

文章编号:1007-2284(2008)07-0052-04

低温下强化混凝去除微污染源水中有机物的研究

刘建广¹,张春阳²,尹萌萌¹,王占生³

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 济南 250101; 2. 山东建筑大学热能工程学院, 济南 250101;
3. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:研究不同 pH 值条件下低温强化混凝对某水源水中有机物的去除效果和去除机理,为微污染源水饮用处理工艺在低温条件下达标提供方法和参数。采用烧杯混凝试验,测定混凝对高锰酸盐指数(COD_{Mn})、紫外吸光度(UV₂₅₄)的去除率,分析强化混凝去除有机物的分子量范围和有机物类型。通过降低 pH 值,强化混凝可明显提高对 COD_{Mn}和 UV₂₅₄的去除效率,特别提高了对分子量在 1~4 k 范围的溶解性有机物的去除率;被强化混凝去除的有机物主要是可被活性炭吸附和难生物降解的部分;由此得出强化混凝是低温条件下去除水中有机物和消毒副产物(DBPs)前质的有效手段。

关键词:强化混凝;微污染源水;饮用水

中图分类号:TU991.22 **文献标识码:**A

Research on Natural Organic Matter Removal by Enhanced Coagulation for Polluted Source Water Treatment under Low Temperatures

LIU Jian-guang¹, ZHANG Chun-yang², YIN Meng-meng¹, WANG Zhan-sheng³

(1. School of Public Works and Environmental Engineering, Shandong Architectural University, Jinan 250101, China;
2. School of Heat Energy Engineering, Shandong Architectural University, Jinan 250101, China;
3. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The natural organic matter removal efficiency and mechanism of enhanced coagulation for polluted source water treatment under low temperatures at different coagulation pHs were studied through bench scale tests in this paper. The results showed that, the removal rate of COD_{Mn} and UV₂₅₄ were increased obviously by enhanced coagulation with pHs declined, and the removal rate of dissolved organic carbon with molecular weight ranging from 1k to 4k was increased greatly. The removed organic matters by enhanced coagulation were adsorbed and non-degradable. The enhanced coagulation was the valid means to remove organic matters and disinfection by-products precursors for polluted source water treatment under low temperatures.

Key words: enhanced coagulation; micropolluted source water; drinking water

强化混凝是去除微污染源水中溶解性有机物的有效方法^[1~3],通过降低 pH 值、增加混凝剂投加量等措施,可以达到在混凝工艺中最大限度地去除水中天然有机物(NOM)^[3~5]和氯化消毒副产物(DBPs)前质^[6~9]的目的。某水厂采用河水作为饮用水源,由于原水 COD_{Mn}较高,常规混凝工艺对有机物的去除率较低,对后续的深度处理工艺造成较大压力,水厂出水 COD_{Mn}指标不能完全满足《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)的要求。特别是冬季水温较低,处理工艺中生物活性炭

滤池的生物去除效果降低,如何提高整体工艺对有机物的去除率,使工艺出水 COD_{Mn}达标是急需解决的问题,因此,考虑采用强化混凝技术提高混凝对有机物的去除率来保证水厂出水 COD_{Mn}达标。对低温原水进行了强化混凝试验研究,并对有机物的去除机理进行了探讨。

1 试验装置与方法

1.1 试验装置与方法

混凝搅拌试验采用六联搅拌机(ZR4-6,深圳市中润水工业技术发展有限公司),搅拌杯容量为 1 L。

利用烧杯搅拌混凝试验对不同混凝剂进行去除有机物的研究,探索最适加药量及最适 pH 值,主要水质指标为 COD_{Mn},

收稿日期:2007-11-06

作者简介:刘建广(1964-),男,博士,教授,主要从事水处理技术研究。

试验用水为某水厂取水口处原水。

在快速混和阶段投加定量混凝剂。沉淀结束后,取上清液进行各种水质指标测定。混凝搅拌试验采用搅拌杯容积为 1 L,搅拌分为 3 个时段,搅拌转速与时间依次为: 220 r/min、40 s, 120 r/min、5 min, 80 r/min、10 min。每个条件下的试验重复 3 次,结果取其平均值。

混凝剂采用市售硫酸铝(Al_2O_3 含量 15%)、聚合氯化铝(Al_2O_3 含量 15%)、聚合硫酸铁(全铁含量 11.5%)等混凝剂对原水进行混凝试验,以 COD_{Mn} 为去除对象,用分析纯硫酸和氢氧化钠调节 pH 值。

1.2 分析项目

本试验采用超滤膜过滤切割法^[10]测定有机物分子量分布,超滤膜(截留分子量分别为 30 k、10 k、4 k、2 k、1 kD)和超滤杯(SCM-300)均为中科院上海原子核研究所产品。UV₂₅₄ 采用紫外可见分光光度计(Perkin Elmer: Lambda25 Spectrometer, 水样经 0.45 μm 滤膜过滤),pH 采用 PHS-3C 精密 pH 计,溶解性有机碳 DOC 采用 TOC 测定仪(TOC-VCPH, SHIMADZU; 水样经 0.45 μm 滤膜过滤), COD_{Mn} 采用酸式高锰酸钾法(GB 11892-89)。有机物类型分类测定参见文献[11]。

2 结果与分析

2.1 强化混凝对 COD_{Mn} 的去除

利用硫酸铝、聚合氯化铝、聚合硫酸铁等混凝剂对原水进行混凝试验,以 COD_{Mn} 为去除对象,以水厂取水口原水作为试验用水,用硫酸调整 pH 值,试验时水温为 10 $^{\circ}\text{C}$,原水 $\text{COD}_{\text{Mn}} = 6.12 \text{ mg/L}$,pH = 7。分别将原水 pH 值调至 5、6,混凝剂投加量分别为 20、30、40、50、60 mg/L 进行混凝试验,取每种混凝剂对 COD_{Mn} 去除效率增加较明显的 3 组加药量的实验结果,见图 1~3。

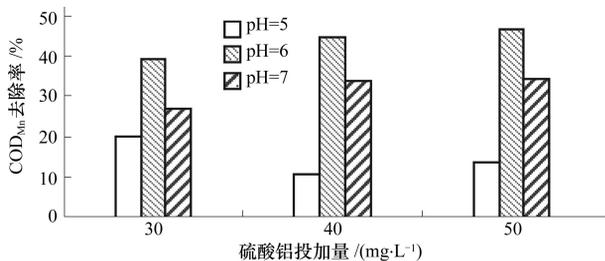


图1 硫酸铝的混凝效果

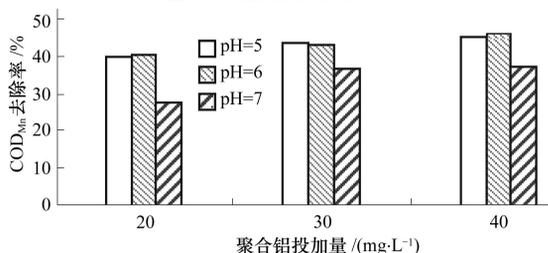


图2 聚合铝的混凝效果

2.1.1 硫酸铝混凝试验

从图 1 看出,降低 pH 值对硫酸铝混凝效果影响大,当 pH 值降低至 6 时,混凝效果较好,与 pH 值为 7 时的混凝效果相比,对 COD_{Mn} 去除率可提高 32%~45%;当 pH 值降低到 5 时,

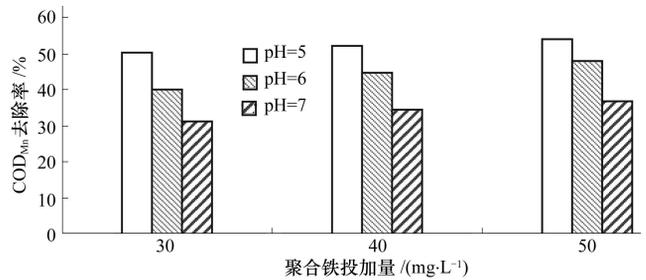


图3 聚合铁的混凝效果

混凝效果反而大大降低。因此,硫酸铝强化混凝的最适 pH 值为 6 左右,加药量为 30~40 mg/L。

有研究表明^[12],降低 pH 值可以提高腐殖质酸性基团的非离子化程度,降低电荷密度,然后通过吸附于金属氢氧化物絮体上被去除。只有在中性的(或交联的)形式下,腐殖质才能被金属氢氧化物絮体吸附,因此,腐殖质被去除的量依赖于腐植酸和富里酸的非离子化能力。有研究者将水中 DOC 分成 3 类^[13]: 在任何 pH 值下均能混凝去除的部分,主要是非极性、疏水性的大分子物质,性质不受 pH 值的影响,是常规混凝可以去掉的部分;调节 pH 值后能被去除的部分,这一部分腐殖质因酸性基团发生电离而带负电,不能被金属氢氧化物絮体吸附,但降低 pH 值后,因羧基非离子化而被吸附,是强化混凝才能去除的部分;在任何 pH 值下均不能被混凝去除的部分,有机物亲水性极强,即使调低 pH 值也不能被吸附。

可见,强化混凝去除溶解性 NOM 的简化过程为:在较低的 pH 值下,有一部分腐殖质的酸性基团非离子化,然后吸附于混凝剂水解产生的金属氢氧化物絮体上而被去除。强化混凝去除 NOM 的机理主要包括胶体状 NOM 的电中和作用、腐植酸和富里酸聚合体的沉淀作用以及吸附于金属氢氧化物表面上的共沉作用,而金属氢氧化物的吸附是主要作用^[13,14]。

硫酸铝水解在不同 pH 值下产生形态不同的反应产物^[15]: pH 值在 6.5~7.5 范围,水解产物以氢氧化铝沉淀物为主;随 pH 值的降低,以离子形式存在的水解产物逐渐增加,当 pH 值在 4~5 范围,水解产物以多核羟基配合物为主,如 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ 、 $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ 等;当 pH 值小于 3 时,不发生水解,以 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 形态存在。可见,当 pH 值在 5 左右时,虽然腐殖质在该 pH 值下可形成较多的可被金属氢氧化物吸附的非离子化的腐植酸和富里酸(Kastl^[10] 试验发现,当 pH = 5,腐殖质中非离子化的部分不再增加),由于在该 pH 值下主要生成高价多羟基配合物,生成的金属氢氧化物絮体很少,因此,混凝对 COD_{Mn} 的去除效果较差。在 pH = 7 时,可以生成较多的氢氧化铝沉淀物,但此时非离子化的腐植酸和富里酸较少。因此,对有机物的混凝去除效果仍不好。

从以上的试验结果与分析可以看出,降低 pH 值的强化混凝要获得较好的混凝效果,必须满足两个条件:降低 pH 值形成较多的非离子化的腐殖质;形成足够多的氢氧化铝沉淀物。这就要通过调节 pH 值和加药量来找到能同时满足以上两个条件的平衡点,本试验在 pH = 6 时混凝效果好,说明该 pH 值接近平衡点。

当加药量达到 50 mg/L 时,去除率增加很小,说明水中能

通过混凝去除的有机物是有限度的,可被去除的这一部分有机物随加药量的增加而趋向于被完全去除。因此,即使再增加加药量,对 COD_{Mn} 的去除效率也不会再有大的提高。

2.1.2 聚合铝混凝试验

从图 2 看出,在加药量相同的条件下,pH 值降低提高了对 COD_{Mn} 的去除率,加药量越小,提高幅度越大,当 pH 值在 5~6 时, COD_{Mn} 去除效率基本不随 pH 值而变化。从经济方面考虑,适宜的 pH 值在 6.0 左右、加药量在 30 mg/L 左右,对 COD_{Mn} 去除率可达 46%。

如前所述,混凝效果主要受水中非离子化的腐殖质所占比例和混凝剂投加量的影响。腐殖质酸性基团非离子化的程度随 pH 值的降低而提高,但在 pH 值分别为 5 和 6 的条件下混凝,对 COD_{Mn} 的去除效果相差不多,说明 pH 值对聚合铝水解的影响程度比硫酸铝小。与硫酸铝相比,聚合氯化铝在投入水中前的制备阶段即已发生水解聚合,投入水中后也可能发生新的变化,但聚合物成分基本确定,因此,在 pH 值为 5~6 范围内,铝在水中的形态受 pH 值的影响较小,在相同加药量下,对 COD_{Mn} 去除率基本相同。

2.1.3 聚合铁混凝试验

从图 3 看出,pH 值对聚合铁混凝效果有较大影响,pH 值越低,混凝效果越好,在 pH 值为 5、投药量为 30 mg/L 时对 COD_{Mn} 的去除率达到了 50%,再增加投药量对 COD_{Mn} 的去除基本不再增加。

随 pH 值降低,腐殖质酸性基团非离子化程度增加,同时,铁盐水解产物受 pH 值的影响较小且溶解度极小,在 pH 值为 5 时,铁盐水解形成的氢氧化物絮体仍较多,因此,与铝盐不同,在试验范围内铁盐混凝效果随 pH 值的降低而增加,pH 值越低,对 COD_{Mn} 的去除率越高。但是,试验发现,铁盐混凝剂投加量在 20 mg/L 以上时,造成出水色度升高。因此,对于该地微污染源水来说,不宜采用铁盐混凝剂。

试验表明,聚合铝为最佳混凝剂,通过降低 pH 值和增加混凝剂投加量,对 COD_{Mn} 的去除率可提高到 45% 左右。在冬季水温较低,生物活性炭的生物作用较弱时,强化混凝是保证出水达标的重要措施。

2.2 强化混凝对 UV_{254} 的去除

水中的 UV_{254} 表征了水中腐殖质等含有芳香环及不饱和键的有机物,这一部分有机物是 DBPs 的前质,因此,可利用 UV_{254} 指标来作为 DBPs 前质的代用参数^[8],对该指标的去除效果可以反映对 DBPs 前质的去除效果。试验采用聚合铝为混凝剂,投加量为 20~50 mg/L,混凝时水样的 pH 值为:原水 pH = 7.1,用硫酸将原水 pH 值调节到 6.1。原水水质为 $UV_{254} = 0.157 \text{ cm}^{-1}$ 、溶解性有机碳(DOC) = 6.92 mg/L,水温为 8℃,混凝对 UV_{254} 的去除效果见图 4。

从图 4 看出,对 UV_{254} 的去除率随加药量而增加,降低 pH 值可以提高混凝对 UV_{254} 的去除率。在聚合铝投加量分别为 20、30、40 mg/L,在 pH = 6.0 和 pH = 7.1 条件下混凝对 UV_{254} 的去除率分别为 30.5%、38%、42.8% 和 22.4%、30%、32%,去除率提高了约 30%。

经计算,原水的 SUVA(芳香度,用来表示相同浓度有机

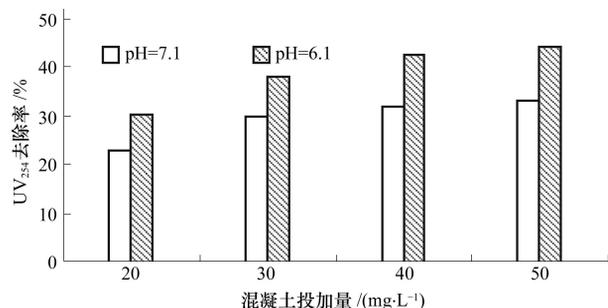


图 4 强化混凝对 UV_{254} 的去除效果

碳中含有不饱和键与芳香环的多少, $SUVA = UV_{254}/DOC$ 为 2.26,经强化混凝后下降为 1.68,也就是说经混凝去除的 DOC 主要是含芳香结构的腐殖质。可以看出,强化混凝是去除试验水源水中 DBPs 前质的有效手段。

2.3 强化混凝对不同分子量有机物的去除

DOC 指标比 COD_{Mn} 能更准确地反映水中有机物浓度,为了研究强化混凝对水中有机物的去除特性,利用水中有机物分子量分布的变化来指示混凝对不同分子量的去除效果。利用聚合铝为混凝剂,投加量为 30 mg/L,试验水质条件同上(见 2.2)。混凝时水样的 pH 值为:原水 pH = 7.1,用硫酸将原水 pH 调节到 6.1。测定原水及混凝后水样的有机物分子量分布,测定结果见图 5。

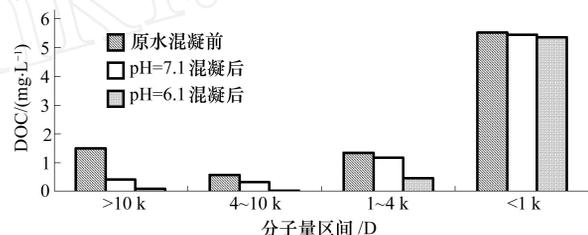


图 5 强化混凝前后不同分子量有机物的变化

从图 5 中看出,常规混凝可以去除分子量大于 4 k 的有机物,特别是分子量大于 10 k 的有机物去除效果最好,但对分子量小于 4 k 的有机物去除效果差。调低 pH 值后,混凝对有机物的去除率提高,主要是提高了对分子量范围为 1~4 k D 的有机物的去除率,对分子量小于 1 k 的有机物去除效果差。根据 Kastl^[10]对 DOC 的分类,可以认为本试验水源水中部分分子量在 1~10 k 范围的腐殖酸和富里酸的酸性基团由于 pH 值降低而非离子化,然后被氢氧化铝絮体吸附而去除。这一部分在 DOC 中所占比例的大小,决定了强化混凝对 DOC 的去除效果。而分子量小于 1 k D 的有机物一般具有较强的极性和亲水性,较难通过强化混凝去除。

2.4 强化混凝对不同类型有机物的去除

根据水中溶解性有机物的可生物降解性和可吸附性可将有机物分成多种类型^[11](用 DOC 作为指标,即:能被生物降解的有机碳 DOC_D ,不能被降解的有机碳 DOC_{ND} ,不能被活性炭吸附的有机碳 DOC_{NA} ,能被活性炭吸附的有机碳 DOC_A ;既不能被降解也不能被活性炭吸附的有机碳 $DOC_{ND\&NA}$,不能被降解但能被活性炭吸附的有机碳 $DOC_{ND\&A}$,能被降解但不能被活性炭吸附的有机碳 $DOC_{D\&NA}$,既能被降解也能被活性炭吸附的有机碳 $DOC_{D\&A}$),各种类型的有机碳量与水质净化工艺选择密

切相关,通过对不同类型有机物的去除分析可以为混凝后续工艺的选择提供依据。

聚合铝投加量为 30 mg/L,混凝时水样的 pH 值为:原水 pH=7.0,用硫酸将原水 pH 值调节到 6.1。混凝前原水 DOC=7.93 mg/L,水温=7,测定原水及混凝后水样的 DOC 类型,测定结果见图 6(图 6 横坐标中,ND&NA 表示 $DOC_{ND\&NA}$,ND&A 表示 $DOC_{ND\&A}$,D&NA 表示 $DOC_{D\&NA}$,D&A 表示 $DOC_{D\&A}$,D 表示 DOC_D ,ND 表示 DOC_{ND} ,NA 表示 DOC_{NA} ,A 表示能被活性炭吸附的有机物)。

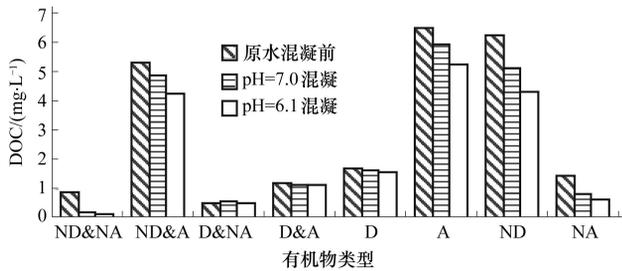


图 6 混凝后不同类型 DOC 的变化

从图 6 中看出,在 pH=7.0 和 pH=6.1 的混凝条件下,对 DOC 去除率分别为 15% 和 26%。在 pH=6.1 的条件下,混凝对各类有机物的去除量比 pH=7.0 时有所提高。对 DOC_{ND} 、 DOC_A 、 DOC_{NA} 的去除率分别为 17.8%、9%、42.9% 和 31%、19.4%、56%,对 DOC_D 的去除很少。pH=7.0 时,混凝对 DOC_{ND} 、 DOC_A 和 DOC_{NA} 的去除比较明显,主要去除的是较大分子量(即图 5 中分子量大于 4 k 的有机物)的有机物,这一部分有机物可以在不降低 pH 值的条件下通过加大投药量将其去除;通过降低 pH 值可以使另一部分腐殖质酸性基团非离子化,因此,pH=6.1 的条件下,混凝进一步提高了对 DOC_{ND} 和 DOC_A 的去除量,去除的部分主要是分子量在 1~4 k 范围(图 5)的有机物,可能是分子量大于 1 k 的腐植酸和富里酸,对 $DOC_{ND\&NA}$ 的去除率为 76%,剩余的 DOC_{ND} 中 $DOC_{ND\&A}$ 占 95%。强化混凝对 DOC_D 去除效果很差,这一部分是分子量很小的有机物,应属于在任何 pH 值下都难被混凝去除的部分。

在 pH=7.0 和 pH=6.1 的条件下,混凝后的 $DOC_A/DOC_{总}$ 分别为 0.88 和 0.89,混凝后水中的 DOC_{ND} 仍是 $DOC_{总}$ 的主要组成部分($DOC_{ND}/DOC_{总}$ 分别为 0.76 和 0.73),其中可被活性炭吸附的部分($DOC_{ND\&A}$)占 DOC_{ND} 的 95%。可见,对于该水源水来说,要进一步去除水中有机物,必须采用臭氧-生物活性炭或活性炭吸附工艺。

可见,通过调节 pH 值的强化手段可以提高混凝对溶解性有机物的去除率,主要提高了对被活性炭吸附和难生物降解的有机物的去除效果,从而减轻后续深度处理反应器的有机负荷。在冬季水温较低条件下,生物活性炭对可生物降解有机物的去除效果降低,但由于强化混凝提高了对难降解有机物的去除效率,从而保证了整体工艺对有机物的有效去除。

3 结 语

(1)通过降低 pH 值的强化混凝可明显提高对 COD_{Mn} 的去除效率。铝盐混凝剂的最适 pH 值为 6 左右,硫酸铝加药量为 40 mg/L 时,去除率达到 45.1%,聚合铝加药量为 30 mg/L 以

上时,去除率达到 45%;当 pH 值继续降低至 5,硫酸铝混凝效果显著降低。铁盐的最适 pH 值为 5,在 30 mg/L 的加药量下,对 COD_{Mn} 的去除率为 50%,但铁盐易造成水的色度增加。

(2)强化混凝可提高对 UV_{254} 的去除效果,即可有效去除水中 DBPs 前质。聚合铝投加量分别为 20、30、40 mg/L,在 pH=6.0 和 pH=7.1 条件下混凝对 UV_{254} 的去除率分别为 30.5%、38%、42.8% 和 22.4%、30%、32%,去除率提高了约 30%。

(3)调低 pH 值的强化混凝主要提高了对分子量在 1~4 k 范围的有机物的去除率,提高了对被活性炭吸附有机物和难生物降解有机物的去除效果。强化混凝是低温条件下去除水中有机物和消毒副产物(DBPs)前质的有效手段。

参考文献:

- [1] White M C, Thompson J D, Thompson G W, et al. Evaluation criteria for enhanced coagulation compliance [J]. J. AWWA, 1997, 89(5): 64 - 77.
- [2] Degaard H, Eikebrokk B. Processec for the Removal of Humic Substances from Water _ an Overview Based on Norwegian Experiences[J]. Wat. Sci. Tech., 1999, 40(9): 37 - 46.
- [3] Volk C, Bell K, Ibrahim E, 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): 3 247 - 3 257.
- [4] Qina J J, Ooa M H, Kekrea K A, et al. Impact of coagulation pH on enhanced removal of natural organic matter in treatment of reservoir water[J]. Separ. Purifi. Technol., 2006, 49(3): 295 - 298.
- [5] Bell-Ajy K. Conventional and optimized coagulation for NOM removal[J]. J. AWWA, 2000, 92(10): 47 - 58.
- [6] Uyak V, Toroz I. Enhanced coagulation of disinfection by-products precursors in Istanbul water supply[J]. Environ. technol., 2005, 26(3): 261 - 266.
- [7] Robert C C. Enhanced coagulation: a preliminary evaluation[J]. J. AWWA, 1995, 87(2): 91 - 103.
- [8] Iriarte-Velasco U, Álvarez-Urriarte J I, González-Velasco J R. Enhanced coagulation under changing alkalinity-hardness conditions and its implications on trihalomethane precursors removal and relationship with UV absorbance[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 55(3): 368 - 380.
- [9] Yan M Q, Wang D S, You S J, et al. Enhanced coagulation in a typical North-China water treatment plant[J]. Wat. Res., 2006, 40(19): 3 621 - 3 627.
- [10] 王占生,刘文君. 微污染水源饮用水处理[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1999,51 - 56.
- [11] Lionel H, Newcombe G, Jean-philippe C. Influence of the character of NOM on the ozonation of MIB and geosmin[J]. Wat. Res., 2002, 36(3): 511 - 518.
- [12] Owen D M, Amy GL, Chowdhury Z K, et al. NOM characterization and treatability[J]. J. AWWA, 1995, 87(1): 46 - 63.
- [13] Kastl G, Sathasivan A, Fisher I, et al. Modeling DOC removal by enhanced coagulation[J]. J. AWWA, 2004, 96(2): 79 - 89.
- [14] Edwards M. Predicting DOC removal during enhanced coagulation[J]. J. AWWA, 1997, 89(5): 78 - 85.
- [15] 严照世,范瑾初. 给水工程[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 1999, 254 - 264.