

最佳混凝投加量和 pH 去除水中有机物的研究

董秉直, 曹达文, 范瑾初

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

[摘要] 对强化混凝去除黄浦江水的有机物进行了试验研究。尽管增加混凝剂投加量和降低 pH 都能有效地提高去除有机物的效果, 但降低 pH 去除有机物更有效。不同的 pH, 达到最佳有机物去除效果所需的混凝投加量是不同的, pH 越低, 所需的投加量就越少。就黄浦江水来说, 达到最佳有机物去除效果的硫酸铝投加量为 8 mg/L (以 Al 计), pH 在 5.5, DOC 和 UV_{254} 的去除率可分别达到 46 % 和 57 %, 较常规处理方法, 去除率可提高 1 倍。强化混凝也能有效地去除消毒副产物。

[关键词] 强化混凝; 最佳投加量; 最佳 pH; 有机物去除率; 消毒副产物

[中图分类号] TU991.2 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2002)06-0029-03

Optimum dosage and pH for the removal of organic substance by enhanced coagulation

DONG Bing-zhi, CAO Da-wen, FAN Jin-chu

(School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The effect on the removal of organic substance from the Huangpu River water by enhanced coagulation is investigated. Although both of the increase of dosage and the decrease of pH can enhance the removal of organic substance effectively, the decrease of pH can remove organic substance more effectively. The dosage of coagulant required for optimum removal rate is different for different pH value. The lower the pH is, the less dosage is required. For the Huangpu River water, when the dosage 8 mg/L (as Al) and pH 5.5, the optimum removal rates of DOC and UV_{254} are 46 % and 57 % respectively, which doubles the removal rates of conventional treatment. Enhanced coagulation can also remove disinfection by-products (DBPs) effectively.

Key words: enhanced coagulation; optimum dosage; optimum pH; removal rate of organic substance; DBPs

由于水源受到污染, 水中有机物的含量和种类不断增多, 严重影响了饮用水水质。为了保障人的健康, 饮用水水质标准日益严格。国家卫生部最新颁布了《饮用水卫生规范》, 首次对饮用水的有机物含量提出了标准。如何采取有效的处理措施提高有机物的去除效果, 以符合国家规范是目前给水处理领域的迫在眉睫的课题。尽管深度处理如臭氧、活性炭吸附以及膜处理能有效地去除有机物, 但因投资较大制约其应用。强化混凝作为一种经济有效的去除有机物的方法需要加以重视, 进行研究。

1 试验方法

1.1 混凝试验

混凝剂采用精制硫酸铝 $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$, Al_2O_3 含量为 15.3 %。将硫酸铝用超纯水配制质量浓度为 2 g/L (以 Al 计) 的投加溶液。将所需的硫酸铝投加到 1 L 的水样中去, 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 μm 微滤膜过滤后, 测定过滤液的 DOC、 UV_{254} 和 THMFP (三氯甲烷生成潜能)。

1.2 有机物分子质量分布

采用超滤膜进行分子质量分布的测定。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 3×10^4 、 1×10^4 和 10^3 u。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 $3.32 \times 10^{-3} m^2$ 。压力驱动为高纯氮气, 过滤压力为 0.1 MPa。

1.3 三氯甲烷生成潜能 (THMFP) 的测定

按 $m(DOC) : m(Cl_2) = 5 : 1$ (质量比) 投加次氯酸钠到水样中, 然后用磷酸缓冲溶液调节 pH 至 7。将水样充满棕色的管瓶中, 用内衬聚四氟乙烯的螺旋盖密闭, 置于恒温生化培养箱内, 在 25 $^{\circ}C$ 下反应 7 d。反应结束时, 投加过量的亚硫酸钠消氯后, 测定三氯甲烷生成潜能。

1.4 试验仪器

TOC 测定采用岛津 TOC - 500 测定仪,UV₂₅₄ 测定采用岛津 UV - 2201 紫外分光光度计,三氯甲烷测定采用岛津 GC - 14B 气相色谱仪。

2 试验结果与讨论

2.1 黄浦江水质

水样取自 2000 年 6 月的黄浦江上游原水。原水的 DOC 为 6.79 mg/L,UV₂₅₄ 为 0.137 cm⁻¹,THMFP 为 951 μg/L。黄浦江是较典型的微污染水源。原水水质中影响混凝效果的主要因素是有机物分子质量分布^[1]。混凝能有效地去除大分子质量的有机物,对小分子质量如小于 1 000 u 的有机物去除效果较差^[2]。水样的有机物分子质量分布如图 1 所示。由图 1 可知,水样的有机物分布特点是小分子质量的有机物占多数,分子质量小于 1 000 u 的 DOC 和 UV₂₅₄ 分别占 58 %和 54 %,代表消毒副产物指标的 THMFP 甚至占 70.6 %。小分子质量有机物占多数是黄浦江水质的特点,先前的研究表明这种水质特征不会随季节变化而变化^[3]。

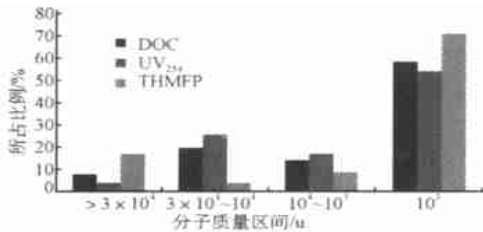


图 1 黄浦江原水有机物分子质量分布

2.2 混凝剂投加量对有机物去除效果的影响

硫酸铝投加量对有机物的去除效果的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着投加量的逐渐增加,DOC、UV₂₅₄ 和 THMFP 的去除率也随之提高。当投加量增加至 10 mg/L 时,DOC 的去除率达到了 41.8 %,但随投加量的继续增加,UV₂₅₄ 和 THMFP 去除率还有较大的提高,当投加量为 14 mg/L 时,分别达到了 52.5 %和 47 %。随着投加量的再继续增加,去除率提高缓慢,投加量为 20 mg/L 时,DOC 达到 44 %。在同样的投加量下,UV₂₅₄ 和 THMFP 的去除率分别为 45.2 %和 52.5 %,先前的研究表明,UV₂₅₄ 去除率的提高得益于 < 1 000 u 的小分子质量有机物的去除。这表明增加混凝剂投加量能有效地提高有机物的去除效果,在投加量为 10~14 mg/L 时,去除效果最好。由图 2 还可以看出,投加量为 4 mg/L (换算为 Al₂(SO₄)₃ 含量,为 25 mg/L 左右)时,DOC、UV₂₅₄ 和 THMFP 的去除率分别为 23.7 %、23.3 %和 21.9 %。硫酸铝质量浓度为 25

mg/L 是目前水厂投加的混凝剂量,一般常规处理去除有机物的效果在 20 %~30 %。本试验的研究表明,采用强化混凝方法处理黄浦江水,可提高有机物去除效果近 1 倍。

对于混凝处理,UV₂₅₄ 的去除效果高于 DOC。这是由于混凝去除有机物的机理是依靠混凝形成的带正电的水解产物,通过电性中和以及吸附作用,去除有机物。UV₂₅₄ 大多代表腐殖类的有机物,这类的有机物特点是含有羧酸基和羟基等的带负电性官能团,因此,混凝去除这类有机物特别有效。而 DOC 代表水中有机物总量,在 DOC 中,还有一部分弱极性或无极性的有机物,混凝处理这类有机物的效果很差,因此,混凝去除 DOC 的效果不如 UV₂₅₄。

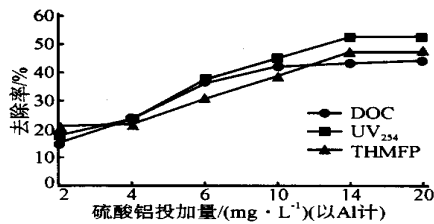


图 2 硫酸铝投加量对有机物去除效果的影响

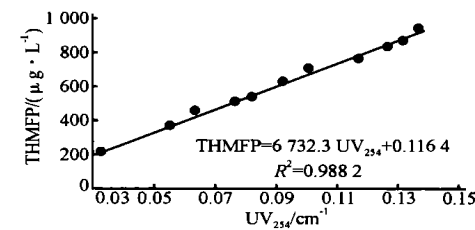


图 3 黄浦江原水的 UV₂₅₄ 与 THMFP 的相关关系

本研究表明,黄浦江水的 THMFP 与 UV₂₅₄ 有很好的相关关系,如图 3 所示。因此,强化混凝对消毒副产物如 THMFP 也有很好的去除效果。

随着硫酸铝投加量的增加,由于水解反应的进行,水中的 pH 也逐渐下降。因此,图 2 所显示的去除效果是投加量和 pH 共同影响的结果。为了了解投加量对有机物去除效果的贡献,在逐渐增加投加量的同时,投加 0.1 mol/L 的 NaOH,使 pH 保持在 7.5。试验结果表明,在保持 pH 为 7.5 的情况下,投加量由 4 mg/L 增加至 14 mg/L 时的 DOC 和 UV₂₅₄ 的去除率仅提高到 39 %和 49 %,与不调节 pH 的相比,提高幅度降低了 50 %。这一结果表明,pH 变化对去除有机物有较大的影响。

2.3 pH 变化对混凝剂去除有机物的影响

为了了解 pH 对有机物去除的影响,固定硫酸铝投加量在 4 mg/L,在投加混凝剂的同时,用 0.1 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的 NaOH 调节 pH 到所

需的数值。试验结果如图 4 所示。

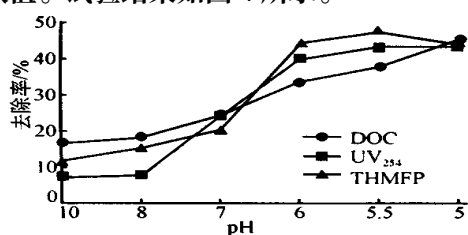


图 4 pH 变化对有机物去除效果的影响

由图 4 可知,在 pH 较高的情况下,有机物去除效果很差。随着 pH 的降低,有机物去除效果迅速提高,在 pH 5~6 范围内,有机物去除率达到了最高,DOC、UV₂₅₄ 和 THMFP 的去除率分别为 37%、43% 和 47%。结果表明混凝去除有机物的最佳 pH 为 5~6。低 pH 情况下可得到最佳有机物去除效果的原因是混凝形成水解产物具有较高的正电荷的缘故。随着 pH 的降低,混凝的水解反应受到阻碍,较多的水解产物是 Al^{3+} 和 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 等。James K. Edzwald 估计^[4],在 pH 为 5.5 时,水解产物多为 $\text{Al}(\text{OH})_{1.5}^{1.5+}$,其平均电荷为 +1.5,当 pH 为 6.5 时,水解产物多为 $\text{Al}(\text{OH})_{2.5}^{0.5+}$,其平均电荷下降至 +0.5。即 pH 为 5.5 时的水解产物的平均正电荷强度是 pH 为 6.5 时的三倍。水解产物的平均正电荷强度越强,对有机物的电性中和以及吸附作用就越大,从而提高了去除有机物的效果。

通过对图 2 和图 4 的比较可知,在投加量为 4 mg/L 的情况下,pH 为 5.5 时的有机物去除率较 pH 不调节 (pH 在 7.5 左右) 时的去除率提高了 1 倍。比较的结果说明,pH 是影响强化混凝去除有机物效果的主要因素,降低 pH 较之增加投加量能更有效地提高有机物去除效果。

为了了解强化混凝去除有机物的最佳效果,增加混凝剂的同时,保持 pH 在 5.5,处理效果如图 5 所示。图 5 表明,在最佳 pH 的情况下,当混凝剂投加量在 8 mg/L 时,DOC 和 UV₂₅₄ 的去除效果均达到了最高,分别为 46% 和 57%。这结果与图 2 相比,DOC 和 UV₂₅₄ 的去除率虽仅增加了 2% 和 4.5%,但所需的硫酸铝投加量降至 8 mg/L。这表明,不同的 pH,达到最佳有机物去除效果所需的混凝投加量是不同的,pH 越低,所需的投加量就越多。就黄浦江水来说,达到最佳有机物效果的硫酸铝投加量为 8 mg/L (以 Al 计),pH 在 5.5。

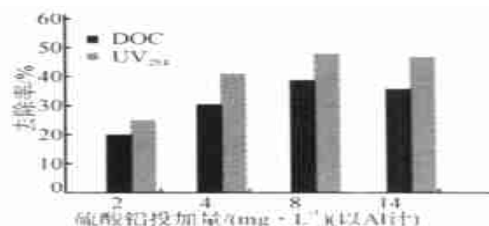


图 5 硫酸铝投加量对有机物去除率的影响 (pH = 5.5)

3 结论

本文就强化混凝去除黄浦江水的有机物进行了试验研究。常规处理去除有机物效果较差的原因是水中的小分子质量有机物较多。尽管增加混凝剂投加量和降低 pH 都能有效地提高去除有机物的效果,但其主要影响因素是 pH。不同 pH 达到最佳有机物去除效果所需的混凝投加量是不同的,pH 越低,所需的投加量就越少。就黄浦江水来说,pH 在 5.5,同时硫酸铝投加量为 8 mg/L (以 Al 计),达到最佳有机物去除效果。DOC 和 UV₂₅₄ 的去除率可分别达到 46% 和 57%。强化混凝也能有效地去除消毒副产物。

[参考文献]

- [1] Robert L Sinsabaugh, et al. Removal of dissolved organic carbon by coagulation with iron sulfate[J]. J. AWWA, 1986: 74—82.
- [2] 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.
- [3] 董秉直,等. 黄浦江水源的溶解性有机物分子量分布变化的特点[J]. 环境科学学报, 2001, 21(5): 553—556.
- [4] James K Edzwald, et al. Enhanced coagulation: us requirements and a broader view[J]. Wat. Sci. Tech., 1999, 40(9): 63—70.

[作者简介] 董秉直(1955—), 1986 年毕业于同济大学环境科学与工程学院,获硕士学位,副教授,主要从事水处理的教学与科研工作。

[收稿日期] 2002 - 01 - 23

《工业水处理》进入美国《化学文摘》2001 年收录频次最高的千刊表

在美国《化学文摘》(CA)公布的 2001 年收录频次最高的千刊表中,中国期刊占 81 种,《工业水处理》杂志名列其中,表明本刊的学术地位及影响力日益扩大,这与广大读者与作者对我刊的大力支持是分不开的,也与本刊编委会和杂志社全体同仁的长期不懈努力分不开。在此杂志社全体向长期支持本刊的各界朋友表示感谢。我们还要继续努力,为进一步提高我国在国际上的学术地位做出贡献。

《工业水处理》杂志社