

# 铝盐、铁盐和钛盐混凝对三卤甲烷前体物的去除研究

陈孟<sup>1</sup>, 张克峰<sup>1\*</sup>, 张英芹<sup>2</sup>, 王珊<sup>1</sup>, 丁万德<sup>1</sup>, 李佳岷<sup>1</sup>

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东 济南 250101;

2. 山东省建筑设计研究院有限公司, 山东 济南 250001)

**摘要:**以引黄水库水加标腐殖酸为研究对象,重点对比分析了聚合氯化铝(PAC)、氯化铁(FeCl<sub>3</sub>)、硫酸钛[Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]对三卤甲烷(THMs)前体物的去除效能及控制机理。结果表明,在低投加量下,PAC对THMs前体物的去除效果最好;在高投加量下,Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的去除率最高,并且Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>对小分子有机物也能获得理想的处理效果。PAC去除THMs前体物的混凝机理以吸附电中和以及吸附架桥为主,FeCl<sub>3</sub>、Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的去除机理更多的是依靠网捕卷扫。

**关键词:**混凝; THMs前体物的去除; 混凝机理

**中图分类号:** TH3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2021)09-0178-07

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.09.036

## Removal of trihalomethane precursors by coagulation among aluminum, iron and titanium salts

CHEN Meng<sup>1</sup>, ZHANG Ke-feng<sup>1\*</sup>, ZHANG Ying-qin<sup>2</sup>, WANG Shan<sup>1</sup>, DING Wan-de<sup>1</sup>, LI Jia-min<sup>1</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China;

2. Shandong Architectural Design and Research Institute Co., Ltd., Jinan 250001, China)

**Abstract:** The removal efficiencies and control mechanisms of polyaluminum chloride (PAC), ferric chloride (FeCl<sub>3</sub>) and titanium sulfate on the precursors of trihalomethanes (THMs) are analyzed and compared by using standard humic acid in the water of Yellow River diversion reservoir as the research object. Results indicate that PAC shows the best removal effect on precursor of THMs at low dosage, while titanium sulfate holds the highest removal efficiency at high dosage. Ideal effect can be obtained by using titanium sulfate to treat with small molecule organic matter. The coagulation mechanism of PAC to remove THMs precursors is mainly adsorption electric neutralization and adsorption bridging, while FeCl<sub>3</sub> and Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> rely more on net sweeping.

**Key words:** coagulation; removal of precursor of THMs; coagulation mechanism

在氯消毒过程中,氯系消毒剂会与水体本底中的有机物及溴或碘化物发生一系列化学反应生成消毒副产物(DBPs)。DBPs具有潜在的致突变性和致癌性,对日常用水安全造成威胁<sup>[1]</sup>。三卤甲烷(THMs)是较早被检测出的一类常见的DBPs。在饮用水中检测到常见的THMs有4种:三氯甲烷(TCM)、二氯一溴甲烷(BDCM)、三溴甲烷(TBM)和一氯二溴甲烷(DCBM)<sup>[2]</sup>。

溶解性有机物(DOM)是THMs的主要前体物,有效去除饮用水中的DOM尤其是腐殖质组分对降低饮用水中DOM含量至关重要<sup>[3]</sup>。混凝是控制水中DOM最佳方法之一。混凝主要通过网扫捕集、胶体脱稳、吸附架桥及络合4种方式去除天然有机物<sup>[4]</sup>。聚合氯化铝(PAC)、氯化铁(FeCl<sub>3</sub>)是水处

理过程中比较常见的2种絮凝剂。PAC在低投加量下即可取得不错的混凝效果,但价格稍高且处理后的水存在铝元素超标的风险;另外,运用铝盐、铁盐进行混凝沉淀会产生大量污泥,这需要水处理厂投入大量的精力和经费进行污泥处置;硫酸钛Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>是一种广泛应用于制药、工业生产领域的无机盐,近几年研究人员发现Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>在去除溶解性有机物、降低水体色、浊度等方面比较好,产生的污泥量更少,并且经钛盐絮凝后产生的污泥通过焚烧回收,可以产生一种有经济价值的副产品二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)<sup>[5]</sup>。笔者以引黄水库水加标腐殖酸为原水,PAC、FeCl<sub>3</sub>、Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>为混凝剂,比较了3种混凝剂对THMs前体物的去除效果并进行控制机理分析。

收稿日期:2021-04-29;修回日期:2021-07-07

基金项目:城镇供水系统运行管理关键技术评估与标准(2017ZX07501002);城镇供水系统关键材料设备评估验证及标准(2017ZX07501003)

作者简介:陈孟(1996-),男,硕士研究生,研究方向为水处理理论与技术,1803453078@qq.com;张克峰(1964-),男,博士,教授,研究方向为水处理理论与技术,通讯联系人,kfz@sdjzu.edu.cn。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 实验材料

腐殖酸、六水合三氯化铁、聚合氯化铝、硫酸钛,分析纯;甲醇,色谱纯;次氯酸钠,12%有效氯。实验所用药品均来自于国药集团,所有溶液均采用去离子水配制。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 混凝试验

TJ6 型程控式六联搅拌仪水力条件如下:①快速混合,50 r/min,0.5 min;②加入一定量的混凝剂,300 r/min,1 min;③40 r/min,15 min;④静沉30 min。取液面上清液进行检测。在检测 DOC 之前,将水样通过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜进行过滤。

#### 1.2.2 THMs 生成势的测定

用酸或碱将水样 pH 调节至(7.0 $\pm$ 0.2),向水样中滴加足量 NaClO 溶液,直至水样中有效氯质量浓度达到 20 mg/L;然后将水样转移至顶空瓶内,并置于 25 $^{\circ}\text{C}$  恒温培养箱中避光反应 72 h;反应结束后立即加入一定量的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液来淬灭剩余自由氯;检测生成的 THMs 的种类及含量,通过多次试验取平均值。

### 1.3 检测方法

#### 1.3.1 常规指标测定方法

常规指标测定方法如表 1 所示。

表 1 常规指标测定项目

序号	项目	检测方法
1	pH	Mettler Toledo pH 测试仪(瑞士 Mettler Toledo)
2	UV254	TU-1810 紫外-可见分光光度计(北京普析)
3	絮体粒径	Mastersizer 3000E 激光粒度仪(英国马尔文)
4	有机物分子质量分布	超滤膜法
5	Zeta 电位	Nano-Z 型 Zeta 电位仪

#### 1.3.2 THMs 的检测方法

利用 GC-2010 型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津生产)进行测定,色谱条件:色谱柱为 HP-5 (30.0 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ );ECD 检测器温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ ,进样口温度为 220 $^{\circ}\text{C}$ ;初始温度为 35 $^{\circ}\text{C}$ ,保留 5 min,以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升温至 50 $^{\circ}\text{C}$ ,保留 5 min,总分析时间为 25 min;高纯氮气( $\text{N}_2$ ),总流量为

34.0 mL/min;柱流量为 1.00 mL/min,线速度为 18.5 cm/s,吹扫流量为 3.0 mL/min,分流比为 30:1。

#### 1.3.3 荧光有机物测定

利用 HITACHI F-2700 型荧光光度计对有机物进行测定,扫描范围  $E_X$  为 220~500 nm、 $E_M$  为 220~550 nm,扫描速度/间隔:12 000 nm/min、5 nm。将 EEM 谱图分为 5 个区域,如表 2 所示<sup>[6]</sup>。

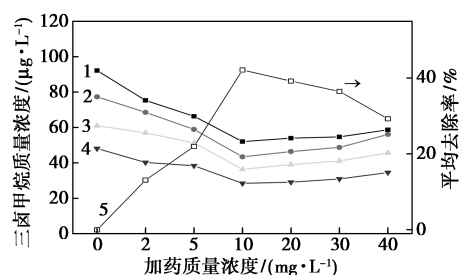
表 2 EEM 谱图的 5 个区域划分

区域	I	II	III	IV	VI
—	酪氨酸	色氨酸	富里酸	溶解性微生物代谢产物	腐殖酸
$E_X/\text{nm}$	200~250	200~250	200~250	250~340	250~400
$E_M/\text{nm}$	280~320	320~380	380~540	280~380	380~540

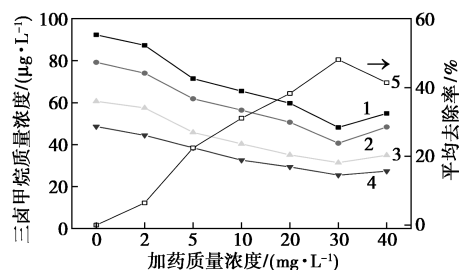
## 2 结果与分析

### 2.1 混凝剂投加量对 THMs 前体物去除的影响

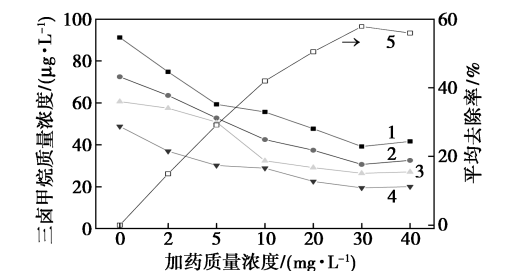
目前,国内外学者多以三卤甲烷生成势(THMs-FP)来表征水中可以生成 THMs 那部分有机物的量,具体方法见 1.2.2;试验选取 4 种常见的三卤甲烷(TCM、TBM、BDCM 和 DCBM)的生成势为研究对象,考察不同混凝剂对 THMs 前体物的去除效能(混凝剂质量浓度均为 0~40 mg/L;水样 pH=7 $\pm$ 0.2),结果如图 1 所示。



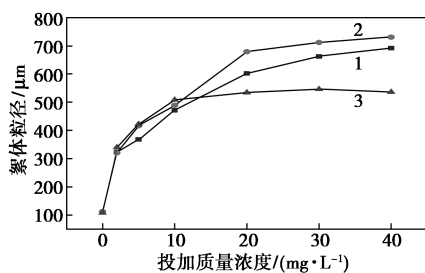
1—TCM;2—BDCM;3—DCBM;4—TBM;5—平均去除率  
(a) PAC 质量浓度对 THMs 前体物去除的影响



1—TCM;2—BDCM;3—DCBM;4—TBM;5—平均去除率  
(b)  $\text{FeCl}_3$  质量浓度对 THMs 前体物去除的影响

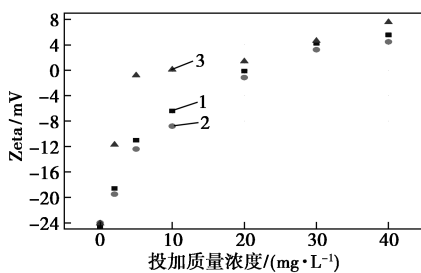


1—TCM;2—BDCM;3—DCBM;4—TBM;5—平均去除率  
(c)  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  质量浓度对 THMs 前体物去除的影响



1— $\text{FeCl}_3$ ;2— $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ;3—PAC

(d) 质量浓度对絮体粒径的影响



1— $\text{FeCl}_3$ ;2— $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ;3—PAC

(e) 质量浓度对 Zeta 电位的影响

图 1 混凝剂质量浓度对 THMs 前体物去除的影响

从图 1 中可以看出,原水中 4 种 THMsFP 质量浓度大小依次为:TCM>BDCM>DCBM>TBM;经过混凝处理后,各组分 THMsFP 下降明显,说明通过混凝手段去除饮用水的 THMs 前体物是可行的;其中,当 PAC 质量浓度在 10 mg/L 附近时出水中 THMsFP 质量浓度最低, $\text{FeCl}_3$  和  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  的质量浓度均为 30 mg/L 时对 THMs 前体物的去除效果最佳。对比 3 种混凝剂在各自最佳质量浓度下对 THMs 前体物的去除效率,以  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  最高,为 57.87%; $\text{FeCl}_3$  次之,48.09%;PAC 最差,对 THMs 前体物的去除率仅为 42.14%。说明在 3 种混凝剂中, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  对 THMs 前体物起到更强的控制效果,这与 Jiang 等<sup>[7]</sup>的试验结果相符。

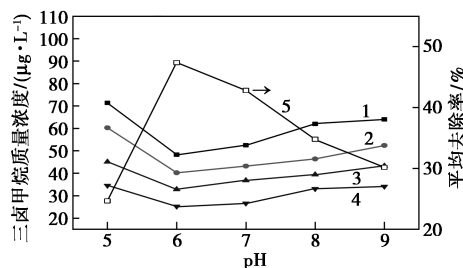
结合不同质量浓度下絮体粒径和 Zeta 电位值进一步分析混凝机理。由图 1(a)、图 1(b)中可以看出,以铝盐为例,当 pH 为中性时,PAC 的水解产物为带有高电荷的高聚络合物。质量浓度为

5 mg/L 时,絮体的 Zeta 电位值升高幅度较  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  更大,表明水中的带正电的高聚络合物与带负电荷的 DOM 发生吸附电中和,胶粒“脱稳”凝聚,形成 Al-DOM 形式的不溶性沉淀,同时高聚络合物将胶粒吸附到表面上<sup>[8]</sup>,产生桥连结构;当质量浓度在 10 mg/L 附近时,絮体出现等电点,电中和发挥最大作用,此时 PAC 的混凝效果最好;进一步增加质量浓度,混凝效果反而呈下降趋势,因为胶粒上吸附了过量的正电离子,导致胶粒间排斥力变大,以吸附架桥作用为主要的净水机理;再次加大质量浓度,水中形成大量的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀物<sup>[9]</sup>,对有机物进行吸附共沉淀。

与铝盐混凝机理相似,在中性条件下, $\text{FeCl}_3$  和  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  的水解产物以氢氧化物为主<sup>[10]</sup>。质量浓度较低时,金属离子的水解和 DOM 的络合存在复杂的竞争关系,导致 Me-DOM 络合物(Me 为金属离子)表面上剩余负电荷阻碍了胶粒的进一步凝聚而较难沉淀; $\text{FeCl}_3$  和  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  分别在质量浓度为 23、24 mg/L 附近时 Zeta 电位出现等电点,在此质量浓度下并未取得最佳混凝效果,表明电中和作用不是  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  主要的混凝机制;在质量浓度为 30 mg/L 时,通过形成大量的铁(钛)氢氧化物沉淀,网捕卷扫水中的 DOM 获得理想的混凝效果。与  $\text{FeCl}_3$  相比, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  形成的絮体生长得更快,粒径更大<sup>[11]</sup>。继续增大质量浓度,对 THMs 前体物的去除率降低,推测过多的混凝剂导致胶体上吸附过多的正电荷,造成部分胶体受到阻碍不能凝聚。

## 2.2 pH 对 THMs 前体物去除的影响

水体的 pH 决定着溶液的酸碱度以及混凝剂投加后的水解形态,从而影响到絮体形成和混凝沉淀的效果,因此探究混凝剂在不同初始 pH 下的混凝效果尤为重要。通过改变原水初始 pH 进行混凝试验(初始 pH 范围为 5~9,PAC 质量浓度为 10 mg/L, $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  质量浓度均为 30 mg/L),结果如图 2 所示。



1—TCM;2—BDCM;3—DCBM;4—TBM;5—平均去除率

(a) pH 对 PAC 去除 THMs 前体物的影响

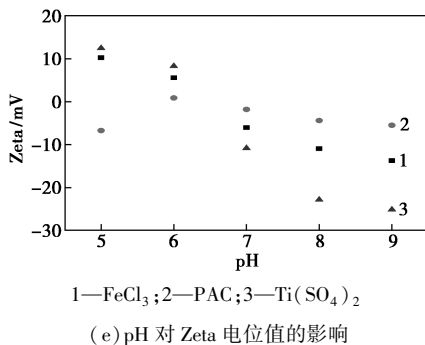
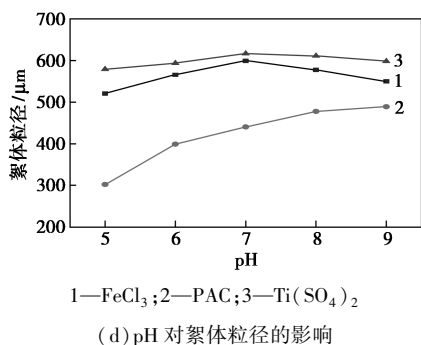
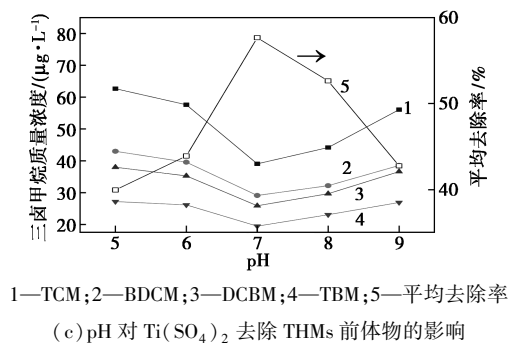
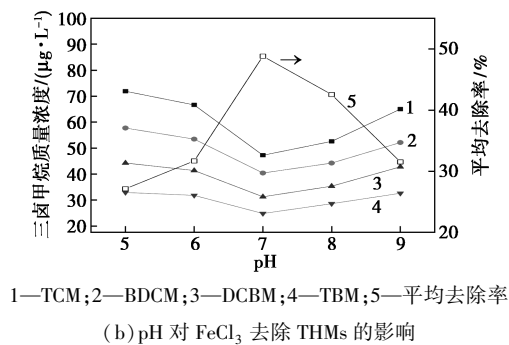


图2 pH对THMs前体物去除的影响

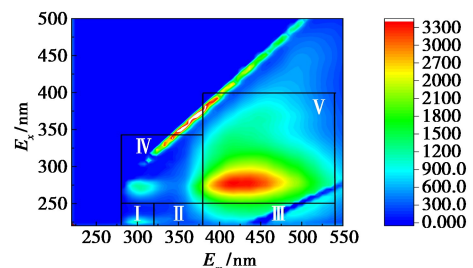
由图2中可以看出,3种混凝剂的混凝效果随着原水初始pH的变化起伏较大。其中,PAC的最适pH在6附近;FeCl<sub>3</sub>、Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的最适pH均在7附近,这与Zhao等<sup>[12]</sup>的相关研究结果相吻合。对比3种混凝剂在最适pH下对THMs前体物的去除效果:Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的去除效果最好,FeCl<sub>3</sub>次之,PAC稍差。在初始pH为5~9的范围内,投加Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>均能获得较好的混凝效果,而PAC和FeCl<sub>3</sub>在偏酸

或偏碱性水中混凝效果较差。原因是偏酸或偏碱性水体都会抑制混凝剂水解<sup>[13]</sup>,而钛盐的水解产物溶解度较小,且具有较高的电荷和更小的半径,所以极化能力极强,因此受水体pH的干扰程度小,适用pH范围更大<sup>[14]</sup>。

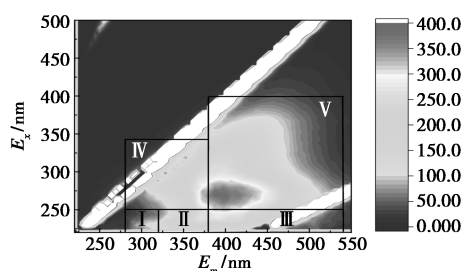
由图2中可以看出,3种混凝剂絮体粒径的变化均呈抛物线趋势,FeCl<sub>3</sub>、Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>在pH=7附近时出现转折点,PAC则随pH的增大不断增加;当水溶液偏酸性时,混凝剂水解受到抑制,水解产物主要为带较高正电荷的低、中聚合形态——Me(OH)<sub>x</sub><sup>y+</sup>,能很容易地与带负电的DOM络合成不溶性沉淀物,此外,正水解产物也有利于失稳胶体的物理或化学吸附,这是在该pH下DOM主要的去除方式;由图2(b)可知,PAC在pH=6附近时得到等电点,并且获得最佳混凝效果,再次证明电中和在PAC的混凝机理中起着重要作用。当水体pH为中性时,混凝剂水解速度加快,产物中以Me(OH)<sub>n</sub>为主<sup>[15]</sup>,PAC的水解产物中以低电荷高聚合度的多核络离子占主要地位,电中和作用减弱;FeCl<sub>3</sub>、Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>在高质量浓度下,水解生成的氢氧化物沉淀能够很容易地吸附并沉淀水中的DOM。当pH大于8时,混凝剂会进行不受控制的水解,部分Al(OH)<sub>3</sub>转化为[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup><sup>[15]</sup>,并且在较高的pH下,腐殖酸等大分子有机物的官能团:—COOH和—OH脱质子化,使其带有较高的负电荷;水体碱度过高会抑制FeCl<sub>3</sub>、Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的水解,另外,过量的OH<sup>-</sup>和弱极性的DOM存在竞争吸附关系,导致混凝效果变差。

### 2.3 三维荧光光谱分析

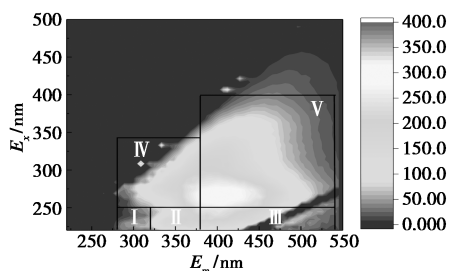
为了进一步探究混凝剂种类对各类THMs前体物的去除效果,对原水以及各混凝剂在最佳混凝条件下的出水进行三维荧光检测,结果如图3所示。其中PAC的初始pH为6,质量浓度为10 mg/L;FeCl<sub>3</sub>、Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的初始pH为7,质量浓度为30 mg/L。



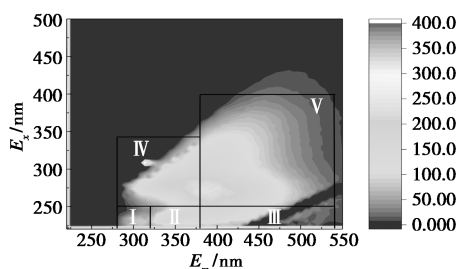
(a)原水三维荧光图谱



(b) PAC 混凝出水三维荧光图谱



(c) FeCl<sub>3</sub> 混凝出水三维荧光图谱



(d) Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 出水三维荧光图谱

图 3 三维荧光光谱图

对水样图谱中 5 个区域进行对比发现,原水中腐殖质组分最多,微生物代谢产物及富里酸次之,色氨酸和酪氨酸含量最少。经 3 种混凝剂处理后,出水中各组分的荧光性有机物均有不同程度的下降,其中以腐殖质组分荧光强度的猝灭最为显著,表明通过混凝可以有效减少水体中荧光性有机物含量。对比 3 种混凝剂发现,Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 出水中有机物的荧光强度明显低于 PAC 和 FeCl<sub>3</sub>,表明在 3 种混凝剂中,Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 对 THMs 前体物的去除能力最强。混凝前后荧光物质去除效果如表 3 所示。

表 3 混凝前后荧光物质去除效果

项目	酪氨酸类 蛋白质	色氨酸类 蛋白质	富里酸类 蛋白质	微生物 代谢产物	腐殖酸
原水/nm	1128.57	1339.96	2041.23	2569.90	3371.52
PAC 去除率/%	88.92	77.19	83.71	87.11	88.39
FeCl <sub>3</sub> 去除率/%	91.45	80.14	86.12	88.49	90.70
Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 去除率/%	91.54	84.86	90.43	91.05	93.18

从表 3 中可以看出,3 种混凝剂对 5 类有机物的去除效能相近。混凝对色氨酸、富里酸类的去除效果较腐殖酸稍差,与周玲玲等<sup>[16]</sup>的试验结果相符。这是因为腐殖质通常为表面带负电荷的大分子疏水性有机物<sup>[17]</sup>;而富里酸呈亲水性,有机物分子相对较小,并且富里酸的电荷密度小于腐殖酸<sup>[18]</sup>。低分子质量的 DOM 的絮凝效果较差,需要较高的混凝剂质量浓度,因为低分子质量的 DOM 与金属化合物交联是构建絮凝体的必要条件。另外,高分子质量的 DOM(如腐殖酸类)可以作为聚合物助剂,从而提高混凝效率。甘永梅等<sup>[19]</sup>在相对较低的混凝剂剂量下,通过混凝对高分子质量、高电荷物的有机物获得较高的去除率。从表 3 中还可以看出,Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 对色氨酸、富里酸类等小分子有机物去除效果好于 PAC 和 FeCl<sub>3</sub>,推测 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 对小分子有机物也能展现出不错去除能力。

## 2.4 混凝前后分子质量分布变化

研究表明<sup>[20]</sup>,水中 THMs 的生成量与 DOC 浓度呈正相关;UV<sub>254</sub> 的值可以间接地表征水中大分子、双键芳香烃大分子有机物,这部分与氯反应可生成大量的 DPBs。因此 UV<sub>254</sub> 和 DOC 可以作为研究 HBQs 前体物良好的替代参数。为了证明上文推测,对原水及混凝出水水样进行分子质量分布测试(各混凝剂均在最佳混凝条件下进行混凝过程),结果如表 4、图 5 所示。

表 4 不同分子质量区间 DOC 质量浓度变化

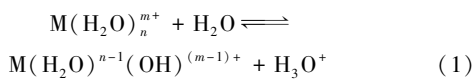
有机物分子 质量/kDa	原水 DOC/ (mg·L <sup>-1</sup> )	FeCl <sub>3</sub> 去除率/%	PAC 去除率/%	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 去除率/%
>30	2.317	93.05	93.87	94.69
30~10	1.254	86.44	86.44	87.48
10~3	0.477	55.97	55.97	68.55
3~1	0.511	52.44	36.99	60.86
<1 K	1.909	37.20	38.93	60.00

表 5 不同分子质量区间 UV<sub>254</sub> 质量浓度变化

有机物 分子质量	原水 UV <sub>254</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	FeCl <sub>3</sub> 去除率/%	PAC 去除率/%	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 去除率/%
>30	0.069	97.10	97.10	97.84
30~10	0.029	93.10	96.55	94.69
10~3	0.005	40.00	60.00	41.80
3~1	0.006	50.00	50.00	56.00
<1	0.052	69.23	71.15	82.08

由表4、表5可知,原水的DOC及UV<sub>254</sub>构成均以分子质量>30 kD、分子质量为30~10 kD及分子质量<1 kDa的有机物为主。经过混凝处理,出水中各分子质量组分的有机物含量均呈现出明显降低,且随着有机物分子质量的减小,混凝对DOC及UV<sub>254</sub>去除效果逐渐下降,表明通过混凝手段对高分子质量的有机物去除效果更理想<sup>[21]</sup>。通过对比发现,混凝对各分子质量组分DOC的去除效果差于UV<sub>254</sub>,这是因为DOC反应的是水中的溶解性不饱和有机物部分,证明通过混凝可以有效去除DOM组分中的双键芳香烃类、腐殖质类大分子有机物<sup>[22]</sup>。

对比PAC、FeCl<sub>3</sub>以及Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的混凝效果,在有机物分子质量>1 kDa时,3种混凝剂对DOC及UV<sub>254</sub>的去除率相近,Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>稍优于PAC、FeCl<sub>3</sub>;在分子质量<1 kDa时,Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>对DOC的去除率为60%,对UV<sub>254</sub>的去除率为82.08%,明显高于另外2种混凝剂。原因是在水中金属离子的水解过程按以下方程式进行<sup>[23]</sup>:



平衡常数(K<sub>a</sub>)反应金属离子的水解程度,K<sub>a</sub>值越大,表明其水解程度越大,水解速度越快。Ti、Al、Fe的K<sub>a</sub>值分别为10<sup>-1.42</sup>、10<sup>-5.03</sup>和10<sup>-3.05</sup>,钛盐的水解速率是PAC的103.63倍,是FeCl<sub>3</sub>的101.98倍<sup>[24]</sup>。说明在相同情况下,钛盐比铁盐、铝盐更易水解成为氢氧化铝沉淀,因此对小分子有机物的吸附、网捕卷扫能力更强。另外,低分子质量有机物被认为是THMs等DBPs的重要前体物<sup>[25]</sup>,表明Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>对THMs前体物的控制更具优势。

### 3 结论

(1)混凝可以有效去除水中的THMs前体物。3种混凝剂各有优势,PAC在低质量浓度下可获得较为理想的混凝效果,FeCl<sub>3</sub>和Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>在高质量浓度下对THMs前体物的去除率更高,且Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>适用的pH范围更广。其中,PAC的最佳混凝条件为:pH=6、质量浓度为10 mg/L;FeCl<sub>3</sub>和Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>最佳混凝条件为:pH=7、质量浓度为10 mg/L。在最佳混凝条件下,Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>对THMs前体物的去除效果最好,为57.87%;FeCl<sub>3</sub>次之,为48.09%;PAC较差,为42.14%。

(2)结合絮体的Zeta电位和粒径发现,混凝机

理与质量浓度有关,并且不同混凝剂之间的混凝机理有所差异。低质量浓度下,对THMs前体物的去除以吸附电中和为主;高质量浓度下,以生成氢氧化物吸附卷扫为主。在最佳混凝条件下,PAC的混凝机理以吸附电中和以及吸附架桥为主,FeCl<sub>3</sub>和Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>则以网捕卷扫为主。

(3)通过三维荧光检测发现,混凝对各组分的荧光性有机物均有较好的去除效能,对腐殖酸、微生物代谢产物,这类大分子有机物去除率最高;通过分子质量分布试验,混凝对DOC、UV<sub>254</sub>的去除效果较好,DOC的去除率较UV<sub>254</sub>略差,并且高分子质量有机物的去除率高于低分子质量有机物;对比3种混凝剂,Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>对低分子质量有机物也能展现出不错的去除率,表明Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>对控制水中THMs的生成更具优势。

### 参考文献

- [1] 朱红霞,薛荔栋,刘进斌,等.含氯消毒副产物的种类、危害与地表水污染现状[J].环境科学研究,2020,33(7):1640-1648.
- [2] Godo-Pla Lluís, Emiliano Pere, Poch Manel, et al. Benchmarking empirical models for THMs formation in drinking water systems: An application for decision support in Barcelona, Spain[J]. Science of the Total Environment, 2021, 763: 144197.
- [3] Sadiq R, Rodriguez M J. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review[J]. Science of the Total Environment, 2004, 321(1-3): 21-46.
- [4] Jarvis P, Jefferson B, Parsons S A. Characterising natural organic matter flocs [J]. Water Science and Technology: Water Supply, 2004, 4(4): 79-87.
- [5] Chekli L, Galloux J, Zhao Y X, et al. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride and titanium tetrachloride compared with ferric chloride for coal mining wastewater treatment [J]. Separation & Purification Technology, 2015, 152: 94-100.
- [6] Hao R, Ren H, Li J, et al. Use of three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy for predicting the disinfection by-product formation potential of reclaimed water [J]. Water Research, 2012, 46(17): 5765-5776.
- [7] Jiang J, Li W, Zhang X, et al. A new approach to controlling halogenated DBPs by GAC adsorption of aromatic intermediates from chlorine disinfection: Effects of bromide and contact time [J]. Sep Purif Technol, 2018, 203: 260-267.
- [8] Sharp Emma L, Parsons Simon A, Jefferson Bruce. Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment [J]. The Science of the Total Environment, 2006, 363: 1-3.
- [9] Wen P C. Comparison of hydrolysis/coagulation behavior of polymeric and monomeric iron coagulants in humic acid solution

- [J]. *Chemosphere*, 2002, 47: 963-969.
- [10] Duan J, Gregory J. Coagulation by hydrolysing metal salts [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100-102 (S): 475-502.
- [11] Zhao Y X, Gao B Y, Zhang G Z, *et al.* Coagulation by titanium tetrachloride for fulvic acid removal: Factors influencing coagulation efficiency and floc characteristics [J]. *Desalination*, 2014, 335: 70-77.
- [12] Zhao Y X, Gao B Y, Rong H Y, *et al.* The impacts of coagulant aid-polydimethyldiallylammonium chloride on coagulation performances and floc characteristics in humic acid-kaolin synthetic water treatment with titanium tetrachloride [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173 (2): 376-384.
- [13] 柯水洲, 涂家勇, 朱佳, 等. 不同混凝剂对污泥回流效果和絮体特性影响研究 [J]. *水处理技术*, 2016, (2): 19-22.
- [14] Bolto B, Dixon D, Eldridge R, *et al.* Cationic polymer and clay or metal oxide combinations for natural organic matter removal [J]. *Water Res*, 2001, (35): 2669-2676.
- [15] Duan J M, Gregory J. Coagulation by hydrolysing metal salts [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2003, 100-102: 475-502.
- [16] 周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 等. 强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究 [J]. *环境科学*, 2012, 33 (8): 2680-2684.
- [17] O'Melia C R, Becker W C, Au K K. Removal of humic substances by coagulation [J]. No longer published by Elsevier, 1999, 40 (9): 47-54.
- [18] Sharp Emma L, Parsons Simon A, Jefferson Bruce. Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment [J]. *The Science of the Total Environment*, 2006, 363: 1-3.
- [19] 甘永海, 张丽, 吴兵党, 等. 基于水解-沉淀形态分布的金属盐混凝过程关键因子解析 [J]. *中国科学: 化学*, 2021, 51 (4): 458-467.
- [20] Sérodes J B, Rodriguez M J, Li H, *et al.* Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada) [J]. *Chemosphere*, 2003, 51 (4): 253-263.
- [21] Diemert S, Wang W, Andrews R C, *et al.* Removal of halo benzoquinone (emerging disinfection by-product) precursor material from three surface waters using coagulation [J]. *Water Res*, 2013, 47: 1773-1782.
- [22] Matilainen Anu, Vepsäläinen Mikko, Sillanpää Mika. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, (159): 189-197.
- [23] Petrou A L, Thoma V, Tampouris K. Kinetics and Mechanism of the Reaction between Chromium (III) and 2,3-Dihydroxybenzoic Acid in Weak Acidic Aqueous Solutions [J]. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2010, (8): 348692.
- [24] Huber S A, Balz A, Abert M, *et al.* Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection (LC-OCD-OND) [J]. *Water Research*, 2011, 45 (2): 879-885.
- [25] Ge F, Xiao Y, Yang Y, *et al.* Formation of water disinfection byproduct 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone from chlorination of green algae [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 63 (1): 1-8. ■

(上接第 177 页)

初始分解温度从 298.5℃ 提高到 350.1℃, 残留量由 19% 升至 29%, 力学性能提高 15.38% 以上, 耐酸性、硬度、耐水性等应用性能也有一定程度提高, 增韧改性成功。

### 参考文献

- [1] Park S J, Heo G Y, Jin F L, *et al.* Effect of urethane functionality and number of epoxide groups on cure and mechanical behaviors of epoxy resins [J]. *Macromolecular Research*, 2015, 23 (2): 134-138.
- [2] Liu H, Fu Z E, Xu K, *et al.* Structure-property relationship of highly pi-conjugated schiff-base moiety in liquidcrystal diepoxide polymerization and mesophases stabilization [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115 (23): 7568-7577.
- [3] Thakur V K, Singha A S. Studies on analysis and characterization of phenolic composites fabricated from lignocellulosic fibres [J]. *Polymers & Polymer Composites*, 2011, 19 (6): 505-511.
- [4] 周继亮, 张道洪. 自乳化水性环氧树脂的制备 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26 (5): 151-154.
- [5] 卢亚汝, 张森, 刘源仁, 等. 端氨基丁腈橡胶与纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子增韧环氧树脂性能 [J]. *工程塑料应用*, 2018, 46 (5): 1-5, 11.
- [6] Zhao R G, Luo W B. Fracture surface analysis on nano-SiO<sub>2</sub>/epoxy composite [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, (483-484): 313-315.
- [7] Wang X, Wang L, Su Q, *et al.* Use of unmodified SiO<sub>2</sub> as nanofiller to improve mechanical properties of polymer-based nanocomposites [J]. *Composites Science & Technology*, 2013, 89 (1): 52-60.
- [8] Wu Z J, Wang M, Wang Z. The gas phase SiO<sub>2</sub>/epoxy nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties [J]. *High Performance Polymers*, 2015, 27 (4): 469-475.
- [9] Li X, Li G M, Su X H. NanoSiO<sub>2</sub> strengthens and toughens epoxy resin/basalt fiber composites by acting as a nano-mediator [J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2018, 39 (1): 10-15.
- [10] 陈苗, 王如意, 成功, 等. 二氧化硅纳米微球的制备及其表面改性 [J]. *材料导报*, 2014, 28 (22): 89-91, 95.
- [11] Rostame M, Ranjbar Z, Mohsemi M. Investigating the interfacial interaction of different aminosilane treated nano silicas with a polyurethane coating [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257 (3): 899-904. ■