

强化混凝去除微污染水源水中有机物的研究

刘建广¹, 王占生²

(1. 山东建筑大学市政与环境学院, 济南, 250101;

2. 清华大学环境科学与工程系 北京, 100084)

摘要: 通过烧杯试验, 研究了不同混凝剂强化混凝对某水源水中有机物的去除效果。结果表明, 通过降低 pH 的强化混凝手段可明显提高对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除效率, 特别提高了对分子量在 1k~4k 范围的有机物的去除率; 被强化混凝去除的有机物主要是可被活性炭吸附和难生物降解的部分; 强化混凝是去除水中 DBPs 前质的有效手段。

关键词: 强化混凝; 微污染; 水源水

强化混凝是去除微污染水源水中溶解性有机物的有效方法^[1~3], 通过降低 pH、增加混凝剂投加量等措施, 可以达到在混凝工艺中最大限度地去除水中 $\text{NOM}^{[3~5]}$ 和氯化 DBPs 前质^[6,7]的目的。我国某市采用河水作为饮用水源, 由于原水 COD_{Mn} 较高, 常规混凝工艺对有机物的去除率较低, 对后续的深度处理工艺造成较大压力, 出水 COD_{Mn} 指标不能完全满足《生活饮用水卫生规范》(卫生部 2001) 的要求, 因此, 考虑采用强化混凝技术提高混凝工段对有机物的去除率来保证出水水质达标, 对原水进行了强化混凝实验研究, 由于浊度在常规处理中去除率较高, 本试验主要研究去除有机物的混凝条件和特性。

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

混凝搅拌试验采用六联搅拌机 (ZR4-6, 深圳市中润水工业技术发展有限公司), 搅拌杯容量为 1L。

1.2 试验方法

利用烧杯搅拌混凝试验对不同混凝剂进行去除有机物的研究, 探索最适加药量及最适 pH, 主要水质指标为 COD_{Mn} , 试验用水为某水厂取水口处原水。

在快速混和阶段投加定量混凝剂。沉淀结束后, 取上清液进行各种水质指标测定。混凝搅拌试验采用搅拌杯容积为 1L, 搅拌分为 3 个时段, 搅拌转速与时间依次为: ① 220r/min、40s, ② 120r/min、5min, ③ 80r/min、10min。每个条件下的试验重复 3 次, 结果取其平均值。

混凝剂采用市售硫酸铝 (Al_2O_3 含量 15%)、聚合氯化铝 (Al_2O_3 含量 15%)、聚合硫酸铁 (全铁含量 11.5%) 等混凝剂对原水进行混凝试验, 以 COD_{Mn} 为去除对象, 用分析纯硫酸和氢氧化钠调节 pH 值。

1.3 分析项目

本试验采用超滤膜过滤切割法^[8]测定有机物分子量分布, 超滤膜 (截留分子量分别为 30k、10k、4k、2k、1k D) 和超滤杯 (SCM-300) 均为中科院上海原子核研究所产品。UV₂₅₄ 采用紫外可见分光光度计 (Perkin Elmer: Lambda25 Spectrometer, 水样经 0.45 μm 滤膜过滤), pH 采用 PHS-3C 精密 pH 计, 溶解性有机碳 DOC 采用 TOC 测定仪 (TOC-V_{CPH}, SHIMADZU; 水样经 0.45 μm 滤膜过滤), COD_{Mn} 采用酸式高锰酸钾法 (GB 11892-89)。

2 结果与分析

2.1 强化混凝对 COD_{Mn} 的去除

对于微污染源水的处理来说, 混凝工艺不但要去除水中的浊度, 还要去除水中的部分有机物, 因此考察混凝效果的指标为浊度和 COD_{Mn} , 最佳加药量比单纯去除浊度时相对较大。在混凝剂与混凝水力条件不变的情况下, 影响混凝效果的主要因素为加药量、pH, 另外还与进水浊度及有机物的性质等有关。

利用市售硫酸铝 (Al_2O_3 含量 15%)、聚合氯化铝 (Al_2O_3 含量 15%)、聚合硫酸铁 (全铁含量 11.5%) 等混凝剂对原水进行混凝试验, 以 COD_{Mn} 为去除对象, 以水厂取水口原水作为试验用水, 用硫酸调整 pH 值, 试验时水温为 23 $^{\circ}\text{C}$, 原水 $\text{COD}_{\text{Mn}}=6.27\text{mg/L}$ 、pH=7。分别将原水 pH 调至 5、6, 混凝剂投加量分别为 20、30、40、50、60mg/L 进行混凝试验, 取每种混凝剂对 COD_{Mn} 去除效率增加较明显的 3 组加药量的实验结果, 见图 1-3。

(1) 硫酸铝混凝试验

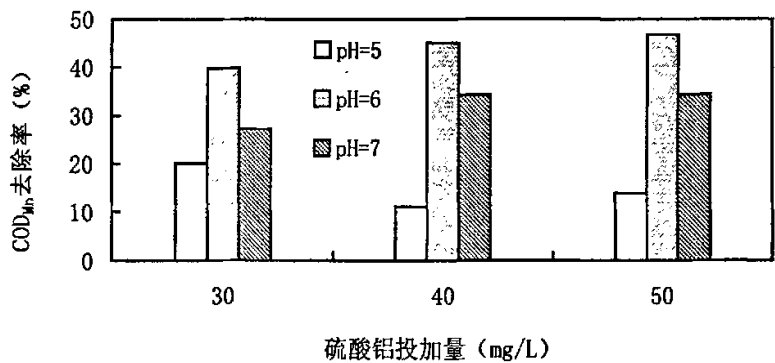


图 1 硫酸铝的混凝效果

从图 1 看出, 在不降低 pH 的条件下, 随加药量的增加去除率提高, 在加药量为 40mg/L 时对 COD_{Mn} 去除率为 34%, 当加药量增加到 50mg/L 时, 对 COD_{Mn} 去除率增加幅度变得很小 (与加药量为 40mg/L 时的去除率相比)。降低 pH 对硫酸铝混凝效果影响大, 当 pH 降低至 6 时, 混

凝效果较好,与 pH 为 7 时的混凝效果相比,对 COD_{Mn} 去除率可提高 32%~45%;当 pH 降低到 5 时,混凝效果反而大大降低。因此,硫酸铝强化混凝的最适 pH 为 6 左右、加药量为 30~40mg/L。

有研究表明^[9],通过降低 pH 可以使腐殖质的酸性基团非离子化而降低电荷密度,然后吸附于金属氢氧化物絮体上被去除,只有中性的(或交联的)形式才能被金属氢氧化物絮体吸附,因此,腐殖质被去除的量依赖于腐植酸和富里酸的非离子化能力。有研究者将水中 DOC 分成 3 类^[10]:

(1) 在任何 pH 下均能混凝去除的部分,主要是非极性、疏水性的大分子物质,性质不受 pH 的影响,是常规混凝可以去除的部分;(2) 经调节 pH 后能被去除的部分,这一部分腐殖质因酸性基团发生电离而带负电,不能被金属氢氧化物絮体吸附,但降低 pH 后,因羧基非离子化而被吸附,是强化混凝才能去除的部分;(3) 在任何 pH 下均不能被混凝去除的部分,这一部分有机物亲水性强,即使调低 pH 也不能被吸附。

可见,强化混凝去除 NOM 的简化过程为:在较低的 pH 下,有一部分腐殖质的酸性基团非离子化,然后吸附于混凝剂水解产生的金属氢氧化物絮体上而被除去强化混凝去除 NOM 的机理主要包括胶体状 NOM 的电中和作用、腐植酸和富里酸聚合体的沉淀作用以及吸附于金属氢氧化物表面上的共沉作用,而金属氢氧化物的吸附是主要作用^[10,11]

硫酸铝投入水中后,产生形态不同的反应产物^[12]:硫酸铝溶于水后,立即离解出铝离子,铝离子经过水解聚合反应,产生多种形态的配合物、聚合物以及氢氧化铝沉淀物,各组分所占比例与水的 pH 及铝盐浓度有关, pH 在 6.5~7.5 范围,水解产物以氢氧化铝沉淀物为主;随 pH 的降低,以离子形式存在的水解产物逐渐增加,当 pH 在 4~5 范围,水解产物以多核羟基配合物为主,如 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ 、 $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ 等;当 pH 小于 3 时,不发生水解,以 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 形态存在。可见,当 pH 在 5 左右时,虽然腐殖质在该 pH 下可形成较多的可被金属氢氧化物吸附的非离子化的腐植酸和富里酸(Kastl^[10]试验发现,当 $\text{pH} \leq 5$,腐殖质中非离子化的部分不再增加),由于在该 pH 下主要生成高价多羟基配合物,生成的金属氢氧化物絮体很少,因此,混凝对 COD_{Mn} 的去除效果较差。在 $\text{pH}=7$ 时,可以生成较多的氢氧化铝沉淀物,但此时非离子化的腐植酸和富里酸较少。因此,对有机物的混凝去除效果仍不好。

从以上的试验结果与分析可以看出,降低 pH 的强化混凝要获得较好的混凝效果,必须满足两个条件:(1) 降低 pH 形成较多的非离子化的腐殖质;(2) 形成足够多的氢氧化铝沉淀物。这就要通过调节 pH 和加药量来找到能同时满足以上两个条件的平衡点,本试验在 $\text{pH}=6$ 时混凝效果好,说明该 pH 接近平衡点。

当加药量达到 50mg/L 时,去除率增加很小,说明水中能通过混凝去除的有机物是有限度的,可被去除的这一部分有机物随加药量的增加而趋向于被完全去除。因此,即使再增加加药量,对 COD_{Mn} 的去除效率也不会有大的提高。

(2) 聚合铝混凝试验

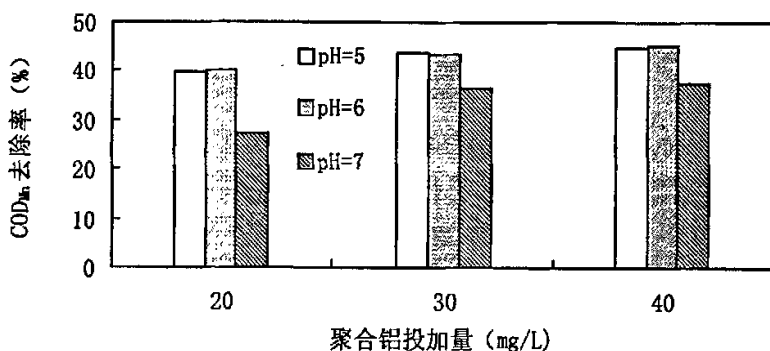


图2 聚合铝的混凝效果

从图2看出,在不降低pH的条件下,随聚合铝投加量的增加,对 COD_{Mn} 去除效率提高,在加药量为30mg/L时,对 COD_{Mn} 去除率为36%。在加药量相同的条件下,降低水的pH值可提高去除率18~46%,加药量越小,提高幅度越大,当 $pH \leq 6$ 时,去除效率不再变化。从经济方面考虑,适宜的pH在6.0左右、加药量在30 mg/L左右。

混凝效果主要受水中非离子化的腐殖质所占比例和混凝剂投加量的影响,在pH为5时,腐殖质非离子化的程度比pH为6时增加,但两种混凝条件对 COD_{Mn} 的去除效果相差不大,说明pH对聚合铝的水解同样产生影响,但影响程度比硫酸铝小。与硫酸铝相比,聚合氯化铝在投入水中前的制备阶段即已发生水解聚合,投入水中后也可能发生新的变化,但聚合物成分基本确定,因此,铝在水中的形态受pH的影响较小。

(3) 聚合铁混凝试验

从图3看出,pH对聚合铁混凝效果有较大影响,而且pH越低,混凝效果越好,在pH为5、投药量为30mg/L时对 COD_{Mn} 的去除率达到了50%,再增加投药量对 COD_{Mn} 的去除基本不再增加。

随pH降低,腐殖质中非离子化部分增加,同时,铁盐水解产物受pH的影响较小且溶解度极小,因此,与铝盐不同,铁盐混凝效果随pH的降低而增加,只有当 $pH < 3$ 时,水解才会受到严重抑制。在pH为5时,铁盐水解形成的氢氧化物絮体仍较多,因此,在一定的范围内,pH越低,对 COD_{Mn} 的去除率越高。但是,试验发现,铁盐混凝剂投加量在20mg/L以上时,造成出水色度升高。因此,对于该地微污染源水来说,不宜采用铁盐混凝剂。

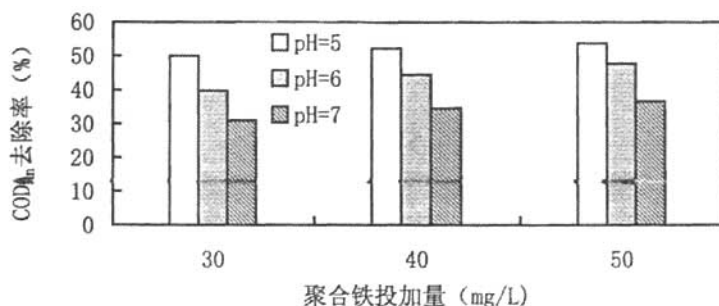


图3 聚合铁的混凝效果

试验表明,通过降低 pH 和增加铝盐混凝剂投加量对 COD_{Mn} 的去除率可提高到 45% 左右,对于 COD_{Mn} 在 6~8mg/L 的原水,强化混凝可以提高出厂水的达标率,特别是在冬季水温较低,生物活性炭的生物作用较弱时,强化混凝是保证出水达标的重要措施。

2.2 强化混凝对 UV_{254} 的去除

水中的 UV_{254} 表征了水中腐殖质等含有芳香环及不饱和键的有机物,这一部分有机物是 DBPs 的前质,因此,可利用 UV_{254} 指标来作为 DBPs 前质的代用参数^[8]。因此,对该指标的去除效果可以反映对 THMs 前质和生成潜能的去除效果。聚合铝投加量为 20~50mg/L,混凝时水样的 pH 为:(1)原水 pH=7.1,(2)用硫酸将原水 pH 调节到 6.1。原水水质为 $\text{UV}_{254}=0.157\text{cm}^{-1}$ 、 $\text{DOC}=6.92$,混凝对 UV_{254} 的去除效果见图 4。

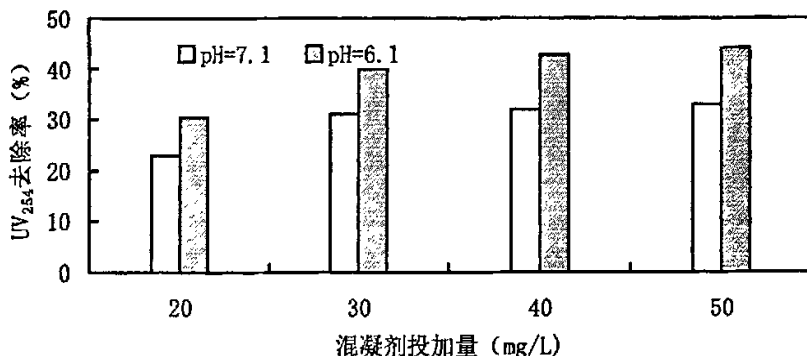


图4 强化混凝对 UV_{254} 的去除

从图 4 看出,对 UV_{254} 的去除率随加药量而增加,降低 pH 可以提高混凝对 UV_{254} 的去除率。在加药量为 20~50mg/L 的条件下, pH=6.1 时的去除率比 pH=7.1 时提高约 30%。经计算,原水的 SUVA (芳香度,可用来表示相同浓度有机碳中含有不饱和键与芳香环的多少, $\text{SUVA}=\text{UV}_{254}/\text{DOC}$) 为 2.26,经强化混凝后下降为 1.68,也就是说经混凝去除的 DOC 主要是含

芳香结构的腐殖质。可以看出，强化混凝是去除试验水源水中 DBPs 前质的有效手段。

2.3 强化混凝对不同分子量有机物的去除

DOC 指标比 COD_{Mn} 能更准确地反映水中有机物浓度，为了研究强化混凝对水中有机物的去除特性，利用水中有机物分子量分布的变化来指示混凝对不同分子量的去除效果。利用聚合铝为混凝剂，投加量为 30mg/L，混凝时水样的 pH 为：（1）原水 pH=7.1，（2）用硫酸将原水 pH 调节到 6.1。测定原水及混凝后水样的有机物分子量分布，测定结果见图 5。

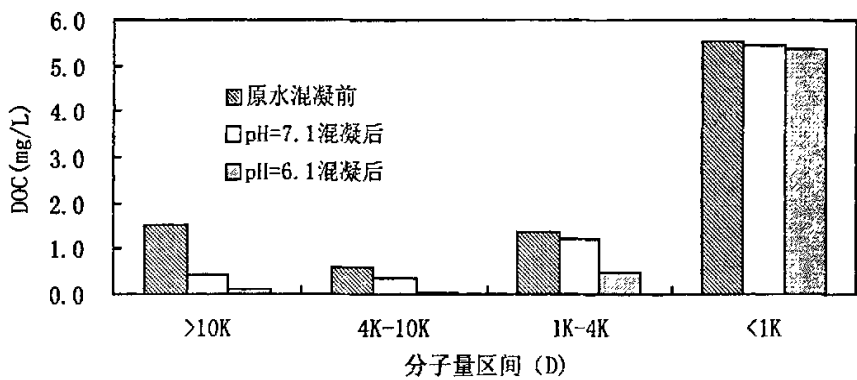


图 5 强化混凝对不同分子量有机物的去除

从图 5 中看出，常规混凝可以去除分子量大于 4k 的有机物，特别是分子量大于 10k 的有机物去除效果最好，但对分子量小于 4k 的有机物去除效果差。调低 pH 后，混凝对有机物的去除率提高，主要是提高了对分子量范围为 1k~4kD 的有机物的去除率，对分子量小于 1k 的有机物去除效果差。根据 Kastl^[10]对 DOC 的分类，可以认为本试验水源水中部分分子量在 1k~10k 范围的腐殖酸和富里酸的酸性基团由于 pH 降低而非离子化，然后被氢氧化铝絮体吸附而去除。这一部分在 DOC 中所占比例的大小，决定了强化混凝对 DOC 的去除效果。而分子量小于 1kD 的有机物一般具有较强的极性和亲水性，较难通过强化混凝去除。

2.4 强化混凝对不同类型有机物的去除

根据水中溶解性有机物的可生物降解性和可吸附性可将有机物分成多种类型^[13]，这些类型与选择水净化工艺密切相关，通过对不同类型有机物的去除分析可以为混凝后续工艺的选择提供依据。聚合铝投加量为 30mg/L，混凝时水样的 pH 为：（1）原水 pH=7.0，（2）用硫酸将原水 pH 调节到 6.1。混凝前原水 DOC=7.93mg/L，测定原水及混凝后水样的溶解性有机物（DOC）类型，测定结果见图 6（图 6 中，ND&NA 表示既不能被降解也不能被活性炭吸附的有机碳，ND&A 表

示不能被降解但能被活性炭吸附的有机碳，D&NA 表示能被降解但不能被活性炭吸附的有机碳，D&A 表示既能被降解也能被活性炭吸附的有机碳，D 表示能被降解的有机碳，ND 表示不能被降解的有机碳，NA 表示不能被活性炭吸附的有机碳，A 表示能被活性炭吸附的有机碳。

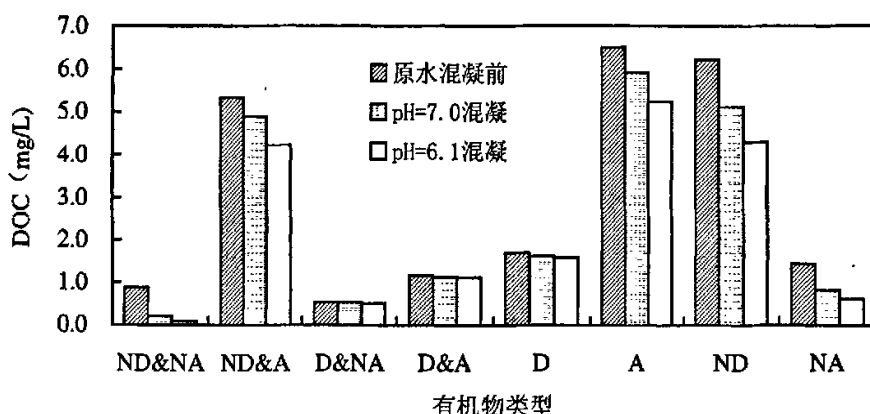


图 6 强化混凝对不同有机物类型的去除

从图 6 中看出，在 pH=7.0 和 pH=6.1 的混凝条件下，对 DOC 去除率分别为 15% 和 26%。在 pH=6.1 的条件下，混凝对各类有机物的去除量比 pH=7.0 时有所提高。对 DOC_{ND} 、 DOC_A 、 DOC_{NA} 的去除率分别为 17.8%、9%、42.9% 和 31%、19.4%、56%，对 DOC_D 的去除很少。pH=7.0 时，混凝对 DOC_{ND} 、 DOC_A 和 DOC_{NA} 的去除比较明显，主要去除的是较大分子量（即图 5 中分子量大于 4k 的有机物）的有机物，这一部分有机物可以在不降低 pH 的条件下通过加大投药量将其去除；通过降低 pH 可以使另一部分腐殖质酸性基团非离子化，因此，pH=6.1 的条件下，混凝进一步提高了对 DOC_{ND} 和 DOC_A 的去除量，去除的部分主要是分子量在 1k~4k 范围（图 5）的有机物。经强化混凝后，对 DOC_{ND} 和 DOC_A 的去除比较明显，这一部分 DOC 可能是分子量大于 1k 的腐植酸和富里酸，对 $DOC_{ND\&NA}$ 的去除率为 76%，剩余的 DOC_{ND} 中 $DOC_{ND\&A}$ 占 95%。强化混凝对 DOC_D 去除效果很差，这一部分是分子量很小的有机物，应属于在任何 pH 下都难被混凝去除的部分。

降低 pH 后，对 DOC_A 去除有较大的提高幅度，被去除的部分可能是分子量在 1k~4k 的有机物（见图 5）。在 pH=7.0 和 pH=6.1 的条件下，混凝后 DOC_A/DOC 分别为 0.88 和 0.89；混凝后水中的 DOC_{ND} 仍是 DOC 的主要组成部分（ DOC_{ND}/DOC 分别为 0.76 和 0.73），其中可被活性炭吸附的部分（ $DOC_{ND\&A}$ ）占 DOC_{ND} 的 95%，可见，对于混凝后的水质条件来说，单靠生物处理不能使水质达标，必须采用臭氧-生物活性炭、活性炭吸附才能使水质达标。

可见，强化混凝可以提高对溶解性有机物的去除率，主要去除水源水中难以被活性炭吸附的大分子有机物、部分可被活性炭吸附和难生物降解的有机物，通过强化混凝可减轻后续深度处理

反应器的有机负荷。

2.5 调节 pH 值的费用

经试验,若将原水的 pH 从 7.0 调整到 6.0,需加硫酸(以 H_2SO_4 计)约为 $39\text{g}/\text{m}^3$ 水,硫酸价格按 500 元/1000kg 计,则加酸的费用为 0.0195 元/ m^3 水。若将 pH 调回到 7.0,需氢氧化钠(以 NaOH 计)约为 $13.9\text{g}/\text{m}^3$ 水,氢氧化钠价格按 2000 元/1000kg 计,则加碱的费用为 0.0278 元/ m^3 水。则耗用酸、碱的费用共计约 0.05 元/ m^3 水。

3 结论

(1) 通过降低 pH 的强化混凝可明显提高对原水 COD_{Mn} 的去除效率。铝盐混凝剂的最适 pH 值为 6 左右,硫酸铝加药量为 $40\text{mg}/\text{L}$ 时,去除率达到 45.1%,聚合铝加药量为 $30\text{mg}/\text{L}$ 以上时,去除率达到 45%;当 pH 继续降低至 5,硫酸铝混凝效果显著降低,对聚合铝的影响不大。铁盐的最适 pH 为 5,在 $30\text{mg}/\text{L}$ 的加药量下,对 COD_{Mn} 的去除率为 50%,但铁盐易造成水的色度增加。

(2) 调低 pH 的强化混凝主要提高了对分子量在 1k~4k 范围的有机物的去除率。

(3) 强化混凝可提高对 UV_{254} 的去除效果即可有效去除水中 DBPs 前质。聚合铝投加量分别为 20、30、 $40\text{mg}/\text{L}$,在 pH=7.1 和 pH=6.0 条件下混凝对 UV_{254} 的去除率分别为 22.4%、30%、32% 和 30.5%、38%、42.8%,较之 pH=7.1 时,去除率提高了 33%。

(4) 与常规混凝相比,强化混凝在运行费用上多花费约 0.05 元/ m^3 ,可以提高水厂出水的达标率,经济上合理、工程上是可行的。

参考文献:

- [1] White M C, Thompson J D, Thompson G W, et al. Evaluation criteria for enhanced coagulation compliance[J]. J. AWWA, 1997, 89(5): 64-77.
- [2] Degaard H, Eikebrokk B. Processec for the Removal of Humic Substances from Water - an Overview Based on Norwegian Experiences[J]. Wat. Sci. Tech., 1999, 40(9): 37-46.
- [3] Volk C, Bell K, Ibrahim E, et al. Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water[J]. Wat. Res., 2000, 34(12): 3247-3257.
- [4] Qina J J, Ooa M H, Kekrea K A, et al. Impact of coagulation pH on enhanced removal of natural organic matter in treatment of reservoir water[J]. Separ. Purifi. Technol., 2006, 49(3): 295-298.
- [5] Bell-Ajy K. Conventional and optimized coagulation for NOM removal[J]. J. AWWA, 2000, 92(10): 47-58.
- [6] Uyak V, Toroz I. Enhanced coagulation of disinfection by-products precursors in Istanbul water supply[J]. Environ. technol., 2005, 26(3): 261-266.
- [7] Robert C C. Enhanced coagulation: a preliminary evaluation[J]. J. AWWA, 1995, 87(2): 91-103.
- [8] 王占生, 刘文君. 微污染水源饮用水处理. [M] 北京: 中国建筑工业出版社, 1999, 51-56.

- [9] Owen D M, Amy G L, Chowdhury Z K, et al. NOM characterization and treatability[J]. J. AWWA, 1995, 87(1): 46-63.
- [10] Kastl G, Sathasivan A, Fisher I, et al. Modeling DOC removal by enhanced coagulation[J]. J. AWWA, 2004, 96(2): 79-89.
- [11] Edwards M. Predicting DOC removal during enhanced coagulation[J]. J. AWWA, 1997, 89(5): 78-85.
- [12] 严煦世, 范瑾初. 给水工程[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999, 360-368, 254-264.
- [13] Lionel H, Newcombe G, Jean-philippe C. Influence of the character of NOM on the ozonation of MIB and geosmin[J]. Wat. Res., 2002, 36(3): 511-518.