

絮凝-DAF(dissolved air floatation) 工艺的化学因素与颗粒特征研究

王毅力¹, 李大鹏², 郭瑾琰¹, 汤鸿霄¹ (1. 中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 北京航空航天大学环境工程系, 北京 100083)

摘要:研究了絮凝-DAF 工艺的化学因素和颗粒特征. PAC 类絮凝剂的碱化度 B 值越高, 其荷电量和立体结构越显著, 絮凝-DAF 工艺的除浊效果越好; 但除了絮凝剂的电中和能力外, 其形成絮体的结构特征也对絮凝-DAF 工艺有影响. 随着投药量、絮凝搅拌强度和时间的增加, 絮体都分别会趋于某一极值尺寸而后逐渐变小, 且较大粒度的密实絮体才是与微气泡作用效果最好的絮体. 此外, 增加絮凝搅拌强度和延长时间都可能有利于水中颗粒的去除, 且 DAF 出水中粒径越大的颗粒含量越少, 其中大于 $15\ \mu\text{m}$ 的颗粒极少, 但 $2\sim4\ \mu\text{m}$ 的颗粒数目时常多于原水.

关键词:絮凝-DAF; 碱化度 B ; 流动电流; 絮体特征; 颗粒分布; 浊度

Study on the chemical factors and particle characteristics of the flocculation-DAF(dissolved air floatation) process

WANG Yili¹, LI Dapeng², GUO Jinlong¹, TANG Hongxiao¹ (1. SKLEAC, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085; 2. Department of Environmental Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Abstract: For PAC flocculants of higher basicity, the more surface charges and stereo-structure of their components lead to better turbidity removal of flocculation-DAF process. Besides this, the characteristics of the flocculated floc had some effect on the turbidity removal. The experiment results showed that flocs could aggregate to the extreme size, and then fracture with the increase of the dosage, flocculation mixing intensity and retention time. During DAF pilot runs, too small or too large flocs were unfavorable, medium and compact flocs could provide more opportunities of collision and more adhesion sites for the micro-bubbles. Stronger and longer flocculation mixing could be beneficial to particle removal. The bigger particle, the less was in floated water. There were almost no particles more than $15\ \mu\text{m}$ contained in floated water, but more particles of $2\sim4\ \mu\text{m}$ than in reservoir raw water.

Key words: flocculation-DAF; basicity; streaming current; floc characteristic; particle size distribution; turbidity

目前, 低温低浊水库水的处理已成为给水处理领域中的热点、难点问题之一. 究其原因是由于原水中的颗粒数目很少, 而且主要以细而均匀的胶体颗粒为主, 其 Zeta 电位负值很高, 碰撞效率很低; 并且低温时, 水中溶解气体多, 加絮凝剂后形成密度较低的絮体, 有时大量气体吸附于絮体周围, 易于上浮^[1], 这样对于传统的絮凝-沉淀处理流程提出了一个很大的难题. 絮凝-DAF(dissolved air floatation)是与絮凝-沉淀对应的“advanced”工艺, 其对凝聚絮凝反应后形成的絮体特性的要求和沉淀不同, 目前 DAF 工艺对絮体特性的要求方面是有争议的^[2~10].

本文初步研究了絮凝-DAF 工艺的化学因素(PAC 絮凝剂的碱化度 B 、与 Si 复合等)和颗粒

收稿日期: 2001-10-18; 修订日期: 2002-01-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(50178009); 国家“九五”科技攻关专题(96-909-03-02)

作者简介: 王毅力(1972—), 男, 讲师(博士) 现工作单位: 北京林业大学资源与环境学院 E-mail: wangyilinet@sina.com

物特征(比较在不同工艺条件下凝聚、絮凝、气浮出水中颗粒物的性质和分布特征),为探索适合无机高分子絮凝剂 PACl 的凝聚/絮凝-DAF 反应器集成系统提供一定理论与实验基础.

1 实验水质和装置

1.1 水库水质

表 1 密云水库原水特征(年统计值)

Table 1 Beijing Miyun reservoir raw water quality

参数	范围	平均值
温度, °C	2.5 —15.0	7.3
浊度, NTU	0.84 —6.6	1.96
碱度(以 CaCO ₃ 计), mg/L	114 —146	132
pH	7.4 —8.1	7.8
无机碳, mg/L	27.15 —40.88	36.86
总有机碳, mg/L	1.05 —4.48	2.92
总碳, mg/L	30.66 —42.47	39.58
藻类浓度, 10 ⁵ 个/L	0.94 —21.0	7.47

北京市自来水公司第九水厂的水源采自密云水库,原水中藻类和 NOM 较少,碱度很高,溶解性气体含量高,属于水质较好、低温低浊低色的水库水.我们在第九水厂的实验基地中设计了絮凝-DAF 工艺中试装置,研究该工艺对此类水体的处理.在本实验过程中,原水的浊度变化范围 1.20 —3.20 NTU, pH 值保持在 7.4 —7.8 (DAF 出水的 pH 值也在此范围),温度变化范围 8.4 —14.8 °C,水中 2 —60 μm 的颗粒含量在 5 ×10⁴ —10⁵ 个/mL 范围内,见表 1.

1.2 实验材料

实验所用絮凝剂为硫酸铝和聚铝类,具体参数如表 2.

表 2 絮凝剂操作参数

Table 2 Characteristics of flocculants

絮凝剂	名称	碱化度 B, %	Al ₂ O ₃ 含量, %	Al/Si (摩尔比)	密度, g/mL	产地
PACIL	液体聚铝	78.20	11.60	—	1.230	唐山
PACQL	液体聚铝	57.68	15.02	—	1.376	淄博
PACZL	液体聚铝	46.50	10.30	—	1.290	淄博
PACTS	固体聚铝	35.9	29.60	—	—	唐山
AS	硫酸铝	—	11.60	—	—	淄博
PASQQL1	液体聚铝硅	57.68	7.80	0.10	1.177	水化学实验室制备
PASQQL2	液体聚铝硅	57.68	7.83	0.05	1.173	水化学实验室制备

1.3 絮凝-DAF 工艺组成和流程

实验采用的絮凝-DAF 工艺系统的装置包括:混合池、絮凝池、气浮池.各池均为有机玻璃池体,采用机械搅拌,溶气系统包括不锈钢溶气罐和空压机,释气系统为 MJ、仿 MJ 型释放器;投药单元为 SCD 投药自动控制(本实验未进行控制)系统,流动电流控制器采用 Chemtrac Systems, Inc. 产 SCC 3000XR 型流动电流控制仪器,投药泵采用 Cole-Parmer Instrument Co. 产 7523-37 型数字式变速蠕动泵,有远程自动控制接口.采用 HACH 公司产 1720C 型低量程在线浊度仪进行进水和出水浊度的在线监测;原水、凝聚混合后的水、DAF 出水中颗粒粒度的测量采用 Coulter Electronics, Hialeah, Fla. 产 Coulter counter, Multisizer II 型粒度仪,小孔管测量孔径为 100 μm(有效范围为 2 —60 μm);絮凝后的出水中絮体粒度变化采用哈尔滨现代水技术公司的透光率脉动(PDA)仪连续测量,结果用正比于絮体粒径平方根的絮凝指数(FI)值来表示,本实验采用一定操作参数下稳定时的 FI 值,即稳态絮凝指数来间接表示絮体的粒度,此时的絮体为该操作状态下的稳定絮体^[11—16].

如图 1 所示,原水经进水管流入混合池进行投药快速混合,一部分再进入三级机械搅拌絮凝反应池,另一部分分流为流动电流供水或排入集水渠。絮凝反应后的水流入气浮池接触区与释放器释出的气泡混合反应,继而进入气浮池分离区,气泡与絮体的聚集体上浮为浮渣层,清水下流经集水管流出,其中原水和出水均分流至在线浊度仪监测浊度;其中溶气释气系统是将空气由空压机、自来水由离心泵同时打入溶气罐,然后经由管道至释放器减压释放,容器罐的压力和回流比分别保持在 3.3 kg/cm^2 和 10.5 %。

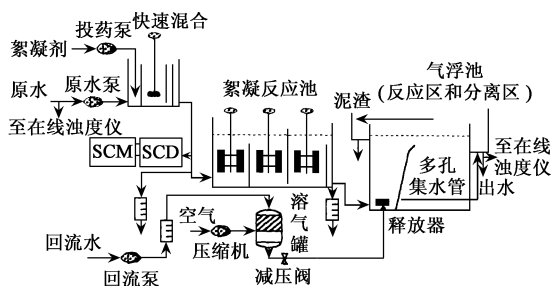


图 1 絮凝-DAF 工艺流程图

Fig. 1 Sketch of flocculation-DAF pilot process

2 结果与讨论

2.1 絮凝剂碱化度 B 值和 Al/Si 摩尔比对絮凝-DAF 工艺除浊过程的影响

图 2 表达了不同碱化度和 Al/Si 摩尔比的絮凝剂除浊效果的比较;碱化度越高除浊效果越好。PACTL 甚强于其它絮凝剂,其中在相同的处理效果下,PACTL 的投加量仅为 AS 的 $1/2 \sim 2/3$;并且,在 Al_2O_3 投加量相同的情况下,低投加量时聚铝硅稍优于聚铝,但差别不大,此后除浊效果相近,出水浊度最低可达 $0.364 \sim 0.402 \text{ NTU}$ 。

不同碱化度 B 值和 Al/Si 摩尔比的絮凝剂的流动电流响应值的比较结果如图 3 所示, B 值越高流动电流的响应值越高,不同 B 值的 PAC 在达到 SC 的等电点 ($\text{SC} = 0$) 时需投加的铝盐量随着 B 值的增大而减少;至于 AS 在达到 SC 的等电点 ($\text{SC} = 0$) 时需投加的铝盐量低于低碱化度的 PAC,目前尚无确定的解释;由于 SC 值与 AS、PAC 絮凝剂水中的组分形态的 Zeta 电位成正比^[17,18],在实验的投加量范围内,AS 的水解形态的 Zeta 电位最低,而 PAC 的水中各组分形态的 Zeta 电位则随 B 值的增加而明显增加;这说明了其电中和能力随着碱化度的升高而增强^[17,18],这些结论均可支持除浊效果的实验结论。

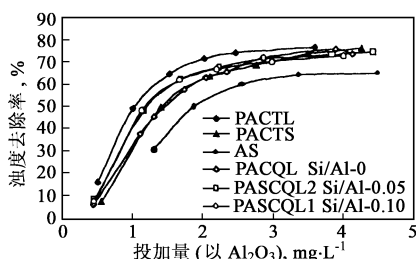


图 2 不同特征的絮凝剂投药量对絮凝-DAF 工艺处理效果的影响

Fig. 2 Effect of dosage of flocculants with different characteristic on DAF turbidity removal

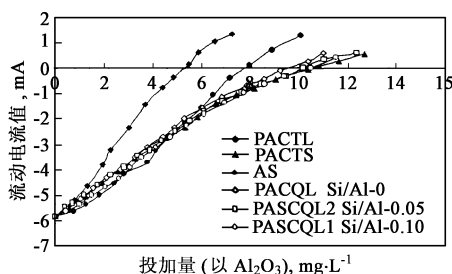


图 3 不同特征的絮凝剂投加量对 SC 值的影响

Fig. 3 Effect of dosage of flocculants with different characteristic on SC (Streaming Current)

聚铝硅絮凝剂的流动电流值随着 Si/Al 摩尔比的降低而有所提高, Si 的引入使絮凝剂电中和能力相对变差,但絮凝气浮效果与聚铝相近或稍优;由此可见,絮凝剂的电中和作用也不能

完全决定絮凝-DAF 工艺处理效果,絮凝剂的其它作用机理也会有较大的影响,譬如:聚铝硅因硅的助凝作用而形成具有一定结构特性的絮体(絮体较大、形成速度快^[19,20]、密度等),这些正面的因素抵销了电中和能力降低的影响,从而出现上述相近的除浊效果。

除了荷电特性外,研究结果表明,絮凝剂的碱化度越高,立体结构显著,有利于其压缩颗粒表面的水化层而与颗粒粘附架桥,当然越有利于絮凝;另外,铝盐在混凝过程中形成的初生微粒呈绒毛状蓬松多孔絮状结构,其粒径约为 25—100 μm ,而 PAC 的絮体微粒呈球状链束聚集结构,其聚集体可到 300—500 μm ,拥有更大的体面比,很容易相互粘附长大。

2.2 絮凝-DAF 工艺除浊过程中的颗粒特征

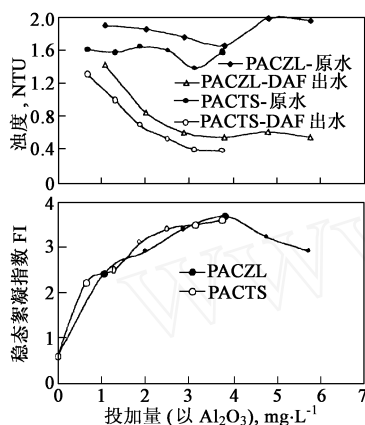


图4 絮凝剂投药量与 DAF 出水余浊及稳态 FI 值的关系

Fig. 4 Residual turbidity and steady-state value in DAF process of floated water vs PACls dose

理化学的凝聚絮凝作用,并达到适合与微气泡作用的粒径范围,但最大粒径的颗粒并不是与微气泡作用最佳的。另外,上述结果证明采用透光率脉动仪进行投药的自动控制是有一定根据的^[15]。

2.2.2 絮凝单元的操作参数变化时的颗粒特征 图5表明,无论采用递减或等速搅拌方式,在搅拌强度的增加的过程中,稳态絮凝指数 FI 值随之增加,然后趋向一极值,并有的呈逐渐下降的趋势,相应的絮体粒度也有相同的变化历程,这一 FI 极值(对应絮体粒度的极值)时的搅拌强度为 G_F ;在等速搅拌的情况下,絮凝时间 300 s 时和 600 s 时的 G_F 相近,都约为 40 s^{-1} ;在递减搅拌的情况下,絮凝时间 300 s 时的 G_F 约为 60 s^{-1} ,絮凝时间 600 s 时的 G_F 约为 110 s^{-1} ;在相同絮凝搅拌方式和强度时,絮凝时间为 600 s 时形成的絮体总比 300 s 时的絮体小。

2.2.1 聚合铝絮凝剂投药量增加过程中絮体颗粒的变化

两种聚合铝絮凝剂 PACZL、PACTS 随着投药量变化对絮体颗粒的变化如图4所示,与前面的结果类似,DAF 的出水余浊随着投药量的增加而降低,相应的浊度去除率也在上升;当余浊低于 0.6 NTU,即浊度去除率接近 70 %时 PACZL 的投药量为 3.8 mg/L (以 Al_2O_3 计),PACTS 的投药量为 3.0 mg/L (以 Al_2O_3 计)。随着 PACZL 投药量的升高直至 3.8 mg/L (以 Al_2O_3 计)期间,稳态 FI 值逐渐上升至最大值,而后下降;但对 PACTS 絮凝剂,在其投药范围稳态 FI 值逐渐上升并接近 PACZL 絮凝剂的最大值。

如前所述,稳态 FI 值与絮体粒度的平方根成正比,在聚合铝投药增加直至接近最高除浊点时,絮体一直在变大,当投药再继续增加时,絮体粒度开始下降^[15,16],但浊度去除率在此尚未下降,而是呈稍微上升的趋势。可见,投药量的增加使絮凝剂有足够的量去

和水中的颗粒物进行物

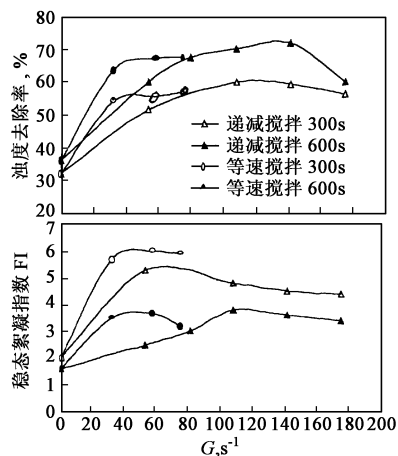


图5 搅拌强度和um对稳态 FI 值和浊度去除率的影响

Fig. 5 Effect of mixing intensity and residence time on steady-state value and turbidity removal efficiency

浊度去除率在实验范围内是随着搅拌强度的增加而增加,然后趋向一极值,并有的呈逐渐下降趋势,这一浊度去除率的极值对应的搅拌强度为 G_t ;等速搅拌时,絮凝时间 300 s 和 600 s 的 G_t 都约为 40 s^{-1} 以上;递减搅拌强度时,絮凝时间 300 s 时的 G_t 约为 100 s^{-1} ,絮凝时间 600 s 时的 G_t 约为 140 s^{-1} ,而且搅拌强度在 $80\text{--}140\text{ s}^{-1}$ 范围内,浊度去除率的变化趋势减缓;在相同絮凝搅拌方式和强度时,絮凝时间为 600 s 时浊度去除率总比 300 s 时的高.另外,相同的搅拌强度时等速搅拌的浊度去除率稍微高于递减搅拌,这与 Edzwald^[2]、王毅力等^[7] 的观点接近.

由图 5 的结果可以发现,能与微气泡作用效果较好的絮体应具有较大的粒度;尽管等速搅拌的 G_t 和 G_t 的底限接近,但其 G_t 时的浊度去除率均稍微低于递减搅拌 G_t 时的浊度去除率,而对于递减搅拌,两种絮凝时间下的 G_t 都小于 G_t ,这表明在 G_t 时形成的具有极值尺寸的絮体并不是与微气泡作用效果最好的,最佳的絮体的粒度都是小于此极值粒度的,而且是高的搅拌强度下形成的;可见,具有较大粒度的密实絮体才是与微气泡作用效果最好的絮体,这种絮体能提供更多与微气泡发生粘附作用的点位^[8].

图 6、图 7 表达了不同絮凝操作状态下絮凝-DAF 工艺各单元出水中 $2\text{--}60\mu\text{m}$ 的颗粒物的变化,由图 6、图 7 可以看出,密云水库原水中绝大部分的颗粒处在 $2\text{--}15\mu\text{m}$,且 $2\text{--}4\mu\text{m}$ 的颗粒数目最多,凝聚混合后,各粒度范围的颗粒数目增加了几倍,尤其是 $2\text{--}4\mu\text{m}$ 的颗粒,数目增加的最多,除了絮凝剂水解的缘故外,密云水库原水中可能还含有大量粒度小于 $2\mu\text{m}$ 的颗粒. Edzwald 等^[4,21] 人的研究表明,颗粒粒度集中在小于 $10\mu\text{m}$ 的水库原水经过 $8\text{--}16\text{ min}$ 的絮凝后,水中的小颗粒数目减少,大颗粒数目增加,数目最多的粒度分布在 $35\mu\text{m}$ 左右.

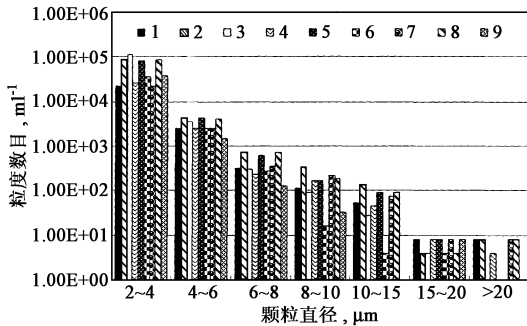


图 6 不同絮凝搅拌方式、强度和时间内絮凝-DAF 工艺各单元出水中 $2\text{--}60\mu\text{m}$ 的颗粒物的变化

1. 递减絮凝 $G_t = 79.46 \times 600$ 时原水, 2. 递减絮凝 $G_t = 79.46 \times 600$ 时凝聚混合水, 3. 递减絮凝 $G_t = 79.46 \times 600$ 时 DAF 出水, 4. 递减絮凝 $G_t = 141.18 \times 300$ 时原水, 5. 递减絮凝 $G_t = 141.18 \times 300$ 时凝聚混合水, 6. 递减絮凝 $G_t = 141.18 \times 300$ 时 DAF 出水, 7. 递减絮凝 $G_t = 141.18 \times 600$ 时原水, 8. 递减絮凝 $G_t = 141.18 \times 600$ 时凝聚混合水, 9. 递减絮凝 $G_t = 141.18 \times 600$ 时 DAF 出水

Fig. 6 Particles contained in the effluent after the operation units of flocculation-DAF process under different mixing means, mixing intensities and residence times

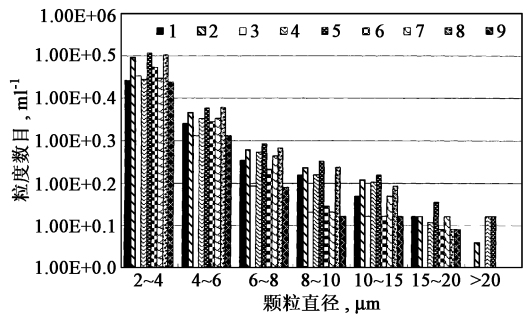


图 7 不同搅拌强度和时间内絮凝-DAF 工艺各单元出水中 $2\text{--}60\mu\text{m}$ 的颗粒物的变化

1. 无絮凝时原水, 2. 无絮凝时凝聚混合水, 3. 无絮凝时 DAF 出水, 4. 递减絮凝 $G_t = 53.35 \times 600$ 时原水, 5. 递减絮凝 $G_t = 53.35 \times 600$ 时凝聚混合水, 6. 递减絮凝 $G_t = 53.35 \times 600$ 时 DAF 出水, 7. 等速絮凝 $G_t = 57.30 \times 600$ 时原水, 8. 等速絮凝 $G_t = 57.30 \times 600$ 时凝聚混合水, 9. 等速絮凝 $G_t = 57.30 \times 600$ 时 DAF 出水

Fig. 7 Particles contained in the effluent after the operation units of flocculation-DAF process under different mixing intensity and residence time

通过比较该工艺的原水和 DAF 出水中的颗粒粒度分布可知,在 DAF 出水中粒径越大的颗粒含量越少,其中大于 $15\mu\text{m}$ 的颗粒极少,但小于 $2-4\mu\text{m}$ 的颗粒数目时常多于原水,尽管出水余浊还是下降,这也许是小颗粒对光散射的贡献低,对散射浊度结果影响小的原因。

由于原水颗粒数目的频繁波动和气浮工艺的复杂性,各种操作条件下对粒度的去除的比较只能呈现轮廓性的结果,由图 6、图 7 可以看出,完全省略絮凝单元的 DAF 出水中的颗粒数目大都较有絮凝单元的多,增加搅拌强度和延长时间可能都有利于颗粒的去除。等速搅拌时 DAF 工艺出水中 $4-8\mu\text{m}$ 、大于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒数目较递减搅拌絮凝的少,而出水中 $2-4\mu\text{m}$ 、 $8-10\mu\text{m}$ 的颗粒则相反。

3 结论

(1) 聚合氯化铝 PACI 絮凝剂的碱化度 B 值越高,电中和能力越强。与微气泡作用效果最好的絮体是较大粒度的密实絮体,它们能提供与微气泡发生粘附作用的点位。

(2) 密云水库原水中绝大部分的颗粒处在 $2-15\mu\text{m}$,且 $2-4\mu\text{m}$ 的颗粒数目最多,除此以外,密云水库原水中可能还含有大量粒度小于 $2\mu\text{m}$ 的颗粒。完全省略絮凝单元的 DAF 也许不利于颗粒的去除,增加搅拌强度和延长时间可能都有利于水中颗粒的去除。

参考文献:

- [1] 霍明昕,刘馨远. 低温低浊水的特性分析[J]. 中国给水排水, 1998, 14(6): 33—34
- [2] Edzwald J K. Principles and applications of dissolved air flotation[J]. Water Sci & Tech, 1995, 31(3/4): 1—24
- [3] Fukushi K, Tambo N, et al. A kinetic model for dissolved air flotation in water and waste water treatment[J]. Water Sci & Tech, 1995, 31(3/4): 37—47
- [4] Edzwald J K, Walsh J P, et al. Flocculation and air requirement for dissolved air flotation[J]. J AWWA, 1992, 84(3): 92—100
- [5] Edzwald J K, Toblason J E, et al. Integrating high-rate DAF technology into plant design[J]. J AWWA, 1999, 91(12): 41—53
- [6] Malley J P, Jr and Edzwald J K. Laboratory comparison of DAF with conventional treatment[J]. J AWWA, 1991, 83(9): 56—61
- [7] 王毅力, 汤鸿霄, 等. 絮凝-DAF 中试工艺处理密云水库低温低浊水的影响因素[J]. 环境科学, 2001, 22(1): 27—31
- [8] Klute R, Langer S, et al. optimization of coagulation processes prior to DAF[J]. Water Sci & Tech, 1995, 31(3/4): 59—62
- [9] Gregory J. The density of particle aggregates[J]. Water Sci & Tech, 1997, 36(4): 1—13
- [10] Vlaški A, van Breemen A N, et al. The role of particle size and density in dissolved air flotation and sedimentation[J]. Water Sci & Tech, 1997, 36(4): 177—189
- [11] Gregory J, Nelson D W. A new optical method for flocculation monitoring[C]. In: Solid-liquid Separation (Edited by Gregory J.) Ellis Horwood Chichester, 1984. 172—182
- [12] Gregory J. Turbidity fluctuations in flowing suspensions[J]. J. Colloid Interface Sci, 1985, 105(2): 357—371
- [13] Matsui Y, Yuasa A, et al. Dynamic analysis of coagulation with alum and PACI[J]. J AWWA, 1998, 90(10): 96—106
- [14] 李 星. 悬浊液透光率脉动检测技术与应用的研究[D]. [博士论文]哈尔滨建筑大学, 1995
- [15] Kan C H, Huang C P. Coagulation monitoring in surface water treatment facilities[J]. Water Sci & Tech, 1998, 38(3): 237—244
- [16] Vrijenhoek E M, Childress A E, et al. Removing particles and THM precursors by enhanced coagulation[J]. J AWWA, 1998, 90(4): 139—150
- [17] Tang Hongxiao and Luan Zhaokun. The differences of behavior and coagulating mechanism between inorganic polymeric flocculant and traditional coagulants. In: (H. H. Hahn, E. Hoffmann, and H. Ødegaard, ed.) Chemical Water and Wastewater Treatment IV[C], Springer-Verlag. 1996. 83—93
- [18] 栾兆坤, 曲久辉, 汤鸿霄. 聚合铝的形态稳定性及其动电特性的研究[J]. 环境化学, 1997, 16(6): 506—514
- [19] Bottro J Y, et al. Flocculation of Silica colloids with hydroxylaluminum polycations, relation between floc structure and aggregation mechanisms[J]. Langmuir, 1990, 6: 596
- [20] 宋永会, 栾兆坤. 新型聚铝硅复合絮凝剂的制备及性能研究[J]. 环境化学, 1997, 16(6): 541—45
- [21] Edzwald J K, Kelley M B. Control of Cryptosporidium: from reservoirs to clarifiers to filters[J]. Water Sci & Tech, 1998, 37(2): 1—8