

强化混凝技术去除腐殖酸的研究进展

谢昌武¹, 王毅力², 刘 因², 吴玉英¹, 解明曙²

(1. 北京林业大学 材料科学与技术学院, 北京 100083; 2. 北京林业大学 资源与环境学院, 北京 100083)

摘 要: 综述了腐殖酸对水处理过程的影响及其与饮水水质的关系, 并对采用强化混凝技术去除腐殖酸的研究进展进行了系统介绍, 指出今后可从物化形态学出发去优化反应器的设计和运行。

关键词: 腐殖酸; 环境特征; 强化混凝技术

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2004)07-0037-03

Progress in Study of Enhanced Coagulation Technology for Removal of Humic Acid from Water

XIE Chang-wu¹, WANG Yi-li², LIU Nan², WU Yu-ying¹, XIE Ming-shu²

(1. School of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. School of Natural Resource and Environment, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The effect of humic acid (HA) on water treatment process and its relation with drinking water quality were summarized; and then the research advances in enhanced coagulation technology for HA removal were systematically introduced. It was concluded that design and operation of the reactor can be optimized from the viewpoint of physico-chemical morphology.

Key words: humic acid (HA); environmental characteristics; enhanced coagulation technology

腐殖酸类物质(HA)是天然水体中有机物的主要成分之一, 占水中总有机物的 50% ~ 90%, 大多数淡水中腐殖酸含量为 1 ~ 12 mg/L。腐殖酸类物质是含酚羟基、羧基、醇羟基等多种官能团的大分子多环芳香化合物, 分子质量一般为 300 ~ 30 000 u。根据其溶解性的不同可将 HA 分为腐殖酸、富里酸和腐黑物(胡敏素)三类。因腐殖酸类物质表面的多种官能团能够与水中金属离子络合, 而且 HA 可以吸附在胶体颗粒表面形成有机保护膜, 大大增加胶体的稳定性, 从而严重影响水处理效果。

1 腐殖酸对水处理过程的影响

腐殖酸在水中电离形成带负电荷的阴离子聚合电解质, 表面所含的多种官能团可以与水中共存的金属离子进行络合反应或与其他分子相互作用, 形成具有复杂结构特性的高分子物质; 腐殖酸在 pH 值为中性附近时呈类似海绵结构, 这种结构导致其具有很大的内外比表面, 上面的含氧官能团能捕集无机和有机的小分子, 因此天然水体中小分子有机物常部分被吸附在腐殖质分子上, 但当富里酸分子的官能团与金属离子络合或因氧化作用而导致结构

破裂后,吸附或络合在其中的有机物将被释放,从而影响水处理工艺的效果,导致出水的致突变活性;腐殖酸能够吸附在胶体和悬浮物(粘土、细菌、病毒、藻类等)的表面,增强这些颗粒物的负电性、稳定性和分散性^[1,2]。

曲久辉^[3]的电动特性研究结果表明,天然水中的腐殖酸对混凝过程的电动特性具有重要影响,随其浓度的增加则天然水的流动电流值 SC 和 Zeta 电位明显呈负增长,也降低了混凝剂对原水作用时的电动效果。

Edzwald 指出,若 5~10 mg/L 的腐殖酸被高岭土或硅氧化物吸附则颗粒在水中的稳定性提高 1 倍,混凝碰撞效率降低 1 倍,而且在高浓度腐殖酸和低 pH 下尤甚。Harold W. Walker^[4]等认为腐殖酸的加入可以降低小絮体的絮凝速度,但对大絮体影响很小,而且不会引起颗粒絮体的破碎,因为吸附了腐殖酸的颗粒絮体间存在很强的作用力。腐殖酸降低了混(絮)凝剂对天然水中胶体悬浮颗粒的去除效果,也可以作为一种细小的具色颗粒直接消耗混(絮)凝剂,增加药剂用量。

Sudha Goel^[5]等的研究表明,腐殖酸中仅有少部分是可生物降解的,大部分具有生物抑制基因。但黄廷林等^[5]的进一步研究指出,腐殖酸具有一定的可生物降解能力,但因受到生物反应器的各种因素的影响,其速度一般较慢。

在饮用水活性炭吸附工艺中,腐殖酸与其他要处理的微量化合物(杀虫剂及嗅、味物质)竞争,从而大大降低活性炭的工作寿命,同时还可能造成活性炭微孔堵塞。它们也是造成膜(MF、UF、NF、RO)或离子交换树脂不可逆污染的主要原因,在很大程度上降低了这些装置的产水能力。

2 强化混凝技术去除腐殖酸

去除水中腐殖酸的有效技术主要有强化混凝、吸附、膜技术、生物过滤、生物流化床、生物氧化、化学催化氧化、超声催化氧化处理、离子交换等工艺。目前强化混凝技术在给水中的应用极为广泛。

1995 年,美国环境保护局(USEPA)颁布了消毒/消毒副产物条例(D/DBP Rule),美国的法规协调委员会最近要求 USEPA 把强化絮凝法列为在 D/DBP 条例第一实施阶段控制 NOM 的最佳方法^[6],通过选择合适的混凝剂、助凝剂、投药比例、pH 值、水力学条件等达到强化混凝(多目标混凝)的目标:

要保证后续固液分离工艺对颗粒物、浊度、TOC 和 DBPs 的最大去除效率,产生最少的混凝剂残余和污泥,运行费用最少。另外影响强化混凝的因素还有水中 NOM 的性质、碱度、无机离子、温度和浊度等^[6,7]。一般对于某一确定的原水,必定有一最佳的混凝条件,而该条件下的混凝方式就是所谓的强化混凝。

研究表明,强化混凝可以有效地去除胶体类、腐殖酸类和高分子类的 DBP 先质,而对溶解性的非腐殖酸类和低分子 DBP 先质的去除效果相对较差,强化混凝可去除 60% 以上的 NOM^[8,9]。研究结果表明^[10],采用硫酸铝/氯化铁混凝剂时去除 THMs 先质的最佳 pH 值为 5.5;在铝盐投量低时腐殖酸与铝形成了铝/铁与腐殖酸的络合物,而在投量高时腐殖酸吸附在铝/铁氢氧化物沉淀上;低 SUVA(UV_{254}/TOC)表明水中腐殖酸含量较低,强化混凝对此类水的处理效果较差。一般情况下,去除天然有机物的最佳 pH 值为 5~6,因此碱度不同的水需要预先采用酸和石灰调节 pH 值,而 J. E. Gregory 等^[11]认为投药前将水体 pH 值调到 4~5 之间时铝盐与腐殖酸间可形成溶解性的 Al-HA 络合物,然后它们之间相互连接形成不溶解的架桥络合物,这些物质可作为形成大絮体的核。水中的二价阳离子可以减少混凝剂的用量,而高含量 Br^- 的存在导致溴化 THMs 的增加,从而提高混凝剂的投加量,氨离子的存在也会产生类似的影响。

Gil Crozes 等认为采用氯化铁混凝剂并调节 pH 为 6.0 ± 0.2 时对水中 NOM 的去除率高达 65%,絮凝剂投量减少 60%。Christian Volk 等^[12]确定在低 pH 下铁盐混凝剂去除有机碳的效果比铝盐和聚合铝都好,此外对 10 个水样点的研究结果证明,强化混凝与传统混凝相比,DOC 去除率从 29% 提高到 43%,BDOC 去除率从 30% 提高到 38%,但 AOC 不受混凝条件的影响。Wen Po Cheng 研究了聚合硫酸铁 PFS 与腐殖酸的作用,低 pH 时它们之间的混凝作用主要是电中和,当溶液 pH 升高时 HA 不易被吸附到氢氧化铁及其阴离子上,氢氧化物负离子降低了形成 PFS-HA 络合物的趋势,在低 pH 到中性 pH 范围内,铁水合离子与 HA 的官能团间的络合过程和水解反应是相互竞争的,HA 的去除主要是因为其与 PFS 通过电中和作用形成了络合物。

黄廷林等对单一腐殖酸水样和西安兴庆湖水样

进行了铝盐强化混凝研究,得到最佳技术参数为:pH 值在 5.5 左右、混合搅拌强度 $G = 350 \sim 550/s$ 、时间为 18 ~ 22 min,腐殖酸去除率、最佳 pH 值和投药量基本不受浊度变化的影响。

在强化混凝过程中,高分子絮凝剂可作为助凝剂,可有效提高 TOC 的去除率、减少污泥产量、降低运行费用。尽管高分子絮凝剂能够去除颗粒态和分子质量高的 NOM,但对溶解态的物质不能有效去除。此外,Eun Kyoung Kim 等研究了阳离子高分子絮凝剂覆盖在氧化铁表面后对腐殖酸的吸附作用,在 pH=9.5 和低盐度时其吸附量是氧化铁的 2 倍,而且后者的吸附量随着 pH 的升高而减少。原因是高分子物质使得氧化铁表面负电性变正,从而有利于吸附。Sang - Kyu Kam 等证明低电荷密度的阳离子有机高分子的正电荷数目与腐殖酸的负电荷数目之间无计量关系,在腐殖酸最佳絮凝点时低电荷密度的阳离子有机高分子絮凝剂的用量比高电荷密度的少,但后者对腐殖酸的去除程度更高。在试验范围内,有机高分子的分子质量对此没有影响。

尽管强化混凝是一种不需增加高额投资而能实现在现有的处理构筑物基础上控制 DBPs 形成的重要技术,但其往往难以有效地去除溶解态的 DBPs 先质,从而使混凝处理后的出水达不到要求,因此另外推荐活性炭和膜技术。目前提出的工艺有 MF - UF - NF、MF - UF - RO、强化混凝沉淀/气浮 - MF - GAC - NF、强化混凝沉淀/气浮 - MF - NF - GAC 等,可将强化絮凝作为预处理单元,这样不但可以防止活性炭柱和膜装置的污染,而且可以减轻其有机负荷,提高装置的运行时间。如采用铁盐和铝盐混凝剂(5 ~ 50 mg/L)进行预处理可使膜产水率大大提高。王晓昌等^[13]的研究表明,混凝沉淀 - UF 工艺对腐殖酸的去除率从直接超滤时的 28%、40% 提高到 53%、78%,而且减轻了膜污染。

3 结语与展望

腐殖酸作为天然有机物的主要成分,其环境特征使其对饮用水水质产生重要的作用,相应的控制技术也随着对腐殖酸的性质、形态及反应过程的深入认识而不断发展。对强化混凝单元技术中相关颗粒物的微观传质、反应过程的新认识会促进微界面分形反应理论的建立并从物理化学形态学的观点去

优化反应器的设计、运行。

参考文献:

- [1] 魏宏斌,徐迪民,徐建伟. 水溶液中腐殖酸的二氧化钛膜光催化氧化研究[J]. 环境科学学报,1998,18(2): 161 - 166.
- [2] 周勤,肖锦. 给水原水处理中的混凝技术[J]. 工业水处理,1999,19(12): 3 - 5.
- [3] 曲久辉. 水中天然有机大分子对混凝影响的电动特征[J]. 环境科学学报,1997,17(2): 160 - 166.
- [4] Harold W Walker, Mustafa M Bob. Stability of particle flocs upon addition of natural organic matter under quiescent conditions[J]. Wat Res,2001,35(4): 875 - 882.
- [5] 黄廷林,靳凯,熊向隍. 生物流化床去除水中 DBPs 先质的实验研究[J]. 环境工程,1998,16(4): 28 - 32.
- [6] Edzwald J K, Tobiasson John E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view[J]. Wat Sci Tech,1999, 40(9): 63 - 70.
- [7] 黄廷林. 强化絮凝法去除水中 DBP 先质研究[J]. 环境科学学报,1999,19(4): 399 - 404.
- [8] 于祚斌,蔡心培,周英田. 五种消毒剂消毒饮水后形成三卤甲烷的研究[J]. 中国给水排水,1994,10(4): 4 - 8.
- [9] 黄廷林,熊向隍. 微污染源水中 DBPs 先质的去除方法[J]. 中国给水排水,1999,15(11): 27 - 28.
- [10] Childress Amy E, Vrijenhoek Eric M, Menachem Elim-elech, et al. Particulate and THM precursors removal with ferric chloride[J]. Journal of Environmental Engineering,1999,(11): 1054 - 1061.
- [11] Gregory J E, nokes C J, Fenton E. Optimising natural organic matter removal from low turbidity water by controlled pH adjustment of aluminium coagulation[J]. Wat Res,1997,31(12): 2949 - 2958.
- [12] Christian Volk, Kimberly Bell, Eva Ibrahim, 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.
- [13] 王晓昌,王锦. 混凝—超滤去除腐殖酸的试验研究[J]. 中国给水排水,2002,18(3): 18 - 22.

电话:(010)62337917

E-mail:wangyilinet@sina.com

收稿日期:2003 - 12 - 20