of PAC on organic distribution influence

由混凝试验结果分析可以得出，各分子量有机物经过混凝、沉淀后水体中 TOC 含量都有一定程度的下降，而且 DOC 去除率随着有机物的分子量的增大而增加。在混凝剂投加量为 5.0, 10.0mg/L, 分子量为小于 1k、1~3k、3k~10k、10k~0.45µm 以及非溶解性有机物 TOC 去除率分别为 4.3%、24.2%、38.5%、49.2%、56.2%，9.6%、34.1%、46.2%、62.3%、71.2%。大分子有机物随着混凝剂投加量的增加去除率增加的幅度大；在相同的混凝剂 PAC 投加量下，分子量越大去除率越高，分子量越小，去除率越低；所以水中有机物分子量分布对混凝效果影响较大。

由图 3.5 知，试验水样中各个分子量分级的剩余 UV₂₅₄ 随着混凝剂的投加量增加降低，由混凝试验结果分析可以得出，各分子量级分有机物经过混凝、沉淀后水体中 UV₂₅₄ 含量都有一定程度的下降，和 TOC 去除变化规律类似、水样中剩余 UV₂₅₄ 去除率随着有机物的分子量的增大而增加。在混凝剂投加量为 5.0, 10.0mg/L, 分子量为小于 1k、1~3k、3k~10k、10k~0.45µm 的有机物 UV₂₅₄ 去除率分别为 5.8%、10.7%、42.1%、42.6%，9.8%、28.8%、52.6%、57.4%。在同一混凝剂投加量的条件下，UV₂₅₄ 的去除率随着分子量的减小而减小。

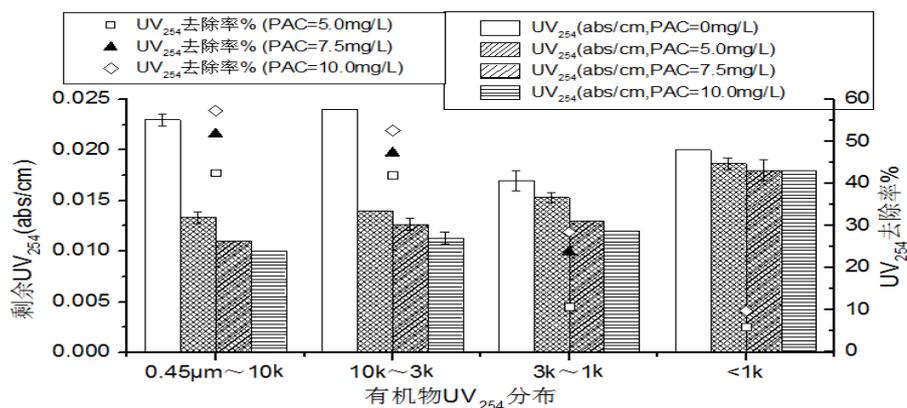


图 3.5 PAC 混凝对有机物 UV₂₅₄ 分布的影响

Fig 3.5 coagulation of PAC on UV₂₅₄ distribution influence

3.1.3 PAC 对混凝后水中胶体颗粒 Zeta 电位的影响

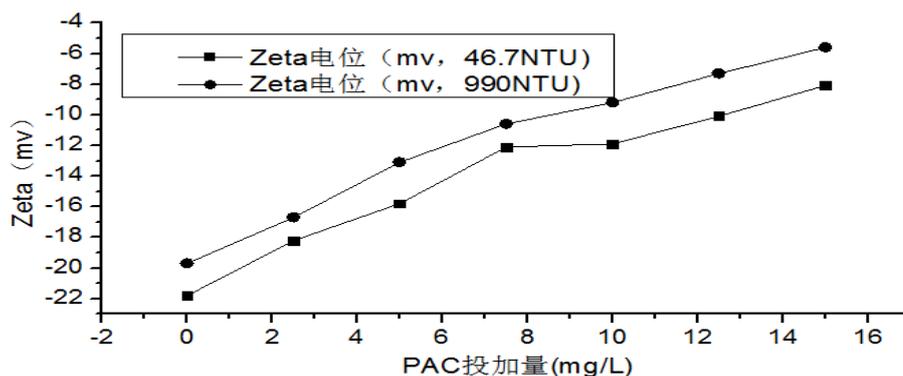


图 3.7 PAC 混凝对水体胶体颗粒 zeta 电位的影响

Fig 3.7 coagulation of PAC on Colloid particles zeta potential influence

从试验结果分析可以看出,随着混凝剂PAC的投加量的增加,水体中胶体颗粒 zeta电位随着混凝剂PAC的投加量的增加而逐渐升高,绝对值减小;混凝剂PAC投加量的增加,使电荷相反的反离子浓度增多,反离子对双电层的压缩作用也越来越强,使水体胶体颗粒zeta升高。所以,混凝剂PAC投加量越大,水中胶体颗粒zeta电位越高,颗粒间电荷阻力减小,有助胶体颗粒凝聚,形成更多絮体。

3.2 本章小结

①对于嘉陵江原水,水中有机物以分子量小的有机物居多;分子量小于 3k 的有机物占有有机物总量的一半以上;分子量大于 10k 的有机物只占有有机物总量的 30% 左右。

②混凝剂 PAC 投加量对水中浊度、TOC 和 UV₂₅₄ 去除影响显著;各个分子量

3 单独混凝去除嘉陵江春季和夏季水中有机物性能研究

有机物经过混凝沉淀后水体中有机物含量都有一定程度的下降，而且去除率随着有机物的分子量的增大而增加；混凝剂 PAC 可以有效减小胶体颗粒的电荷，减小颗粒间的电荷阻力，发生凝聚而沉淀。根据混凝试验结果，在氧化时，选用的混凝剂投加量为 5.0、7.5、10.0mg/L。

4 预氧化对嘉陵江春季和夏季水中有机物氧化性能研究

4.1 预氧化对水体中胶体颗粒稳定性的影响

水体中颗粒物的稳定性可以用胶体颗粒 zeta 电位值及水中浊度值的大小表示；水体一般显负电性，当 zeta 值升高时，说明水体中颗粒物稳定性降低。

浊度是一项可以表示饮用水和天然水的物理性状的指标。粘土、泥砂、微生物、有机物的存在使水体显示一定的浊度。水中存在的颗粒物具有拥有较多的活性官能团和比表面积大的特点，所以对水体中的化学物质、重金属等各种微量污染物拥有较强的结合能力，成为这些污染物质的主要载体，并在水中扩散迁移，决定着这些污染物的归宿和去向^[71]。水体处理后的剩余浊度可以一定程度反映水质的优劣，所以在饮用水处理过程中把浊度作为一个重要的、表示水质优劣的指标。修订后的、新的生活饮用水水质标准中，将浊度由原来的 3NTU 提高到了 1NTU，这是对水处理工作者提出的一个挑战，因为随着水中悬浮物的减少其去除也愈加困难，浊度要达到 1NTU 要比 3NTU 困难的多。所以在本试验中也把浊度作为一个主要的、反映水质的测试指标。

4.1.1 高锰酸钾预氧化对水体中胶体颗粒稳定性的影响

参考其他文献，针对不同水质，高锰酸钾投加量一般 0~1.5mg/L 之间。所以本试验高锰酸钾投加量选择 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5mg/L 六个水平。

试验条件：投加高锰酸钾 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5mg/L 于 1L 水样中，用六联搅拌机在 200r/min 下搅拌 1min，并氧化时间为 5min，取氧化后上清液测出水水质指标。

对于胶体颗粒，其稳定性和胶体颗粒带电性质以及双电层结构特征具有密切相关。它可以对胶体颗粒的稳定性、物理和化学性质产生重要影响；Zeta电位的性质与大小可以反映体系中扩散双电层的结构与特征，是表征胶体带电性质的重要指标^[72]。

对于试验模拟水质，由图4.1可以看出，经过高锰酸钾预氧化后的水中胶体zeta电位高于未经氧化处理的水样；随着高锰酸钾投加量的增加，胶体颗粒的zeta电位逐渐升高；当高锰酸钾投量达到 $0.9\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，水样经高锰酸钾氧化后可以使胶体zeta电位提高约 $1.8\sim 2.0\text{mv}$ 。所以水样经高锰酸钾氧化后可以减小胶体颗粒表面电荷密度，使胶体颗粒间的阻碍力减小而易于结合。由于有机物一般带有负电荷，当有机物吸附在胶体颗粒表面后增加了胶体表面的电荷密度，使胶体更加稳定^[73, 74]。结合高锰酸钾预氧化对不溶有机物的影响知，高锰酸钾对胶体表面电荷密度的改变是由于高锰酸钾氧化破坏胶体表面的有机涂层，减少胶体颗粒表面的有机物厚度和覆盖面积，从而使胶体电荷密度降低。

表 4.1 试验水质指标

Tab 4.1 test water quality index

试验水质指标	春季模拟水质	夏季水模拟水质
浊度(NTU)	40.3	993
TOC(mg/L)	5.53	4.09
UV ₂₅₄ (abs/cm)	0.084	0.063

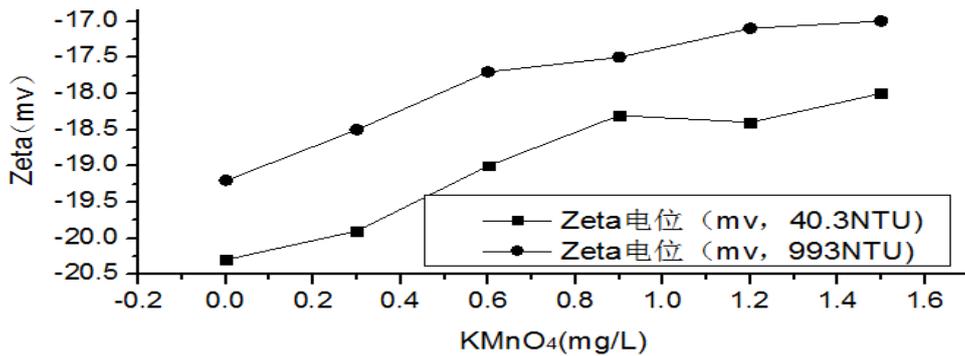


图4.1 高锰酸钾预氧化对水体中胶体颗粒zeta的影响

Fig 4.1 KMnO₄ preoxidation on colloid particle zeta potential influence

4.1.2 过氧化氢预氧化对水体中胶体颗粒稳定性的影响

预氧化条件：过氧化氢投加量选择 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5, 1.8mg/L, 预氧化 5min, 取液体测定各个指标。

春季水质指标：浊度：46.5NTU；TOC：5.47mg/L；UV₂₅₄：0.083abs/cm；

夏季水质指标：浊度：999NTU；TOC：4.06mg/L；UV₂₅₄：0.065abs/cm。

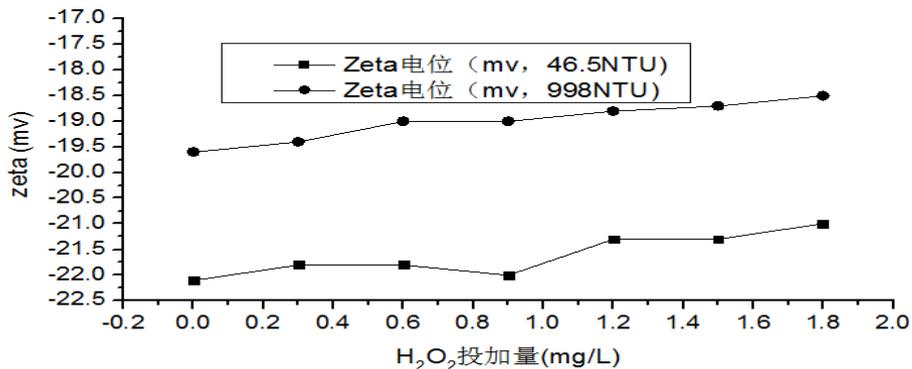


图 4.2 H₂O₂对水中胶体颗粒 zeta 电位的影响

Fig 4.2 H₂O₂preoxidation on colloid particle zeta potential influence

由图 4.2 知，过氧化氢预氧化后可以改变的水中胶体颗粒的电位，但是作用较弱。zeta 电位随着过氧化氢投加量的增加逐渐升高。过氧化氢可以通过氧化作用改

变水中胶体颗粒的 zeta 电位, 来提高混凝对有机物的去除效果; 在过氧化氢投加量达到 1.2mg/L 时, 胶体颗粒的 zeta 电位约提高了 0.8mv。

4.1.3 臭氧预氧化对水体中胶体颗粒稳定性的影响

臭氧预氧化静态实验: 产臭氧系统最主要的部分臭氧发生器; 臭氧氧化接触反应装置为玻璃制接触柱, 容器的有效容积为 2L, 在反应器底部设置有砂芯气体扩散装置, 反应器顶部气体出口接臭氧吸收瓶。在预氧化开始前, 在臭氧接触反应器装满 2L 氧化处理原水, 待臭氧发生器稳定后向臭氧接触反应器中通入臭氧, 在臭氧接触反应 5min 后, 停止通入臭氧, 通入 N₂ 5min, 吹脱反应器内的溶解臭氧, 对处理后的水样进行分析。参考其他文献, 根据不同原水水质, 在臭氧投加量在 0.5~2.5mg/L 范围时, 臭氧表现出提高混凝效果的性能, 所以本试验臭氧投加量选为 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0mg/L。

试验水质:

春季: 浊度: 48.7NTU; TOC; 5.56mg/L; UV₂₅₄: 0.085abs/cm。

夏季: 浊度: 993NTU; TOC; 4.11mg/L; UV₂₅₄: 0.063abs/cm。

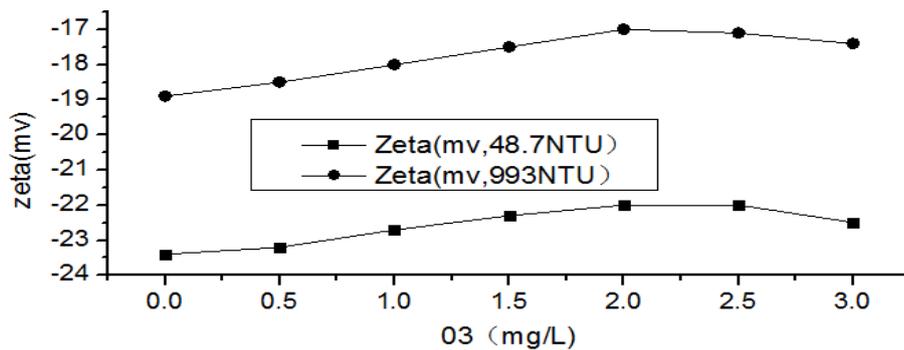


图 4.3 O₃ 对水中胶体颗粒 zeta 电位的影响

Fig 4.3 O₃ preoxidation on colloid particle zeta potential influence

通过预臭氧氧化前后水中 zeta 电位的变化, 从胶体颗粒所带电荷密度方面考察臭氧对混凝去除水中胶体颗粒的效能。由图 4.3 知, 臭氧作为氧化剂可以改变的水中胶体颗粒的电位。臭氧预氧化后, zeta 电位升高, 说明水中胶体颗粒电荷密度降低, 有利于混凝对水中有机物的去除; 在臭氧投加量小于 2.0mg/L 时, 胶体颗粒的 zeta 电位随臭氧投加量的增加而提高; 当臭氧投加量大于 2.0mg/L 时, 臭氧对提高胶体颗粒 zeta 电位起反作用, 在臭氧投加量为 2.0mg/L 时, 胶体颗粒的 zeta 电位约提高了 1.5mv。

4.1.4 三种氧化剂对胶体颗粒稳定性影响对比

三种氧化剂都可以降低水体中胶体颗粒的 zeta 电位, 改变胶体颗粒的电荷密度, 减少胶体颗粒之间的电荷阻力。从胶体颗粒 zeta 电位改变的大小可知, 在三

种氧化剂中，高锰酸钾使胶体颗粒表面电荷密度降低最为明显，其次是臭氧。

4.2 氧化剂预氧化后对水体中有机物的影响

4.2.1 氧化剂对水体中 TOC、UV₂₅₄ 的影响

UV₂₅₄ 是指有机物在波长 254nm 处的紫外吸收值。水中部分有机物在 254nm 波长处具有一定的吸收值，如含有芳香环结构或共轭双键结构的有机化合物、含氮有机物等吸收紫外光，UV₂₅₄ 反映的是水中芳香族或具有不饱和构造有机物的多寡^[75, 76]。许多研究证明，UV₂₅₄ 不但与水中有机物的含量(TOC)有关，而且与消毒副产物前体物(THMFP 等)有较好的相关关系，水中致突变物在紫外处也有明显的吸收^[77]。所以，UV₂₅₄ 是一项重要的、能够较好的反应有机物含量高低的水质控制指标；在不同工艺中，它的数据变化可反映不同的工艺对水体中有机物去除效果。

①高锰酸钾预氧化对去除水体中 TOC、UV₂₅₄ 的影响

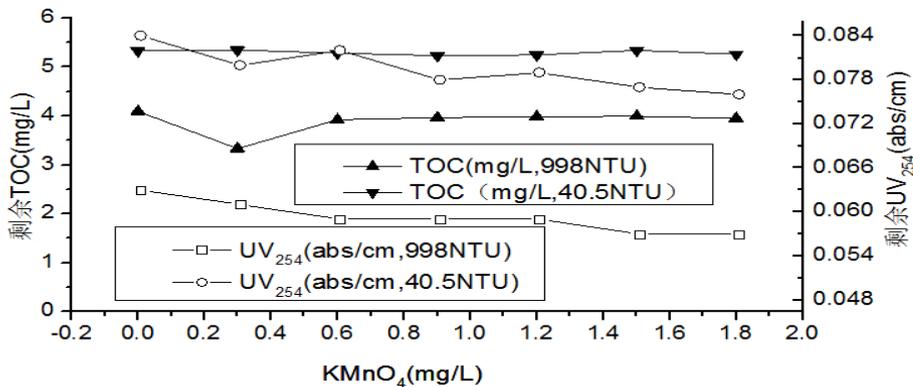


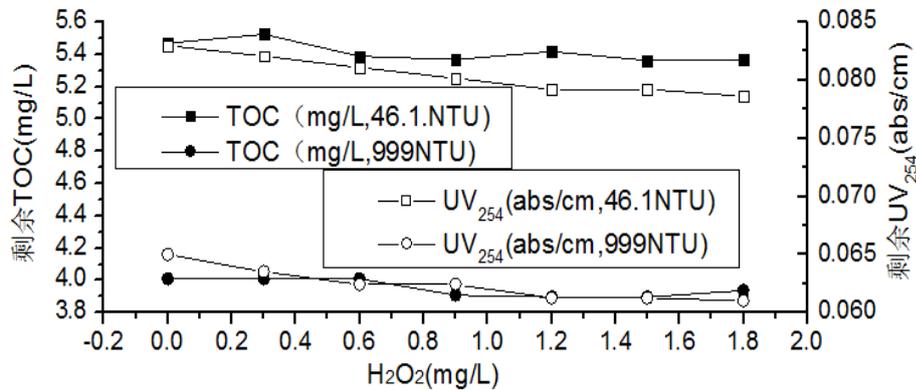
图 4.4 高锰酸钾预氧化对 TOC、UV₂₅₄ 的去除效果

Fig 4.4 KMnO₄ preoxidation on TOC、UV₂₅₄ influence

对于试验水质，高锰酸钾单独氧化后，水中剩余 TOC 随着高锰酸钾投加量的增加变化很小，水体中剩余 TOC 随高锰酸钾投加量的增加基本不变。高锰酸钾对有机物的主要作用不是直接去除，而是使有机物的分布发生变化，从大分子量有机物转化为小分子量有机物。

由图 4.4 知，对于试验水质，高锰酸钾预氧化后出水 UV₂₅₄ 值随着高锰酸钾投加量的增加而降低，在高锰酸钾投加量为 0.9mg/L 时，水中剩余 UV₂₅₄ 降低 0.004~0.006abs/cm。UV₂₅₄ 降低，说明水体含有芳香环和不饱和结构的有机物减少^[78]。

②过氧化氢预氧化对水体中 TOC、UV₂₅₄ 的影响

图 4.5 H₂O₂ 对水中有有机物 TOC、UV₂₅₄ 的影响Fig 4.5 H₂O₂ preoxidation on TOC、UV₂₅₄ influence

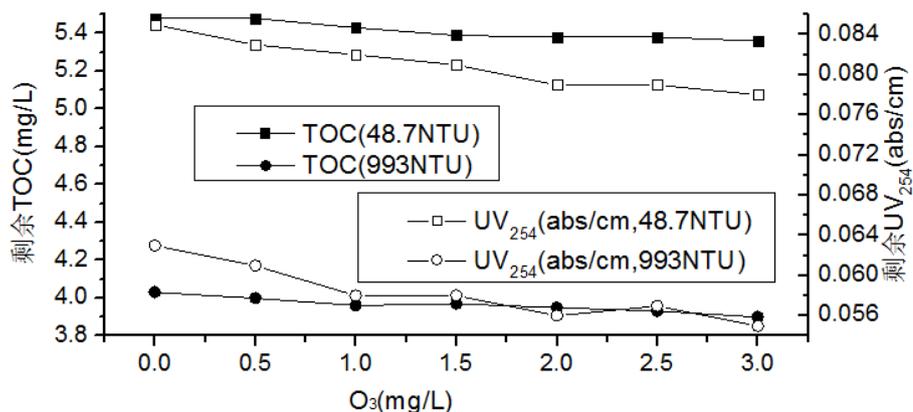
由图 4.5 知, 针对试验水质, 过氧化氢单独氧化后, 水中剩余 TOC 的量随着过氧化氢投加量的增加而有微弱减小, 当过氧化氢投加量达到 1.2~1.5mg/L 时, 剩余 TOC 的量随过氧化氢投加量的增加而趋于平缓。水体中有机物经过过氧化氢氧化处理后有少许 TOC 被彻底氧化为 CO₂ 和 H₂O。

对于过氧化氢单独氧化, UV₂₅₄ 的去除率随着氧化剂过氧化氢的投加量的增加而增加; 在过氧化氢投加量为 1.2mg/L 时, UV₂₅₄ 减小了 0.004abs/cm 左右, 有机物的共轭键双键或者芳香键部分被破坏, 预氧化后有机物的结构被改变, 降低有机物在 254nm 处的吸光度值, 提高 UV₂₅₄ 的去除率。

③臭氧预氧化对水中 TOC、UV₂₅₄ 的影响

由图 4.6 知, 对于春季和夏季模拟水质, 水中剩余 TOC 随着臭氧投加量的增加而减小, 但减小幅度较小; 当臭氧投加量达到 2.0~2.5mg/L 时, 水中剩余 TOC 随臭氧投加量的增加而趋于平缓。水体中有机物经过臭氧预氧化处理后有少许 TOC 被氧化为 CO₂ 和 H₂O。从试验结果图可知, 预臭氧化对 TOC 浓度影响很小, 这和金鹏康等人的研究结果类似^[57]。

UV₂₅₄ 代表含有芳香环和共轭双键结构的有机物^[79]。臭氧预氧化后出水 UV₂₅₄ 值随着臭氧投加量的增加而降低, 在臭氧投加量为 2.0mg/L 时, 水中剩余 UV₂₅₄ 较原水降低了 0.006abs/cm 左右。臭氧投加量达到 2.0mg/L 后, 水体剩余 UV₂₅₄ 降低趋于平缓。水体 UV₂₅₄ 的减少, 说明水体含有芳香环和共轭双键结构的有机物减少。未被臭氧预氧化的那部分 UV₂₅₄ 因含有芳香环结构, 属于难生物降解的化合物^[15]。

图 4.6 O₃ 对水中 TOC、UV₂₅₄ 的影响Fig 4.6 O₃ preoxidation on TOC、UV₂₅₄ influence

高锰酸钾、臭氧、过氧化氢三种氧化剂直接氧化去除 TOC 的能力有限,氧化前后 TOC 基本无变化,单独氧化不能有效去除 TOC; 相对于 TOC, 氧化后, UV₂₅₄ 变化明显, 这说明三种氧化剂预氧化可以把水中有机物含有芳香环和共轭双键氧化掉; 其中对有机物内部芳香环和共轭双键的破坏能力最强的是臭氧, 其次是高锰酸钾, 最弱的是过氧化氢。

4.2.2 氧化剂对水体中有机物分布的影响

①高锰酸钾预氧化对水中各分子段有机物的影响

水质指标: 浊度: 40.3NTU; TOC: 5.53mg/L; UV₂₅₄: 0.084abs/cm;

从试验结果分析图可以看出, 大于 0.45 μm (非溶解性的有机物), 0.45 μm~10k, 10k~3k 的有机物减小, 而分子量 3k~1k、小于 1k 的有机物 DOC 增加, 表明预氧化可改变有机物分布, 分子量由大变小。当高锰酸钾投加量达到 1.2mg/L 时, 原水的中 TOC 总量进一步减小。同时分子量 3k~1k、小于 1k 的有机物 DOC 增加, 表明高锰酸钾投加量增加将继续氧化分子量的有机物为分子小的有机物, 并将部分有机物完全氧化, 转化为水和二氧化碳, 从水体中去除。同时大于 0.45 μm (非溶解性的有机物), 0.45 μm~10k, 10k~3k 的有机物继续减小。其中非溶解性的有机物去除率随着高锰酸钾投加量增加的速率最快, 这是因为高锰酸钾氧化破坏了颗粒表面的有机涂层^[72], 使颗粒表面的有机物减少, 有利于混凝对胶体颗粒的去除。

4 预氧化对嘉陵江春季和夏季水中有有机物氧化性能研究

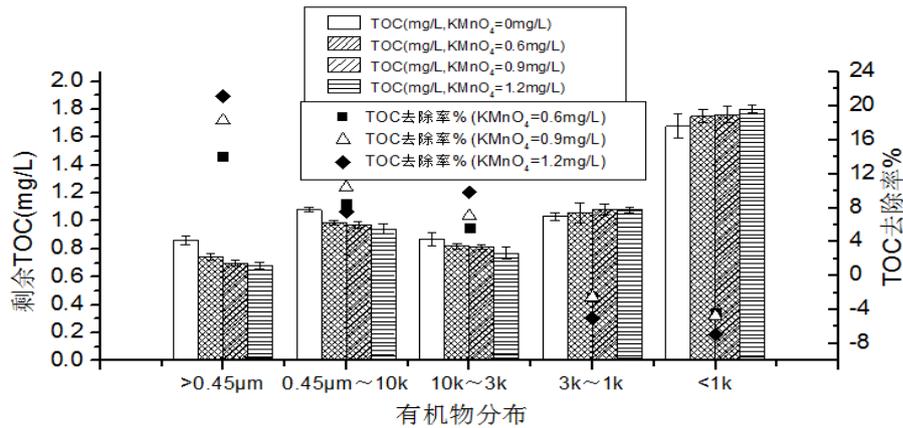


图 4.7 高锰酸钾预氧化对有机物 TOC 分布的影响

Fig 4.7 KMnO_4 preoxidation on organic TOC distribution influence

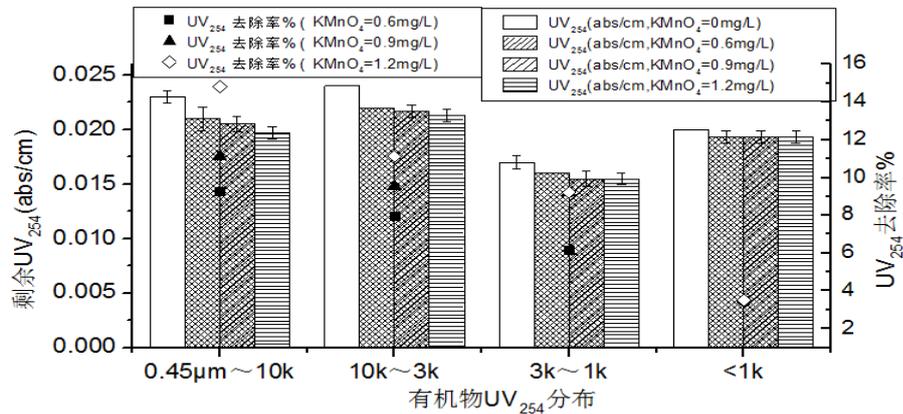


图 4.8 高锰酸钾预氧化对有机物 UV_{254} 分布的影响

Fig 4.8 KMnO_4 preoxidation on organic UV_{254} distribution influence

由图 4.8 知，当高锰酸钾投加量达到 0.6mg/L 时，水中 UV_{254} 减小，从试验结果分析可以得出，各个分子量分级的有机物 UV_{254} 都减小；其中以分子量 0.45um~10k、10k~3k 的有机物 UV_{254} 减小幅度大。当高锰酸钾投加量达到 1.2mg/L 时，原水体中 UV_{254} 总量进一步减小。

随着氧化剂高锰酸钾投加量的增加,各分子段有机物的 UV_{254} 去除率的变化规律和 TOC 不尽相同；分子量大于 3k 的有机物随着高锰酸钾投加量的增加，TOC 和 UV_{254} 去除率都增加，分子量小于 3k 的有机物，TOC 随着高锰酸钾投加量的增加而增加， UV_{254} 去除率先增加后趋于平缓，这说明虽然高锰酸钾预氧化以后分子量小于 3k 的有机物的量增加，但是这部分含有的芳香和不饱和化学键的有机物总量在减小；高锰酸钾预氧化以后，各个分子段的有机物的 UV_{254} 去除率均匀不同程度的增加，而且分子量越大去除率越大。

②过氧化氢预氧化对水中有机物的影响

春季模拟水质指标：浊度：46.5NTU；TOC：5.47mg/L；UV₂₅₄：0.083abs/cm；

有机物一般带有负电荷，当胶体颗粒表面附着有机物时，胶体颗粒之间则由于电荷力的缘故相互排斥，使得胶体颗粒在水体中稳定地悬浮；投加过氧化氢后，过氧化氢自身的通过氧化作用（包含直接作用和过氧化氢产生羟基自由基的间接作用）会破坏有机物的结构，并使胶体颗粒表面的有机物涂层得以破坏，减弱了胶体颗粒间的双电层排斥作用，从而使胶体颗粒在混凝过程中更易得到凝聚而得以去除^[80]。

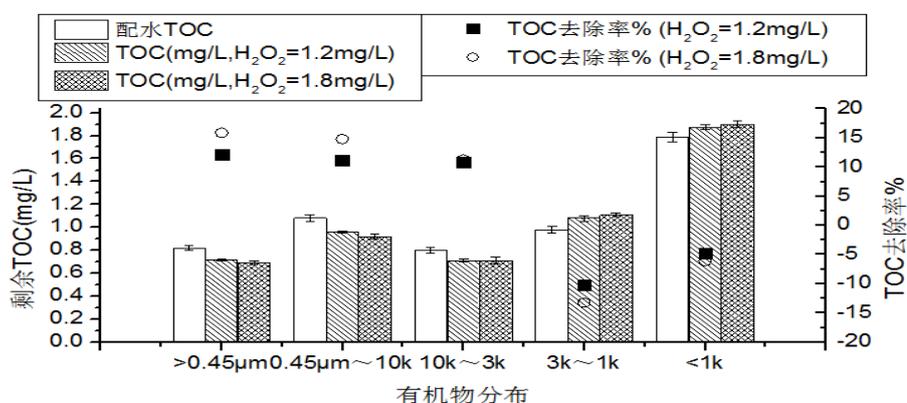


图 4.9 H₂O₂ 对水中有机物 TOC 分布的影响

Fig 4.9 H₂O₂ preoxidation on organic TOC distribution influence

经过过氧化氢氧化后，分子量在大于 3k 范围内的有机物减小，分子量小于 3k 的有机物增加；过氧化氢单独氧化后，非溶解性的有机物减小较为明显；其次是 10k~3k 有机物，对于分子量 3k~1k 和小于 1k 的有机物，有机物反而增加；随着氧化剂过氧化氢投量的增加，分子量大于 3k 的有机物减少，3k~1k 和小于 1k 的有机物随着过氧化氢投加量的增加而增加；过氧化氢预氧化破坏大分子有机物内部的化学结构，使有机物之间的化学键断裂，转化成小分子。

由图 4.10 知，配水经过过氧化氢预氧化后，水中 UV₂₅₄ 减少，对于分子量大于 3k 的有机物随着过氧化氢投加量的增加，UV₂₅₄ 去除率增加，过氧化氢投加量越多，有机物的芳香键和不饱和共轭键被破坏的越多；分子量小于 3k 的有机物，随着过氧化氢投加量的增加，UV₂₅₄ 去除率小于大分子有机物，这说明经过过氧化氢预氧化以后，小分子有机物的芳香键和不饱和共轭键也被破坏，但是由于这部分有机物的量增加，增加的小分子有机物的带来一部分芳香键和不饱和共轭键，使这部分有机物 UV₂₅₄ 的去除率增加值小于大分子有机物。

4 预氧化对嘉陵江春季和夏季水中有有机物氧化性能研究

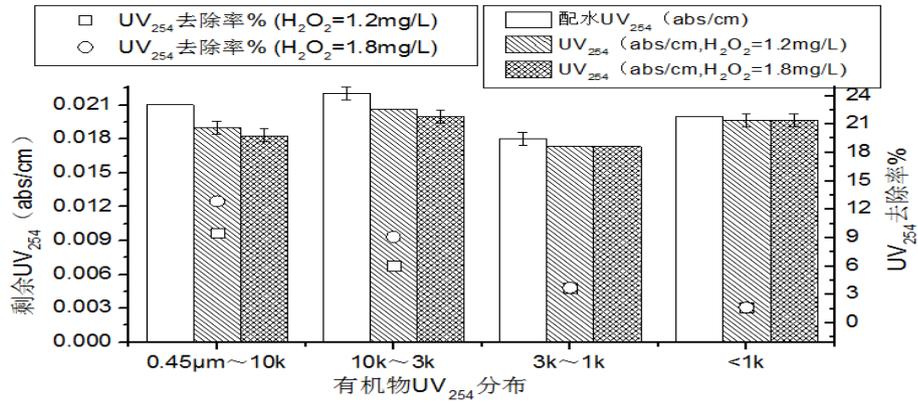


图 4.10 H₂O₂ 对水中有有机物 UV254 分布的影响

Fig 4.10 H₂O₂ preoxidation on organic UV254 distribution influence

③臭氧预氧化对水中有有机物的影响

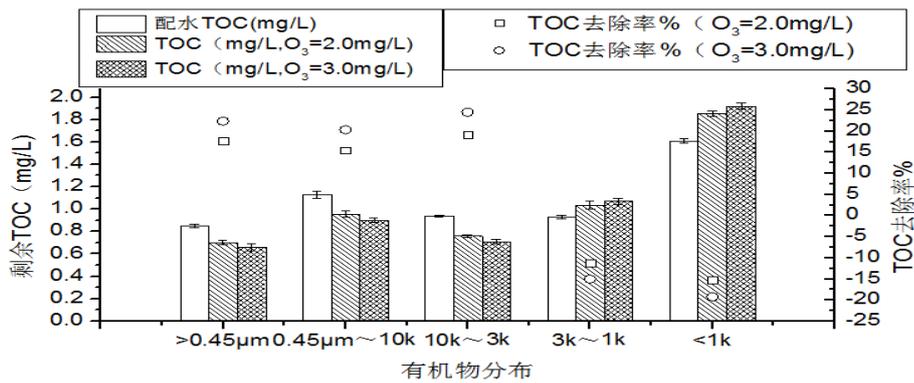


图 4.11 O₃ 对有机物 TOC 分布的影响

Fig 4.11 O₃ preoxidation on organic TOC distribution influence

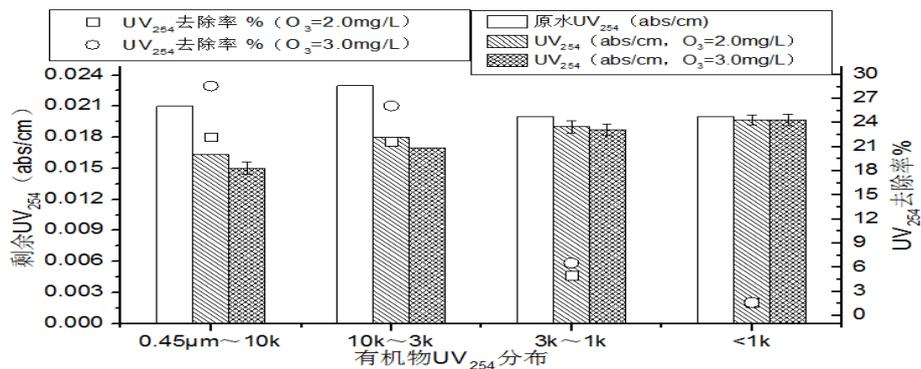


图 4.12 O₃ 对水中有有机物 UV₂₅₄ 分布的影响

Fig 4.12 O₃ preoxidation on organic UV₂₅₄ distribution influence

由图 4.11 知，单独投加臭氧 2.0mg/L 预氧化后，分子量大于 3k 的有机物减

小, 去除率增加; 而分子量小于 3k 的有机物则出现相反的情况, 臭氧预氧化以后, 有机物增加, 去除率减小。臭氧预氧化改变了水中有机物分布状态, 大分子有机物减小, 小分子有机物增加; 在臭氧投加量为 2.0mg/L 时, 经过臭氧氧化后, 非溶解性有机物, 0.45 μm ~10k、10k~3k 有机物的量分别减小 17.6%、15.4%、19.1%, 而 3k~1k、小于 1k 有机物的量分别增加 11.2%、15.2%。

由图 4.12 分析知, 在臭氧投加量为 2.0mg/L 的情况下, 臭氧预氧化可以使各个分子段有机物的 UV₂₅₄ 减小, 臭氧可以氧化破坏各个分子段有机物的共轭双键和芳香环结构; 当臭氧投加量为 2.0mg/L 时, 经过臭氧氧化后, 0.45 μm ~10k、10k~3k、3k~1k、小于 1k 有机物 UV₂₅₄ 分别减小 22.2%、21.7%、5.0%、1.6%。

④三种氧化剂对有机物氧化能力的对比

三种氧化剂氧化直接去除 TOC 的能力有限, 氧化后 TOC 基本无变化, 氧化不能有效去除 TOC; 对于 UV₂₅₄ 则不同, 氧化后, UV₂₅₄ 减小, 这说明三种氧化剂预氧化主要是把水中有机物含有芳香环和共轭双键氧化掉, 并不能有效的将水中的有机物完全氧化为 CO₂ 和 H₂O; 三种氧化剂 (KMnO₄、H₂O₂、O₃), 在较优的氧化剂投加量下, 有机物的分布的变化程度不同, 其中以臭氧对有机物改变最为明显, 分子量大的有机物减小最多, 分子量小有机物增加也最多, 而且臭氧对有机物结构破坏明显, 氧化前后, 各个分子段有机物 UV₂₅₄ 都减小。

高锰酸钾、过氧化氢、臭氧预氧化后可以提高胶体颗粒的 zeta 电位, 降低胶体表面的电荷密度, 但是三种氧化剂对胶体颗粒的影响程度不同; 在高锰酸钾、过氧化氢、臭氧较优投加量时, 三种氧化剂对胶体颗粒 zeta 电位影响大小顺序为: 高锰酸钾>臭氧>过氧化氢。

4.3 本章小结

①高锰酸钾、过氧化氢、臭氧预氧化都可以提高胶体颗粒的 Zeta 电位, 使 Zeta 电位绝对值降低, 对混凝有利。高锰酸钾, 过氧化氢, 臭氧预氧化对胶体颗粒的影响程度不同; 三种氧化剂对胶体颗粒 zeta 电位影响大小顺序为: 高锰酸钾>臭氧>过氧化氢。

②高锰酸钾、过氧化氢、臭氧预氧化并不能有效去除有机物, 只能氧化含有共轭双键和芳香环结构的有机物; 三种氧化剂预氧化可以改变水中有机物的分布, 使分子量大的有机物转化为分子量小的有机物, 从而使大分子有机物的量减小, 去除率增加, 小分子有机物的量增加, 去除率降低。

5 预氧化协同混凝去除嘉陵江春季和夏季水中有机物性能的研究

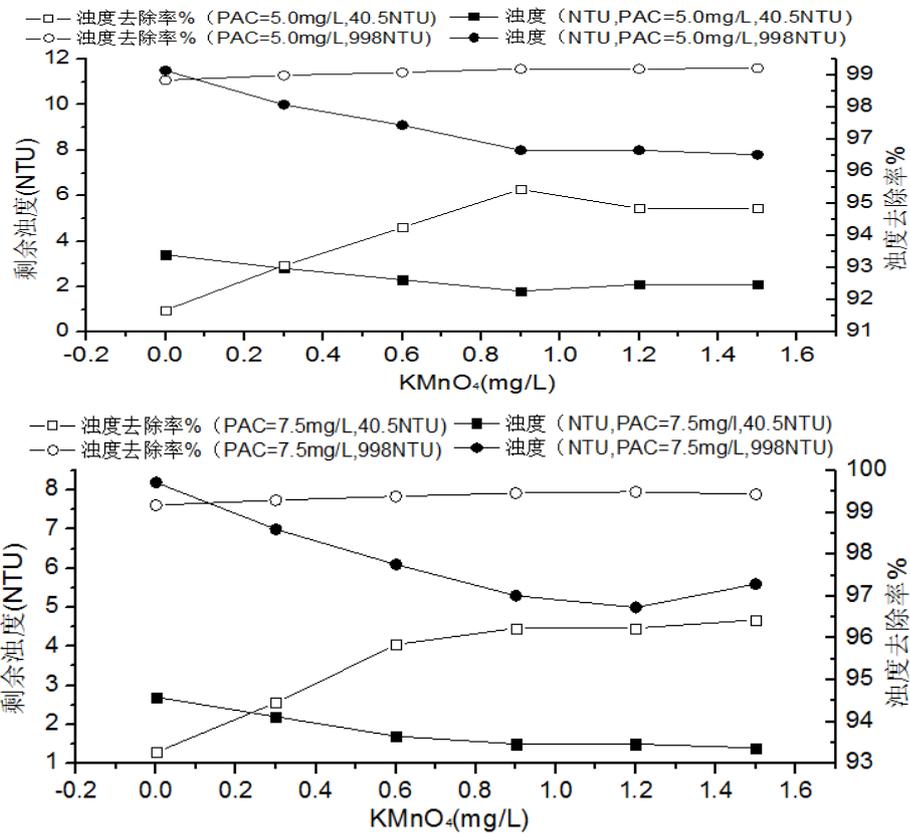
5.1 高锰酸钾预氧化对混凝的影响

春季模拟水质：浊度：40.5NTU；TOC：5.57mg/L；UV₂₅₄：0.085abs/cm。

夏季模拟水质：浊度：998NTU；TOC：3.98mg/L；UV₂₅₄：0.063abs/cm。

氧化剂高锰酸钾的投加量选择 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5mg/L, 混凝剂 PAC 的投加量选择 5.0, 7.5, 10.0mg/L。试验条件：氧化剂投加 5min 后投加混凝剂，先以 300r/min 快速混合 30s；再以 150r/min 慢速反应 3min，以 50r/min 慢速反应 12min；沉淀 30min 后，取沉淀后上清液测其各项水质指标。

5.1.1 高锰酸钾预氧化对混凝去除浊度的影响



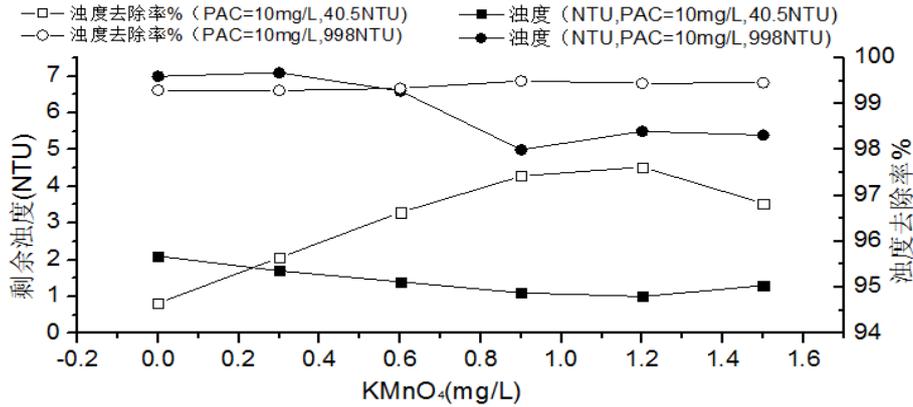


图 5.1 高锰酸钾对混凝去除浊度的影响

Fig 5.1 KMnO₄ preoxidation on coagulation to remove turbidity influence

由图5.1知，对于春季（40.5NTU）、夏季（998NTU）配水，在混凝剂PAC投加量为5.0、7.5、10.0mg/L时，剩余浊度随着高锰酸钾投加量的增加而减小，且原水浊度越高，氧化对混凝提高浊度的去除越明显；当高锰酸钾投加量达到0.9mg/L时，高锰酸钾对浊度的去除的强化效果较好；相比于单独混凝，在混凝剂PAC投加量为5.0mg/L时，高锰酸钾投加量为0.9mg/L时，春季、夏季配水浊度分别降低了1.8、3.9NTU；在混凝剂投加量为7.5mg/L、高锰酸钾投加量为0.9mg/L时，春季、夏季配水浊度分别降低了1.5、3.0NTU；在混凝剂投加量为10.0mg/L，两种浊度的配水浊度分别降低了1.0、2.4NTU。这个结果和马军研究类似，高锰酸钾可以强化浊度的去除。所以针对嘉陵江水质高锰酸钾可以提高混凝对浊度的去除。

5.1.2 高锰酸钾预氧化对混凝去除水中有机物的影响

①高锰酸钾预氧化对混凝去除水中 TOC 效果的影响

由图 5.2 知，春季、夏季水质的 TOC 去除率都随高锰酸钾的投加量而增加，这说明水体经过高锰酸钾处理后，混凝对有机物的去除效果得到增强，当高锰酸钾投加量达到 0.9mg/L 时，对混凝去除有机物的效果较好，继续增加高锰酸钾的投加量，有机物去除率增加比较缓慢；在混凝剂 PAC 投加量为 5.0mg/L，高锰酸钾投加量位 0.9mg/L 的情况下，两种水质的 TOC 的去除率分别为 34.3%、37.6%，相比于单独混凝增加了 8.1 个百分点；在混凝剂 PAC 投加量为 7.5mg/L、高锰酸钾投加量位 0.9mg/L 的情况下，两种水质的 TOC 的去除率分别为 35.8%、38.7%，相比于单独混凝提高了 7.8 个百分点；在混凝剂 PAC 投加量为 10.0mg/L、高锰酸钾投加量位 0.9mg/L 的情况下，两种水质的 TOC 去除率分别为 39.3%、42%比单独混凝提高约 7.7 个百分点。综上所述，高锰酸钾对混凝去除 TOC 的强化作用比较明显，高锰酸钾预氧化后可以强化混凝对有机物的去除。高锰酸钾投加量达到 0.9mg/L 时，混

凝过程对 TOC 的去除约提高了 7.7~8.1 百分点。

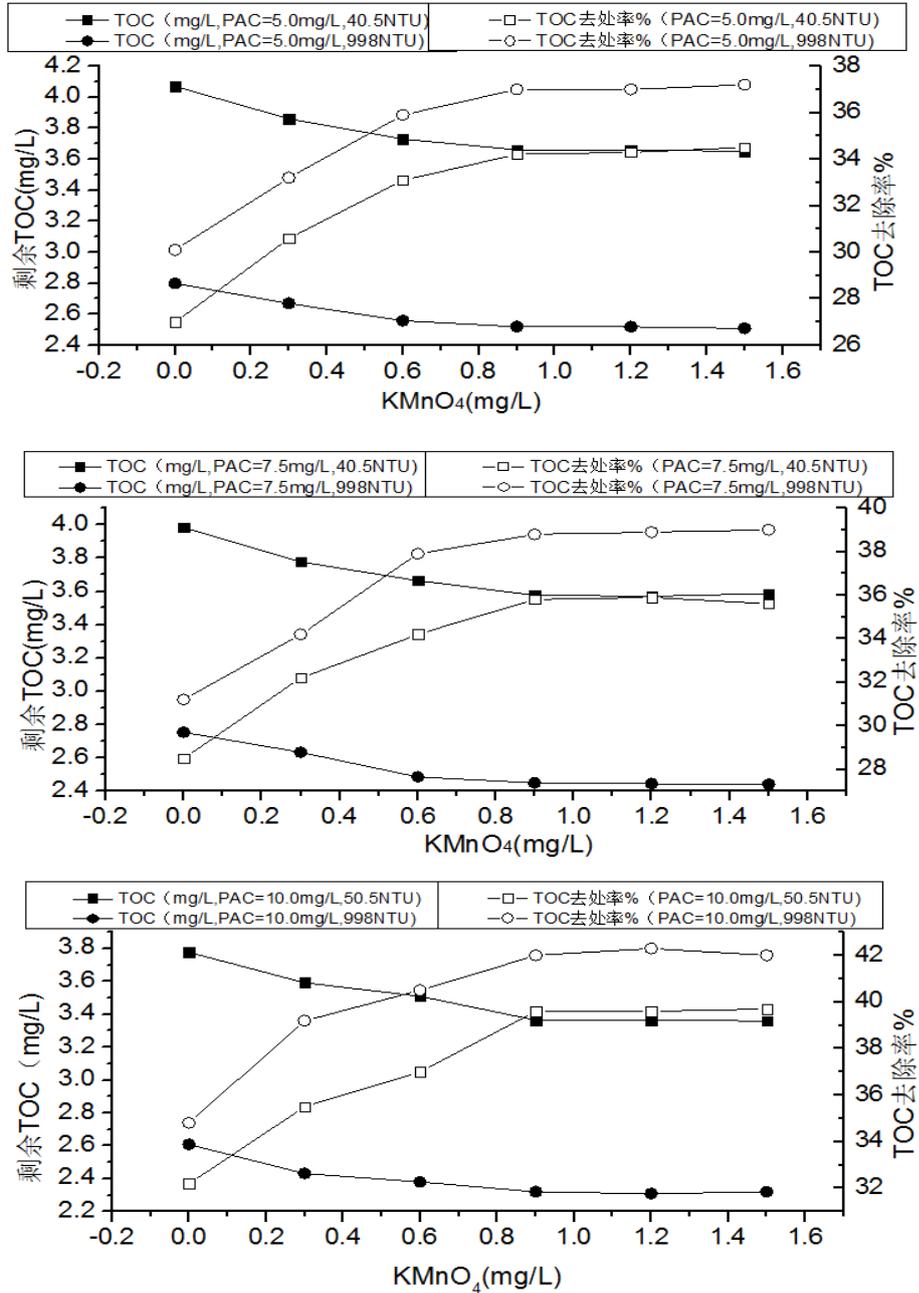


图 5.2 高锰酸钾对混凝去除 TOC 的影响

Fig 5.2 KMnO₄ preoxidation on coagulation to remove TOC influence

②高锰酸钾预氧化对混凝去除 UV₂₅₄ 效果的影响

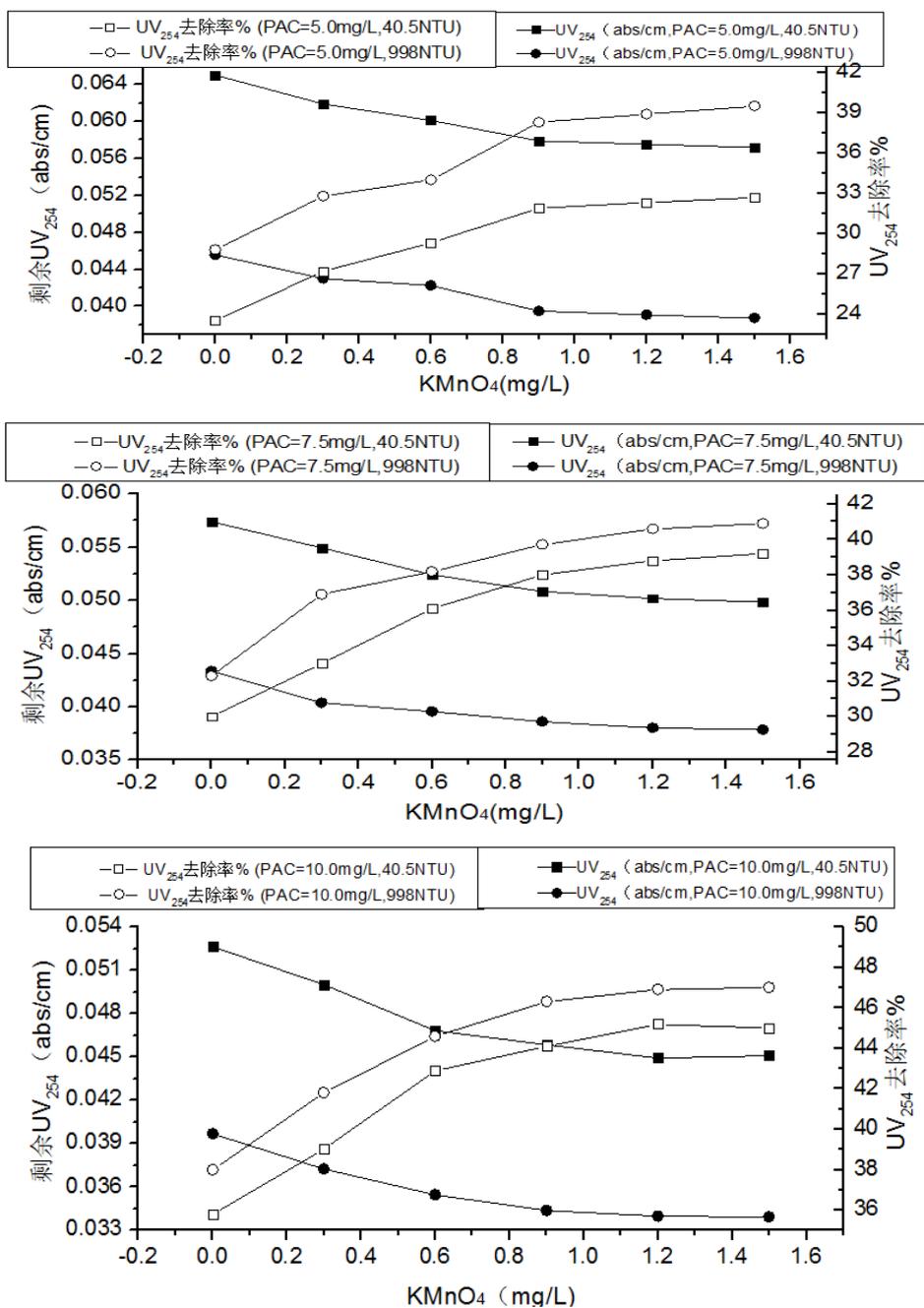


图 5.3 高锰酸钾对混凝去除 UV₂₅₄ 的影响

Fig 5.3 KMnO₄ preoxidation on coagulation to remove UV₂₅₄ influence

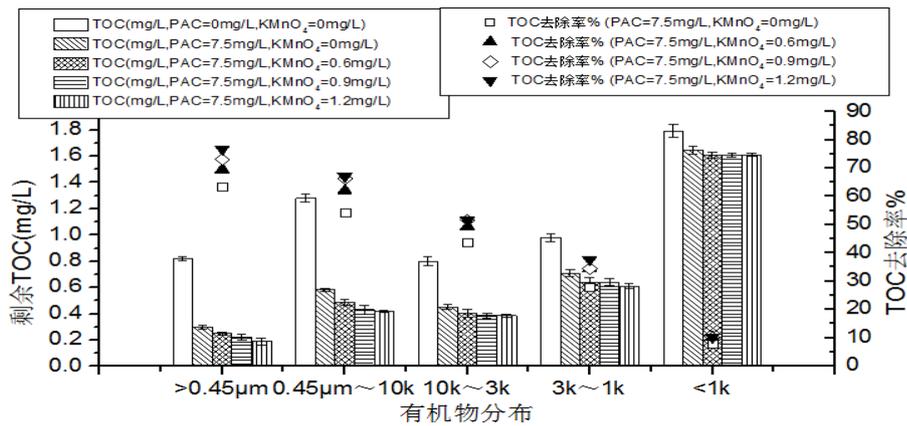
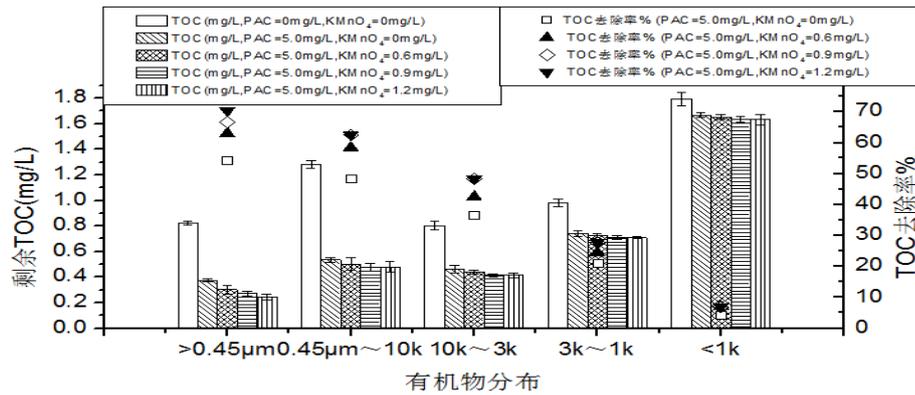
由图5.3知,投加高锰酸钾能够强化混凝对UV₂₅₄的去除,高锰酸钾投加量越大,UV₂₅₄的去除率越高,在高锰酸钾投加量小于0.9mg/L时,UV₂₅₄去除率增加的比较快,当高锰酸钾投加量达到0.9mg/L时,UV₂₅₄去除率达到较优值,当高锰酸钾投加量大于0.9 mg/L后,继续增加高锰酸钾投加量,混凝工艺对UV₂₅₄的去除效果趋于平缓。高锰酸钾投剂量为0.9mg/L时,对于春季、夏季水质,在混凝剂投加量

为5.0mg/L, UV₂₅₄去除率分别为31.9%、38.3%, 比单独混凝提高了8.5个百分点; 在混凝剂投加量为7.5mg/L, UV₂₅₄去除率分别为37%、39.7%, 比单独混凝提高了约8.8个百分点; 在混凝剂投加量为10.0mg/L, UV₂₅₄去除率分别为44.1%、46.3%, 相比于单独混凝提高了8.4个百分点; 高锰酸钾助凝效果比较显著。

吸附高锰酸钾能够通过氧化作用和作用去除部分溶解性有机物, 并且氧化作用破坏了有机物内部的共轭, 芳香类键, 从而提高混凝工艺对UV₂₅₄的去除, 水中剩余UV₂₅₄去除率升高; 胡玲(2008, 同济大学)、金占斌(2005, 西安建筑科技大学)等分别研究了高锰酸钾对淡化海水和东江东莞段原水中有机物的影响, 得到类似的结果; 胡红梅(2007, 同济大学)通过研究黄浦江水, 得出水体中的UV₂₅₄可以被高锰酸钾去除。

③高锰酸钾对混凝去除水中各分子段有机物的去除效果的影响

试验水质: 浊度: 40.5NTU; TOC: 5.57mg/L; UV₂₅₄: 0.085abs/cm



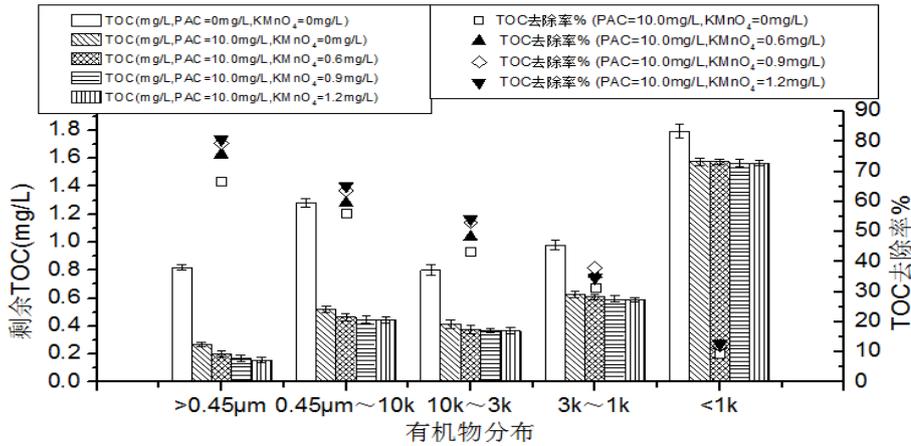
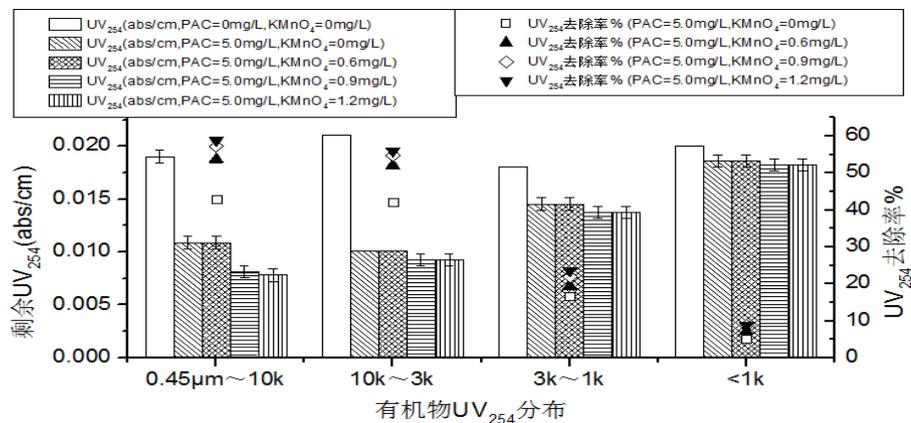


图 5.4 高锰酸钾对混凝去除各分子段有机物 TOC 的影响

Fig 5.4 KMnO₄ preoxidation on coagulation to remove the organic molecular weight influence

由图5.4知，在混凝剂PAC投加量5.0、7.5、10.0mg/L条件下，预氧化后，各分子段有机物的去除都得到升高，高锰酸钾提高了混凝对各分子段有机物的去除。分子量越大去除率越高。运用高锰酸钾预氧化处理水体可以提高混凝对水体中各分子量区间有机物TOC的去除率，分子量大的有机物TOC去除去除效果较好，随着有机物分子量的减小，去除效果也变差；对分子量小于1k的有机物、TOC去除效果最差。

对于嘉陵江原水，分子量小的有机物较多，这些分子量小的有机物并不能在混凝时被有效的去除，所以高锰酸钾氧化以后，虽然提高了大分子量有机物和总有机物的去除率，但是不能有效的提高小分子量有机物的去除率；这也是约束高锰酸钾进一步提高混凝对有机物去除的根本所在，所以下一步试验应在氧化的基础上，寻求对小分子有机物去除效率高的工艺。



5 预氧化协同混凝去除嘉陵江春季和夏季水中有机物性能的研究

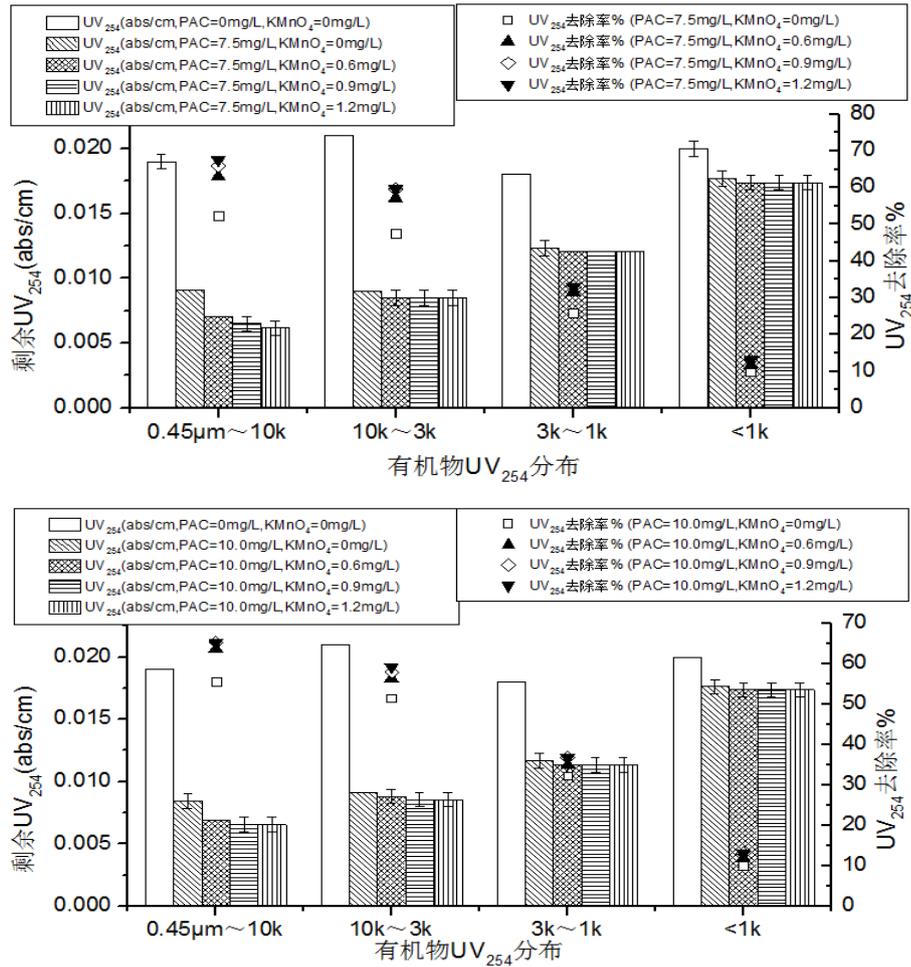


图 5.5 高锰酸钾对混凝去除各分子段有机物 UV_{254} 的影响

Fig 5.5 $KMnO_4$ preoxidation on coagulation to remove the UV_{254} about different molecular weight influence

从图5.5试验结果证实,对于试验水质、经高锰酸钾预氧化可以提高混凝对有机物 UV_{254} 的去除率;在相同混凝剂投加量的条件下,高锰酸钾投加量越大,各分子段的有机物的 UV_{254} 去除率也越高。水体经高锰酸钾预氧化处理后,混凝对各个分子段有机物的 UV_{254} 的去除得到强化,但是随着有机物分子量的变化,预氧化对混凝效果减弱;分子量越大,去除率增加越显著。

结合图4.7,高锰酸钾通过氧化作用可以直接减小有机物的 UV_{254} 值,减少有机物内部的碳碳双键和芳香环结构,提高 UV_{254} 的去除率;而且高锰酸钾预氧化后产生二氧化锰提高了混凝效率,使 UV_{254} 的去除效率的以强化提高^[27],从而对混凝去除 UV_{254} 具有强化作用。

5.1.3 高锰酸钾氧化对混凝后水中胶体颗粒 Zeta 电位值的影响

试验水质:

春季：浊度：40.5NTU；TOC：5.57mg/L；UV₂₅₄：0.085abs/cm。

夏季：浊度：998NTU；TOC：3.98mg/L；UV₂₅₄：0.063abs/cm。

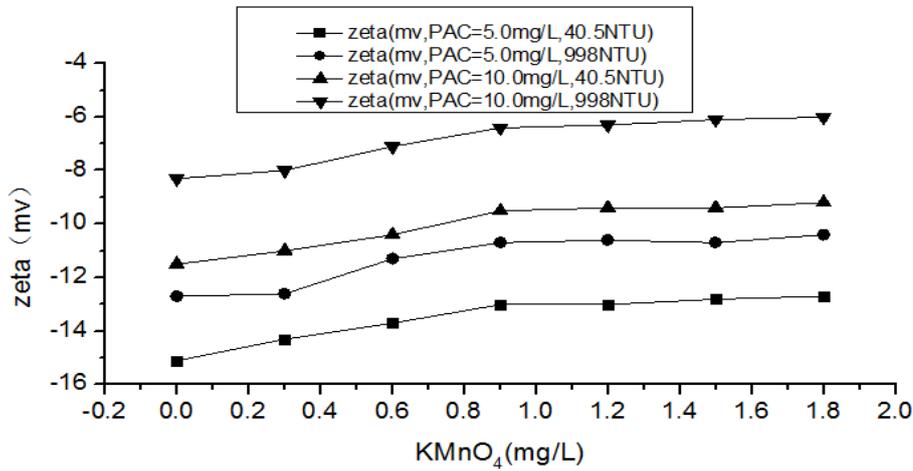


图 5.6 高锰酸钾氧化对混凝后水中胶体颗粒 Zeta 电位值的影响

Fig 5.6 KMnO₄ preoxidation to colloid particle zeta potential influence by coagulate

由图5.6知,在混凝剂PAC投加量一定时,经过高锰酸钾预氧化后的水中胶体颗粒的zeta电位值高于未经氧化处理的水样;随着高锰酸钾投加量增加,胶体颗粒的zeta电位值逐渐升高,高锰酸钾在混凝改变胶体zeta电位过程中起协助作用;在高锰酸钾投加量达到0.9mg/L时,水样经高锰酸钾氧化后可以使胶体zeta电位提高约2.0mv。所以水样经高锰酸钾氧化后可以减小胶体颗粒表面得电荷密度,使胶体颗粒之间的阻碍力减小而易于结合,强化混凝效果。

5.2 过氧化氢预氧化对混凝去除有机物的影响

氧化剂过氧化氢的投加量选择 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5, 1.8mg/L, 混凝剂 PAC 的投加量选择 5.0, 7.5, 10.0mg/L。试验条件氧化剂预氧化 5min 后投加混凝剂,先以 300r/min 快速混合 30s;再以 150r/min 慢速反应 3min,以 50r/min 慢速反应 12min;沉淀 30min 后上清液测其各项指标。

试验水质:

春季：浊度：46.5NTU；TOC：5.47mg/L；UV₂₅₄：0.083abs/cm；

夏季：浊度：999NTU；TOC：4.06mg/L；UV₂₅₄：0.064abs/cm。

5.2.1 过氧化氢预氧化对混凝去除浊度的影响

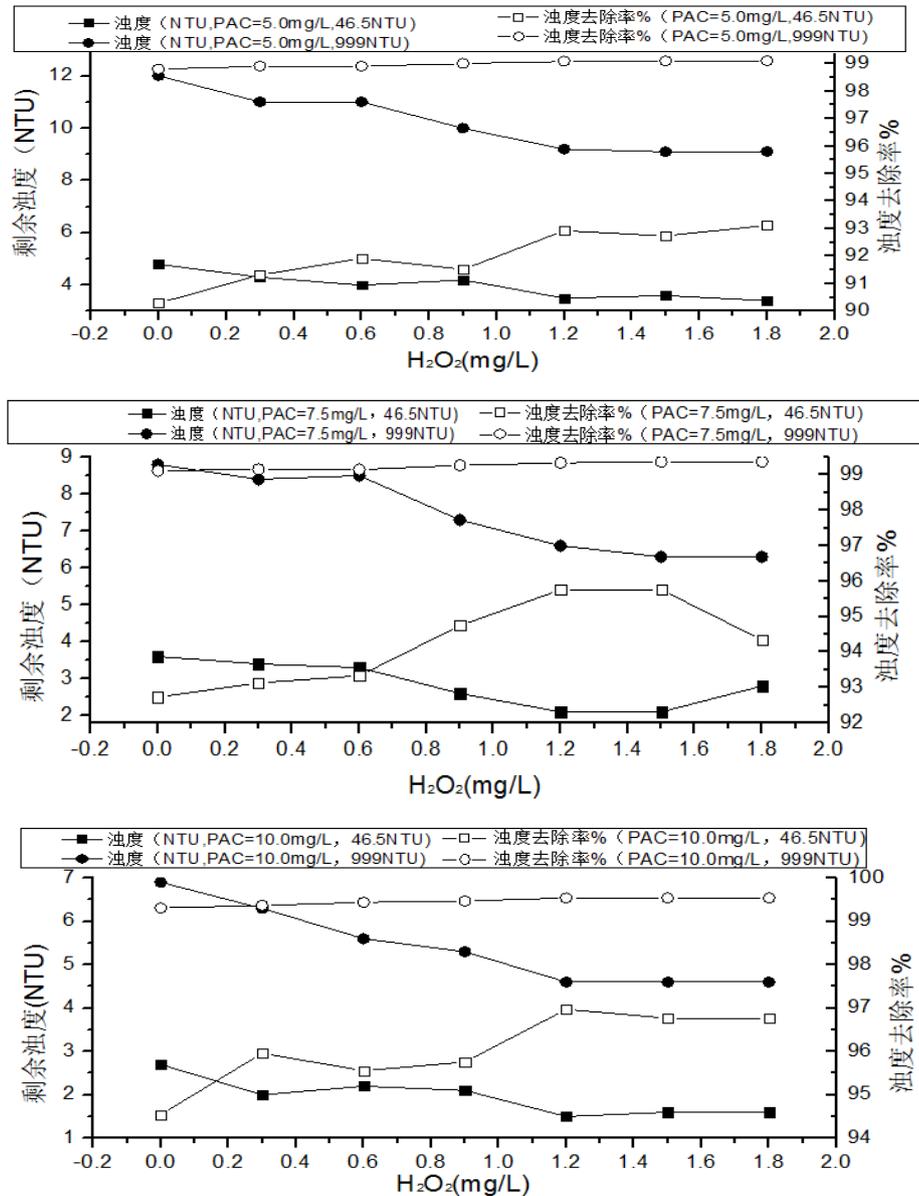


图 5.7 H₂O₂ 对混凝去除浊度的影响

Fig 5.7 H₂O₂ preoxidation on coagulation to remove turbidity influence

由上图知，经过氧化氢预氧化后、混凝对浊度去除效果优于单独混凝，随着过氧化氢投加量的增加，剩余浊度也在逐渐的降低，这说明过氧化氢对浊度的去除具有一定的促进作用；对春季（46.5NTU）、夏季（999NTU）配水，过氧化氢投加量为1.2mg/L时，处理后水样的剩余浊度达到最小，这时的过氧化氢对浊度的助凝作用较好，相比于单独混凝，预氧化联合混凝试验对浊度的去除率都有所提高；在混凝剂PAC投加量为5.0mg/L时，过氧化氢投加量为1.2mg/L时，混凝后春季、夏季配水剩余浊度分别减少了1.3、2.7NTU；混凝剂PAC投加量为7.5mg/L时，过氧化氢投

加量为1.2mg/L时，混凝后春季、夏季配水剩余浊度分别减少了1.5、2.4NTU；在混凝剂PAC投加量为10.0mg/L时，过氧化氢投加量为1.2mg/L时，混凝后春季、夏季配水剩余浊度分别减少了1.1、2.3NTU；过氧化氢预氧化能促进混凝效果的机理在于过氧化氢在水中生成氧化能力很强的OH·，破坏了胶体表面的有机涂层，降低了它们的双电层排斥作用，使胶体颗粒在混凝过程中更易凝聚而被去除^[60]。

5.2.2 过氧化氢预氧化对混凝去除水中有机物的影响

①过氧化氢对混凝去除水中 TOC 效果的影响

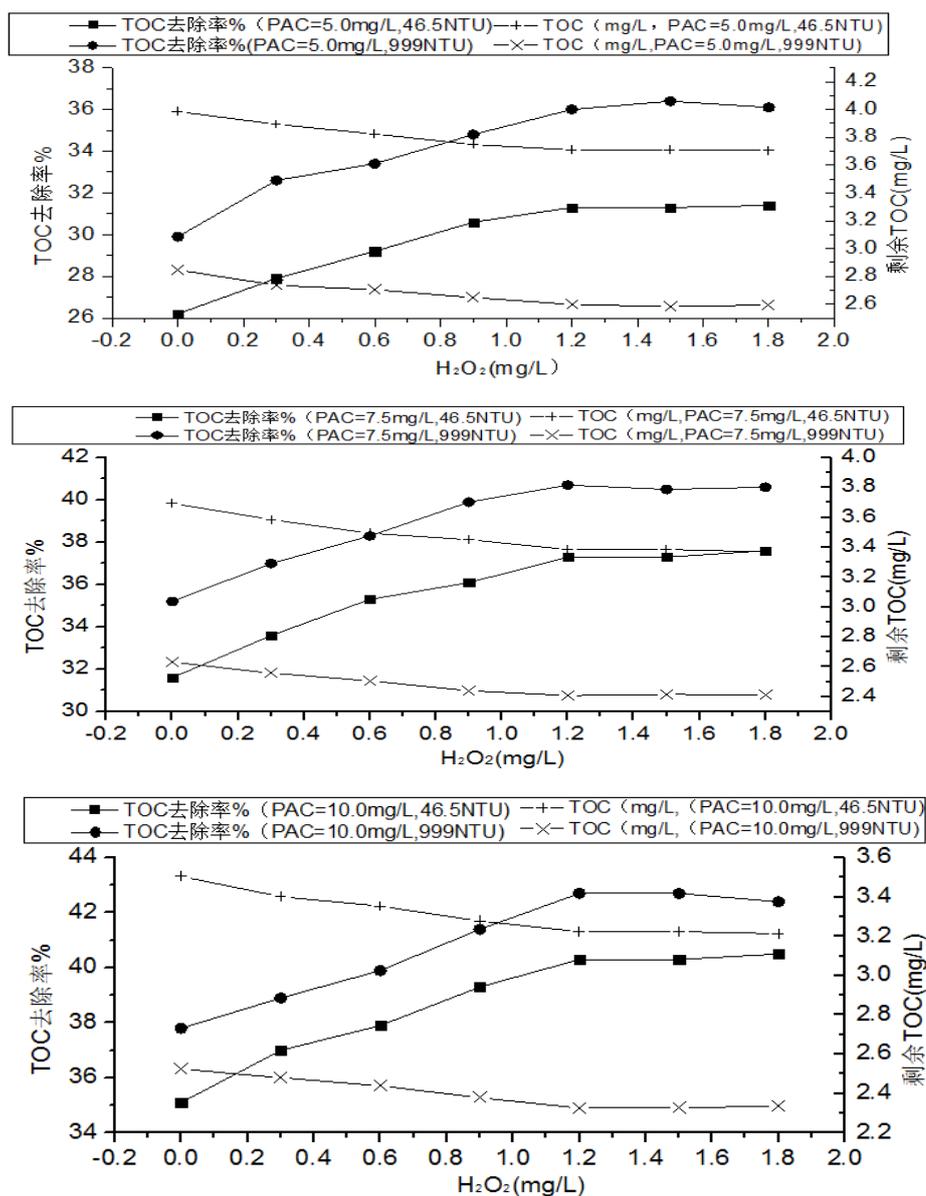


图 5.8 H₂O₂ 投加量对混凝去除 TOC 的影响

Fig 5.8 H₂O₂ preoxidation on coagulation to remove TOC influence

过氧化氢可以通过取代反应和加成反应直接氧化水中有机物。两种反应的作

用形式不同,加成反应是使含有不饱和化学键的有机物得到氧化;取代反应主要是使有机物电子云密度大的结构发生氧化,尤其是芳香族类化合物;在同时,过氧化氢产生的羟基自由基可以依靠去氧化性使有机物的分子结构遭到破坏,降低有机物的分子极性,从而易于混凝^[81]。

由上图可知,过氧化氢预氧化联合混凝与单独混凝相比,TOC的去除率有一定程度的提高,TOC的去除率先随着过氧化氢投加量的增加而增加然后后趋于平缓。对于春季、夏季配水较优的过氧化氢投加量为1.2mg/L,在较优的过氧化氢投加量下,在混凝剂PAC投加量为5.0mg/L,过氧化氢投加量位1.2mg/L的情况下,两种水质的TOC的去除率分别为31.3%、36.4%,相比于单独混凝提高了6.2个百分点;在混凝剂PAC投加量为7.5mg/L的情况下,过氧化氢投加量位1.2mg/L的情况下,两种水质的TOC的去除率分别为37.3%、40.5%,相比于单独混凝提高了5.1个百分点;在混凝剂PAC投加量为10.0mg/L的情况下,,过氧化氢加量位1.2mg/L的情况下,两种水质的TOC去除率分别为40.3%、42.7%比单独混凝提高约4.8个百分点。综上所述,过氧化氢对混凝TOC去除的强化作用比较明显,过氧化氢预氧化后可以强化混凝对有机物的去除。过氧化氢投加量为1.5mg/L时,混凝过程对TOC的去除约提高了4.8~6.2百分点。

②过氧化氢对混凝去除水中UV₂₅₄去除效果的影响

由下图知,随着氧化剂过氧化氢投加量的增加,UV₂₅₄的去除率也在增加,和TOC的结果类似。在较优的过氧化氢投加量下,在混凝剂PAC投加量为5.0mg/L,过氧化氢投加量位1.5mg/L的情况下,春季、夏季两种水质的UV₂₅₄的去除率分别为29.2%、34.6%,相比于单独混凝提高了6.1个百分点;在混凝剂PAC投加量为7.5mg/L的情况下,过氧化氢投加量位1.5mg/L的情况下,春季、夏季两种水质的UV₂₅₄的去除率分别为35.8%、40.4%,相比于单独混凝提高了5.5个百分点;在混凝剂PAC投加量为10.0mg/L的情况下,过氧化氢加量为1.5mg/L的情况下,春季、夏季两种水质的UV₂₅₄去除率分别为40.9%、43.8%比单独混凝提高约5.3个百分点。综上所述,过氧化氢对混凝TOC去除的强化作用比较明显,过氧化氢预氧化后可以强化混凝对有机物的去除。对于春季、夏季配水较优的过氧化氢投加量为1.5mg/L,在较优的过氧化氢投加量下,UV₂₅₄的去除率相比于单独混凝提高了约5.3~6.1个百分点。水中的过氧化氢生成OH·,破坏水中的共轭双键和芳香环或者芳香健,使大分子有机物变为小分子有机物,水中有机物的共轭双键和芳香环或者芳香健减少,从而使UV₂₅₄去除率增加^[82]。

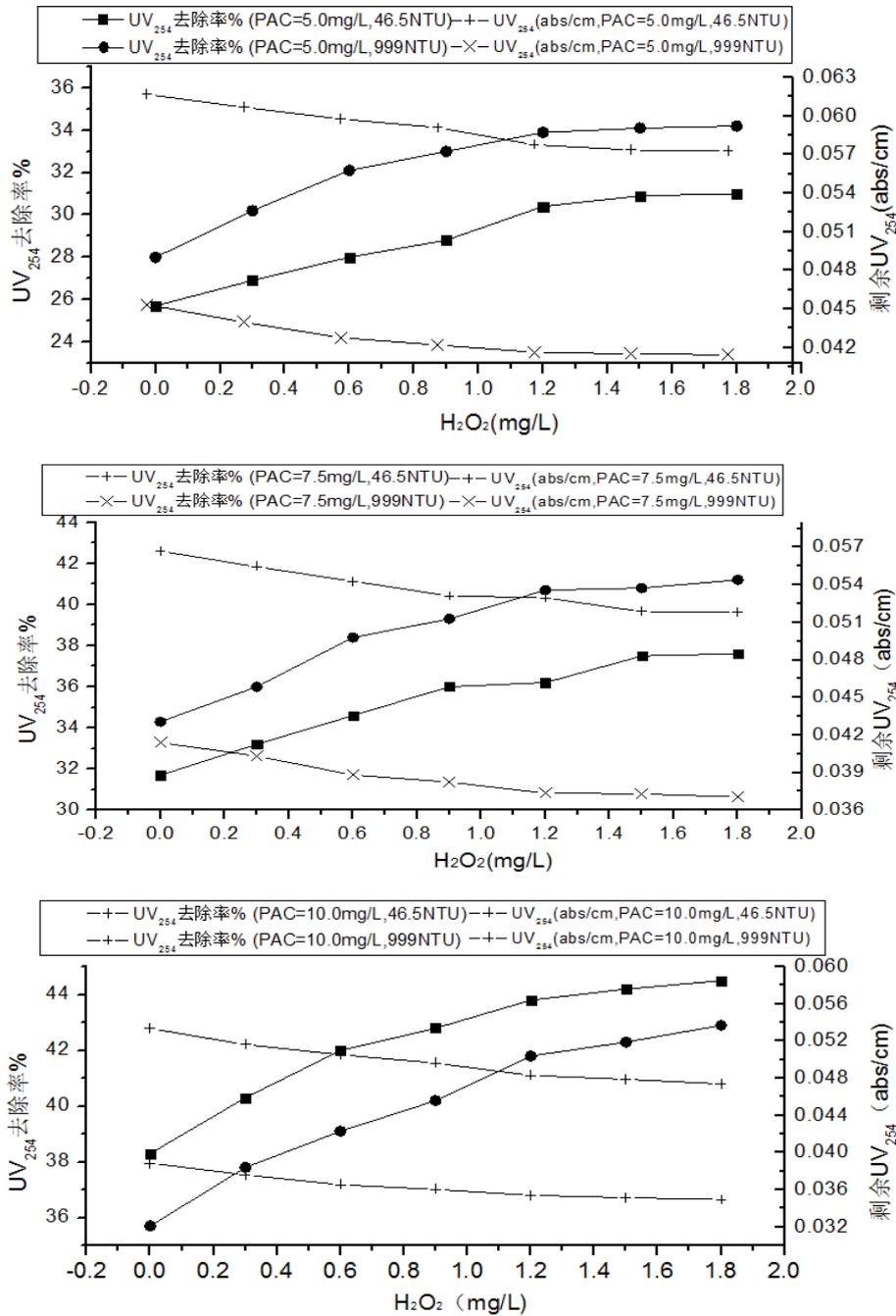


图 5.9 H_2O_2 投加量对混凝去除 UV_{254} 的影响

Fig 5.9 H_2O_2 preoxidation on coagulation to remove UV_{254} influence

③过氧化氢对混凝去除水中各分子段有机物的去除效果的影响

试验水质:浊度: 46.5NTU; TOC: 5.47mg/L; UV_{254} : 0.083abs/cm;

5 预氧化协同混凝去除嘉陵江春季和夏季水中有机物性能的研究

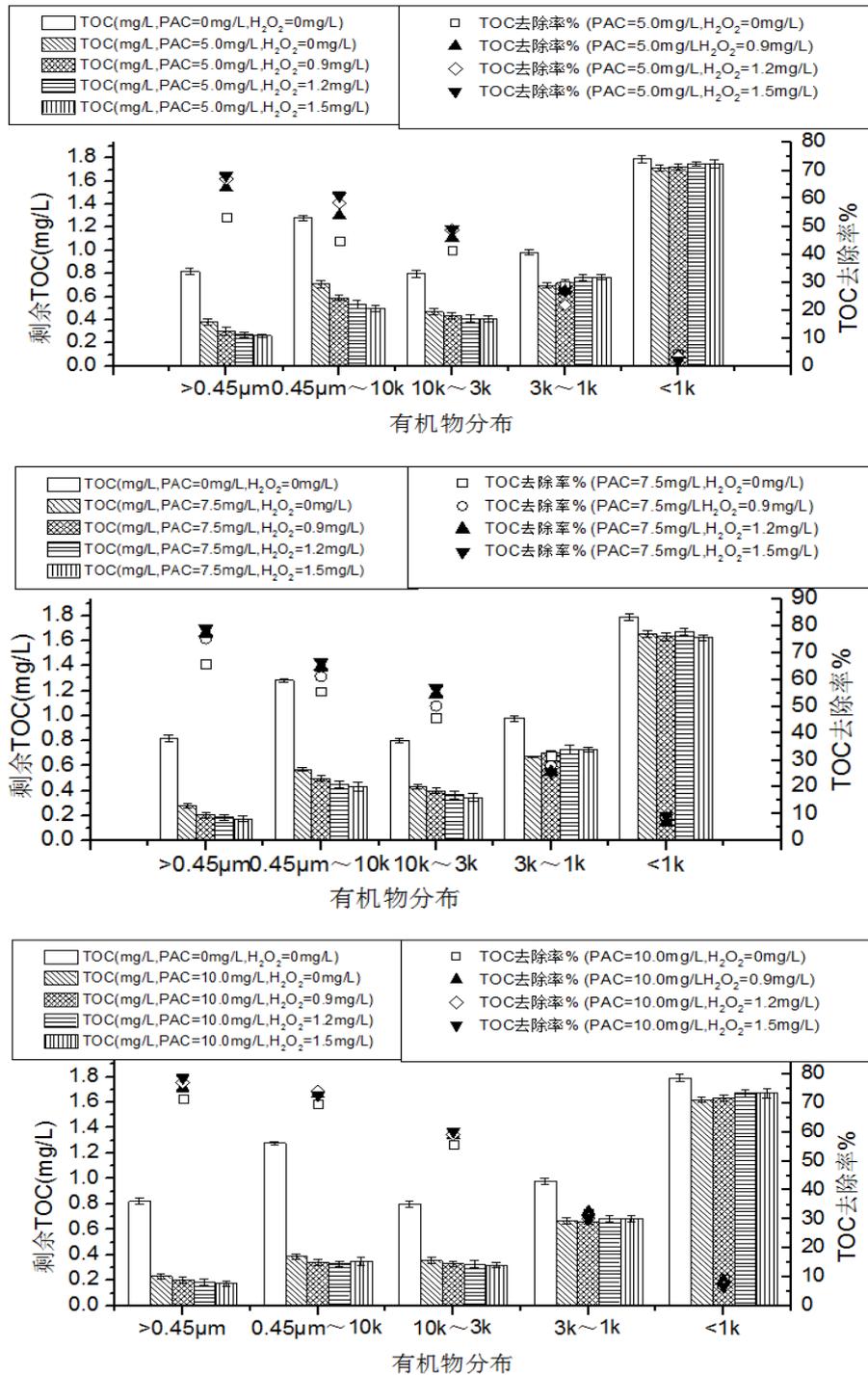


图 5.10 H₂O₂ 对混凝去除各分子段有机物 TOC 的影响

Fig 5.10 H₂O₂ preoxidation on coagulation to remove the TOC about different molecular weight influence

由图知，相比于单独混凝，经过过氧化氢氧化后，除分子量小于3k的有机物外，其余各分子段的有机物去除率都在增加，过氧化氢投加量越大，去除率越高；对

于分子量小于3k的有机物，由于预氧化后这部分有机物增加，且混凝对这部分有机物去除效果差，所以去除率减小。

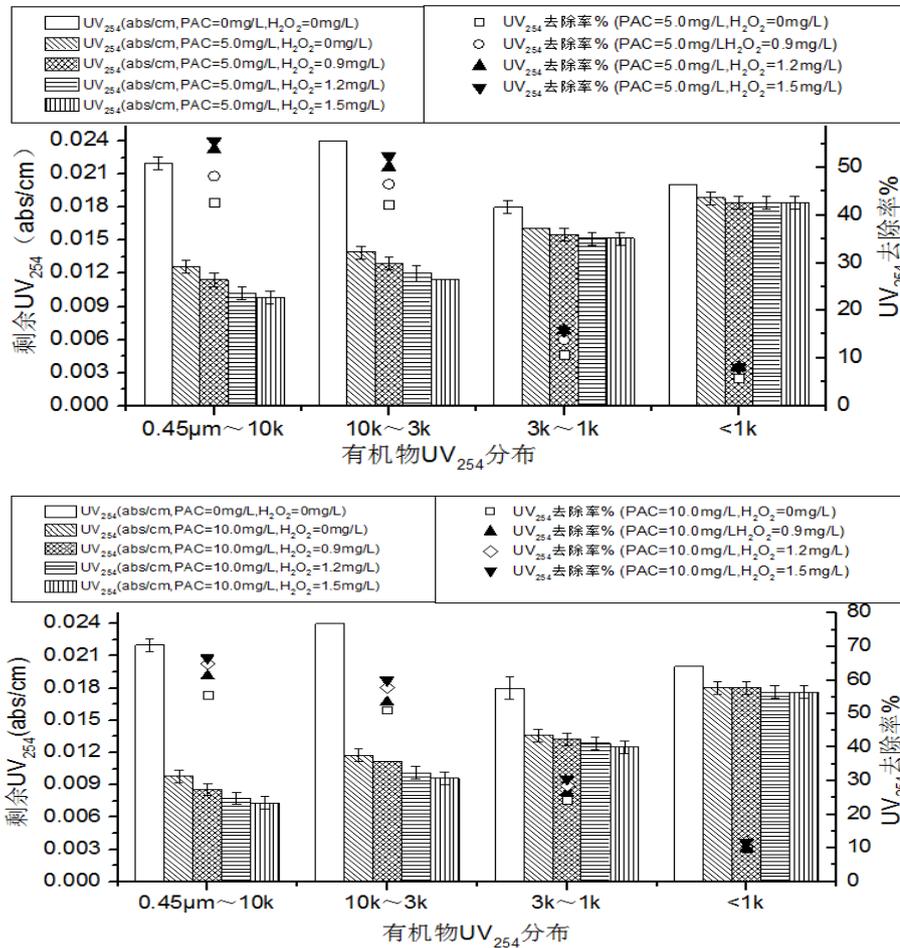


图5.11 H₂O₂对混凝去除水中各分子段有机物UV₂₅₄的影响

Fig 5.11 H₂O₂ preoxidation on coagulation to remove the UV₂₅₄ about different molecular weight influence

由图知，随着氧化剂过氧化氢投加量的增加，各个分子段有机物的 UV₂₅₄ 的去除率也在增加；各个分子段的有机物 UV₂₅₄ 的去除率增加主要是由于氧化剂过氧化氢投加在水中，生成 HO• 和有机物作用，破坏有机物的共轭双键和芳香环或者芳香键；二是由于氧化剂过氧化氢改变水中的有机物的性质，使其表面电荷密度降低，有利于混凝对有机物的去除，所以使混凝去除有机物的效率提高。水中 UV₂₅₄ 去除率的增加主要是由于过氧化氢氧化对有机物的共轭双键和芳香环结构的破坏。

5.2.3 过氧化氢预氧化对混凝后水中 Zeta 电位的影响

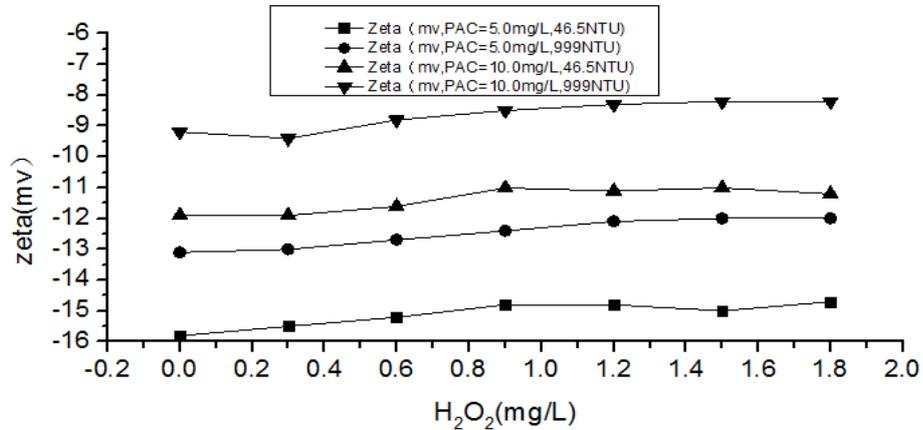


图 5.12 H₂O₂ 对混凝胶体颗粒 zeta 电位的影响

Fig 5.12 H₂O₂ preoxidation to colloid particle zeta potential influence by coagulate

由上图知,氧化剂过氧化氢投加在水中可以一定程度降低水中胶体及有机颗粒的表面电荷密度,从而使混凝去除水中有机物的效率提高。随着氧化剂过氧化氢投加量的增加,Zeta 电位值得绝对值也在增加,对于春季、夏季配水,当氧化剂过氧化氢的投加量为 1.2mg/L 时,Zeta 电位较单独混凝提高约 0.8mv。

5.3 臭氧预氧化对混凝的影响

试验水质:

春季:浊度: 48.7NTU; TOC; 5.56mg/L; UV₂₅₄: 0.085abs/cm。

夏季:浊度: 993NTU; TOC; 4.11mg/L; UV₂₅₄: 0.063abs/cm。

5.3.1 臭氧预氧化对混凝去除浊度的影响

由图 5.13 知,对于春季、夏季水质,臭氧预氧化后可以强化混凝对浊度去除。在投加一定量臭氧的条件下,随着 PAC 投加量的增加,水体浊度总体均呈下降趋势。当臭氧投加量在 0~2.0 mg/L 时,不同臭氧投加量水平下的浊度降幅均较显著;而当臭氧投加量大于 2.0 mg/L 后,各臭氧投加量水平下的浊度有上升趋势。

臭氧对试验水质的混凝效果和臭氧、混凝剂的投加量有关,总体来说,臭氧投加量低(0~2.0mg/L)对混凝影响较为显著,在低臭氧投加量的除浊效果通常都优于单独混凝;在相同的臭氧投加量下,混凝剂 PAC 投加量越小,臭氧助凝除浊效果较显著。在混凝剂 PAC 投加量为 5.0、7.5、10.0mg/L 时,臭氧投加量为 2.0mg/L 时,对于春季水,混凝后剩余浊度分别减少了 1.5、1.0、0.5NTU;而夏季水剩余浊度减少了 3.1、2.5、2.6NTU。

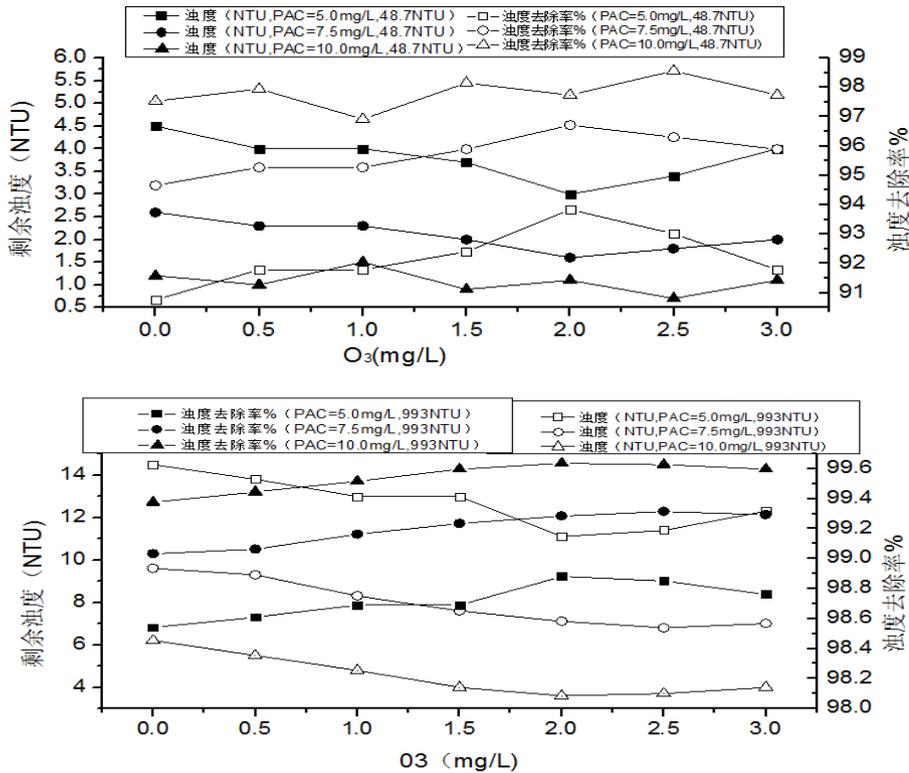


图 5.13 O₃ 投加量对混凝去除浊度的影响

Fig 5.13 O₃ preoxidation on coagulation to remove turbidity influence

臭氧预氧化对混凝去除浊度的助凝效果可以用水体中颗粒物表面特征加以解释；当水体中存在有机物的情况下，有机物会被充分吸附于水体中胶体及微小颗粒物的表面，形成有机涂层，导致胶体及微小颗粒物自身的化学特征无法表露，不利于混凝的去除^[69]。由臭氧预氧化知（图 4.6），利用臭氧不能彻底降解有机物，水体经臭氧预氧化处理后，可以使水体中的有机物分子量降低，使附着在胶体表面的有机涂层通过氧化作用被解除或局部解除，由图 4.9 非溶解性有机物（大于 0.45 μm）的减少体现，使胶体及微小颗粒物自身的化学特征得以表露，从而促进混凝的进行。

5.3.2 臭氧预氧化对混凝去除水中有机物效果的影响

① 臭氧对混凝去除 TOC 效果的影响

由图 5.14 知，随着臭氧投加量的增加，TOC 的去除率有先增加后减小的趋势；当臭氧投加量在 2.0mg/L 时，有机物的去除率达到最大值，在这一臭氧投加量下（2.0mg/L），TOC 的去除率约提高了 4.9~5.3 个百分点。当臭氧投加量大于 2.0mg/L 后，非但没有使 TOC 去除率增加，反而使去除率减小，这是由于臭氧投加量增加，使大分子有机物转化为更多的小分子有机物(图 4.11)，且有机胶体所带负电荷增多

(图 4.3), 不利于混凝对有机物的去除。

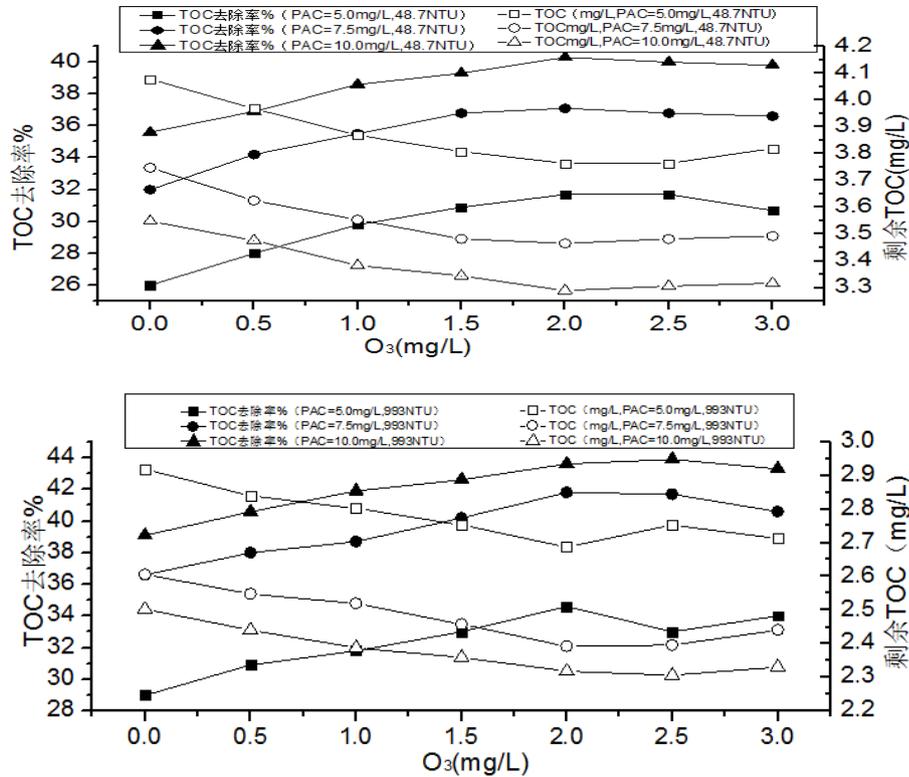


图 5.14. O₃ 对混凝去除 TOC 的影响

Fig 5.14 O₃ preoxidation on coagulation to remove TOC influence

② 臭氧预氧化对混凝去除 UV₂₅₄ 效果的影响

由图知, 在相同混凝剂投加量的条件下, 随着臭氧投加量的增加, UV₂₅₄ 的去除率一直保持着增加的趋势, 当臭氧投加量在 2.0~2.5mg/L 时, UV₂₅₄ 的去除率的增加速率减缓。经过臭氧预氧后, UV₂₅₄ 的去除率相对于单独混凝, 提高了 12.1~14.2 个百分点, 臭氧对混凝去除 UV₂₅₄ 具有明显的强化作用。在臭氧投加量大于 2.0mg/L 后, UV₂₅₄ 去除率随着臭氧投加量的增加而增加, 而 TOC 随着臭氧投加量的增加而减小, 这主要是由于臭氧投加量越大, 水中小分子有机物越多, 有机物被破坏的共轭双键和芳香环结构也越多, 从而使 TOC 去除率减小, UV₂₅₄ 去除率增加。

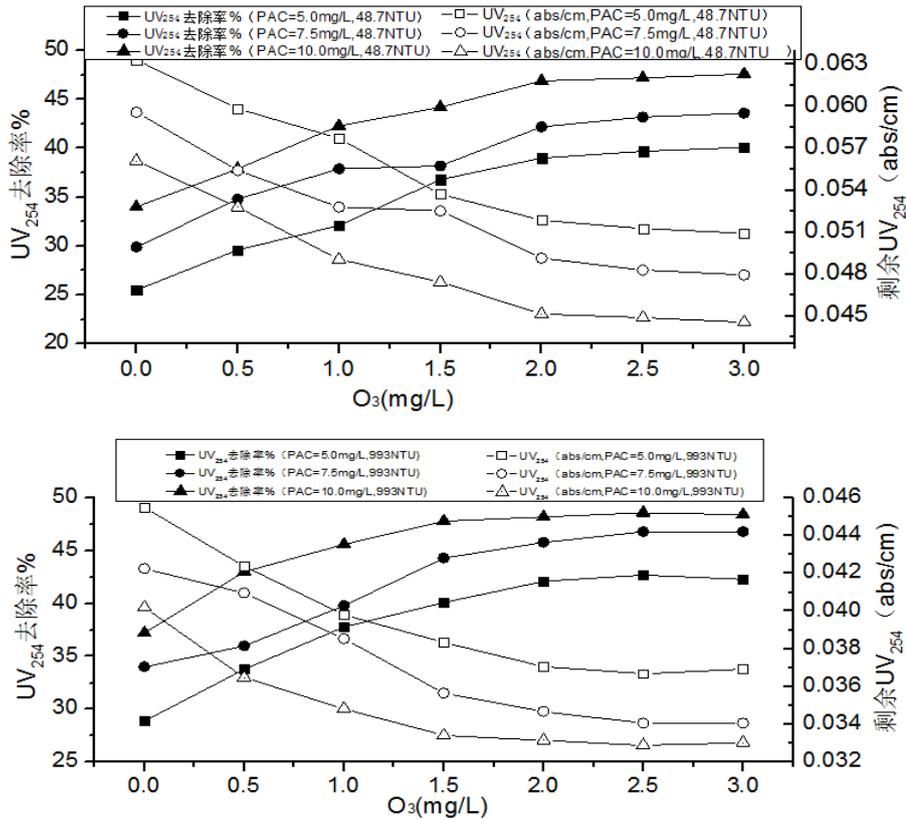


图 5.15 O_3 对混凝去除 UV₂₅₄ 的影响

Fig 5.15 O_3 preoxidation on coagulation to remove UV₂₅₄ influence

③臭氧对混凝去除各分子段有机物效果的影响

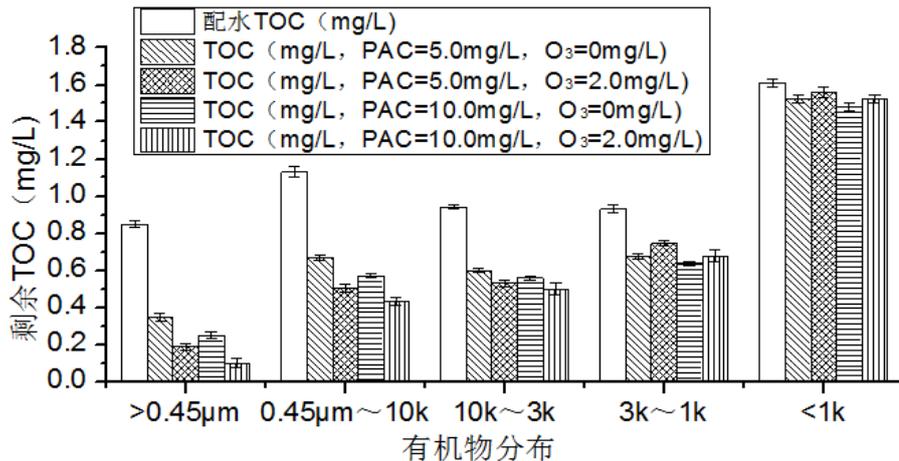


图 5.16 O_3 预氧化对混凝去除各分子段有机物 TOC 的影响

Fig 5.16 O_3 preoxidation on coagulation to remove the organic about different molecular weight influence

经过臭氧氧化后，有机物分布改变，小分子有机物增加明显；相比于单独混凝，臭氧预氧化可以提高混凝对分子量大于 3k 有机物的去除；然而分子量小于 3k 的有机物，臭氧预氧化后混凝对这部分有机物的去除率降低。

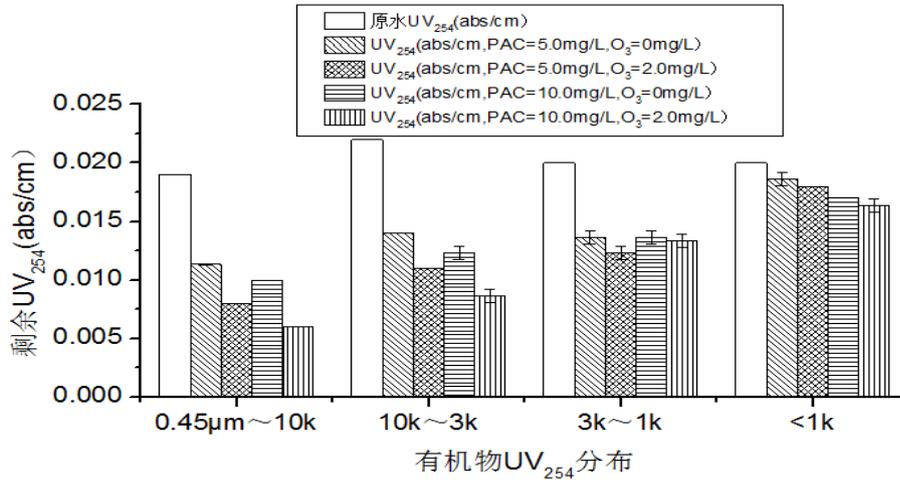


图 5.17 O₃ 预氧化对混凝去除各分子段有机物 UV₂₅₄ 的影响

Fig 5.17 O₃ preoxidation on coagulation to remove the UV₂₅₄ about different molecular weight influence

相比于单独混凝，臭氧预氧化后混凝对各个分子段有机物 UV₂₅₄ 去除率都有所增加，这主要是由于臭氧预氧化以后，各分子段有机物的共轭双键和芳香环结构被臭氧通过氧化作用破坏掉。臭氧预氧化后，分子量小的有机物 UV₂₅₄ 减小幅度较小，这是由于臭氧预氧化使大分子转化为小分子有机物，所以臭氧预氧化协同混凝对小分子有机物 UV₂₅₄ 去除率增加不明显。

5.3.3 臭氧预氧化对混凝后水中胶体颗粒 Zeta 电位的影响

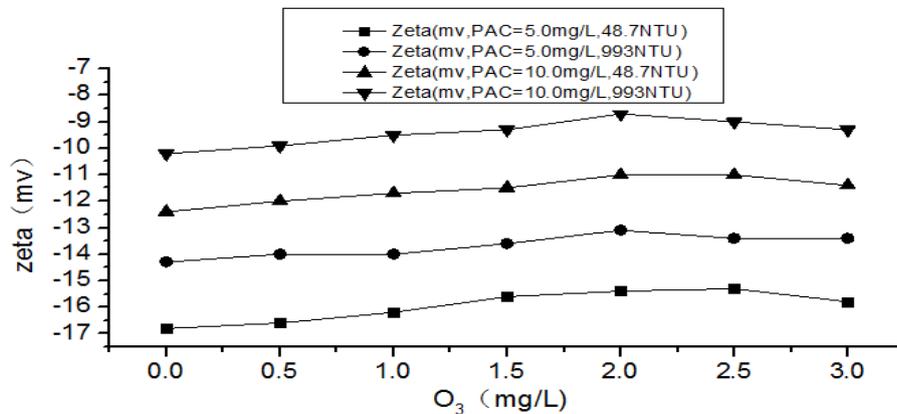


图 5.18 O₃ 对混凝后胶体颗粒 zeta 电位的影响

Fig 5.18 O₃ preoxidation to colloid particle zeta potential influence by coagulate

由图 5.18 知,随着这臭氧投加量的增加,臭氧预氧化联合混凝后水体胶体颗粒的 Zeta 电位有先增加后减小的趋势,相比于单独混凝,在臭氧投加量为 2.0~2.5mg/L 时,胶体颗粒 Zeta 电位值提高了 1.5mv,当臭氧投加量大于 2.0~2.5mg/L 时,胶体颗粒 zeta 电位降低。

5.4 三种氧化剂的性能对比

5.4.1 氧化剂对混凝去除有机物污染物能力对比

三种氧化剂在各种混凝剂投加量下,对混凝效果的影响程度不同,混凝剂投加量越大,对混凝效果影响越小,混凝剂投加量越小,影响越大。三种氧化剂都可以提高浊度的去除,但是提高幅度大小不一,高锰酸钾的助凝效果最好,可以使水体剩余浊度降低 1.0~3.9NTU;过氧化氢,使水体剩余浊度降低了 1.1~2.7NTU;是臭氧,使水体剩余浊度降低了 0.5~3.1NTU。对于 TOC 的去除,三种氧化剂的作用效果的最好的是高锰酸钾,TOC 去除率提高了 7.7~8.1 个百分点;过氧化氢和臭氧作用效果相当,TOC 去除率分别提高了 4.8~6.2 和 4.9~5.3 个百分点。对于 UV₂₅₄ 的去除,三种氧化剂作用效果都比较明显,其中以臭氧作用效果最好,使 UV₂₅₄ 去除率提高了 12.1~14.2 百分点;高锰酸钾其次,使 UV₂₅₄ 去除率提高了 8.4~8.8 百分点;最后是过氧化氢,使 UV₂₅₄ 去除率提高了 5.3~6.1 百分点。

5.4.2 三种氧化剂用作水处理的适应性对比

根据监测到原水试验数据,长江上游嘉陵江原水小分子有机物居多,占总有机物的一半以上,而根据混凝对有机物的去除效果知,混凝对分子量小的有机物去除效果差,所以综合氧化剂对有机物的分子量改变情况,建议在处理嘉陵江原水时,采用高锰酸钾作为氧化剂较为适宜;相对于其它两种氧化剂,高锰酸钾对混凝去除浊度、TOC 的效果都呈现较好,而且高锰酸钾氧化后,小分子量有机物增加的量少于臭氧;高锰酸钾氧化后更有利于混凝对有机物的去除;但是对于有生物深度处理工艺的水厂(例如采用生物活性炭工艺),臭氧作为氧化剂较为适宜。

高锰酸钾作为氧化剂时,投加设备简单,需要的设备仅为配药池,加药箱,加药泵,建设投加高锰酸钾的整套设施的基建和设备投资小、节能。因此高锰酸钾具有很好的适用性。根据小试试验结果,当采用高锰酸钾作为氧化剂时,高锰酸钾投加量为 0.6~0.9mg/L,预氧化时间选择 5min,氧化后投加混凝剂 PAC (5.0~10.0mg/L),可以强化混凝对有机物的去除。

臭氧作为一种气体,作为氧化剂时的投加方式和高锰酸钾、过氧化氢明显不同,需要增加制备、输送和曝气设备,在水厂没有该类设施的情况下,不可能完成臭氧的投加,而附设设备投资较大,所以对于无此设备设施的老水厂,不建议把臭氧选作水处理的氧化剂,但是对于附设有前置臭氧化曝气设备且增加后续生

物深度处理工艺的新水厂可以采用，因为臭氧对有机物改变最为明显，氧化后分子量小的有机物增加最多，提高了有机物的可生化性，便于转化的有机物被后续生物深度处理。针对具有臭氧制备、输送和曝气设备且有后续生物处理的水厂，当采用臭氧作为氧化剂时，臭氧投加量选择在 2.0mg/L，预氧化时间为 5min。

5.5 本章小结

高锰酸钾、过氧化氢、臭氧三种氧化剂可以提高混凝对浊度、TOC、UV₂₅₄ 的去除效果；对浊度、TOC、UV₂₅₄，三种氧化剂对混凝呈现不同的效果；高锰酸钾对混凝的去除浊度和 TOC 的效果优于过氧化氢和臭氧，高锰酸钾氧化后，可以使混凝后水体浊度降低 1.0~3.9NTU，使 TOC 去除率提高了 7.8~8.1 个百分点；而臭氧对混凝去除 UV₂₅₄ 效果最好，使 UV₂₅₄ 去除率提高了 12.1~14.2 百分点。

相比于单独混凝，三种氧化剂氧化对混凝去除不同分子量有机物呈现出不同的影响效果；分子量大于 3k 有机物的去除率增加；但是对于分子量小于 3k 的有机物则表现出不同的效果，高锰酸钾预氧化可以提高这部分有机物的去除，而过氧化氢和臭氧却降低了这部分有机物的去除。

针对嘉陵江水质，在水厂应用时应根据不同的水厂工艺条件选用不同的氧化剂；对于没有附设前置臭氧化曝气设备的水厂建议采用高锰酸钾作为氧化剂，因为高锰酸钾作为氧化剂时，投加设备简单，投资小，节能。而对于具有臭氧制备、输送和曝气设备且有后续生物深度处理工艺的水厂（例如采用生物活性炭工艺），臭氧作为氧化剂较为适宜。

6 结论及建议

6.1 主要结论

本试验以提取嘉陵江底泥腐植酸为主、配合商用腐殖酸溶液模拟嘉陵江原水中天然有机物；采用高锰酸钾、过氧化氢、臭氧作为预氧化剂，从预氧化对水中有机物分布的影响、以及氧化剂对混凝效果的影响等方面进行了小试研究。得出以下主要结论：

①试验结果表明，在三种聚合氯化铝投量下（5.0、7.5、10.0mg/L），三种氧化剂具有一定强化混凝的作用。三种氧化剂对混凝去除不同指标的效果不同；高锰酸钾的助凝除浊和去除 TOC 效果最好，可以使水体浊度降低 1.0~3.9NTU，TOC 去除率提高 7.7~8.1 个百分点；臭氧对混凝去除 UV₂₅₄ 效果最好，使混凝对 UV₂₅₄ 去除率提高了 12.1~14.2 百分点。

②氧化剂的投加量对混凝效果有显著的影响。随着三种氧化剂投量的增加，浊度，TOC、UV₂₅₄ 的去除率提高。对于本试验水质，高锰酸钾的较优投加量为 0.9mg/L，过氧化氢的较优投加量为 1.2mg/L，臭氧的较优投加量在 2.0mg/L。

③运用分子膜切割分子量法，研究了试验原水氧化前后，预氧化协同混凝前后各个分子段有机物的变化。结果表明，嘉陵江原水以小分子有机物为主；分子量小于 3k 的有机物约占总有机物的一半以上；分子量大于 10k 的有机物占总有机物的 30% 左右。预氧化前后有机物分布数据对比表明，三种氧化剂都可以改变有机物的分布状态，预氧化后分子量大于 3k 有机物的量呈减小的趋势，分子量小于 3k 的有机物的量呈增加的趋势。三种氧化剂都可以提高混凝对分子量大于 3k 有机物的去除效率；但是对于分子量小于 3k 的有机物，高锰酸钾预氧化可以提高混凝对这部分有机物的去除，而过氧化氢和臭氧却降低混凝对这部分有机物的去除。

④针对嘉陵江水质，鉴于高锰酸钾对混凝除浊和除有机物效果较好，建议在处理嘉陵江原水时，采用高锰酸钾作为氧化剂；而且高锰酸钾作为氧化剂时投加设备简单，投资小，节能。当采用高锰酸钾作为氧化剂时，高锰酸钾投加量为 0.6~0.9mg/L。而对于具有臭氧制备、输送和曝气设备且有后续生物处理的水厂可以采用臭氧最为氧化剂；臭氧氧化能力强，氧化后有机物改变最为明显，分子量小的有机物增加较多，提高了有机物的可生化性，便于被后续深度生物处理工艺去除，采用臭氧作为氧化剂时，投加量为 2.0mg/L。

6.2 建议

为了更深入的从机理上研究化学预氧化对有机物的作用效果，建议从以下几方面继续开展针对重庆原水研究：从预氧化前后混凝剂水解形态，絮体表面结构

的改变进行研究，了解预氧化对混凝的作用机理。

致 谢

致 谢

本文的研究工作是在导师高旭教授指导下完成的。在三年的学习、实验、研究及论文的撰写过程中，自始至终都得到了高老师的悉心指导和细致关怀，值此论文完成之际，我谨向高老师致以崇高的敬意和衷心的感谢！

感谢师兄黄磊博士、余仲勋在论文的完成过程中给予的热心帮助和建议，向他们表示真诚的感谢。

感谢康佳、刘明等在我试验时给予我的帮助、鼓励与支持。

谢家山

二〇一二年十一月 于重庆

参考文献

- [1] 陈光虹,刘映祥等. 嘉陵江高浊度水处理工艺设计构思[J]. 西南给排水.2003,25(5),1-4.
- [2] 向平,赖莉等. 复合混凝剂处理春季嘉陵江水的应用研究[J]. 给水排水. 2011,37(9),30-35.
- [3] 王占生,刘文君. 微污染水源饮用水水处理[M]. 中国建筑工业出版社. 1999.10.
- [4] 罗固源,朱虹,许晓毅等. 嘉陵江重庆段沉积物中腐殖酸的特性研究[J]. 光谱学与光谱分析. 2011.31(6),1663-1667
- [5] SONG Hai yan, YIN You yi, SONG Jian zhong.[J] Journal of South China Normal University, 2009,(1): 61-68.
- [6] 傅文德. 高浊度给水工程[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 1994.
- [7] 丹保宪仁. 高浊度水的结团凝聚处理方法[J]. 中国给水排水, 1987,(4):4-8.
- [8] 曾光明等, 三大饮用水水质标准指标体系及特点比较[J], 中国给水排水, 2003,17(9):30-42.
- [9] Bottino A, Capannelli C, Borghi A D, et al. Water treatment for drinking purpose: Ceramic microfiltration application[J]. Desalination,2001(4): 75-79.
- [10] 何澄, 欧洲饮用水水质标准的新发展[J], 净水技术, 1999,68:32-36
- [11] 卫生部, 生活饮用水卫生规范北京:中华人民共和国卫生部,2001:1-8.
- [12] 建设部, 城市供水水质标准北京:中华人民共和国建设部, 2005:1-8.
- [13] 卫生部. 生活饮用水卫生规范. 北京:中华人民共和国卫生部, 2006.
- [14] 卫生部. 生活饮用水卫生规范. 北京:中华人民共和国卫生部, 1985.
- [15] 刘文君. 饮用水中可生物降解有机物和消毒副产物特性研究. 清华大学博士论文 1999.
- [16] 董秉直,曹达文,范瑾初. 强化混凝中不同分子质量有机物的变化特点. 工业水处理,2003,23(9):41-43.
- [17]王志飞,胡海修. 饮用水中的天然有机物去除方法探讨[J]. 净水技术,2002,1(21):10-12.
- [18]H I,Yu,H N Kong.Countermeasures for Eutrophication in Closed Water Bodies Using Advanced Domestic Wastewater Treatment Systems.AWWA,Oakland,CA,1998:1-5.
- [19]R J Stephenson,S J B Duff.Coagulation and Precipitation of A Mechanical,Pulping Effluent I,Removal of Carbon,Colour and Turbidity.Wat Res,1996,30(4):781-790.
- [20]董秉直,曹达文. 强化混凝去除黄浦江水有机物的试验研究[J]. 上海环境科学; 2001,20(11),519-522.
- [21]高乃云,李富生,汤浅晶. 上海源水中 DOM 的分子质量及去除特性[J]. 中国给排水;
- [22]李晓东,蔡国庆,马军. 水中有机成分及其对饮用水水质的影响[J]. 给水排水,1999,25(5):12-14.
- [23]E M Virjenhoek.Removing Particles and THM Precursors by Enhanced Coagulation.Journal AWWA,1998,90(4):139-150.
- [24]R J Gibbs.Effects of Natural Organic Coating on the Coagulation of Particles.Environ

- Sci&Technol,1983,17:237-240.
- [25]高斌,刘玉春,王旭宁等.投加 KMnO_4 、氯气去除水中锰[J].中国给水排水.2002,12:166-171.
- [26]曲久辉. KMnO_4 氧化法去除饮用水中微量有机污染物.哈尔滨建筑大学硕士学位论文.1988.
- [27]马军. KMnO_4 去除与控制饮用水中有机污染物效能和机理.哈尔滨建筑大学博士论文.1990.
- [28]MARIN GALVIN R and RODRIGUEZ MELLADO JM.Potabilizacion[J].1996,325.75-82.
- [29]马军.水工业工程设计手册—水资源及给水处理(聂梅生主编)[M].北京:中国建筑工业出版社,2001.
- [30]张华梁,阴沛军.处理高藻滦河水的对策[C].含藻水处理研究技术研讨会.2000.10.
- [31]SINGER PC,BORCHAD JH and COLTHURST JM.The effects of Permanganate Pretreatment on trihalomethane formation in drinking water.[J].J.AWWA.1980,72(10): 573-578.
- [32]COLTHURST JM and SINGER PC Removing trihalomethane Precursors by Permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption[J].J.AWWA.1982,74(2): 78-83.
- [33]马军,李圭白,陈忠林等. KMnO_4 除污染生产性试验研究[M].贺李圭白院士七十寿辰学术论文集 2001.1.
- [34]CHERRY AK. Reduetion for tastes and odours- KMnO_4 and activated carbon.[J].Water Works Eng.1962,(March)182-185.
- [35]彭海清等.给水处理中藻类的去除.中国给水排水[J].2002,18(2):29-31.
- [36]马军,石颖,刘伟等.高锰酸盐复合药剂预氧化与预氯化除藻效能对比研究[J].给水排水 2000,26(9):136-139.
- [37]黄晓东,吴为中,李德生.富营养化水源化学预氧化实验研究及初步评价[J].给水排水.2001,27(7):78-83.
- [38]王丽坤.二氧化氯预氧化-强化混凝控制饮用水三卤甲烷生成势的研究.南开大学硕士论文. 2009.
- [39]刘晓艳. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 高级氧化技术预氧化处理汉江水试验研究. 华中科技大学硕士论文. 2004.
- [40]孙勇.微波辅助低温低压湿式催化氧化处理高浓度有机废水的研究.大连理工大学硕士论文. 2008.
- [41]白帆.腐植酸的过氧化氢催化氧化特性研究.西安建筑科技大学硕士论文.2004.
- [42]Hoign J. and Bader H.(1983)Rate constants of reactions of ozone with organic and Inorganic compounds in water.[J].Dissociating organic comPounds.Wat.Res.17,185-194.
- [43]V.Camel and A.Bermond. The Use of ozone and Assoeiated oxidation Processes in Drinking Water Treatment[J].Wat.Res. 1998,32(2).3208-3222.
- [44]YangM.,Uesugi K.and Myoga H. (1997) Study on by-Products of ozonation during Ammonia removal underthe existence of bromide D Factors a .ecting formation and removal Of the

参考文献

- by-Products [C].In Proceedings of the 13th ozone World Congress,Kyoto, JaPan,October, Vol.2:669-674.
- [45]叶辉,许建华.O3-BAC 工艺处理高氨氮原水的问题[J].水处理技术.2001,27(5):123-127.
- [46]金鹏康,王晓昌,王洪波.水中腐殖酸的臭氧化特性研究[J].西安建筑科技大学学报,2000,32(4):77-81.
- [47]吴红伟,刘文军,王占生.臭氧组合工艺去除饮用水水源水中有机物的效果[J].环境科学,2000,21(4):169-175.
- [48] 王晓昌,臭氧用于给水处理的几个理论和技术问题[J].西安建筑科技大学学报,1998, 30(4):106-112.
- [49]张金松,黄红杉.美国臭氧化技术在给水处理中的应用[J].城镇供水,2001,(3):42-45.
- [50] J.E. TObiason et al. Effects of ozonation on optimal coagulant dosing in drinking water [J].Water SRTAqua ,1995,44(3):142-150.
- [51] Orren D. Schneider and John E . TObiason. Preozonation effects on coagulation[J]. AWWA .2000 ,92(10).74-87.
- [52]Mohamad R.Farvardin and Anthony G. Collins.Preozonation as an aid in the Coagulation of Humic Substane — Optimum Preozonation Dose[J].Water Resereh,1989,23(3):307-316.
- [53]Syed R Qasim al.The effect of Preozonation on microorganism and particle removal[J].Wat Sci Tech,2000,41(7):9-16.
- [54]S David Chang,PhiliP C Singer.The impact of ozonation Particle stability and the removal of TOC and THM Preeursors[J] .AWWA,1991,83(3):71-79.
- [55]Martin R Jekel.Floee ulation effects of ozone[J].Ozone Sei&Engineering,1994,16:55-66.
- [56]Reekhow.D.et al,ozoneasa coagulantaid[C].Am.WaterWorks Annual Conferenee,Denver Colo,1986.
- [57]Domerie Grassoand Walter J. Water of Ozone- in duceed Partiele Destabilization[J]. JAWWA,1998, 80(8):819-826.
- [58]金鹏康,王晓昌.水中天然有机物的臭氧化特性[J].环境化学.2002, 21(3):187-193.
- [59]Hart J,FawellJ.K.andCrollB.(1997).Thefateofbothintra-andextr eeltulartoxins during drinking water treatment.Special Subject.IWSA.18:5518-5526.
- [60]贾瑞宝,王珂,王占生.含藻水库水中微囊藻毒素的预氧化处理技术研究[C].2001 年中日水处理技术国际交流会 2001.11.
- [61]G E Rencken. Ozonation at Wiggins water Purifieation works,Durban,South Africa [J].ozone Sci&Engineering,1994,16:247-261.
- [62] Martin R.Jekel Effects and Meehanisms Involved in Preoxidation and Particles Separation Proeesses[J].Wat.Sci.tech. 1998.37(10).1-7.

- [63] Urs von Gunten. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by—Product formation in Presence of bromide, iodide or chlorine [J]. Wat. Res. 2003, 37: 1469-1487.
- [64] J. Hoigné, H. Hader. The Formation of trichloronitromethane and chloroform in a combined Ozonation/chlorination treatment of drinking water [J]. Wat. Res. 1988, 22(3): 313-319.
- [65] Ritehelita P. et al. Transformation of dissolved organic matter during ozonation: effects on Trihalomethane formation Potential [J]. Wat. Res. 2001, 35(9): 2201-2206.
- [66] 李圭白. 水的良性社会循环与城市水资源 [M]. 中国环境问题院士谈, 2001: 255-266.
- [67] Riehard J Miltner, et al. Disinfection by Product formation and control by ozonation and biotreatment. [J]. J. AWWA, 1992, 84(11): 53-63.
- [68] 王宝贞, 刘文君. 微污染源饮用水处理 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999: 20-25.
- [69] Thumrna E M. et al. preparative isolation of aquatic humic substnaces [J]. Environmental science and technology, 1981, 15(4): 463-466.
- [70] 彭安等. 水体腐植酸及其络合物 I: 蓟运河腐植酸的提取和表征 [J]. 环境科学学报, 1981, 1(2): 126-139.
- [71] 王曙光等. CEPT 技术处理污染河水的研究 [J]. 中国给水排水, 2001, 4: 59-63.
- [72] 翁优灵, 沙爱民. 多普勒电泳光散射 Zeta 电位分析新技术 [J]. 中国测试技术, 2005, 31 (4): 20-23.
- [73] 李敏, 宗栋良. 混凝中 Zeta 电位的影响因素 [J]. 环境科技, 2010, 23(3): 9-16.
- [74] 刘文君, 贺北平, 张锡辉. 生物预处理对受有机污染源水中胶体 Zeta 电位的影响研究 [J]. 中国给水排水, 1996, 12 (4): 27-29.
- [75] 金鹏康, 王晓昌. 水中天然有机物的臭氧化处理特性. 环境化学, 2002, 21(3): 259-263.
- [76] Griffini O, Iozzelli P. The Influence of H₂O₂ in Ozonation Treatment: the Experience of the Water Supply Service of Florence [J]. Ozone Sci. Engng, 1996, 18 (2): 117-126.
- [77] 蒋绍阶, 刘宗源. UV₂₅₄ 作为水处理中有机物控制指标的意义 [J]. 重庆建筑大学学报, 2002, 24(2): 61-65.
- [78] 吴为中, 王占生. 水库水源水生物陶粒滤池预处理中试研究 [J]. 环境科学研究, 1999, 12(1): 10-14.
- [79] 吴红伟等. 臭氧组合工艺去除饮用水源水中有机物的效果 [J]. 环境科学, 2000, 4: 39-43.
- [80] 张文兵, 肖贤明等. 过氧化氢高级氧化技术去除水中有机污染物 [J]. 中国给水排水. 2002, 18(3): 89-92.
- [81] 丘贝, 化学预氧化对混凝效果影响的试验. 湖南大学硕士学位论文, 2006, 75-76.
- [82] 朱文妹, 王启山, 孙晓明. H₂O₂ 预氧化对混凝 / 气浮去除 THMF_P 的影响研究 [J]. 2009, 25(7): 62-66.

附录

- [1] 谢家山,高旭. 臭氧联合混凝去除长江源水中有机污染物的小试研究. 水处理技术增刊. 2012,38:110—114.