

天然有机物的混凝特性研究

金鹏康, 王晓昌

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: 本文通过对天然有机物的代表物质—腐植酸的混凝实验, 研究了以硫酸铝作为混凝剂时, 不同腐植酸的最佳混凝条件及预臭氧处理对混凝效果的影响。实验结果表明, 弱酸性的 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 是腐植酸混凝的适宜条件, 混凝剂最佳投量对应的 ζ 电位接近于零, 说明吸附电中和是腐植酸混凝的主要机理。预臭氧化对腐植酸的混凝有一定促进作用, 但作用的大小与腐植酸种类有关。

关键词: 混凝; 天然有机物; 腐植酸; 吸附电中和; 臭氧化

中图分类号: TU 991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7930(2000)02-0155-05

A study on the characteristics of coagulation of natural organic matters

JIN Peng-kang, WANG Xiao-chang

(School of Envir. & Civic Eng., Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China)

Abstract: Based on the experiment of coagulation of humic acids as representative natural organic matters with aluminum as coagulant, this paper discussed the optimum coagulation conditions and the effect of pre-ozonation on coagulation. The experimental results show that a weak-acidic pH of 5~6 is suitable for the coagulation dose of each kind of humic acids and the optimum coagulant dosage corresponds to a zeta potential near $\zeta = 0$. Therefore adsorption-charge neutralization is supposed to be the main coagulation mechanism. Pre-ozonation may enhance coagulation to some extent, but its effect depends on the source and type of humic acids.

Key words: coagulation; natural organic matters; humic acids; adsorption-charge neutralization; ozonation

混凝是传统给水处理中的主要环节之一, 它对水中胶体粒子以及悬浮物的去除非常有效。同时对水中有机物也有一定的去除效率。近年来, 由于水源的严重有机污染, 以水中天然有机物为主要去除对象的给水深度处理越来越重要。在水的深度处理中, 强化混凝法 (Enhanced Coagulation) 是近年来受到重视的方法之一。所谓强化混凝就是针对原水水质条件, 通过 pH 调整和合理加大混凝剂投量的方法, 达到一定的 TOC 去除率^[1,2]。在水处理的实践中臭氧往往作为一种预处理同其它处理单元组合来达到去除有机物和其它污染物的目的, 当用臭氧代替预加氯处理时, 就存在臭氧对混凝过程的影响问题。本文通过对天然有机物的代表物质—腐植酸的混凝实验, 探讨了不同条件下混凝对有机物的去除情况, 并分析了预臭氧处理对混凝的影响。

1 实验简介

1.1 原水

采用三种水样进行实验: 水样 1 为商品腐植酸 (HA) (日本和光试剂) 溶液, 水样 2 和水样 3 分别为

收稿日期: 2000-02-11

基金项目: 国家冶金局“有偿与资助”基础研究项目

作者简介: 金鹏康 (1974-), 男, 陕西兴平人, 西安建筑科技大学博士生, 从事腐植酸的臭氧化特性和机理研究



从西安附近湖泊底泥中提取出的腐植酸和富里酸(FA)溶液 水样的配置是将试剂溶入精制自来水(西安市自来水经砂床和活性炭床过滤)中,配成所需浓度的水样 水样都经过 0.45 μm 微孔滤膜过滤,因此可以认为水中的有机物均为溶解性有机物(DOC).

1.2 实验方法

原水混凝实验是以硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)作为混凝剂,对三种腐植酸进行混凝杯罐实验 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 混凝操作条件为:快速混凝 200 r/min,持续时间 1 min;慢速混凝 20r/min,持续时间 30min;然后静沉 60 min 取样测定其紫外消光值 UV_{254}

臭氧化处理条件为 $\text{pH} = 8.00 \pm 0.05$,温度 $T = 20 \pm 1$,接触反应时间为 30 min 进行混凝实验时, pH 值通过投加 1M 的 HCl 或 NaOH 溶液调整,同时在水样中加入 10 mg/L 的 NaHCO_3 以增加水样的缓冲能力

1.3 主要实验仪器

- (1)751G 型紫外分光光度计(上海仪器仪表厂)
- (2)PHS-2C 型精密酸度计(上海仪器仪表厂)
- (3)XFZ-5B II 型中频臭氧发生器(清华大学)
- (4)ZC-2000Zata 电位仪(日本M acrotech N ichion)
- (5)DC-506 型智能六联搅拌机(上海实验仪器厂)

2 实验结果与讨论

2.1 pH 值对混凝处理效果的影响

在混凝剂投量一定的条件下,改变水样的 pH 值($\text{pH} = 4, 5, 6, 7, 8, 9$),对三种腐植酸分别进行了混凝杯罐实验,探讨 PH 值对混凝去除水中天然有机物的效果影响,并确定各腐植酸的最佳 pH 值 图 1~3 分别为三种腐植酸在不同 pH 值下的实验结果 从 UV 去除率与 ζ 电位随 pH 的变化情况来看,对于商品 HA 和提取 HA,等电点($\zeta = 0$)基本上出现在 $\text{pH} = 6.0$ 附近,此时 UV 去除率也几乎达到最大,而对于提取 FA,等电点出现在 $\text{pH} = 5.0$ 附近,此时 UV 去除率也接近最大值

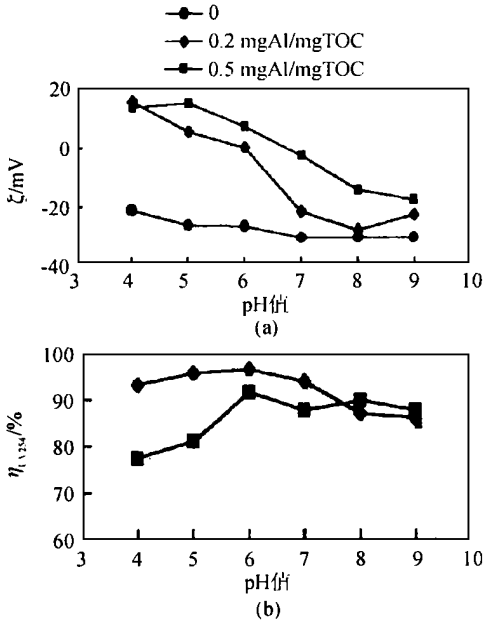


图 1 商品 HA 在不同 pH 值的混凝效果

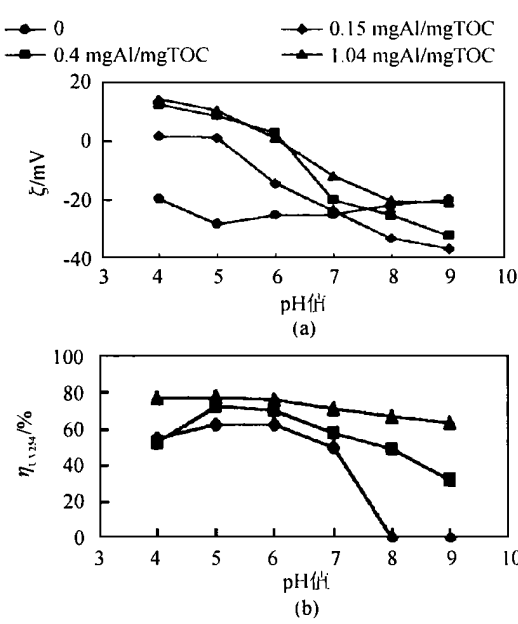


图 2 提取 HA 在不同 pH 值下的混凝效果

从图 1 商品 HA 在不同 pH 值下的混凝效果可以看出,混凝的最佳 pH 范围也受到混凝剂投量的影响;在混凝剂投量为 0.2 mg Al^{3+} /mg TOC 时,最佳混凝效果出现在 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 之间,而在混凝剂投量为

0.5 mg Al/mg TOC 时, pH 升到 6 以上也能取得较好混凝效果。这种现象的出现可能是由于在 pH 比较高, 且混凝剂投量较大的情况下, 水中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 生成较多, 对水中有机物的混凝机理主要是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的卷扫作用 (Sweep Coagulation); 而在低 pH 值时, 较高投药量使得带正电荷的水解物种含量增大, 有机物的表面电荷由于电性中和与吸附而发生逆转 (这由图中的 ζ 电位即可看出), 使得有机物又处于同性电荷彼此排斥的稳定状态。

对于提取 HA (图 2) 也存在同样的趋势。在 $\text{pH} > 8$ 时, 水中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 比较多, 由于腐植酸本身带负电性, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 不利于与有机物发生反应, 因而效果就比较差。对于提取 FA (图 3), 在 $\text{pH} = 4 \sim 5$ 时, 效果最好。这是由于提取 FA 的 ζ 电位是商品 HA 和提取 HA 的 2 倍左右 (提取 HA 和商品 HA 的 ζ 电位均在 -30 mV 左右, 而提取 FA 的 ζ 电位为 -60 mV 左右), 需要在较低 pH 条件下产生的带较高正电荷的水解物种达到吸附电中和的目的。

虽然对于不同的腐植酸, 混凝特性有一定的差异, 但总的来说, 在 $\text{pH} < 6$ 时, 硫酸铝的水解产物主要以带正电荷的物种为主, 此时的混凝机理主要是吸附电中和, 同时还包括铝盐和有机物之间复杂的络合反应。在 $\text{pH} = 5$ 时, ζ 电位趋于零, 胶体溶液达到最佳脱稳状态。当 $\text{pH} < 5$ 时, ζ 电位有可能发生逆转, 胶体重新稳定 (Restabilization), 混凝效果较差。在 $\text{pH} = 6 \sim 8$ 时, 水中存在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和一些高聚合度带正电的水解物种, 此时的混凝机理主要是卷扫作用 (Sweep Coagulation)。在 $\text{pH} > 8$ 时, 水中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 比较多, 由于腐植酸本身带负电性, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 不利于与有机物发生反应, 因而效果就比较差。

2.2 混凝剂投量对混凝效果的影响

根据 2.1 中所述 pH 对混凝效果的影响, 考虑在实际水处理中应尽可能避免大量投加 pH 调整剂, 我们选用能取得较好混凝效果的微酸性条件 $\text{pH} = 6$ 作为混凝处理条件。在此条件下改变投药量, 考察投药量对混凝的影响, 研究了对各种腐植酸进行混凝处理所需的最佳投药量, 其结果见图 4~6。三种腐植酸在 $\text{pH} = 6$ 条件下, UV_{254} 的去除规律基本相似: 最初随着混凝剂量的增加, 去除率上升的很快, 但当投加量超过一定值时, 去除率几乎不再上升。考虑到混凝处理的经济性, 一般选取达到一定去除率的最小投药量作为混凝最佳投药量。三种腐植酸的最佳混凝剂量分别确定为: 商品 HA 0.16 mg Al/mg TOC, 提取 HA 0.4 mg Al/mg TOC, 提取 FA 0.06 mg Al/mg TOC。

从图 4~6 也可以看出, 当 UV 去除率达到平衡时, ζ 电位也不再随投药量的增加而改变。这说明在 $\text{pH} = 6$ 的条件下吸附电中和是腐植酸混凝的主要机理。对于水中一定量的有机物, 它的表面吸附覆盖率是一定的, 能吸附的铝盐水解物种数量有限, 所以当投加过量的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 时, 大量的水解物种依然溶解于水中, 并未与有机物发生作用, 因而也就出现了 UV 去除率不再变化的现象。

2.3 臭氧化对混凝处理效果的影响

2.3.1 臭氧化对 ζ 电位的影响

图 7 为腐植酸的 ζ 电位在臭氧化过程中的变化情况 (以 ζ/ζ_0 表示)。在臭氧化过程中腐植酸的 ζ 电位基本上不发生变化。这说明经臭氧化后, 虽然有机物构造和分子量发生了变化, 但有机物在水中所带的电荷及其反离子和扩散层体系所产生的 ζ 电位并未发生变化。

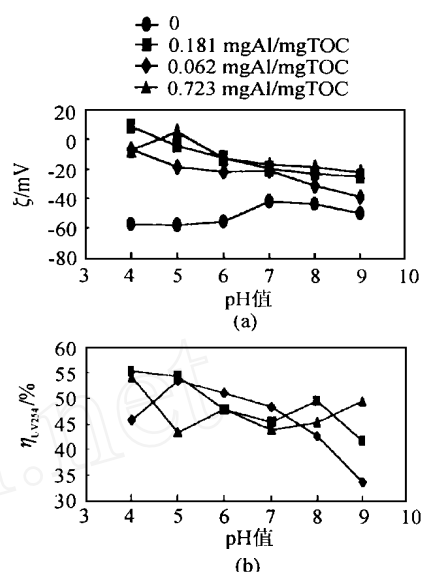


图 3 提取 FA 在不同 pH 值下的混凝效果

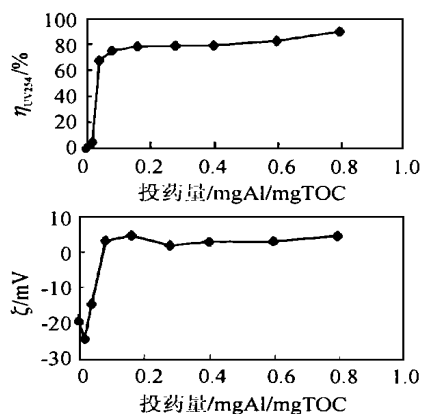


图 4 商品 HA 在不同投药量下的混凝效果

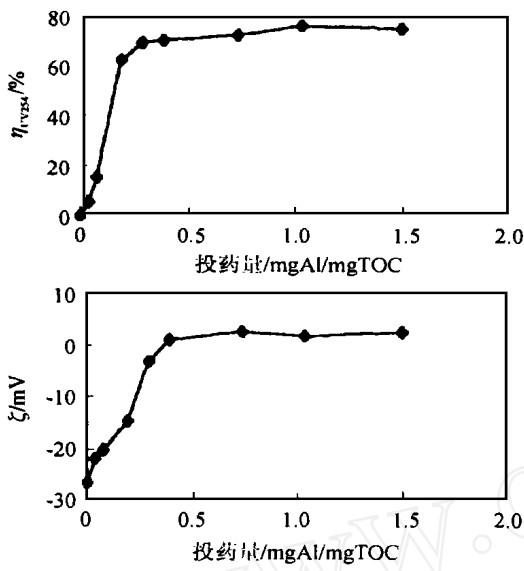


图 5 提取 HA 在不同投药量下的混凝效果

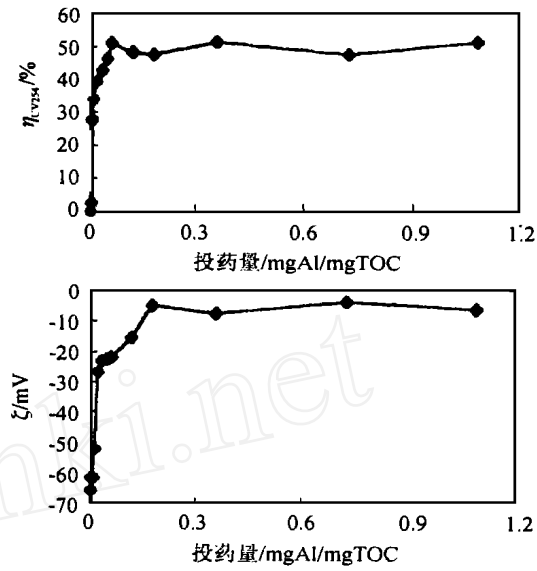


图 6 提取 FA 在不同投药量下的混凝效果

2.3.2 臭氧化对混凝的影响

三种腐植酸臭氧化前后的混凝结果见图 8 对于三种腐植酸, 臭氧化后再混凝, UV 去除率比直接混凝均有一定提高, 但商品 HA 提高甚微, 提取 HA 其次, 提取 FA 提高幅度最大

O₃+ 混凝对 UV 的去除率中, 臭氧化本身的去除率为主, 混凝为辅 混凝的作用依商品 HA、提取 HA 和提取 FA 的顺序增大 (商品 HA 和提取 HA 经臭氧氧化后 UV 的去除率分别占总去除率的 88% 和 82%, 提取 FA 经臭氧氧化后 UV 的去除率占总去除率的 62%). 就直接混凝与臭氧化对 UV 的去除率相比, 二者效果

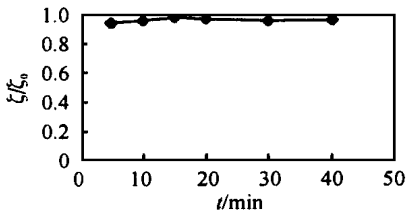


图 7 腐植酸 ζ 电位在臭氧后随时间变化图

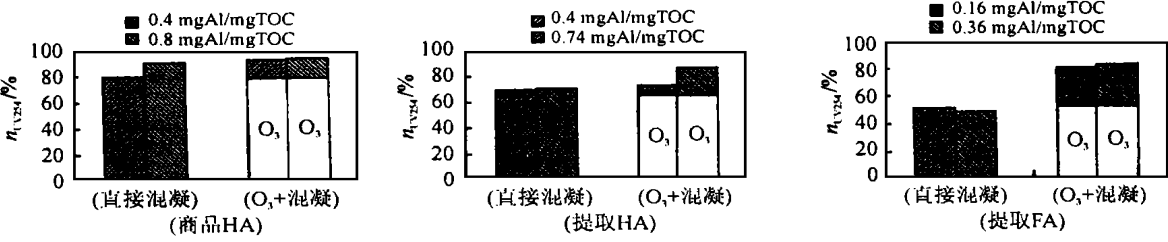


图 8 三种腐植酸臭氧化后混凝效果

基本相当

关于臭氧氧化对混凝的影响往往说法不一 国外有些研究认为^[3], 臭氧作为混凝预处理, 可以提高 NOM 的微絮凝作用, 减少传统混凝剂用量 美国有些研究者在对十种不同水样进行了臭氧化后再进行混凝处理实验后指出, 没有足够的证据可以说明臭氧化后混凝比直接混凝在去除 THM 前驱物质上更有效^[4]. 也有研究表明, 臭氧化虽对混凝影响不大, 但对后续的过滤系统可起到好的作用, 如减少反冲洗频率, 提高过滤效率等^[5]. 国内对于臭氧化后混凝的处理效果也有不同的结果^[6, 7].

从本实验的结果, 通过对三种腐植酸比较, 结合国内外研究状况可以看出, 对于不同来源和种类的腐植酸, 臭氧化对混凝效果影响不可一概而论 不同的腐植酸在分子结构上存在着很大的差异, 经臭氧氧化后, 腐植酸的性质改变情况也不同, 因此它们与铝盐水解产物发生吸附电中和或其它的络合反应的性质也不尽相同 这有可能是在臭氧化对混凝效果的影响上说法不一的原因之一.

3 结 语

三种腐植酸的混凝实验结果表明, 腐植酸类有机物的最佳pH 值为pH= 5~ 6 该条件下的腐植酸ζ 电位基本上在等电点附近, 说明吸附电中和是腐植酸混凝的主要机理

三种腐植酸的臭氧化实验结果表明, 臭氧化对腐植酸的混凝特性有一定的改善作用, 但改善的幅度随腐植酸的来源和性质而异

参考文献:

[1] MARK C. White et al, Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance[J] AWWA , 1997, 89(5): 64-77.

[2] ER IC M. V rijenhoek et al, Removing particles and THM precursors by enhanced coagulation[J] AWWA , 1998, 90 (4): 140-149

[3] R IP G. R ICE et al, U ses of ozone in drinking water treatment[J] AWWA , 1981, 73(1): 44-56

[4] DAV ID W. FERGUS ON el al Applying ozone for organics ontrol and disinfection: A utility perspective [J] AWWA , 1995, 87(1): 64-71

[5] MARC EDWARDS et al Effects of ozonation on coagulation of NOM using polymer alone and polymer/metal salt mixtures[J] AWWA , 1994, 86(1): 105- 116

[6] 王洪山, 等. 水中有有机物与浊度之相关性[J] 中国给水排水, 1991, (2): 30-32

[7] 范瑾初. 混凝技术[M] 北京: 中国环境科学出版社, 1992

(上接第 142 页)

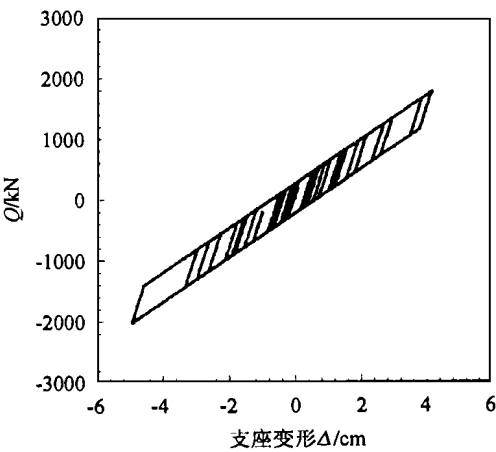


图 6 隔震层的滞回过程

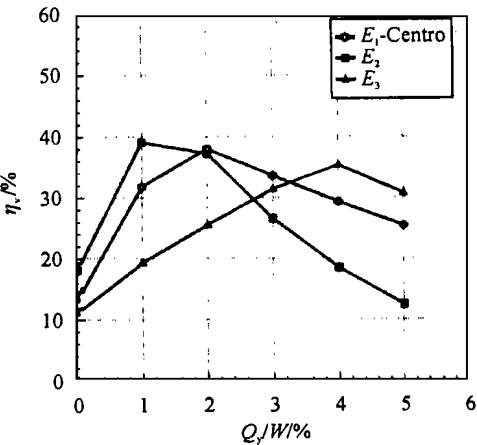


图 7 $Q_y/W \sim \eta$ 关系

(3) 具体工程具体分析, 选取合适数量的铅芯, 使系统具有较佳的减震效果, 并保证支座工作的可靠性

参考文献:

[1] 谢军龙, 周福霖. 多层房屋结构 TMD“ 加层减震 ” 试验研究和应用[J] 世界地震工程 1998, 14(4): 57~ 60

[2] 施卫星, 王群. 层间隔震原理和设计方法[J] 工程抗震 1997, 12(4): 20-22

[3] SKINNER R I, ROBINSON W H, MEVEY G H. An Introduction to Seismic Isolation[M] John Wiley & Sons Ctel 1993

[4] 武田寿一. 构造物の免震、防振、制振[M] 日本: 技报堂出版, 1988

[5] 唐家祥, 周再华. 建筑结构基础隔震[M] 武汉: 华中理工大学出版社, 1993

[6] 王松涛, 曹资. 现代抗震设计方法[M] 北京: 中国建筑工业出版社, 1997.

[7] 孟宪涛. 铅芯橡胶支座的性能试验与设计研究[D] 西安公路交通大学, 1998