

采用在线 UV-VIS（紫外-可见光）连续光谱水质分析仪

控制自来水厂絮凝剂添加

作者: J F Colton,
C Laidlow

译者: 王冲

摘要

在新西兰，作为城市供水水源地的水库经常坐落在森林覆盖的山中，这些水库水通常浊度不高，但会含有中量到大量的天然有机物（NOM），在降雨期间，水质会发生快速的变化，这些水质“事件”给常规水处理工艺带来了挑战，近年来随着在线水质分析仪的发展，使自来水厂可以通过安装在线紫外-可见光（220-720nm）分光光度计来连续监测原水水质，这个仪器可以定性、定量分析 NOM，尤其是在水质事件过程中。测量结果可以用来指导絮凝剂的添加，用尽量低的成本达到较好的 NOM 去除效果，同时也能很好地消除固体悬浮物/浊度。

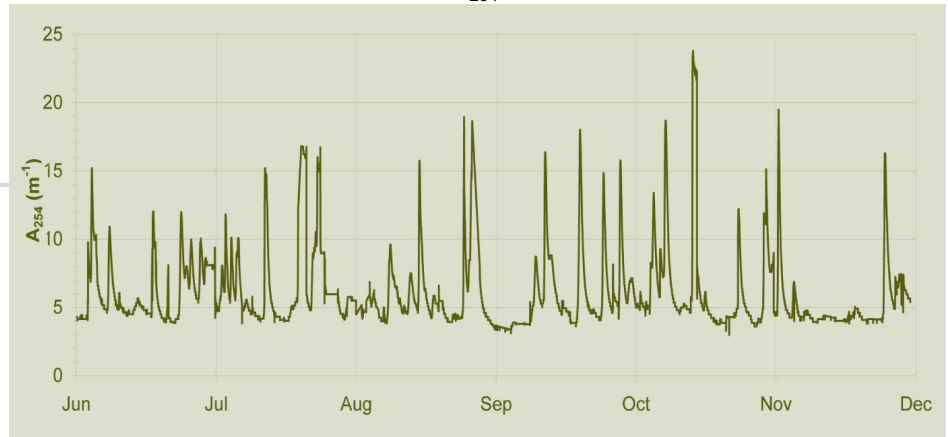
简介

在水处理行业，测量紫外254nm单波长的吸光度 A_{254} 作为NOM（天然有机物）的含量指标已经被广泛接受。但如果要准确定性NOM，需要做进一步的分析。通过测量溶解有机碳（DOC）可以计算出特定紫外吸光度（ $SUVA_{254}$ ），而 $SUVA_{254}$ 与水中天然有机物的表观分子量（AMW）相互关联 [Croué et al., 2000; Uyguner and Bekbolet, 2005; Allpike et al., 2005]。天然有机物的表观分子量增加， $SUVA_{254}$ 就相应增加。理论上，疏水性的大分子量有机物也可以被金属基絮凝剂去除，一个高的 $SUVA_{254}$ 值意味着水中天然有机物的疏水性成分更多，所以会影响絮凝剂的添加，NOM可以随固体悬浮物一起被絮凝沉淀而清除 [Edzwald and Tobiason, 1999; Sharp et al., 2006]。

紫外-可见光分光光度计测量波长范围是220-720nm，这相对于单波长吸光度测量有着更高的准确性和可靠性 [Chow et al., 2007]。通过多波长吸光度测量可以得到连续吸收光谱，排除交叉干扰，更准确的测量水质参数DOC相当值 DOC_{eq} 。

近年来分析仪器技术的发展，在线紫外-可见光分光光度计成为成熟产品，可以实时在线得到真实的紫外-可见光吸收光谱数据，本文就是探讨这种仪器在新西兰一个自来水厂的应用。

图 1、Wainuiomata 自来水厂进水 A_{254} （2008 年 6 月 1 号到 11 月 31 号）



经过固体悬浮物/浊度补偿后的紫外 254nm 吸光度

自来水厂概况

Wainuiomata 自来水厂，是首都惠灵顿的一家日处理能力6万吨的水厂，采用气浮池加滤池的 DAFF 工艺，原水来源于一个有三条河流系统的山间水库，水质变化较大。该厂采用的化学药剂包括：二氧化碳和熟石灰（调节絮凝PH和碱度），聚合氯化铝（PACl）絮凝剂，聚合高分子电解质，过滤后熟石灰和氯气。在2005年安装了2套奥地利s::can公司spectro::lyser连续光谱分析仪用来监测原水和综合滤池出水。测量基于连续吸收光谱的一组水质参数，数据从带嵌入式工控机的控制器con::stat输出给工厂SCADA系统，用于水质监测和前馈絮凝剂添加控制。本文列出了测量的水质参数和附带的SCADA数据。

表1、进水水质参数（2008年6月1号到11月31号）

参数	单位	范围	平均
PH		7.0-8.1	7.2
碱度（化验）	mgL ⁻¹ as CaCO ₃	10-30	16
温度	°C	4.3-15.8	8.1
浊度	NTU	0.3-13.8	0.9
色度（化验）	°Hazen	5-60	13
A_{254}	m ⁻¹	2.6-23.7	5.6
$SUVA_{254}$	mg ⁻¹ L m ⁻¹	1.4-4.5	2.3

注： $SUVA_{254}$ 是光谱分析仪测量的 DOC_{eq} 值计算得出的

原水监测结果

作为进水水质重要参数之一的 A_{254} （紫外254nm单波长的吸光度）通常代表水中天然有机物（NOM）含量，图1显示了6个月的 A_{254} 的历史曲线

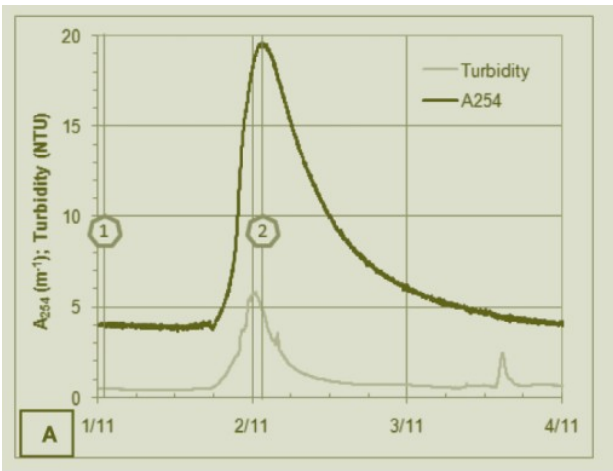
线，图中每一个尖峰都由水库地区的一次降雨事件造成，这些降雨事件突然、频繁、持续时间不长。表1是这期间的其它相关数据。

为了进一步说明NOM性质的变化，以及这些变化对处理工艺的影响，我们从数据库中选择了一个独立的三日事件历史曲线来分析，要说明的是NOM性质变化取决于短期事件和长期季节变化。

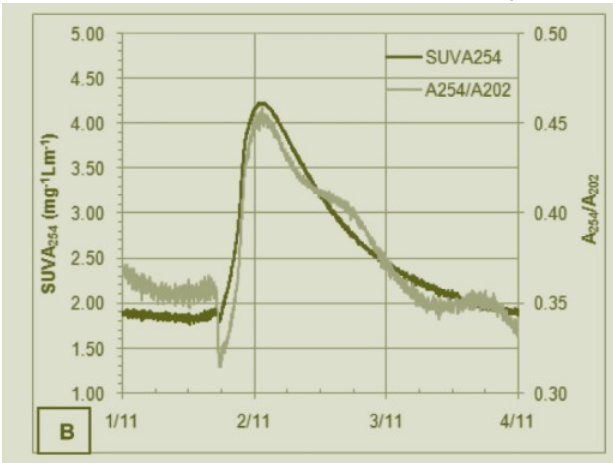
水质事件中的原水监测

我们选择 2008 年 11 月 1 号到 4 号的一次降雨/水质事件，之前的 10 月份已经有 4 次大的降雨，在此期间水厂的进水流量基本稳定。

图 2、进水水质参数（2008 年 11 月 1 号到 4 号）



2A、经过固体悬浮物/浊度补偿后的 A₂₅₄ 和浊度



2B、SUVA₂₅₄ 和 A₂₅₄ /A₂₀₂

图2显示了在此期间的进水水质参数，2A是 A₂₅₄和浊度，可以看到从11月1号下午大约5点开始水质开始变差，尖峰发生在大概2号早晨2点左右，固体颗粒和NOM含量都变大了，在3号下午大约3点时浊度还有一个小的尖峰，此时A₂₅₄没有突变。SUVA₂₅₄值由仪器的DOC_{eq}测量值计算得出，2B中SUVA₂₅₄从事件前相对稳定的1.9增大到尖峰时的4.2mg⁻¹L m⁻¹代表了NOM的性质发生了变化。SUVA₂₅₄的突然增加意味着更多的疏水性有机物，例如腐殖酸和富里酸等被大雨冲入水库。2B中同时

显示的吸光度比值A₂₅₄ /A₂₀₂与SUVA₂₅₄有非常好的相关性（相关系数R²=0.90），A₂₅₄ /A₂₀₂显示出比SUVA₂₅₄有着更多的变化，尤其在事件开始前。需要注意的是，吸光度比值A₂₅₄ /A₂₀₂更能代表疏水性酸[Korhsin et al., 1997, Her et al., 2008]，它不受硝氮和溴化物等无机物的影响，这些物质在250nm以下吸收光能量。

表2是两个时间点的参数，包括SUVA₂₅₄和A₂₅₄ /A₂₀₂以及其它表征NOM性质的参数，这些参数都是用紫外-可见光连续光谱计算出来的。第一个时间点在事件前，第二个时间点在尖峰时，参见图2A里面①和②两个时间点。

表2、紫外-可见光连续光谱参数（2A①和②）

参数	正常①	尖峰②	参考文献
SUVA ₂₅₄	1.58	4.22	
SUVA ₂₈₀	1.38	3.26	Uyguner and Bekbolet, 2005
A ₂₅₀ /A ₃₆₅	6.53	5.81	Wang and Hsieh, 2001
A ₂₅₄ /A ₂₀₂	0.37	0.45	Korshin et al., 1997
A ₂₅₄ /A ₂₁₀	0.44	0.51	Korshin et al., 1997
A ₃₅₀ /A ₂₈₀	0.29	0.32	Korshin et al., 1997
ET Band Half Width (eV)	1.96	2.04	Korshin et al., 1997
吸收斜率系数	0.27	0.34	Korshin et al., 1997

水质事件中的水厂运行

图3显示了原水水质快速变化对絮凝剂添加和出水水质的影响。3A是仪器测量值溶解有机碳DOC_{eq}与絮凝剂前馈控制单位添加量（mg/L铝离子）的比值，可以看出絮凝剂添加量增加了。

3B显示出水水质A₂₅₄和浊度，在进水水质恶化尖峰时都有所增加，但即便如此，出水浊度始终在0.1NTU以下，A₂₅₄从0.6增加到1.4 m⁻¹，但在工厂允许滞后范围之内。

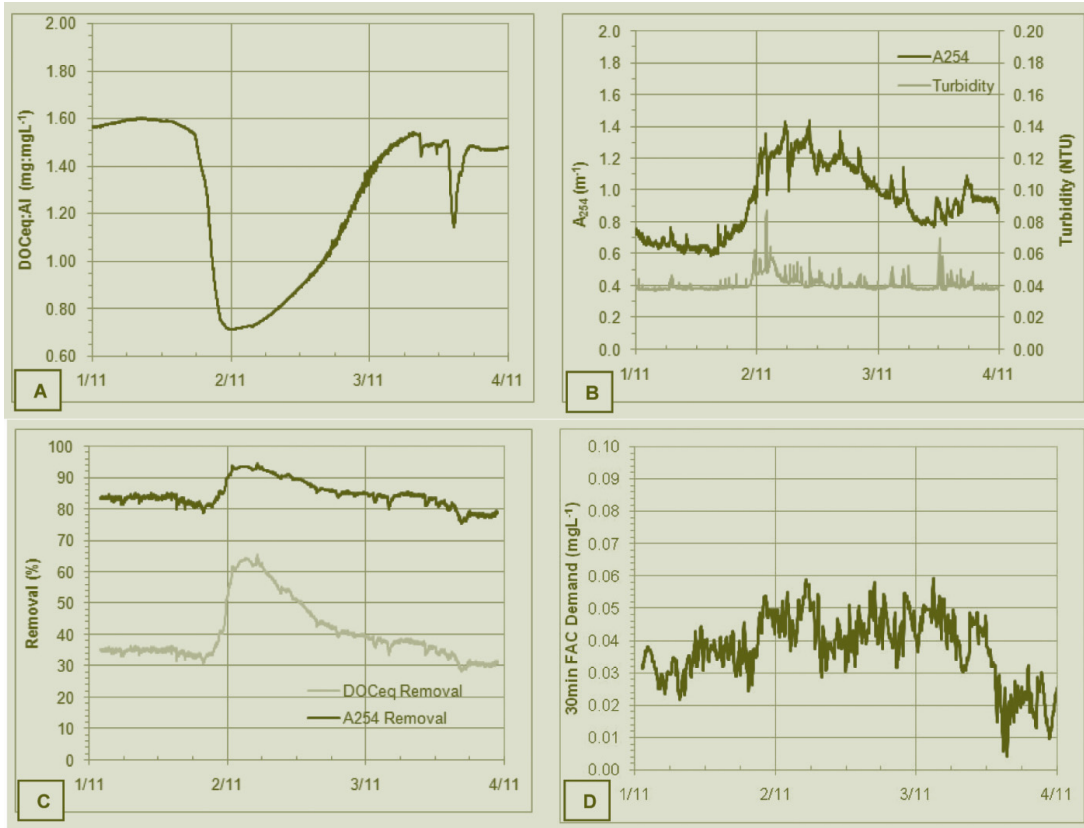
3C描绘出 A₂₅₄和DOC_{eq}的消除率，在此次事件这中，A₂₅₄的消除率从83%上升到95%， DOC_{eq}的消除率从35%上升到65%。

游离氯（FAC）在线监测有两台分析仪，分别按3分钟和30分钟接触时间来测量，虽然这不能给出完整的氯需求量信息，两台仪器的差值也能作为一个有用的工具。两个仪器的差值在3D里面显示，可以看出，虽然氯需求量在事件尖峰时有小的增加，但总体而言，氯需求量稳定在较低的水平上，因为增加的NOM大部分被前面的絮凝沉淀工艺消除了，没有带来大的消毒剂需求量增加。

原水的可处理性

研究者开发NOM代表性参数，例如SUVA₂₅₄的主要原因，就是为了给水处理行业的操作人员提供一个可供参考的指标，来表征原水的可处理性，以及怎样比较高效、低成本地利用絮凝反应和沉淀来消除NOM。

图3、水厂絮凝剂添加与出水水质参数（2008年11月1号到4号）



3A、DOC_{eq}与絮凝剂前馈控制单位添加量（mg/L 铝离子）的比值；

3B、出水A₂₅₄和浊度；

3C、消除百分比A₂₅₄和DOC_{eq}；

3D、30分钟游离氯需求（基于3分钟和30分钟采样时间的两台分析仪差值）

A₂₅₄消除百分比与原水NOM指标SUVA₂₅₄的关系在图4描绘出来，显示这个有效的参数SUVA₂₅₄非常能够代表原水的可处理性。这个参数来源于仪器测量的溶解有机碳相当值DOC_{eq}，与A₂₅₄消除百分比有很好的相关性（相关系数R²=0.8），说明在类似水质事件中，如果NOM含有大量疏水性有机物，SUVA₂₅₄的增加意味着可以通过絮凝剂添加来提高A₂₅₄消除率。

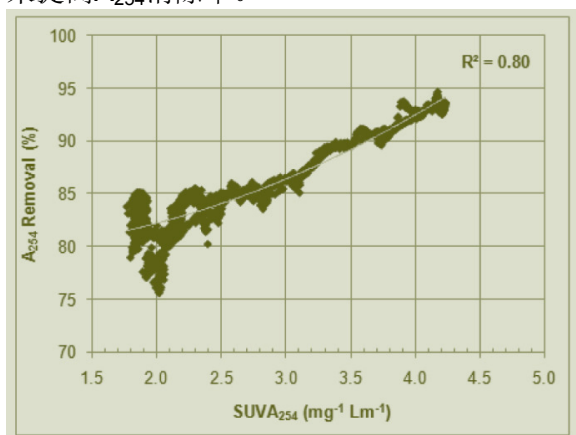


图4、A₂₅₄消除百分比与SUVA₂₅₄（08年11月1号到4号）

结论

在线紫外-可见光分光光度计已经被证明可以可靠并准确地监测自来水厂原水，而且可以使用户来推断水中天然有机物（NOM）的性质，利用这

些信息可以指导并实现絮凝剂加药自动控制。尤其在原水水质变化的情况下，这种前馈控制可以快速响应，低成本、高效率地清除 NOM，同时不影响固体悬浮物/浊度的消除。

鸣谢

作者在这里要感谢大惠灵顿水务公司的操作和管理人员，特别是 Wainuiomata 自来水厂的操作人员。

作者



Jason Colton is a Principal Process Engineer with h2ope



Chris Laidlow is the Water Supply Manager for Greater Wellington Water

参考文献:

Allpike, B.P., Heitz, A., Joll, C.A. Kagi, R.I.,

- Abbt-Braun, G., Frimmel, F.H., Brinkmann, T., Her, N., MY, g.,(2005) Size exclusion chromatography to characterise DOC removal in drinking water treatment. *Environ. Sci and Technology*. 39 (7) 2334-2342.
- Croué, J.P., Korshin, G.V., Leenheer, J., Benjamin, M.M. (2000). Characterisation of natural organic matter in drinking water. AWWA.
- Chow, C., Dexter, R., Sutherland-Stacy, L., Fitzgerald, F., Fabris, R., Drikas, M., Holmes, M., Kaeding, U. (2007). UV Spectrometry in drinking water quality management. *AWA Water Journal* 34(4) 63-66.
- Edzwald, J.K. and Tobaison, J.E (1999). Enhanced coagulation: USA requirements in a broader view. *Wat Sci and Technology*, 27(11), 21-35.
- Her, N., Amy, G., Sohn, J., vonGuten, U. (2008). UV absorbance ratio index with size exclusion chromatography (URI-SEC) as an NOM property indicator. *J. Water Supply Research Technology – AQUA* 57 (1), 35-44.
- Korshin, G.V., Li, C.W., Benjamin M.M. (1997). Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory. *Wat. Res.* 31(7) 1787-1795.
- Korshin, G., Chow, C.W.K., Fabris, R., Drikas, M. (2009). Absorbance spectroscopy-based examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights. *Wat Res* doi:10.1016/j.watres.2008.12.041.
- Sharp, E.L., Parson, S.A., Jefferson, B. (2006). Coagulation of NOM: linking character to treatment. *Wat Sci and Technology* 53(7): 67-76.
- Uyguner, C.S and Bekbolet, M. (2005). Implementation of spectroscopic parameters for practical monitoring on natural organic matter. *Desalination* 176 47-55.
- Wang, G.S. and Hsieh, S.T. (2001). Monitoring natural organic matter in water with scanning spectrophotometer. *Environment International* 26 205-212.