第 22 卷第 1 期
2002 年 1 月

环 境 科 学 学 报
ACTA SCIENTIAE CIRCUMSTANTIAE

Vol. 22 ,No. 1
Jan. ,2002

文章编号:0253-2468(2002)-01-0006-06　　中图分类号:X131. 2　　文献标识码:A

水中天然有机物混凝过程的光学在线监测及控制

王晓昌 ,金鹏康 ,周　兰　(西安建筑科技大学环境与市政工程学院 ,西安　710055)

摘要:以腐殖酸为去除对象 ,用光散射颗粒分析仪(PDA) 对水中天然有机物的混凝过程进行在线监测 ,结果表明 PDA 输出信号(FI 曲线) 的特征值与絮凝体粒径和有机物去除率之间具有相关性. 在弱酸性(pH = 5. 0) 和中性(pH = 7. 0) 条件下 ,通过合理控制混凝剂投量 ,腐殖酸的 TOC 去除率可达 50 % ,UV_{254}去除率可达 80 % —90 % ,但 pH = 7. 0 时的投量为 pH = 5. 0 的 5 倍以上. 在 pH = 5. 0 的条件下 ,吸附电中和是有机物混凝的主要机理 ,但在混凝剂投量非常高的情况下 ,卷扫絮凝也起重要作用. 在 pH = 7. 0 条件下 ,卷扫絮凝则是有机物混凝的主要机理.

关键词:天然有机物;光散射颗粒分析仪;在线监测;吸附电中和;卷扫絮凝

Optical monitoring and control of coagulation process for the removal of aquatic organic matters

WANG Xiaochang, JIN Pengkang, ZHOU Lan　(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an　710055)

Abstract: Using a photometric dispersion analyzer (PDA), online monitoring and control of coagulation process was realized for the removal of aquatic organic matter. A correlative relationship was found among the PDA output (FI curve), floc size and TOC removal. At slightly acidic (pH = 5. 0) and neutral (pH = 7. 0) conditions, a TOC removal of 50 % and UV_{254} removal of 80 % —90 % can be achieved under optimum alum dosages, but the required Al dose at pH 7 is about 5 times of that at pH 5. At pH 5. 0, adsorption and charge-neutralization is thought to be the main mechanism of coagulation for aquatic organic matter at moderate Al dose but sweep coagulation is the main mechanism at pH 7. 0 as well as at pH 5. 0 under an overdosing condition.

Keywords: aquatic organic matter; photometric dispersion analyzer; online monitoring; adsorption and charge-neutralization; sweep coagulation

采用强化混凝方法去除水中天然有机物以达到控制消毒副产物的目的 ,是美国环境保护署(USEPA) 对各种处理工艺比较后提出的最佳处理技术(BAT) 之一[1]. 传统混凝工艺大都是针对水中浊度物质的去除 ,在这一方面研究进行的相对比较深入. 近年来对浊度物质混凝过程的光学在线监测与控制的研究也比较多[2,3] ,但是对水中天然有机物的混凝 ,迄今为止的研究还比较薄弱 ,尤其是对天然有机物混凝过程的光学在线监测与控制的研究尚属空白. 本论文以腐殖酸为去除对象 ,用光散射颗粒分析仪(PDA) 实现对水中天然有机物混凝过程的光学在线监测 ,探讨天然有机物混凝过程中各指标与 PDA 输出信号的特征参数以及絮凝体粒径之间的关系 ,并对水中天然有机物的混凝过程特性进行了讨论.

收稿日期:2001-01-04;**修订日期**:2001-02-25
基金项目:国家自然科学基金国际合作项目(50010130460)
作者简介:王晓昌(1953 —) ,男 ,教授(博导)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1　光学在线监测原理

当水中存在微小颗粒时,光线经过液体就会受水中颗粒影响发生散射,光强减小. 经过液体后的光强(I)与入射光强(I_0)之间有如下关系式:

$$I = I_0 \exp(-NCL) \tag{1}$$

式中,N 为颗粒浓度,C 为颗粒散射光的截面积,L 为光路长度. John Gregory[4] 根据上式原理,让液体流经一细管,细管置于光源和光检测器之间,如图 1 所示对水中的颗粒进行光学在线监测. 设光路长度为 L,光线的有效截面积为 A,则光线经过的水样体积 $v = NAL$,则(1)式表示如下:

$$\bar{I}/I_0 = \exp(-vC/A) \tag{2}$$

为了检测方便,将 I 和 I_0 的信号以电压的形式输出,即 V 和 V_0. 则有:

$$\bar{V}/V_0 = \exp(-vC/A) \tag{3}$$

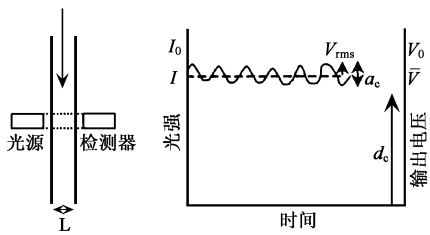

图 1　光学脉动示意图

Fig. 1　Illustration of optical fluctuations

由于水中颗粒一般服从泊松分布规律,可认为它在 $v \pm v^{1/2}$ 之间变化,那么输出电压也会产生图 1 所示的波动,波形为一直流信号 d_c 和交流信号 a_c 的迭加. 电压波动的标准偏差为交流电压的均方根 V_{rms}. 根据这一假定可以得出:

$$V_{rms} = \bar{V}\sinh(v^{1/2} C/A) \tag{4}$$

在通常情况下,$v^{1/2} C/A \ll 1$,则方程(4)近似为,$V_{rms} = \bar{V}(v^{1/2} C/A)$,代入颗粒个数浓度 $N = v/AL$,有:

$$V_{rms}/\bar{V} = (NL/A)^{1/2} C \tag{5}$$

根据光散射原理,对于球形颗粒,$C = Q\pi a^2$(式中 Q 为散射系数,a 为颗粒半径),且颗粒个数浓度 N 与体积分数 Φ 存在 $N = 3\Phi/4\pi a^3$ 的关系,因此(5)式可以改写为:

$$V_{rms}/\bar{V} = (3\pi\Phi L/4A)^{1/2} a^{1/2} Q \tag{6}$$

当悬浊液并非单一分散体系时,颗粒具有一定的粒径分布曲线 $f(a)$,则(6)式可表示为下述积分式:

$$V_{rms}/\bar{V} = (N_T L/A)^{1/2} \cdot \pi \left[\int_0^{\infty} a^4 f(a) Q^2(a) \mathrm{d}a \right]^{1/2} \tag{7}$$

式中,N_T 为颗粒总数,$Q(a)$ 为粒径为 a 的颗粒的散射系数. 由(6)、(7)式可知,$V_{rms}/\bar{V}$ 和 V_{rms} 随粒径基本上呈增加趋势. 由此可知,当水中颗粒发生凝聚时,输出电压就会发生相应变化,从而实现对水中颗粒的脉动监测.

2　研究方法

2.1　原水的配制

原水用水从西安附近湖泊底泥中提取出来的腐殖酸配制. 将底泥通过 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液溶解 24 h,取上清液于 HCl 溶液(调节 pH < 1)中沉淀,所得沉淀物即为腐殖酸[5]. 将提取出的腐殖酸在碱性条件下溶解并用 0.45 μm 滤膜过滤以保证水中有机物成分为溶解性有机物.

2.2　实验方法

以硫酸铝($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)作为混凝剂,对腐殖酸进行混凝实验,混凝杯罐为边长 10 cm,高 15 cm 的立方体,距底部 5 cm 处设有取样口. 混凝所用水样的体积为 800 mL,腐殖酸浓度

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

按 TOC 计为 10 mg/L 左右,并加入 10 mg/L 的 $NaHCO_3$ 以调节水中碱度. 混凝操作条件为:快速搅拌(200 r/min) 1 min;慢速搅拌(20 r/min) 30 min;静沉 60 min,混凝温度 25 ±1 ℃,pH 值设定在 5.0 ±0.05 和 7.0 ±0.05 两种条件. 投加混凝剂开始搅拌后,通过蠕动泵定量抽吸水样通过 PDA 进行混凝过程的在线监测,并通过微机记录. 各搅拌历时的絮凝体通过电视显微摄影仪系统采集图象,进行粒度分析. 实验装置如图 2 所示.

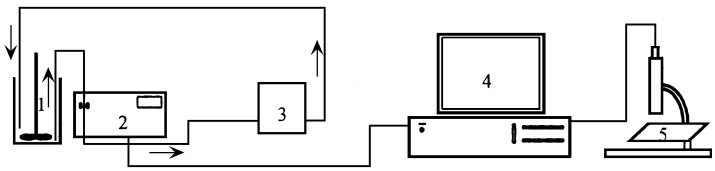

图 2 实验装置示意图

1. 搅拌器 2. PDA2000 3. 蠕动泵 4. 微机 5. 电视显微摄影仪

Fig. 2 Flocculation test arrangement

2.4 分析方法

(1) TOC:静沉后取样直接通过日本岛津公司产 TOC-5000A 分析总有机碳浓度. (2) DOC:取样后经过 0.45 μm 滤膜过滤,再进行总有机碳分析即得溶解性有机碳. (3) UV_{254}:经过 0.45 μm 滤膜过滤前后的水样,分别通过上海仪器总厂产 751G 型分光光度计测定 254 nm 波长下的紫外消光度. (4) ζ电位:快速搅拌后取样,用日本 Macrotech Nichion 产 ZC-2000 ζ电位仪分析微粒子 ζ电位. (5) HPLC 分析[6]:用 LC-9A 型高效液相色谱仪进行水样分析,色谱柱为日立 W520 凝胶色谱柱,采用 254 nm 紫外检测器. 根据色谱图推算处理前后的有机物分子量分布.

3 结果

3.1 FI 指数变化情况

通过 PDA 对混凝过程进行监控,图 3、图 4 分别为 pH = 5.0 和 7.0 条件下 PDA 输出信号-混凝指数 FI(Flocculation Index)在不同投药量下的变化情况. 在 pH = 5.0 时(图 3),随投药量的增大,FI 曲线的平衡高度增大,但在较大投药量下,FI 曲线高度反而降低,再进一步增加投药

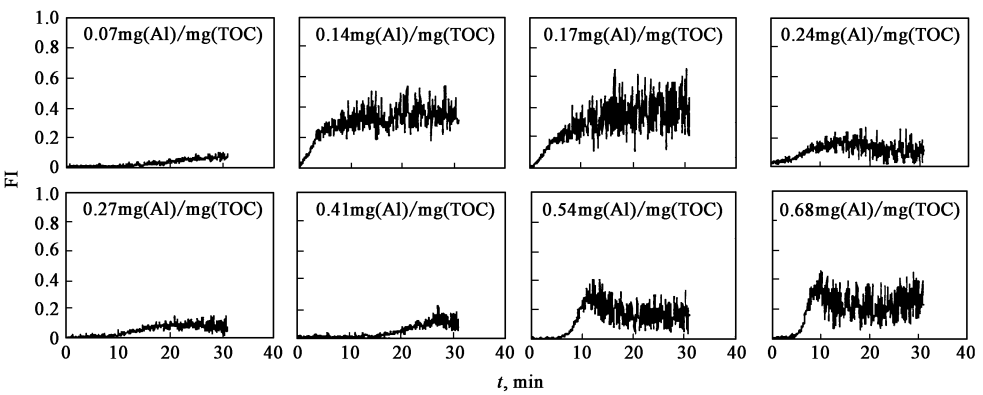

图 3 pH = 5.0 时 FI 曲线与投药量之间的变化关系

Fig. 3 Relation between FI and Alum dose at pH = 5.0

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

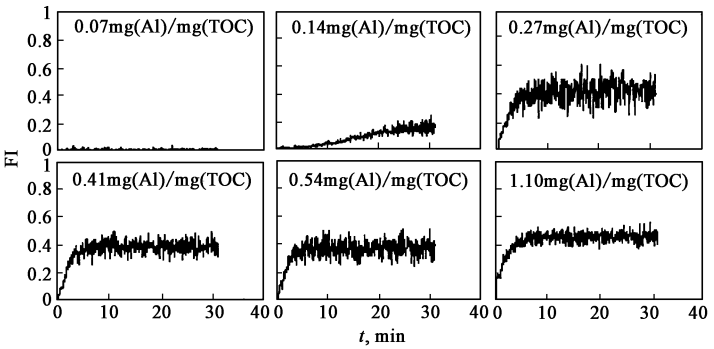

图 4　pH = 7.0 时 FI 指数与投药量之间的变化关系

Fig. 4　Relation between FI and Alum dose at pH = 7.0

量,FI 曲线呈现随时间上升至一峰值继而又迅速下降达到一平衡值的趋势. 在 pH = 7.0 时(图 4) FI 曲线的高度仅随投药量的增加而上升至一平衡值,不发生曲线高度上升又下降的现象.

3.2　TOC/DOC、UV_{254} 和 ζ 电位

图 5 中 a 图为在 pH = 5.0 条件下 TOC/DOC、UV_{254} 以及 ζ 电位变化情况. TOC 的高去除率基本上在等电点的附近($|\zeta| < 5$ mV). 投药量超过一定量后,会发生电位逆转现象,TOC 浓度回升,但在更高投量下又下降,而 DOC 基本上不存在浓度回升现象.

图 5 中 b 图为在 pH = 7.0 条件下 TOC/DOC、UV_{254} 以及 ζ 电位变化情况. 在 pH = 7.0 的条件下,即使投药量是 pH = 5.0 条件下的 5 倍以上,ζ 电位趋近于零但不发生逆转,TOC 与 DOC 的去除情况相近.

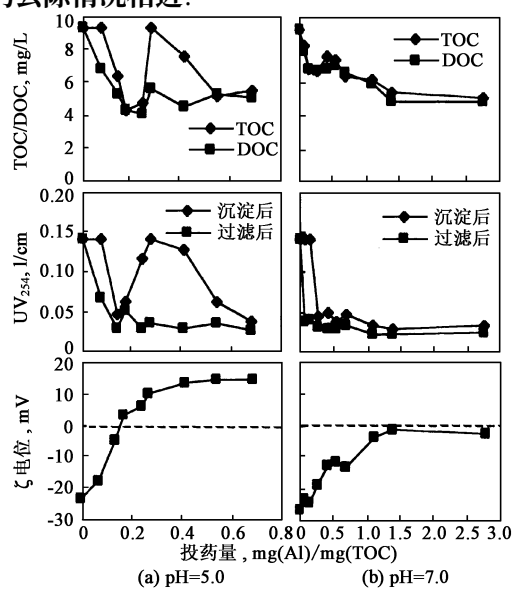

图 5　TOC、UV_{254} 以及 ζ 电位在不同投药量下的变化情况

Fig. 5　Variation of TOC, UV_{254} and ζ potential at different coagulant

3.3　混凝前后有机物的分子量分布

图 6 为 pH = 5.0,硫酸铝投量为 0.17 mg(Al)/mg(TOC)的条件下原水和混凝沉淀后水

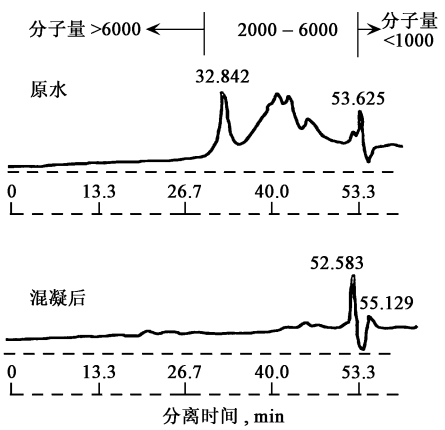

图 6　腐殖酸混凝前后分子量分布变化

Fig. 6　Variation of molecular weight of humic acid before and after coagulation

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

样的液相色谱图. 如图所示,经混凝处理后,色谱图中流出时间小于 50 min 的峰值已基本上不复存在,说明分子量较大的有机物通过混凝得到了有效去除.

4 讨论

由图 3、图 4 所示的 FI 曲线可以看出,在硫酸铝投量很小的情况下,FI 指数随搅拌时间增加甚微,实际取样观察结果也表明溶液中几乎没有絮凝体生成. 硫酸铝投量增大后,FI 曲线随搅拌时间很快上升,大约在 5 —10 min 后趋近某一平衡值. 这一结果很好地反映了絮凝体形成和成长的实际情况. 值得注意的是,在 pH = 5.0 的条件下,当硫酸铝投量超过一定量时,FI 曲线位置显著降低;继续增大硫酸铝投量,FI 曲线有所上升,但曲线上升段明显出现一滞后时间,且达到一峰值后出现下降段,然后趋近于较低的平衡值. 相比之下,在 pH = 7.0 的条件下,即使硫酸铝投量很大,FI 曲线也既不发生滞后,也不出现下降段. 典型的 FI 曲线如图 7 所示,通过曲线解析可确定曲线上升段的斜率 s,平衡段高度 h 和进入平衡状态的时间 t,作为曲线的特征参数. 图中 s 为混凝反应的最大速率,通常是搅拌速率与混凝剂的函数; h 代表最大絮凝体尺寸; t 代表形成最大絮体的时间. h 和 s 为相对值,无一定量纲.

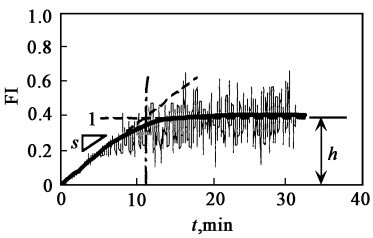

图 7 FI 曲线解析示例

Fig. 7 Analysis of FI curve

另一方面,从 TOC 浓度的变化情况可以看到,在 pH = 5.0 条件下,随着硫酸铝投量的增加,TOC 得到明显去除,但投量继续增大却出现 TOC 浓度回升现象,而再增加投量 TOC 又开始下降. 与实测的 ζ 电位相对比,可以看到较小投量下达到 TOC 最大去除的范围基本上在 $\zeta = 0$ 附近,在该条件下,FI 曲线也反映出絮凝体正常成长的情况. 继续增大投量,ζ 电位稳定在 10 —15 mV 内,相应的 TOC 浓度又开始下降,FI 曲线也开始回升,反映出絮凝体又能成长的情况.

TOC 和 DOC 测定方法的区别在于是否对水样用 0.45 μm 滤膜进行预处理,前者代表难沉降有机絮凝体的残余浓度,后者代表非凝聚性有机物的残余浓度. 比较 TOC 和 DOC 的变化情况,可知在 pH = 5.0 的条件下,当硫酸铝投加过量发生电位逆转时,虽然絮凝体的沉降性能很差,不能通过沉淀达到 TOC 的有效去除,但水中一定量的有机物已发生了凝聚,不再是溶解性状态,因此 DOC 浓度基本上没有回升. 滤膜过滤前后水样的 UV_{254} 测定值的变化情况与 TOC/DOC 是相类似的.

将 FI 曲线特征值 h、s、TOC 去除率和通过图象采集和解析计算得到的絮凝体粒径进行比较,可得图 8 所示的关系. 上述关系存在一定的相关性.

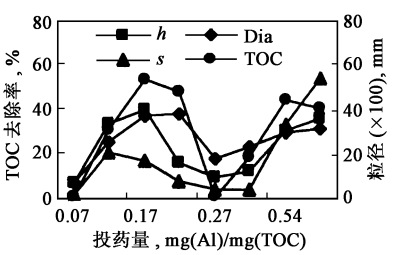

图 8 FI 参数与 TOC 去除率、絮凝体粒径关系

Fig. 8 Relation among FI parameters, TOC removal and floc size

在 pH = 7.0 的条件下,随着硫酸铝投量的增加,ζ 电位得到中和,但即使在很大的投量下,ζ 电位仅仅趋近于零,但不发生电位逆转. TOC 和 DOC 的去除情况以及过滤前后的 UV_{254} 变化情况均无明显差别,说明凝聚后的有机絮凝体均具有较好的沉降性能. FI 曲线在一定投量之后保持稳定的形式也说明了这一点.

在弱酸性的条件下(pH = 5.0),一般来说吸附电中和

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

是有机物混凝的主要机理[7],ζ电位发生逆转的现象就说明了这一点.但是在硫酸铝投量很高时,水中也会产生铝盐自身水解的聚合物,在这种情况下,卷扫絮凝(Sweep Coagulation)也起重要作用并使 TOC 得到相应的去除率.在中性条件下(pH = 7.0),卷扫絮凝应当是有机物混凝的主要机理[8],本研究的结果从现象上说明了这一点.对于本研究采用的腐殖酸,在 pH = 5.0 的条件下,TOC 的去除率可达 50 %,UV_{254} 的去除率可达 80 %—90 %.而在 pH = 7.0 的条件下,两者的去除率也可达到同样的水平,但所需的混凝剂投量是 pH = 5.0 时的 5 倍以上.

5　结论

(1) 光散射颗粒分析技术用于混凝过程的在线监测与控制非常有效,其输出信号(FI 曲线)的特征值与絮凝体粒径和有机物去除率之间具有相关性.通过该装置可以实现水厂混凝剂的自动投加.

(2) 在弱酸性(pH = 5.0)和中性(pH = 7.0)条件下,通过合理控制混凝剂投量,腐殖酸的 TOC 去除率可达 50 %,UV_{254} 去除率可达 80 %—90 %,但 pH = 7.0 时的投量为 pH = 5.0 的 5 倍以上.

(3) 在 pH = 5.0 的条件下,吸附电中和是有机物混凝的主要机理,但在混凝剂投量非常高的情况下,卷扫絮凝也起重要作用.在 pH = 7.0 条件下,卷扫絮凝则是有机物混凝的主要机理.

参考文献:

[1] Frederick W P. Regulations in 2000 and beyond[J]. J AWWA, 2000, 92(3): 40—54

[2] Gregory J, Li G. Effects of dosing and mixing conditions on polymer flocculation of concentrated suspensions[J]. Chem Eng Comm, 1991, 108: 3—21

[3] Gregory J, Duan J. The effect of dissolved silica on the hydrolyzing metal coagulations[J]. Water Science and Technology, 1998, 38(6): 113—120

[4] Gregory J. Turbidity fluctuations in flowing suspensions[J]. J Colloid and Interface Science, 1985, 105(2): 357—371

[5] 彭　安,王文华,等.水体腐殖酸及其络合物 Ⅰ:蓟运河腐殖酸的提取和表征[J]. 环境科学学报, 1981, 1(2): 126—129

[6] Tambo N, Kamei T. Treatability evaluation of general organic matter. Matrix conception and its application for a regional water and waste water system[J]. Water Research, 1978, 12, 931—950

[7] 王晓昌.浅论铝盐的水解和吸附电中和过程中被凝聚物浓度的影响[J]. 环境化学, 1996, 15(6): 530—535

[8] Thomas R H, O'Melia C R. Aluminum-fulvic acid interactions: Mechanisms and applications[J]. J AWWA, 1988, 80(4): 176—186

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net