



二级出水溶解性有机物与铝盐混凝剂反应特性研究

宋吉娜, 王君成, 岳 雯

(河北工程大学能源与环境工程学院, 河北邯郸 056038)

[摘要] 以污水处理厂二级出水溶解性有机物(EfOM)为考察对象,研究了EfOM与铝盐混凝剂的反应特性及混凝过程中EfOM组分的变化。通过不同投药量下COD和TOC的去除效果比较确定氯化铝混凝剂的最佳投药量为11 mg/L。在此投药量下进行混凝实验,结合原水和混凝水的¹H NMR、三维荧光光谱和分子质量分布分析可得:混凝过程中,脂肪族和芳香族的有机物很容易被混凝去除,而消毒副产物的前驱体只能被部分去除;原水中低激发区蛋白类物质荧光强度高于高激发区蛋白类物质,混凝对低激发区蛋白类物质有一定的去除效果,但基本不会改变高激发区蛋白类物质的分子质量分布。铝盐和EfOM络合时有2个结合位点,分别位于203 nm和350 nm,二维紫外相关光谱揭示了铝盐混凝剂和EfOM结合位点的络合顺序,络合首先发生在较长的波长(350 nm)位点,其次是较短的波长(203 nm)位点。

[关键词] 二级出水;溶解性有机物;混凝;铝盐;反应特性

[中图分类号] X703.1;TU991.22 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)07-0095-06

Reactivity characteristics of dissolved secondary effluent organic matter with aluminum coagulants

SONG Ji'na, WANG Juncheng, YUE Wen

(College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: Taking the dissolved secondary effluent organic matter(EfOM) of waste water treatment plant as research object, the coagulation characteristics of EfOM with aluminum coagulants and changes of organic components during coagulation were studied. The optimal aluminum chloride coagulant dosage was set at 11 mg/L by comparing the removal effects of COD and TOC at different dosage. Based on this condition, jar-text experiments were carried out combined with the analysis of ¹H NMR, three dimensional fluorescence spectrum and molecular weight distribution of raw and coagulated water. It was concluded that aliphatic and aromatic organic compounds could be easily removed, while the precursors of disinfection by-products could only be partially removed. The fluorescence intensity of protein-like substances in low excitation region of raw water was higher than that in high excitation region. Coagulation had a certain removal effect on protein-like substances in low excitation region. However, the molecular weight distribution of the protein-like substances of high excitation region was not changed by coagulation. It revealed that EfOM exhibited two binding sites(203 nm and 350 nm) for Al complexation. Two-dimensional correlation ultraviolet spectroscopic indicated the binding sequences of EfOM during coagulation with aluminum. The results demonstrated that EfOM binding to Al first took place at longer wavelengths(350 nm) site, followed by the shorter wavelengths(203 nm) site.

Key words: secondary effluent; dissolved organic matter; coagulation; aluminum salt; reactivity characteristics

城市污水厂二级出水溶解性有机物(EfOM)主要包括天然难降解有机物(NOM)、药物及个人护理品(PPCPs)、内分泌干扰物(EDCs)、微生物代谢产物(SMPs)等^[1]。EfOM通常以溶解态有机碳为主,其贡献了出水化学需氧量(COD)的86%左右^[2],是污水深度处理中的难点,而污水深度处理和回用是缓解

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51908177);河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2021022);河北省自然科学基金项目(E2021402015)

当前水资源短缺和水污染问题的重要途径^[3]。

目前,城镇污水处理厂的深度处理多采用混凝、过滤、吸附、生物过滤、高级氧化和膜分离技术等方法^[4]。混凝作为水处理的重要组成单元,是去除EfOM最为有效、方便、经济的工艺技术之一。目前对于EfOM混凝的研究主要集中在EfOM的去除效果及结构变化^[5-7]、EfOM各分级组分的混凝效能^[8]及新型混凝剂的开发^[9-10],而关于EfOM与铝盐混凝剂反应特性的研究较少。

本研究通过¹H NMR(核磁共振)、三维荧光光谱法和高效液相色谱法研究某城市污水处理厂二级出水有机物的混凝特性及有机物组分的变化,同时采用二维紫外相关光谱法探究铝盐和EfOM络合的结合位点分布及络合顺序,从而揭示EfOM和铝盐混凝剂之间的反应特性与行为机理,为混凝工艺及后续联用工艺在城市污水深度处理回用中的应用提供一定的理论和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 混凝实验

1.1.1 原水

原水取自邯郸市某氧化沟工艺污水处理厂二沉池出水,其COD、TOC、SS、氨氮、TN、TP分别为(9±1.2)、(7.5±1.1)、(9±2.1)、(12±1.8)、(33±3.4)、(1±0.3) mg/L。

1.1.2 混凝操作条件

混凝实验通过六联搅拌机在500 mL烧杯中进行。采用氯化铝作为混凝剂,原水在投加混凝剂之前,投加一定量的NaOH溶液保证水样pH在所需范围内,并向溶液中加入一定量的NaHCO₃(保证溶液中含有1 mmol/L的NaHCO₃)调节水的碱度。

混凝操作条件为:转速200 r/min条件下快搅1 min;转速20 r/min条件下慢搅30 min;沉淀60 min。在快搅50 s后取样进行紫外光谱扫描;沉淀后的上清液经0.45 μm滤膜过滤后进行COD、TOC、三维荧光光谱和分子质量的测定及固相萃取。

1.2 分析方法

1.2.1 COD和TOC的测定

COD采用重铬酸钾法测定,具体分析方法和步骤参照《水和废水监测分析方法》(第4版);TOC利用岛津公司生产的TOC-VCPH型有机碳分析仪

测定。

1.2.2 ¹H NMR分析

原水和混凝后的上清液经0.45 μm滤膜过滤后采用Bond Elut PPL固相萃取柱进行富集。洗脱下来的有机物用氮气吹干后溶解在氘代二甲基亚砜中采用Bruker Avance 400 MHz核磁共振仪进行¹H NMR分析。

1.2.3 三维荧光光谱

三维荧光采用日本Jasco FP-6500荧光分光光度计分析测定。发射波长间隔5 nm,激发波长间隔2 nm;激发及发射狭缝宽度均为5 nm;光电倍增管负高压为500 V;扫描速度为12 000 nm/min。三维荧光光谱图采用Origin软件进行绘制。

1.2.4 分子质量分布分析

采用日本岛津LC-2010AHF高效液相色谱仪测量分子质量分布,色谱柱为Zenix SEC-100凝胶色谱柱。采用紫外检测器时,检测波长为220、254、272 nm;采用荧光检测器时,检测波长分别设置为 E_x/E_m 230/340 nm和 E_x/E_m 270/350 nm。流动相为磷酸缓冲盐溶液,进样量为15 μL,柱温维持在40 ℃,流速为0.8 mL/min。

1.2.5 二维紫外相关光谱分析

改变铝盐浓度,用紫外-可见分光光度计(Hitachi U-3900)在200~550 nm波长范围内扫描EfOM混凝产物得到一系列紫外光谱,采用二维相关分析软件2D Shige进行分析获得二维同步和异步光谱,并用Origin软件作图。

2 结果与讨论

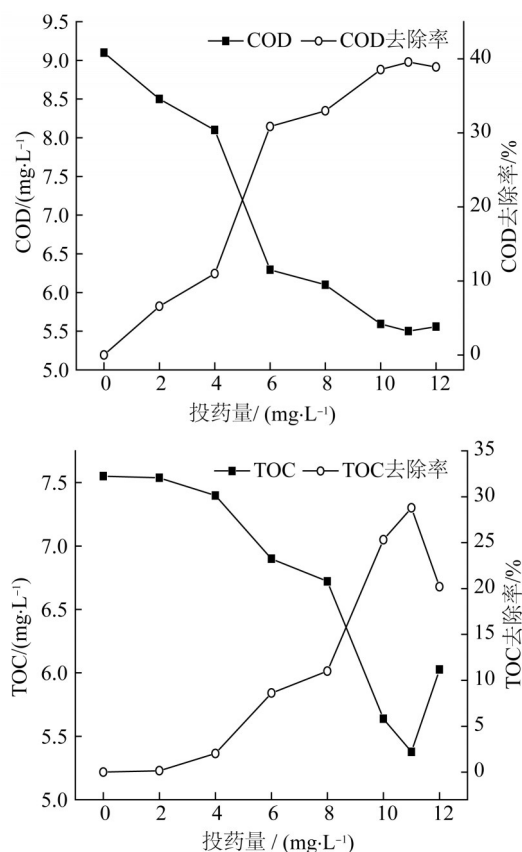
2.1 混凝前后二级出水水质变化

不同药剂投加量下COD和TOC的去除效果见图1。

由图1可以看出,混凝剂从2 mg/L增加到11 mg/L,COD和TOC的去除率随药剂投加量的增加而增加,但随着投加量进一步增加,TOC的去除效果反而下降,COD和TOC的最大混凝去除率分别为39.6%和28.8%。综合COD和TOC的去除率,确定11 mg/L作为后续混凝实验的最佳混凝剂投加量。

2.2 混凝前后有机物组分的变化

图2给出了二级出水混凝前后溶液中有机物的¹H NMR图谱。为了有效地比较,将图谱的化学位移 δ 分为5个区域^[11]:(1) δ 为(0.0~1.9)×10⁻⁶的峰

图1 不同 AlCl₃投加量下 COD 和 TOC 的去除效果Fig. 1 Removal effects of COD and TOC at various AlCl₃ dosages

对应脂肪族质子;(2) δ 为 $(1.9\sim 3.2)\times 10^{-6}$ 的峰对应类醋酸盐质子和CRAM(富含羧基的脂环分子)质子;(3) δ 为 $(3.4\sim 4.9)\times 10^{-6}$ 的峰对应碳水化合物、甲氧基

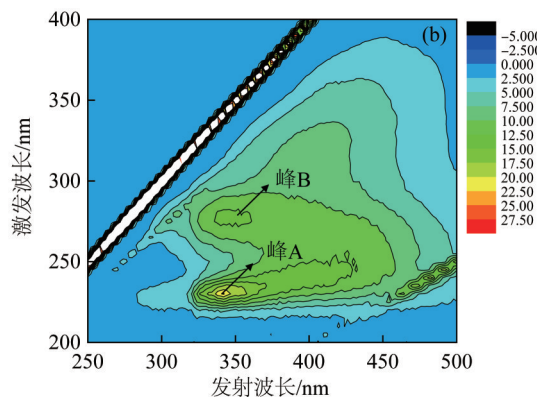
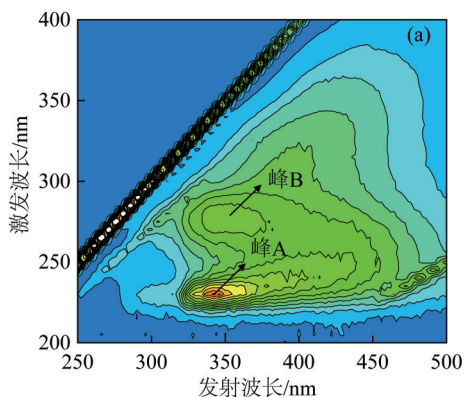
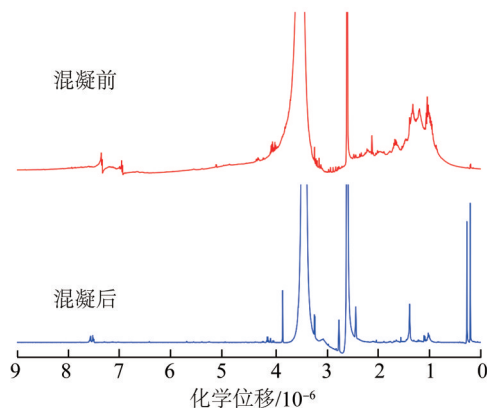


图3 混凝前(a)和混凝后(b)EfOM的EEM图谱

Fig. 3 The EEM spectra of EfOM before (a) and after (b) coagulation

由图3可知,原水中有有机物最强的荧光峰A位于 $E_x/E_m=230/340$ nm,是低激发区蛋白类物质的荧光响应区域,另一个荧光峰B位于 $E_x/E_m=270/350$ nm,代表的

质子,其中 $\delta=3.3\times 10^{-6}$ 处的峰为溶剂峰;(4) δ 为 $(5.3\sim 7.0)\times 10^{-6}$ 对应烯烃质子的特征峰;(5) δ 为 $(7.0\sim 9.0)\times 10^{-6}$ 对应芳香族质子的特征峰。

图2 混凝前后EfOM的¹H NMR谱图Fig. 2 The ¹H NMR spectra of EfOM before and after coagulation

由图2可以看出,原水中含有大量的脂肪族质子、类醋酸盐质子和CRAM质子,还有少量的芳香族质子,而碳水化合物、甲氧基质子含量较少。混凝后,谱线分布发生很大程度改变,脂肪族质子、芳香族质子的响应大幅度降低,类醋酸盐质子和CRAM质子响应略微增加,而碳水化合物、甲氧基质子的响应基本保持不变。说明混凝对脂肪族和芳香族类的物质有很好的去除效果。

2.3 混凝前后的三维荧光EEM谱图

在11 mg/L AlCl₃投加量下进行混凝,混凝前后溶解性有机物的三维荧光光谱如图3所示。

是高激发区蛋白类物质^[12],其荧光强度低于荧光峰A。混凝后,荧光峰A的荧光强度有一定的减少,荧光峰B的荧光强度基本保持不变,说明混凝对低激发区蛋白

类物质有一定的去除效果。

2.4 混凝前后溶液中有机物分子质量分布

图4给出了采用紫外检测器,检测波长220、254、270 nm下混凝前后溶液中有机物的分子质量分布。

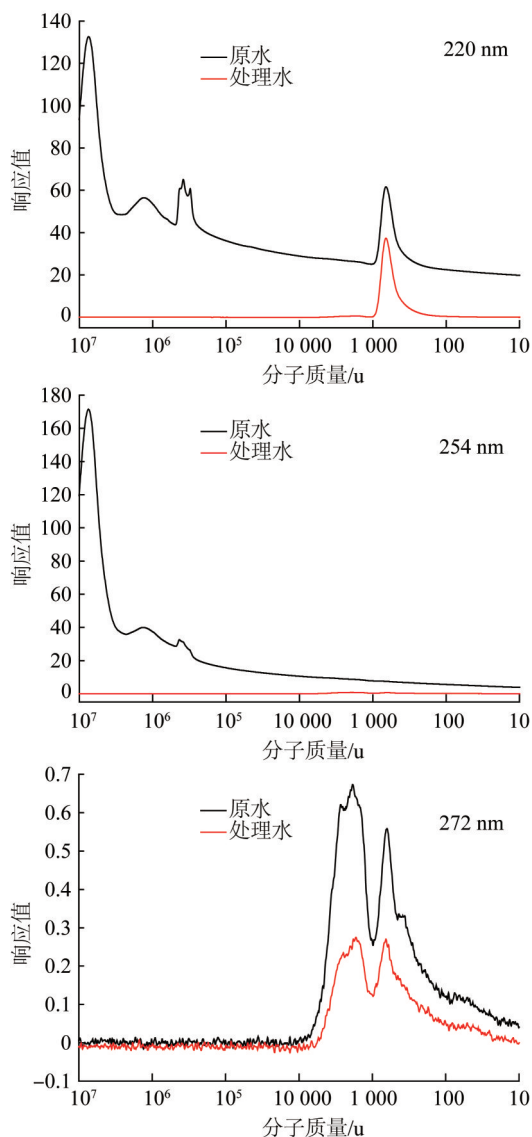


图4 混凝前后有机物分子质量分布

Fig. 4 Molecular weight distribution of organic compounds for raw and coagulated water

有机物在波长220 nm处的吸光度与羧基和芳香族生色团有关,254 nm处是不同活化程度的芳香基团的吸收峰,272 nm处的吸收峰对应的是和消毒副产物形成有关的活性芳香基团^[13]。从图4可以看出,二级出水在220 nm和254 nm处有很高的吸收强度,分子质量主要分布在 $10^5 \sim 10^7$ u范围内,有一小部分分子质量为500~1 000 u,而272 nm处的吸收峰相比220 nm和

254 nm处可以忽略不计。这说明原水中含有较多的芳香基团,但是和氯发生反应生成消毒副产物的活性芳香基团较少。混凝后,220 nm波长处分子质量在 $10^5 \sim 10^7$ u范围内的有机物能够被完全去除,而500~1 000 u内小分子质量的有机物基本没有被去除,254 nm波长处的有机物全部被去除,说明含芳香基团的有机物很容易被混凝去除;272 nm吸收峰对应的分子质量分布在100~10 000 u,混凝后吸收强度减小但是并未完全去除,说明混凝只能部分去除消毒副产物的前驱体。

采用荧光检测器根据图3的EEM图谱,选取二级出水溶解性有机物典型的激发波长/发射波长(E_x/E_m) 230/340 nm和270/350 nm进行分子质量测定,结果见图5。

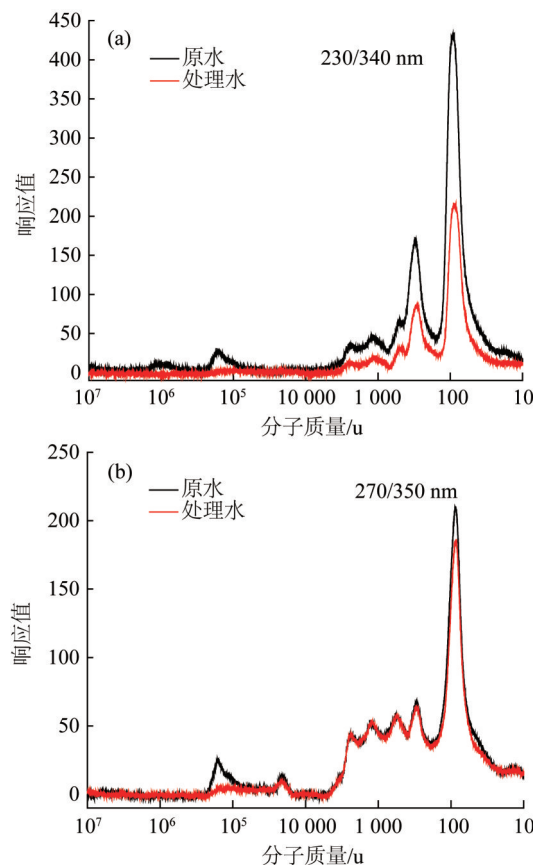


图5 蛋白类物质的分子质量分布

Fig. 5 Molecular weight distribution of protein-like substances

图5(a)为原水中溶解性有机物中低激发区蛋白类物质的高效液相色谱图。原水中低激发区蛋白类物质分子质量主要分布在50~1 000 u,小部分分子质量集中在1 000~5 000 u、 $(1 \times 10^5) \sim (3 \times 10^5)$ u,但

强度较低。可以推断分子质量小于 1 000 u 的蛋白类物质是形成三维荧光图谱中低激发区蛋白类峰的主要因素。混凝后分子质量 1 000~5 000 u、 $(1 \times 10^5) \sim (3 \times 10^5)$ u 内的物质被去除, 50~1 000 u 的蛋白类物质响应强度明显减小。原水中高激发区蛋白类物质分子质量主要分布在 50~5 000 u, 混凝后其响应强度基本保持不变[图 5(b)]。由以上分析

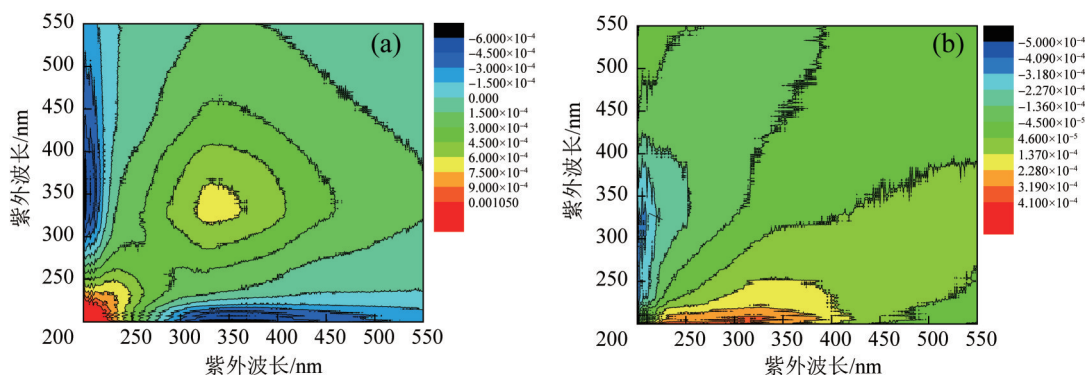


图 6 混凝后 EfOM 的同步(a)和异步(b)二维紫外吸收光谱

Fig. 6 Synchronous(a) and asynchronous(b) 2D correlation maps generated from the region of the ultraviolet absorption spectra for EfOM after coagulation

图6(a)所示的同步光谱中位于 203、350 nm 处有 2 个自动峰,说明铝盐和 EfOM 络合有 2 个结合位点,其中 203 nm 处峰的强度大于 350 nm 处峰的强度。紫外波长 203 nm 处为苯环的特征吸收峰或对应着芳香化合物的电子转移带^[14],表明苯环型或芳香组分的位点更易受到铝盐投加量增加的影响。

异步光谱表示随着铝盐投加量的增加结合位点络合的次序。图 6(b)显示, 203/350 nm 交叉峰在异步光谱中为正[图 6(b)对角线以下], 而 203/350 nm 交叉峰在同步光谱中为负, 根据 Noda 原则^[15], 可知在弱酸条件下, 铝盐混凝剂和 EfOM 的络合位点顺序为 350 nm 位点优于 203 nm 位点。说明 EfOM 与铝盐的络合首先发生在较长的波长位点, 其次发生在较短的波长位点。

3 结论

(1) 混凝对脂肪族和芳香族类的物质有很好的去除效果。

(2) 二级出水中含有较多的芳香基团, 含有较少的与氯发生反应生成消毒副产物的活性基团。含芳香基团的有机物很容易被混凝去除, 而消毒副产物

可知, 原水中蛋白类物质主要为低分子质量物质; 混凝对低激发区物质有一定的去除, 对高激发区物质的去除作用不大。

2.5 铝盐和 EfOM 混凝作用的紫外分析

为了更详细地研究紫外吸收光谱的变化, 实验测定了不同药剂投加量下(2~12 mg/L) EfOM 的二维同步和异步紫外吸收光谱, 结果见图 6。

的前驱体只能被部分去除。

(3) 分子质量小于 1 000 u 的蛋白类物质是原水中形成蛋白类峰的主要因素, 混凝基本不会改变高激发区蛋白类物质的分子质量分布, 低激发区蛋白类物质中有少量分子质量较大的物质被去除。

(4) 铝盐和 EfOM 络合有 2 个络合位点, 分别位于 203 nm 和 350 nm, 并且苯环型或芳香组分的位点更易受到铝盐投加量增加的影响。有机物与铝盐的络合首先发生在较长的波长(350 nm)位点, 其次是较短的波长(203 nm)位点。

参考文献

- [1] 郝晓地, 甘微, 李季, 等. 臭氧降解污水厂二级出水有机物作用与效果分析[J]. 中国给水排水, 2021, 37(10): 1-7.
HAO Xiaodi, GAN Wei, LI Ji, et al. Effectiveness of ozonation on oxidizing secondary effluent organic matter (EfOM) from WWTP[J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(10): 1-7.
- [2] 盛丰, 郭瑾, 马民涛, 等. 城市污水二级生化出水有机物(EFOM)深度去除研究现状[J]. 现代化工, 2010, 30(S2): 47-51.
SHENG Feng, GUO Jin, MA Mintao, et al. Removal of the effluent organic matter in biological treatment sewage effluent: A review[J]. Modern Chemical Industry, 2010, 30(S2): 47-51.
- [3] 康芳芳, 李默, 陈志强, 等. 3 种组合工艺深度处理污水处理厂二级出水的研究[J]. 给水排水, 2018, 54(S2): 64-71.

- KANG Fangfang, LI Mo, CHEN Zhiqiang, et al. Study on the advanced treatment of secondary effluent by three advanced wastewater treatment trains[J]. Water & Wastewater Engineering, 2018, 54(S2): 64-71.
- [4] 杨文澜, 潘丙才, 张淑娟, 等. 污水二级出水有机物(EfOM)的组成、性质及处理技术[J]. 水处理技术, 2013, 39(5): 1-6.
- YANG Wenlan, PAN Bingcai, ZHANG Shujuan, et al. Effluent organic matter(EfOM) in secondary treatment sewage: Components, characteristics, and treatment[J]. Technology of Water Treatment, 2013, 39(5): 1-6.
- [5] JEONG K, LEE D S, KIM D G, et al. Effects of ozonation and coagulation on effluent organic matter characteristics and ultrafiltration membrane fouling[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(6): 1325-1331.
- [6] 陈越, 山丹, 张忠祥, 等. 污水厂二级出水的深度处理中试研究[J]. 工业水处理, 2015, 35(6): 42-45.
- CHEN Yue, SHAN Dan, ZHANG Zhongxiang, et al. Pilot scale study on the advanced treatment of secondary effluent in an urban sewage treatment plant[J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(6): 42-45.
- [7] 白祖国, 陈睿, 杨小俊, 等. 絮凝-微滤布滤池工艺强化处理污水厂二级出水研究[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(2): 320-323.
- BAI Zuguo, CHEN Rui, YANG Xiaojun, et al. Strengthened treatment of secondary effluent from sewage plant by using flocculation-micro filtration[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2014, 53(2): 320-323.
- [8] XIONG Xuejun, WU Xiaohui, ZHANG Beiping, et al. The interaction between effluent organic matter fractions and $Al_2(SO_4)_3$ identified by fluorescence parallel factor analysis and FT-IR spectroscopy[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 555: 418-428.
- [9] 蒋贞贞, 朱俊任. 聚合硫酸铁铝在污水处理厂二级出水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2014, 34(7): 27-30.
- JIANG Zhenzhen, ZHU Junren. Application of polymeric aluminum ferric sulfate to the treatment of secondary effluent in a wastewater treatment plant[J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(7): 27-30.
- [10] LY Q V, NGHIEM L D, CHO J, et al. Insights into the roles of recently developed coagulants as pretreatment to remove effluent organic matter for membrane fouling mitigation[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 564: 643-652.
- [11] CORTÉS-FRANCISCO N, HARIR M, LUCIO M, et al. High-field FT-ICR mass spectrometry and NMR spectroscopy to characterize DOM removal through a nanofiltration pilot plant[J]. Water Research, 2014, 67: 154-165.
- [12] 郑振泽. 阴离子对城市污水二级出水 DOM 及其与 Cu^{2+} 作用光谱特性影响[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
- ZHENG Zhenze. Effect of anions on spectral characteristics of DOM of the secondary effluent of urban wastewater and its with Cu^{2+} [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018.
- [13] KORSHIN G, CHOW C W K, FABRIS R, et al. Absorbance spectroscopy-based examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights[J]. Water Research, 2009, 43(6): 1541-1548.
- [14] ABBT-BRAUN G, LANKES U, FRIMMEL F H. Structural characterization of aquatic humic substances—The need for a multiple method approach[J]. Aquatic Sciences, 2004, 66(2): 151-170.
- [15] NODA I. Close-up view on the inner workings of two-dimensional correlation spectroscopy[J]. Vibrational Spectroscopy, 2012, 60: 146-153.
- [作者简介] 宋吉娜(1980—), 博士, 副教授. E-mail: songjina@126.com.
- [收稿日期] 2022-03-18(修改稿)

(上接第 94 页)

- [23] 谢冰, 奚旦立, 陈季华. 活性污泥工艺对重金属的去除及微生物的抵抗机制[J]. 上海环境科学, 2003(4): 283-288.
- XIE Bing, XI Danli, CHEN Jihua. Mechanisms of removal heavy metals and resistance to microorganisms by activated sludge process[J]. Shanghai Environmental Sciences, 2003(4): 283-288.
- [24] 吴珊. 蓝藻对锑的生物吸附与解吸行为研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2012.
- WU Shan. Behaviors of biosorption and desorption of antimony by naturally occurring cyanobacteria microcystis[D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 2012.
- [25] ZHANG Daoyong, PAN Xiangliang, ZHAO Li, et al. Biosorption of antimony(Sb) by the cyanobacterium *Synechocystis* sp.[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2011, 10(40): 33-37.
- [26] 王文龙, 胡洪营, 刘玉红, 等. 混凝和强化混凝对印染废水中锑(V)的去除特性[J]. 环境科学学报, 2019, 39(10): 3374-3380.
- WANG Wenlong, HU Hongying, LIU Yuhong, et al. Comparative study on the removal of antimony(V) from dyeing and finishing wastewater by conventional and enhanced coagulation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(10): 3374-3380.
- [作者简介] 刘宏(1982—), 博士, 副教授. E-mail: hong.liu@usts.edu.cn.
- [收稿日期] 2022-04-16(修改稿)