

# 强化混凝中不同分子质量有机物的变化特点

董秉直, 曹达文, 范瑾初

(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]** 采用三氯化铁作为混凝剂, 通过变化投加量和 pH, 考察各个分子质量区间的 DOC 和  $UV_{254}$  的变化情况, 了解强化混凝去除有机物的效果和机理。增加混凝剂的投加量能有效地促进各分子质量区间的  $UV_{254}$  的去除, 但对 DOC 的去除效果较差。三氯化铁对小分子质量的有机物具有很好的去除效果, 总去除率的至少 50% 为去除小分子质量有机物所贡献。降低 pH 能有效地促进各分子质量区间的 DOC 和  $UV_{254}$  的去除, 去除有机物的最佳 pH 为 5.5。在最佳的 pH 下, 小分子质量的有机物得到了最大限度的去除。

**[关键词]** 强化混凝; 有机物的分子质量分布; 三氯化铁; 溶解性总有机碳; 在 254 nm 处的紫外吸光值

**[中图分类号]** TU991.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2003)09-0041-03

## Characteristics of the changes in every molecular weight distribution of organics by enhanced coagulation

Dong Bingzhi, Cao Dawen, Fan Jinchu

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

**Abstract:** Ferric chloride is used as a coagulant in this study. With varying dosage of coagulant and pH, the variation of DOC and  $UV_{254}$  in every molecular weight region have been investigated to understand the efficiency and mechanism of removing organics by enhanced coagulation. Increased dosage can remove  $UV_{254}$  more effectively than DOC for every molecular weight region. Smaller than 1k molecular weight of organics is removed effectively by ferric chloride, which account for at least 50% of overall rate of removal. Decreased pH can remove both DOC and  $UV_{254}$  effectively. Optimal pH for the removal of organics is 5.5, at which small molecular weight organics is removed to a great extent.

**Key words:** enhanced coagulation; molecular weight distribution of organics; ferric chloride; DOC;  $UV_{254}$

强化混凝是一种有效去除有机物的方法。研究表明, 采用强化混凝的有机物去除率比常规处理提高近 1 倍; 强化混凝也能有效地去除消毒副产物<sup>[1]</sup>。混凝去除有机物的效果受水源水质的影响。影响混凝效果的因素是有机物的分子质量、电性以及溶解性<sup>[2]</sup>。因此, 水源中的有机物分子质量分布对混凝处理效果有很大的影响<sup>[3]</sup>。强化混凝通过增加混凝剂投加量和调节 pH 来最大限度地提高去除有机物的效果。由于去除效果是各分子质量区间的有机物去除情况的综合反映, 因此, 考察增加混凝投加量或调节 pH 使不同分子质量有机物的变化将有助于了解强化混凝的机理。

### 1 试验方法

#### 1.1 试验水样

采用黄浦江上游原水作为试验用的水样。水样取自 2002 年的 1 月份, 原水的 DOC 为 6.29 mg/L,  $UV_{254}$  为 0.099  $cm^{-1}$ , pH 为 7.77, 水温为 5  $^{\circ}C$ 。

#### 1.2 混凝试验

混凝剂采用三氯化铁 ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ), 三氯化铁的质量分数为 60%。将三氯化铁用超纯水配制成 10 g/L (以  $FeCl_3$  计) 的投加溶液。将所需的三氯化铁投加到 1 L 的水样中, 快速搅拌 (100 r/min) 1 min, 然后慢速搅拌 (30 r/min) 30 min。将混凝液用 0.45  $\mu m$  微滤膜过滤后, 测定过滤液的 TOC 和  $UV_{254}$ 。

#### 1.3 有机物分子质量分布的测定

采用超滤膜测定分子质量分布。超滤膜采用美国 Millipore 公司的 Amicon YM 超滤膜, 膜材质为改性醋酸纤维素, 截留分子质量为 30 ku, 10 ku 和 1 ku。将每次混凝试验的混凝液用 0.45  $\mu m$  的微滤膜过滤, 其过滤液再分别用 30 ku, 10 ku 和 1 ku 超滤膜过滤, 测定过滤液的 TOC 和  $UV_{254}$ , 用差减法求得有机物的分子质量分布。超滤器由中国科学院上海原子核研究所膜分离技术研究开发中心提供。超滤器的有效容积为 300 mL, 有效过滤面积为  $3.32 \times 10^{-3} m^2$ 。压力

驱动采用高纯氮气,驱动压力为 0.1 MPa。

采用 DOC 和  $UV_{254}$  作为本次试验的有机物指标。TOC 测定采用岛津 TOC-500 测定仪,  $UV_{254}$  测定采用岛津 UV-2201 紫外分光光度计。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 黄浦江水中的有机物分子质量分布

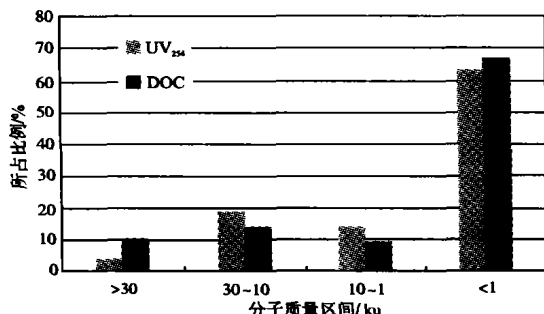


图1 黄浦江原水的有机物分子质量分布

由图1可知,黄浦江水源的有机物中,小分子质量的有机物占多数。小于1 ku 分子质量的 DOC 和  $UV_{254}$  分别占 66%和 62%。

### 2.2 三氯化铁投加量对提高有机物去除效果的影响

增加混凝剂投加量后,各分子质量区间的 DOC 和  $UV_{254}$  去除效果如图2和图3所示。由图2和图3可以看出,随着投加量的逐渐增加,DOC 和  $UV_{254}$  的去除率也随之提高。对于 DOC 而言,当投加量增加到 60 mg/L 时,DOC 的去除率达到了最高,随着投加量的继续增加,去除率不再继续提高。但对于  $UV_{254}$ ,投加量在 60 mg/L 时,去除率仍呈增加趋势。由此可见,三氯化铁投加量的变化对去除 DOC 和  $UV_{254}$  的效果是不同的。

这种 DOC 和  $UV_{254}$  的去除效果的不同可通过考察投加量增加时的各分子质量区间的有机物去除效果变化得到解释。

由图2可以看出,在较低的投加量时,在 30~10 ku 和 10~1 ku 的分子质量区间的 DOC 的去除率出现负值,即 DOC 反而增加的现象;而在 <1 ku 的分子质量较小的区间的 DOC 的去除率较高。此时,DOC 的总去除率主要是由 <1 ku 的 DOC 去除率所贡献的。随着投加量的继续增加,>1 ku 的 DOC 去除率开始增加,出现上下波动的现象;而 <1 ku 的 DOC 去除率也有波动现象,但幅度较小。可见增加投加量并不能使各分子质量区间的 DOC 得到最佳的去除,这是 DOC 去除率较低的主要原因。但对于  $UV_{254}$ ,投加量较低时,除了在 10~1 ku 区间出现负去除率外,在其余的分子质量区间内, $UV_{254}$  去除率

随投加量的增加呈规律性的增加趋势。增加投加量可使各分子质量区间的  $UV_{254}$  的去除达到最佳,这使得  $UV_{254}$  的去除率大于 DOC 的。

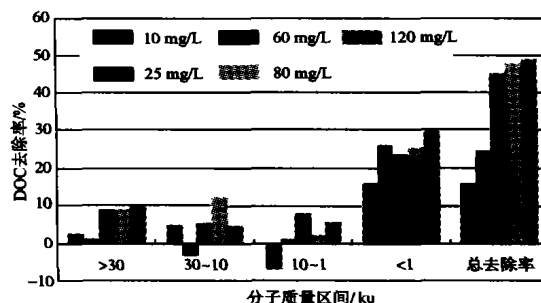


图2 三氯化铁投加量的增加提高 DOC 去除效果

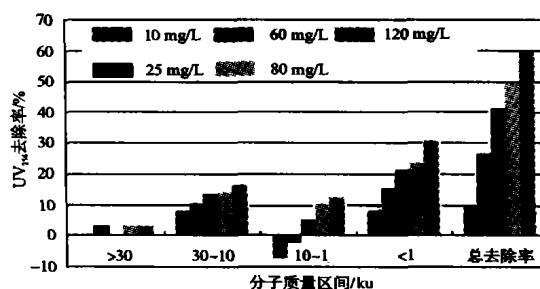


图3 三氯化铁投加量的增加提高  $UV_{254}$  去除效果

DOC 和  $UV_{254}$  的去除效果的差异是由于它们各自所代表的有机物不同造成的。 $UV_{254}$  所代表的有机物多含有羧酸和羟基等的极性基团,在天然水中呈负电性。投加的混凝剂水解形成的产物带正电,由于电性中和的作用,混凝能有效地去除  $UV_{254}$  类的有机物。投加量的增加,水解产物增加,提高了  $UV_{254}$  的去除效果。DOC 代表溶解性有机物的总量,由各种不同性质的有机物组成。对于中性和弱极性的有机物,混凝去除效果很差。Robert L. Sinsabaugh 的研究表明,混凝能有效地去除亲水性和憎水性的有机物,但对中性有机物的去除效果很差<sup>[1]</sup>。

从本研究的试验结果还可以看出,通过强化混凝,分子量较小的有机物得到了有效的去除,无论是 DOC 还是  $UV_{254}$ , <1 ku 的去除率占了总去除率的至少 50%。由此可见,小分子质量的有机物的去除效果对总去除效果的影响很大,通过强化混凝,最大限度地提高小分子质量有机物的去除效果,可提高有机物的总去除率。

### 2.3 pH 变化对有机物去除效果的影响

在混凝处理中,pH 的变化在提高有机物的去除效果上起着关键的作用。为了了解 pH 的影响,在混凝试验中,三氯化铁的投加量固定在 25 mg/L,在投

加混凝剂的同时,投加 0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl 调节 pH,使 pH 分别为 7,6.5,6 和 5.5,试验结果如图 4 和图 5 所示。

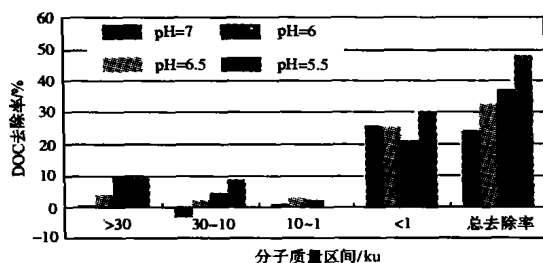


图 4 pH 变化对 DOC 去除效果的影响

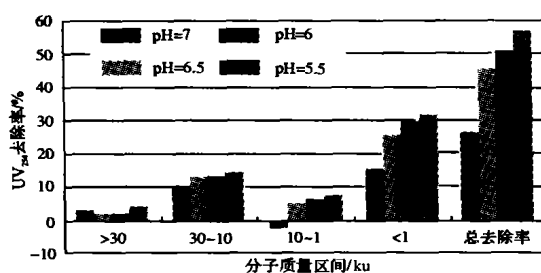


图 5 pH 变化对 UV<sub>254</sub> 去除效果的影响

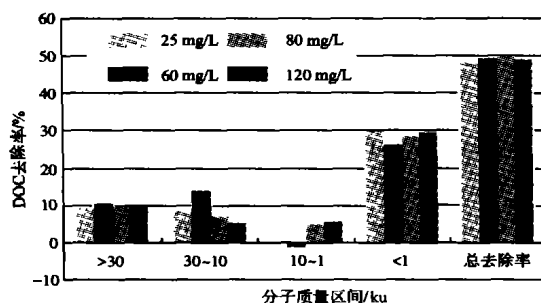


图 6 三氯化铁投加量对去除 DOC 效果的影响

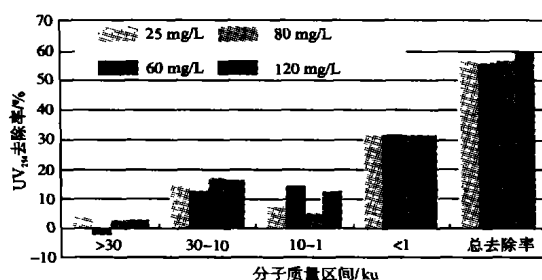


图 7 三氯化铁投加量对去除 DOC 效果的影响

由图 4 和图 5 可知,随着 pH 的逐渐下降,各个分子质量区间内,DOC 和 UV<sub>254</sub> 的去除率明显增加,从而使总去除率也呈明显增加。在 pH 为 5.5 时,DOC 和 UV<sub>254</sub> 的总去除率达到了最高,分别为 47.8% 和 56.5%。由此可见,降低 pH 能有效地促进不同分子质量区间的有机物的去除,当 pH 下降到

5.5 时,各分子质量区间的有机物的去除效果最好。随着 pH 的下降,三氯化铁的水解反应受阻,产生较多的具有较高正电荷强度的水解产物。水解产物的正电性越强,它与有机物的电性中和作用也就越强,从而提高了有机物的去除效果。此外,在较低的 pH 下,有机物的质子化程度提高,憎水性加强,使有机物容易为混凝吸附去除。

将 pH 固定在 5.5,逐渐增加三氯化铁的投加量,试验结果如图 6 和图 7 所示。从图 6 和图 7 可以看出,当 pH 在 5.5 时,小于 1 ku 的小分子质量的 DOC 和 UV<sub>254</sub> 的去除率最高,投加量的增加反而使各分子质量区间的有机物去除率产生波动,甚至出现负值,因此,增加投加量对有机物的去除率几乎没有贡献。图 6 和图 7 还表明,当 pH 在 5.5 时,小分子质量的有机物去除效果最好。小分子质量的有机物去除效果对总去除率的影响很大,因此,pH 在 5.5 时的有机物去除效果最好是由于小分子质量的有机物去除率最高的缘故。对图 2 和图 3 来说,由于没有调节 pH,因此,增加投加量去除有机物的效果在很大程度上是 pH 下降所贡献的。这充分表明 pH 是强化混凝中的决定因素。

### 3 结论

笔者着重考察了强化混凝处理时各分子质量区间内的有机物去除情况,以此来了解强化混凝去除有机物的效果和机理。试验表明,混凝剂投加量的增加能有效地促进各分子质量区间的 UV<sub>254</sub> 的去除,但对 DOC 的去除效果较差。小分子质量有机物的去除对有机物的去除效果有很大的影响,总去除率的至少 50% 为去除小分子质量的有机物所贡献。降低 pH 能有效地提高有机物的去除效果,去除有机物的最佳 pH 为 5.5。在最佳的 pH 下,小分子质量的有机物能得到最大限度的去除。

### [参考文献]

- [1]董秉直,等. 最佳混凝投加量和 pH 去除水中有机物的研究[J]. 工业水处理, 2002, 22(6): 29-31
- [2]Robert L Sinsabaugh, et al. Removal of dissolved organic carbon by coagulation with iron sulfate[J]. Jour. AWWA, 1986, 78 (5): 74-82
- [3]董秉直,等. 强化混凝去除黄浦江水有机物的试验研究[J]. 上海环境科学, 2001, 20(11): 519-521

[作者简介] 董秉直(1955—), 2003 年 3 月同济大学科学与环境工程学院博士毕业,副教授,联系电话:13331903003, 电子信箱: dongbingzhi@online.sh.cn.

[收稿日期] 2002-07-25