

强化混凝去除黄浦江原水中有机物研究

刘成, 高乃云, 蔡云龙

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 就氯化铁和硫酸铝两种混凝剂对黄浦江原水中有机物的去除效果进行对比, 确定了针对黄浦江原水的最佳混凝条件: 混凝剂为氯化铁, 投加量为 30 mg/L, 混凝 pH 值为 5.5, 此时对 DOC、AOC 和 UV₂₅₄ 的去除率分别为 42%、60% 和 56%, SUVA 值也从 2.3 降为 1.7, 降低了 26.1%。紫外扫描结果显示, 强化混凝主要去除对波长 > 250 nm 的紫外光有吸收的有机物, 同时可降低 60% 以上的需氯量, 这是因为它去除了波长为 272 nm 附近对紫外光有强烈吸收的有机物, 而这部分物质被认为是最易生成消毒副产物的部分; 此外, 强化混凝还可有效去除原水中的细菌, 对其灭活率可达 2.09 - lg, 明显高于常规混凝的 1.0 - lg。

关键词: 强化混凝; 黄浦江原水; 硫酸铝; 氯化铁

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2006)01-0084-04

Study on Removal Effect of Organics from Huangpu River Water by Enhanced Coagulation

LIU Cheng, GAO Nai-yun, CAI Yun-long

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai
200092, China)

Abstract: A research on the difference between ferric chloride and aluminum sulfate in removing organics from Huangpu River water was carried out. The best enhanced coagulation condition for the Huangpu River water is as follows: the coagulant is FeCl₃, the dosage is 30 mg/L, the optimal pH is 5.5, the removal rate of the DOC, AOC and UV₂₅₄ is 42%, 60% and 56% respectively, SUVA value is changed from 2.3 to 1.7 which is reduced by 26.1%. The result of UV scan shows that enhanced coagulation removes mainly the organics which can absorb the UV whose wave length is longer than 250 nm. Enhanced coagulation can reduce the chlorine demand effectively, it can remove the organics which absorb the UV at the wave length of 272 nm; besides, enhanced coagulation can also remove the bacteria from water effectively, the removal rate can reach to 2.09 - lg which is higher than that of conventional coagulation (1.0 - lg).

Key words: enhanced coagulation; Huangpu River raw water; aluminum sulfate; ferric chloride

当前我国大部分城市的地表水源都受到不同程度的污染, 主要污染物质为有机物和氨氮。由于常

规处理工艺对水中有机物的去除效果非常有限(一般为 30%), 致使出厂水中仍含有大量有机物质, 而

这些物质在加氯消毒时会生成具有“三致”作用的消毒副产物。美国的环境保护署将强化混凝工艺 (enhanced coagulation) 列为在 D/DBP 条例第一实施阶段控制 NOM 的最佳方法。国内外许多学者都对强化混凝进行了研究,但国内至今尚没有应用实例。为此开展了强化混凝处理黄浦江原水的试验研究。

1 试验部分

1.1 试验方法

试验所用水样取自上海杨树浦水厂,试验期间的水质参数如表 1 所示。

表 1 原水水质

Tab. 1 Raw water quality

项目	浊度/ NTU	水温/ °C	pH	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	DOC/ (mg · L ⁻¹)	细菌总数/ (CFU · mL ⁻¹)
范围	42.5 ~ 78.2	23 ~ 31	7.35 ~ 7.64	0.139 ~ 0.198	6.345 ~ 7.265	8 000 ~ 12 000

混凝剂采用氯化铁和硫酸铝。搅拌条件:快搅 (180 r/min) 2 min;慢搅分两个阶段,先在 60 r/min 下搅拌 6 min,再以 30 r/min 搅拌 9 min。静沉 30 min 后取样,测定各次水质参数。

1.2 测试指标及方法

浊度采用浊度仪测定;UV₂₅₄、紫外扫描 (230 ~ 340 nm) 采用紫外分光光度计进行测定;DOC 采用 TOC 仪测定;细菌总数采用标准平板计数法进行测定;AOC 的测定方法见文献[1]。

水样需氯量的测定步骤为^[2]:取 4 只 250 mL 的琥珀色玻璃具塞广口瓶,按 USEPA 的有关标准清洗干净,3 只装入水样,调节并用缓冲剂维持水样的 pH 值与实际生产系统原水的 pH 值相同,另外 1 只装入超纯水作空白样。分别向 3 个水样中注入不同剂量的氯气,空白样中加超量氯气,静置培养。静置氯化时间根据清水池停留时间确定,静置时间结束后用碘量法测定余氯,要求余氯预期值为 0.2 ~ 0.5 mg/L,将测得的余氯值与预期值比较,接近预期水样的投氯量为水样的需氯量。

根据试验确定的需氯量进行模拟消毒试验,采用顶空气相色谱法测定消毒 2 h 后的三卤甲烷生成量。

2 结果及讨论

2.1 强化混凝工艺条件的确定

2.1.1 混凝剂投加量

氯化铁、硫酸铝的投量对水中有机物去除效果的影响试验表明,随着混凝剂投加量的增加,两种混

凝剂都可有效地提高有机物的去除率,而静沉后的残余浊度则呈逐渐降低的趋势。当氯化铁的投加量从 20 mg/L 增加到 60 mg/L 时,有机物的去除率增加了约 1 倍 (DOC 去除率从 16% 增加到 32%, UV₂₅₄ 去除率则从 25% 增加到 42%),而沉后水的浊度从 1.83 NTU 降为 0.56 NTU,投加硫酸铝的试验结果与此类似。原因可能为:随着混凝剂投量的增加,水中氢氧化物的数量也在增加并提高了正电荷密度,从而强化了有机物质、胶体颗粒与混凝剂之间的相互作用,进而提高了有机物去除率并降低了沉后水的浊度。此外在投量相同时,两种混凝剂对有机物的去除效果基本相同,而经硫酸铝混凝、静沉处理后的出水浊度却低于经氯化铁处理后的,原因是硫酸铝的水解产物氢氧化铝具有较大的比表面积且表面而多孔,其吸附性能强于氯化铁的水解产物氢氧化铁。

2.1.2 混凝 pH 值

混凝时 pH 值的变化会导致水中有机物存在形态的变化,进而影响其在混凝过程中的去除。pH 值的变化对有机物去除效果的影响试验表明,氯化铁最优的混凝 pH 值为 5.5,硫酸铝为 6.0,此时二者对有机物的去除率均较 pH 值为 7.45 时的大大提高 (以氯化铁为例,对 UV₂₅₄ 和 DOC 的去除率分别提高了 29% 和 25%,达到了 56% 和 42%)。与此结果类似,Chowdhury 等人针对 Tempe 市两个水源的研究结果表明:当 pH 值从 8.0 分别降为 7.0 和 7.3 时,对 TOC 的去除率从 9% 增加到 25%^[3]。

由上述两种试验结果还可以看出,无论是常规混凝还是强化混凝对 UV₂₅₄ 的去除率都明显高于对 DOC 的去除率 (高 10% 以上),原因为 UV₂₅₄ 代表的是诸如腐殖酸等含有苯环等不饱和键的有机物,这部分物质可通过电性中和达到有效去除,而 DOC 代表的为水中的所有有机物,其中包括不能被混凝工艺有效去除的部分。

对比上述两种试验结果可以看出:在原水的 pH 值条件下,两种混凝剂对有机物的去除效果基本相似,而在优化的 pH 值条件下,氯化铁对有机物的去除率高于硫酸铝。为进一步考察这两种混凝剂对有机物的去除效果,对水样进行了紫外扫描,结果如图 1、2 所示。

由图 1 可以看出,在原水的 pH 值条件下,两种混凝剂对各波长的吸收值的去除率基本相同 (氯化铁略高一些,但差别不明显),而在优化的 pH 值条

件下,氯化铁对各波长的吸收值的去除率都明显高于硫酸铝。综合图 1、2 可知,无论是混凝还是强化混凝工艺都主要是去除对波长 > 250 nm 的紫外光有吸收的有机物,而且随着波长的增大,其对应的紫外吸收值的去除率也越来越高,可达 75% 以上。一般认为,含苯环的简单芳香族化合物的主要吸收波长在 250 ~ 260 nm,而多环芳烃吸收波长向紫外区的长波方向偏移^[4],从而可以认为混凝工艺对芳香类有机物特别是多环芳烃类化合物具有较好的去除,而强化混凝工艺对有机物去除率的提高也基本上可归因于对这部分有机物去除效果的改善。

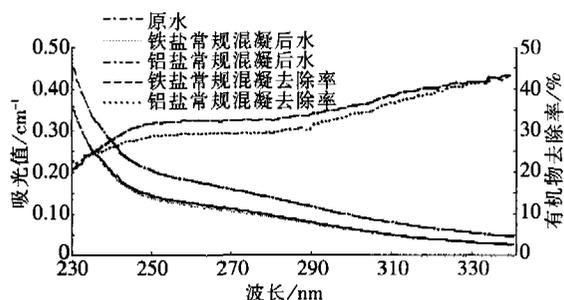


图 1 原水及常规混凝工艺出水的紫外扫描

Fig. 1 UV scan of raw water and conventional coagulation effluent

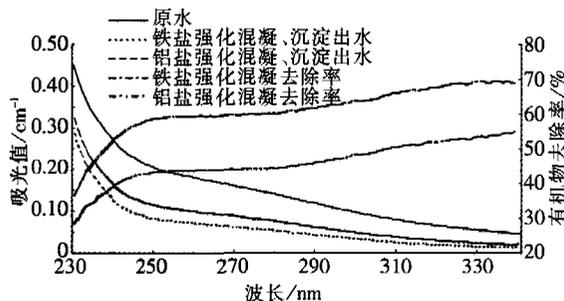


图 2 原水及强化混凝工艺出水的紫外扫描

Fig. 2 UV scan of raw water and enhanced coagulation effluent

综上所述,增加混凝剂投量和降低 pH 值都可以提高有机物的去除率,但降低 pH 值更有效。一般认为混凝工艺去除有机物的主要机理为:生成的氢氧化物絮体吸附天然有机物而将其去除;天然有机物与混凝剂一起形成不溶性的络合物(铝的腐殖酸盐和富里酸盐)。而在强化混凝的条件下,混凝剂水解生成氢氧化物的减少,对有机物分子的吸附作用减弱,因而可以认为金属与有机物形成络合物是强化混凝去除有机物的主要机理,铁离子的有机络合物的溶解度要低于铝盐的有机络合物,因此

在强化混凝条件下,铁盐对有机物的去除率要高于铝盐。针对黄浦江原水的最优混凝条件为:氯化铁投加量为 30 mg/L,混凝 pH 值为 5.5,此时对 DOC 和 UV₂₅₄ 的去除率分别为 42% 和 56%,SUVA 值也从 2.3 降为 1.7,降低了 26.1%。

2.2 强化混凝对水质参数的改善

2.2.1 对需氯量的影响

试验还测定了强化混凝和常规混凝处理出水的需氯量,结果如图 3 所示。

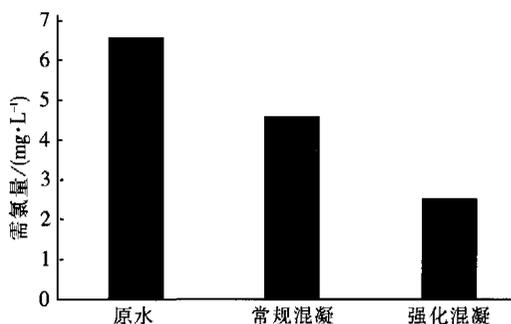


图 3 原水及混凝工艺出水的需氯量

Fig. 3 Chlorine demand of raw water and effluent

由图 3 可以看出,强化混凝处理出水的需氯量比原水降低了 60%,比常规混凝处理出水降低了 30%,仅为 2.5 mg/L,大大降低了后续消毒工艺对氯的消耗量。原因可能是强化混凝工艺降低了水中能与氯反应的有机物含量。Gregory 和 Li 等^[5,6]通过对紫外光谱进行微分处理发现,在 272 nm 附近有紫外吸收的有机物最容易被氯分子攻击而生成消毒副产物。强化混凝可降低在 272 nm 附近的紫外吸光值达 60% 以上,大大降低了可与氯反应的有机物量,从而降低了水样的需氯量和消毒副产物的生成量。

2.2.2 对消毒副产物生成的影响

进行模拟消毒试验并测定了消毒水中的三卤甲烷含量,结果如图 4 所示。

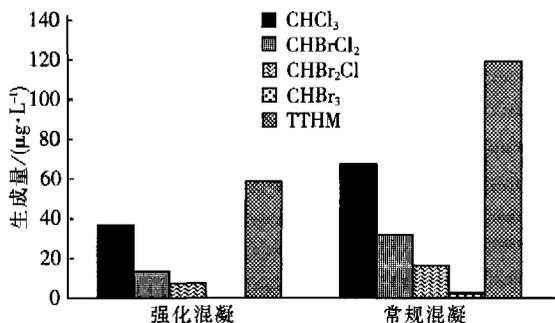


图 4 模拟消毒试验中各种三卤甲烷的生成量

Fig. 4 Quantity of THM formed during mimic disinfection

由图 4 可以看出,强化混凝工艺可以显著降低三卤甲烷的生成量,较常规混凝降低了 50% 以上。

2.2.3 对细菌的去除效果

在不同 pH 下考察了不同混凝剂投量时对细菌的去除率,结果显示强化混凝能有效去除原水中的细菌,灭活率可达 $2.09 - \lg$,而常规混凝对细菌的灭活率仅为 $1.0 - \lg$,这与许保玖先生的论述相一致^[7]。强化混凝之所以能取得较好的除菌效果,主要是因为:强化了对带负电荷的细菌菌体的凝聚作用;形成的较大絮体强化了对细菌菌体的包裹作用;较低的 pH 值可在一定程度上抑制细菌的生长繁殖,同时氯化铁水解产物中游离 Fe^{3+} 所占比例大大增加,具有氧化性的铁离子对细菌有一定的灭活作用。总之,强化混凝工艺可以提高对原水中细菌的去除效果,从而降低了后续消毒工艺的负荷,为消毒工艺的优化创造了良好的条件,在一定程度上有可能实现安全消毒。

2.2.4 对水中 AOC 的降低

试验中还比较了强化混凝和常规混凝对原水中 AOC 的去除效果,结果如图 5 所示。

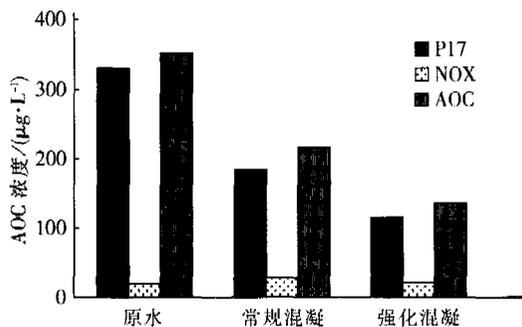


图 5 原水及不同工艺出水的 AOC 含量

Fig. 5 Content of AOC in raw water and effluent

由图 5 可以看出,强化混凝可取得较常规混凝工艺更好的 AOC 去除效果。一般认为,由于 AOC 物质为小分子物质,混凝工艺对其去除效果非常有限($<30\%$),而试验结果则表明强化混凝工艺可以较好地改善对 AOC 的去除效果(去除率可达到 60% 左右)。在强化混凝条件下,由于 pH 值的影响,氢氧化物絮体的量不但没有增加,反而有所降低,因此笔者认为混凝工艺对 AOC 的去除不仅仅是氢氧化物絮体对其的吸附作用,混凝水解过程中形成的金属离子与 AOC 物质之间的络合反应也是重要原因,这与强化混凝去除有机物的机理基本一致。

3 结论

① 针对黄浦江原水的最优混凝条件为:氯化铁投加量为 30 mg/L ,混凝 pH 值为 5.5,此时对 DOC 和 UV_{254} 的去除率分别为 42% 和 56%,SUVA 值也从 2.3 降为 1.7,降低了 26.1%,对 AOC 的去除率 $>60\%$ 。强化混凝工艺对有机物去除的强化主要依靠金属离子与有机物之间的络合作用来达到。

② 强化混凝工艺降低了出水的需氯量(降低幅度将近 60%),原因为强化混凝大大降低了 272 nm 处的紫外吸光值,而它所代表的是最易与氯反应生成消毒副产物的有机物。

③ 模拟消毒试验中,强化混凝工艺可较常规混凝工艺降低三卤甲烷生成量约 50% 以上。

④ 强化混凝工艺可显著降低水中的细菌含量,灭活率达到 $2.09 - \lg$,明显高于常规混凝工艺的 $1.0 - \lg$ 。

⑤ 强化混凝工艺主要去除对波长 $>250 \text{ nm}$ 的紫外光有强烈吸收的有机物,且去除率随波长的增加而增大。

参考文献:

- [1] Van Der Kooij. Assimilable organic carbon as a indicator of bacterial regrowth[J]. AWWA, 1992, 84(2): 57-65.
- [2] 曹春秋. 强化混凝法去除饮用水中天然有机物质评价[J]. 给水排水, 1998, 24(6): 65-70.
- [3] Chowdhury Z K, Papadimas S P, Olivieri E B. Use of carbon dioxide for enhanced coagulation: a city of temper experience [A]. AWWA WQTC Conf [C]. New Orleans, LA, 1995.
- [4] 黄量,于德泉. 紫外光谱在有机化学中的应用[M]. 北京:科学出版社,1988.
- [5] Korshin G, Benjamin M, Li C W. Use of differential spectroscopy to evaluate the structure and reactivity of humics [J]. Water Sci Technol, 1999, 40(9): 9-16.
- [6] Li C W, Korshin G, Benjamin M. Monitoring DBP formation with differential UV spectroscopy [J]. AWWA, 1998, 90(8): 88-100.
- [7] 许保玖. 给水处理理论[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2000.

电话:(021)65986911

E-mail: liucheng8791@sina.com

收稿日期:2005-09-29