

腐殖酸混凝过程 FI 曲线的特征参数分析

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

摘要: 在 pH=5.0 条件下, 通过 PDA2000 对腐殖酸的混凝过程进行了在线监测, 并对 PDA 输出信号——FI 曲线进行了解析, 分析了 FI 曲线的特征参数 s 、 h 、 t_1 、 t_2 与投药量及絮凝体大小之间的关系. FI 曲线与混凝过程中絮凝体粒径变化曲线具有相同的趋势, 其特征参数 s 和 h 与絮凝体最大成长粒径几乎成正比关系. FI 曲线及其特征参数受混凝剂投药量的影响很大, 其变化情况与胶体稳定情况(ζ 电位)及混凝效果(TOC 去除率)具有良好的相关性.

关键词: 混凝; 在线监测; 特征参数; 腐殖酸铝盐絮凝体

An analysis of characteristic parameters of FI curve for coagulation of humic acid

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

Abstract: Online monitoring of coagulation process was conducted using PDA2000 for removal of humic acid at pH=5.0. The PDA output (FI curve) was analyzed and the relations between the parameters (s , h , t_1 and t_2) of FI curve and floc size were studied at different alum doses. The results showed that the FI curves have the same trend of variation to that of floc size. The maximum floc size is almost proportional to s and h , and the alum dose affects the shape of FI curve and its characteristic parameters. A correlative relationship was found among FI curve and colloidal stability (ζ potential) and TOC removal.

Key words: coagulation; online monitoring; characteristic parameters; Al-humic floc

当水中存在一定的颗粒时, 光线通过液体, 颗粒物会对光产生一定的散射, 光强就会减弱, 因此, 当水中颗粒的浓度和尺寸发生变化时, 光强也会随之变化. 根据这一原理研制的光散射颗粒分析仪 PDA (Photometric Dispersion Analyzer) 能实现混凝过程的在线监测^[1,2]. PDA 的输出信号为电压波动的标准偏差值, 根据光散射原理, 该值为水中颗粒浓度和粒径的函数^[3], 其变化可直接反映颗粒的混凝状态, 从而称之为混凝指数 FI (Flocculation Index). 以往的实验研究表明, 不论是对于以高龄土为代表的浊度物质^[4], 还是以腐殖酸为代表的水中天然有机物^[3], 混凝过程 FI 曲线的形状受混凝条件的影响很大. 然而, 迄今为止的研究很少对 FI 曲线的特征进行定性和定量分析, 因此对 FI 曲线与实际混凝过程之间的关系尚有许多不明确之处. 为了使 PDA 技术更好地用于混凝过程的研究和在线检测及控制, 本文通过腐殖酸的混凝实验, 研究了 FI 曲线及其特征参数与絮凝体成长粒径之间的关系, 在此基础上提出了 FI 曲线的解析方法, 讨论了特征参数值与混凝效果之间的相关性.

1 实验概要

原水用从西安附近湖泊底泥中提取出来的腐殖酸配制. 将提取出的腐殖酸在碱性条件下

收稿日期: 2001-08-02; 修订日期: 2001-11-07

基金项目: 国家自然科学基金国际合作项目 (50010130460)

作者简介: 金鹏康 (1974—), 男, 博士研究生

溶解并用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤以保证水中有机物成分为溶解性有机物. 腐殖酸浓度按 TOC 计为 $10\ \text{mg/L}$, 并加入 $10\ \text{mg/L}$ 的 NaHCO_3 以调节水中碱度.

混凝操作条件为: 快速搅拌 ($200\ \text{r/min}$) $1\ \text{min}$; 慢速搅拌 ($20\ \text{r/min}$) $30\ \text{min}$; 静沉 $60\ \text{min}$. 混凝温度 $25 \pm 1\ ^\circ\text{C}$, pH 值设定在 5.00 ± 0.05 . 水样体积为 $800\ \text{mL}$, 混凝剂采用硫酸铝 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$).

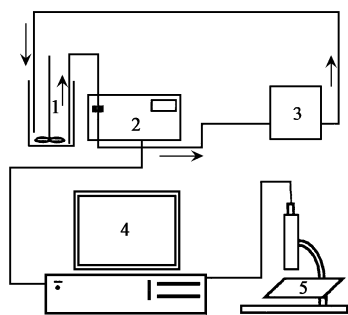


图1 实验装置示意图

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

Fig. 1 Flocculation test arrangement

投加混凝剂开始搅拌后, 通过蠕动泵定量抽吸水样通过 PDA2000 型光散射颗粒分析仪 (英国 Rank Brother 公司) 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 1 所示.

快速搅拌后取样, 分析微粒子 ζ 电位 (日本 Macrotech Ni-chion 产 ZC-2000 型 ζ 电位仪). 静沉后取样进行 TOC 分析 (日本岛津公司产 TOC-5000A 总有机碳分析仪).

2 实验结果

2.1 FI 曲线变化情况

在不同投药量下 FI 指数呈现出有规律的变化. 如图 2 所示, 在投药量较低的情况下 ($0.07\ \text{mg}(\text{Al})/\text{mg}(\text{TOC})$), FI 曲线上升缓慢, 达到平衡所需的时间较长, 平衡高度也较低, 随着投药量的增加 FI 曲线上升迅速, 达到平衡所需时间较短, 平衡高度也增大. 再增加投药量, FI 曲线上升速度反而变慢, 平衡高度降低, 在投药量为 $0.41\ \text{mg}(\text{Al})/\text{mg}(\text{TOC})$ 时几乎成为一条 FI = 0 的直线. 进一步增加投药量, FI 曲线又开始出现回升现象.

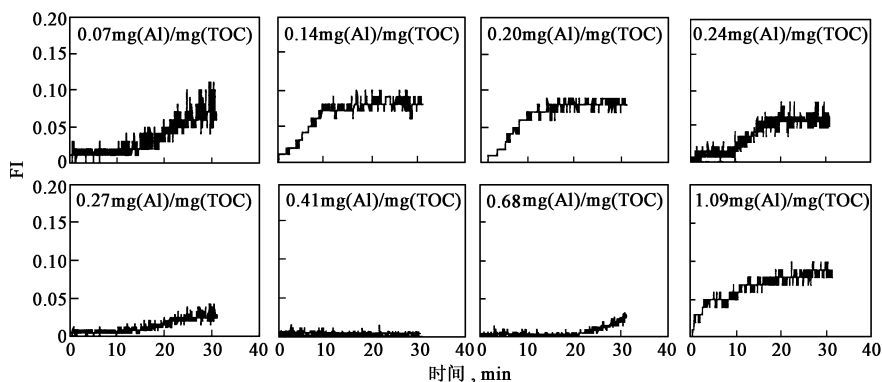


图2 混凝指数与投药量之间的关系

Fig. 2 Relation between FI and alum dose

2.2 絮凝体粒径的变化情况

图 3 为絮凝体的粒径随着搅拌时间的变化情况. 与图 2 比较, 可知絮凝体的成长速度以及平衡粒径与 FI 曲线呈很好的相关关系, 说明 FI 曲线确实反映了絮凝体的成长过程.

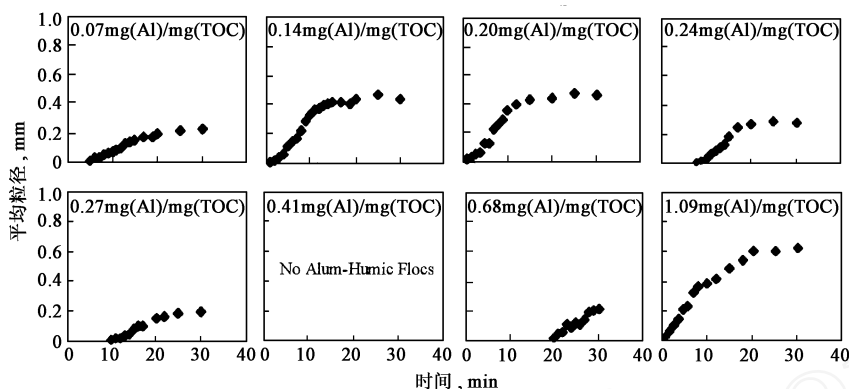
图3 不同投药量下絮凝体粒径随时间的变化情况($\text{pH}=5.0$)

Fig. 3 Variation of alumn-humic flocs at different coagulant dosages

2.3 TOC、 ζ 电位的变化情况

图4为不同投药量下 TOC 和 ζ 电位的变化情况. 可以看出 TOC 的高去除率基本上在等电点的附近 ($|\zeta| < 5 \text{ mV}$). 投药量超过一定量后 ($0.20 \text{ mg(Al)/mg(TOC)}$), 会发生电位逆转现象, TOC 浓度降低, 但在更高投量下 ($0.68 \text{ mg(Al)/mg(TOC)}$), TOC 浓度又升高, 此时 ζ 电位保持在 15 mV 左右.

3 FI 曲线特征参数分析

3.1 FI 曲线的解析

如图5所示, 典型的 FI 曲线一般为 S 型, 用图解的方法, 可得出 FI 曲线的特征参数如下: s 为 FI 曲线上升阶段的最大速率, 一般代表混凝反应速率, 通常是搅拌速率与混凝剂的函数^{*}; h_0 为 FI 初始值, 多数情况下接近于零; h 为 FI 曲线的平衡高度, 它代表絮凝体最终成长尺寸; t_1 代表滞后时间, 它表示絮凝体出现的时间, 一般与化学条件有关; t_2 代表 FI 曲线上升最大速率点对应的时间.

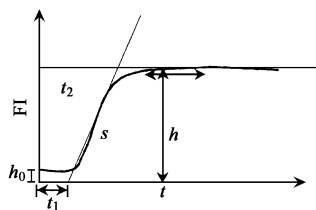
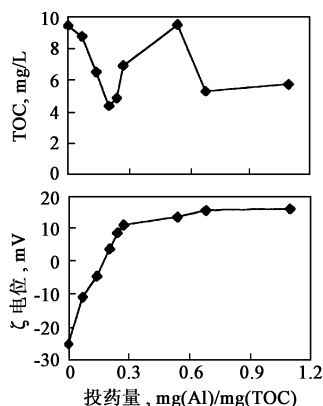


图5 FI 曲线解析图

Fig. 5 Analysis of FI curve

图4 不同投药量下 TOC、 ζ 电位的变化情况Fig. 4 Variation of TOC and ζ potential at different coagulant dosages

一般来说, 对于一定的原水, 混凝的化学条件直接影响混凝反应速度^[5,6], 从而决定 t_1 和 s 值; 而搅拌条件直接影响絮凝体的平衡粒径^[7], 从而决定了 h 值. 这种影响有时也错综复杂, 但总的来说, FI 曲线的形式主要取决于混凝的化学条件和搅拌条件.

3.2 FI 特征参数随投药量的变化

由图6可以看出, s 与 h 随投药量的变化情况很相似. 随投

* Gregory J, Hiller N. Interpretation of flocculation test data. Proceeding of filtration technology in Europe, 1995. 405—414

药量增加,混凝反应速率(s)和絮凝体大小(h)呈现逐渐增加的趋势,达到一最高值后,又随投药量的增加而逐渐降低,降至最低点后,又随投药量呈现上升趋势。 t_1 与 t_2 随投药量的变化情况与之恰恰相反,反应速度(s)高的情况下,滞后时间(t_1)和达到最大速度的时间(t_2)均减小,此时生成的絮凝体粒径(h)增大。

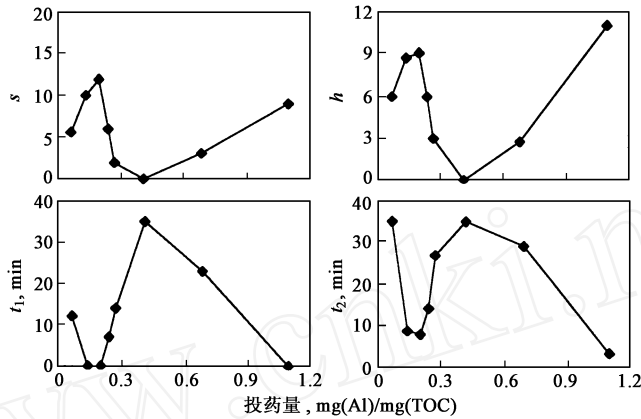


图 6 FI 特征参数与投药量之间的关系

Fig. 6 Relation between FI parameters and alum dose

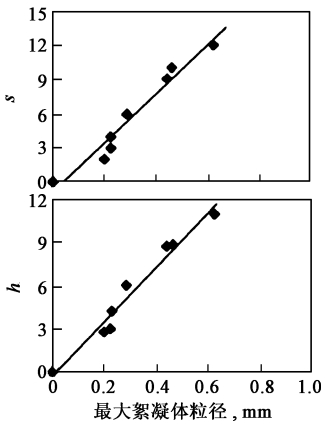


图 7 s 、 h 与絮凝体之间的关系

Fig. 7 Relation among s , h and floc size

3.3 s 、 h 与实测絮凝体粒径之间的关系

如图 7 所示,FI 曲线的特征参数 s 、 h 与实测的絮凝体粒径几乎成正比关系,这进一步说明 FI 曲线很好地表征絮凝体的成长情况。

4 讨论

由图 2、图 3 中 FI 以及絮凝体粒径在不同投药量下随搅拌历时的变化可以看出,FI 曲线同絮凝体的变化情况一致.这可以从 PDA 的工作原理加以解释. PDA 的输出信号与光透过水溶液的强度有关,当水中出现絮凝体时,絮凝体会对光产生散射作用,减弱光强,使得入射光强与透射光强的比值增大,从而使 FI 曲线上升.如果水中无絮凝体生成时,光强就不会受到影响,FI 曲线就是一条直线,如图 2 中投药量为 0.41 mg(Al)/mg(TOC) 的情况。

另一方面,在混凝过程中,絮凝体从出现到所设定的搅拌末期,一直处于一种动态成长过程,絮凝体起初较小,最终逐渐长大(或稳定在一平衡尺寸).在一定范围内,光的散射程度与颗粒物的尺寸有关,它可以通过 $\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{16\pi^4}{r^2} \cdot \frac{R^6}{\lambda^4} \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^2$ 来表示(式中 λ 为颗粒浸入介质中的光的波长, n 为折射指数, R 为水中颗粒尺寸, r 为颗粒与光源之间的距离, I 为散射光强度, I_0 为入射光强度)^[8].在絮凝体的成长过程中,透射光强不断减弱,FI 曲线逐渐上升.这说明 FI 曲线的形状与絮凝体成长过程具有因果关系.它反映了水中颗粒物的变化情况,且与颗粒物的变

化具有同步性,因而可以实现对颗粒物进行在线监测。

对 FI 曲线进行解析,其特征参数 s 、 h 、 t_1 、 t_2 随投药量呈现有规律的变化, s 代表混凝反应速率,它是混凝剂与投药量的函数,当在低投药量时,胶体的 ζ 电位还未到达等电点,胶体颗粒之间具有一定的斥力,难以凝聚,反应速率就比较慢, s 较小,因而 t_1 、 t_2 就比较大,颗粒物聚集程度受到电荷的限制而比较小, h 也就比较小。当在等电点附近时,胶体颗粒之间的凝聚基本没有什么能障,在给定的搅拌条件下,形成的絮凝体比较大,反应速度也很快,凝聚时间比较短。当投药量增加, ζ 电位反转后,胶体颗粒间又出现重新稳定现象,反应速度降低,絮凝体聚集受到限制,甚至于不会出现絮凝体,当进一步增加投药量后,铝盐浓度增加,水中铝盐的水解产物以氢氧化铝为主,此时网扫絮凝(Sweep Coagulation)起重要作用,由于氢氧化铝絮凝体的网扫作用,絮凝体颗粒形成较快,颗粒物也很大,因而 s 、 h 等参数相应也就很大。图 7 中 s 、 h 与絮凝体颗粒之间的关系也说明了这一点。

另外,图 4 中 TOC 浓度随投药量的变化情况也与 s 、 h 的变化具有相同的趋势,说明絮凝体的成长情况直接影响 TOC 去除效果。当形成的絮凝体尺寸较大时,絮凝体易于沉淀,沉淀性能好,TOC 去除率较高。当硫酸铝投加过量发生电位逆转时,形成的絮凝体很小,沉降性能很差,水中残存的 TOC 浓度较高,甚至没有得到去除。

5 结论

(1) 用图解法可以将 PDA 输出信号,即 FI 曲线参数化,其特征参数 s 代表絮凝体反应速度, h 代表絮凝体成长平衡粒径, t_1 和 t_2 分别代表絮凝体成长滞后时间和达到最大成长速度的时间。

(2) FI 曲线与混凝过程中絮凝体粒径变化曲线具有相同的趋势,其特征参数 s 和 h 与絮凝体最大成长粒径几乎成正比关系。

(3) FI 曲线及其特征参数受混凝剂投药量的影响很大,其变化情况与胶体稳定情况(ζ 电位)及混凝效果(TOC 去除率)具有良好的相关性。通过该装置可以控制混凝的操作条件,实现水厂混凝剂的自动投加。

参考文献:

- [1] Gregory J. Turbidity fluctuations in flowing suspensions[J]. J Colloid and Interface Science, 1985,105(2):357—371
- [2] Gregory J, Nelson D W. A new optical method for flocculation monitoring[M]. Solid liquid Separation, Chichester: Ellis Horwood, 1984. 172—182
- [3] 王晓昌,金鹏康,周 兰. 水中天然有机物的光学在线监测及控制. 环境科学学报,2002,22(1):6—11
- [4] Gregory J, Duan J. The effect of dissolved silica on the hydrolyzing metal coagulations[J]. Water Science and Technology, 1998,38(6):113—120
- [5] Stumm W, Morgan J J. Chemical aspects of coagulation[J]. J AWWA, 1962,54:971—998
- [6] Stumm W, O Melia C R. Stoichiometry of coagulation[J], J AWWA, 1968,60:514—539
- [7] 王晓昌,曹 冲. 絮凝池综合指标 $GI/\sqrt{Re}$ 物理意义的研讨[J]. 中国给水排水,1989,5(4):4—9
- [8] Everett D H. Basic principles of colloid science[M]. London: Royal Society of Chemistry, 1999. 95