

臭氧对有机物混凝的影响

刘海龙^{1,2}, 王东升¹, 王敏¹, 王玲¹, 汤鸿霄¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 山西大学环境与资源学院, 太原 030002)

摘要: 采用 PDA (Photometric Disperse Analysis) 和有机物表观分子量分级、有机物化学极性分级技术从絮体形成过程、絮体表现、有机物分子水平变化等方面研究了臭氧预氧化对混凝过程的影响; 并对比了不同混凝剂在预臭氧条件下的混凝过程和效率。结果表明: 臭氧预氧化对混凝过程有复杂的影响, 其剂量和水体有机物特征决定了其对混凝的整体影响效果。有机物分级显示, 臭氧化对有机物结构有重要影响, 导致有机物极性、亲水性组分含量大幅提高 (36.7%), 小分子量组分 ($< 10 \times 10^3$) 大幅增高 (100% 左右); 但总的 DOC 去除率不高 (3.28%)。对 PACl 而言, 在中、低剂量 ($O_3/TOC < 0.7$) 下, 臭氧对絮体形成过程影响较小, 但对絮体沉降性和浊度去除已经有阻碍作用。在中、高剂量下 ($O_3/TOC > 0.7$), 对絮体形成有显著滞后, 浊度、有机物去除效率下降。AlCl₃ 对臭氧化作用反应敏感, 臭氧化在试验剂量条件下, 对絮体形成和浊度、有机物去除都有明显的阻碍作用。

关键词: 臭氧; 预氧化; 有机物分级; PDA

中图分类号: X703.5; TU991.212 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)03-0456-05

Effects of Pre-Ozonation on Organic Matter Coagulation

LIU Hai-long^{1,2}, WANG Dong-sheng¹, WANG Min¹, WANG Ling¹, TANG Hong-xiao¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. School of Environmental Science and Resources, Shanxi University, Taiyuan 030002, China)

Abstract: PDA (Photometric Disperse Analysis), apparent molecular distribution and fractionation of aquatic organic matters were performed. Formation and performance of flocs in coagulation processes were detected. And changes of aquatic organic molecular structure resulted from the influence of pre-ozonation were studied. Complicated effects of O_3 on organic matter coagulations were showed; dosage of O_3 and characteristics of aquatic organic matter were two of the major factors result in whole performance of O_3 on coagulation. Judged from results of fractionation, great influence was made by O_3 , which increased fraction of more polarity and hydrophilic by 36.7% and fraction of molecule smaller than 10×10^3 by 100% or so; but total removal of DOC was limited only 3.28%. When PACl was used as coagulant, less effect on floc formation was observed as $O_3/TOC < 0.7$. With O_3 dosage increasing, floc formation was retarded more and more and removals of turbidity, DOC and UV_{254} were all decreased. AlCl₃ performed badly than PACl under influence of O_3 in almost all the parameters detected in the study. It showed that PACl was superior to AlCl₃ when pre-ozonation were adopted.

Key words: natural organic matter; fractionation; pre-ozonation; coagulation; enhanced coagulation

臭氧化作为预氧化的一种工艺, 它对混凝有复杂的影响作用^[1~4], 对这方面的报道比较混乱。Reckhow 等人认为, 采用臭氧预氧化可以使有机物 UV_{254} 、TOX (Total organic halogen)、TOC 得到明显去除, 但 TOC 和 TOX 的去除率较 UV_{254} 略低^[8]; Singer 等人认为臭氧在 O_3/TOC 为 0.4~0.8 时起助凝剂的作用, 可以提高浊度去除率, 并且对有机物去除也有促进作用^[6~8]; 但另一些研究报告指出, 在一定剂量下, 臭氧提高浊度去除率的同时, 降低了对有机物的去除率^[2]; 还有些报道指出: 臭氧的作用使得有机物平均分子量降低, 导致可由混凝去除的有机物分子数目降低, 从而影响有机物总体去除率^[1]。

臭氧对混凝的作用机理非常复杂, 研究体系又复杂多样, 至今尚无定论。本文采用 PDA、有机物分

级技术进行了臭氧对混凝效果影响的研究, 主要是臭氧预氧化后对混凝中絮体形成的影响; 预臭氧对不同混凝剂混凝效果的影响; 预臭氧对有机物混凝去除效果的影响以及影响机理。

1 材料与方法

试剂材料: 腐殖酸 (华北地区特种化学试剂开发中心)、高岭土、混凝剂 AlCl₃、PACl ($B = 2.5$) 自制; 层析柱, 树脂 XAD-4、XAD-8; 超滤杯, Millipore 超滤膜 (截留相对分子质量 1×10^3 、 10×10^3 、 30×10^3); 高纯氮;

收稿日期: 2005-01-13; 修订日期: 2005-03-02

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601120); 国家自然科学基金项目 (20377047)

作者简介: 刘海龙 (1971~), 男, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为水处理机理及工程应用。

水样使用配水, 见表 1.
配水情况: 用自来水配水, 每 10L 水中含腐殖

酸 20mg、高岭土 20mg、谷氨酸 5mg.
烧杯试验搅拌条件: PDA 在线监测开始 30s 后

表 1 配水各主要指标
Table 1 Main parameters of synthesized water

水样	TOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	浊度/NTU	pH	碱度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	硬度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
配水	4.53	9.58	7.03	63.8	123

开始 100r/min 1min, 投药、250r/min 1min、40r/min 15min、静置沉淀 10min 后, 在液面下 2cm 小心取样.

分级方法: 表观分子量分级用 Millipore 超滤杯和相应超滤膜分级, 压力 0.2~0.3MPa, 浓缩因子 6:1. 化学极性分级使用改进的树脂吸附法^[5].

测试仪器和方法: 臭氧发生器 Ozonizer OS-IN (Mitsubishi Electric); 臭氧产生量用碘量法滴定确定, 接触 10min 后以高纯氮气吹脱 10min 以去除余臭氧保证确定的接触时间.

絮凝指数 (Flocculation Index, FI) 在线监测:

PDA 2000, Rank Brother LTD. TOC/DOC: Pheonix 8000. UV₂₅₄: UV-Vis 8500 Spectrophotometer, 浊度: 2100 NTU.

2 结果与分析

2.1 不同混凝剂在各种预臭氧剂量下对絮体形成的影响

配水投加不同剂量臭氧, 保持接触时间 10min, 清除余臭氧后的水为预臭氧后水. 取一定量预臭氧后水在混凝剂投量保持一致的条件下, 用烧杯试验和 PDA 在线测试絮体形成情况见图 1.

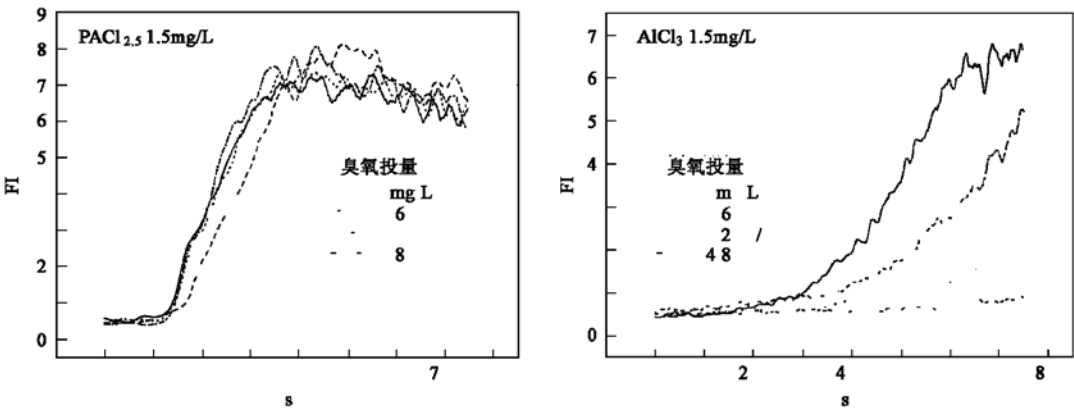


图 1 臭氧对 PACl_{2.5}和 AlCl₃絮凝的影响
Fig. 1 Effects of pre-ozonation on coagulation of PACl_{2.5} and AlCl₃

AlCl₃ 作混凝剂, 絮体形成比较缓慢, FI 曲线表现为随着絮凝时间逐渐爬升的状态, 而且在监测时间内, 没有达到最高峰. 在臭氧剂量在 3.2、4.8 mg/L 预氧化作用后, FI 爬升更加缓慢, 在絮凝期间形成的 FI 最大值较小, 且预臭氧投加量越高, FI 最大值越小. 显示在这样的预臭氧剂量下, 絮凝过程受到负面影响, 絮体形成更加缓慢, 而且随着臭氧剂量的加大影响越发显著; 沉降性能差; 对浊度、UV₂₅₄ 和 DOC 的去除率下降.

用 PACl 作混凝剂, 絮体形成较快, FI 在投药后 240s (即图 1 中 330s) 达到高峰, 预臭氧对絮体形成

有影响, 随着臭氧剂量的加大 (≥4.8mg/L), FI 上升滞缓, 但也可以在 250s (即图 1 中 340s) 后达到最高; 而且不同剂量预臭氧条件下 FI 的最大值差距不明显. 以上数据显示, 在絮体形成的速度和絮体粒径方面受预臭氧影响较小. 然而值得注意的是, 预臭氧 ≥3.2mg/L 时, 絮体的沉降性能明显降低, 在试验沉淀时间后, 较没有经过预臭氧处理的水中仍然存在大量的大絮体; 浊度的去除率有明显降低, 对 UV₂₅₄ 和 DOC 的去除率也下降.

臭氧对不同碱化度 (B 值) 混凝剂混凝影响情况如图 2 所示.

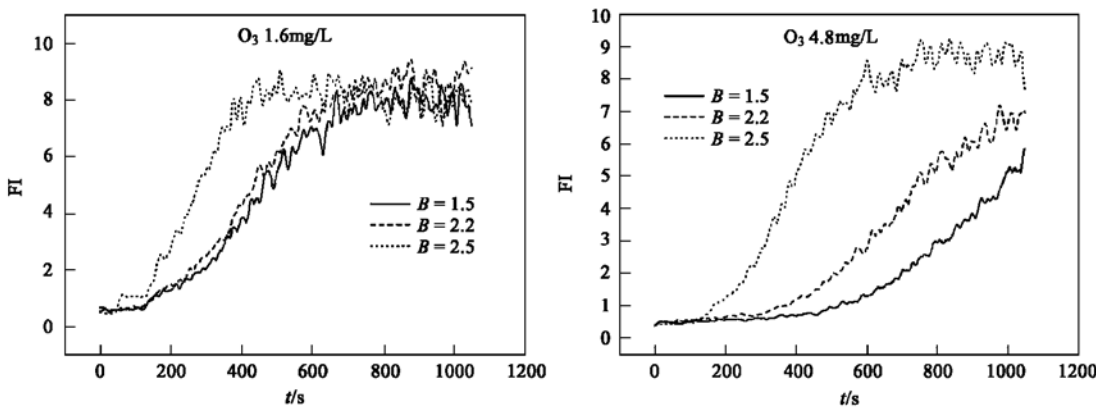


图 2 臭氧对不同 PACl 的影响
Fig. 2 Effects of pre-ozonation on different PACl

从絮体形成和形态上看, PACl 对臭氧预氧化有较强的适应性; 而且随着 B 值(碱化度)的增加, 臭氧的影响逐渐降低. 其中, B 值为 2.5 的 PACl 具有良好的适应性, 在试验臭氧剂量下, 絮体形成较好, 而且浊度、DOC、UV₂₅₄ 处理效果也维持在较好水平.

2.2 臭氧预氧化对有机物混凝的影响

对配水进行预氧化后, 用 PACl 作混凝剂, 烧杯试验的结果见表 2.

表 2 臭氧预氧化对有机物混凝的影响

Table 2 Influence of pre-ozonation on organic matter coagulation

指标	O ₃ 接触投 量/ mg•L ⁻¹	PACl 投量/ mg•L ⁻¹			
		0.00	0.75	1.50	3.00
UV ₂₅₄	0.0	0.092	0.075	0.067	0.051
	0.5	0.074	0.059	0.053	0.048
	0.8	0.059	0.055	0.048	0.041
	1.5	0.049	0.045	0.039	0.035
	2.0	0.049	0.045	0.040	0.035
	3.0	0.052	0.046	0.043	0.040
DOC/ mg•L ⁻¹	0.0	2.02	1.93	1.72	1.50
	0.5	2.00	1.92	1.71	1.48
	0.8	1.97	1.89	1.69	1.44
	1.5	1.95	1.87	1.68	1.43
	2.0	1.98	1.88	1.69	1.42
	3.0	2.05	1.97	1.78	1.66

水体有机物在臭氧作用下, UV₂₅₄ 去除效果明显 (40%~50%), 但 DOC 去除率变化不大 (大约 2%~3%). 表明水体有机物结构变化明显, 不饱和键、共轭体系被氧化饱和或分解; 但在试验中, 臭氧矿化

能力不强, 绝大部分有机物得不到彻底去除.

在试验条件下, 随着混凝剂剂量的增加, 有机物去除率显著提高, PACl 投量为 3.0 mg/L 时, 去除率达到 24%; 预投加 0.5~1.5mg/L 的臭氧对总体有机物去除有一定促进作用, 当混凝剂投量为 3.0 mg/L 时, 效果较显著, 显示在原水中一些较易矿化的成分被氧化去除; 臭氧投量 > 1.5mg/L 后去除效果变差.

2.3 有机物分级试验结果

利用有机物表观分子量分级和树脂分级技术, 对原水、预氧化 (O₃/TOC = 0.98) 水和沉后水进行分级表征, 分级样品测 DOC 和 UV₂₅₄. 分级表征的结果如图 3、图 4 所示.

水体中有机物成分在经过预氧化处理后发生了明显的变化. UV₂₅₄ 明显降低 (30%)、DOC 也有少许降低 (约 3% 左右), 表明有机物在 (本试验剂量的) 臭氧作用下, 结构变化明显, 但矿化效果不高. 分子量分布中 (如图 3、图 4 所示)、大分子有机物 (相对分子量在 10 × 10³ 以上) 成分明显降低, 相对分子量 10 × 10³ 以下小分子显著增加 (100% 左右); 化学极性分级中, 亲水性有机物明显升高 (增加 36.7%). 表明臭氧化使水体有机物分子量变小, 化学极性、亲水性增加; 同时总体上显著降低了致 UV₂₅₄ 物质, 但总体 DOC 去除率不高 (3.28%). 臭氧的作用使颗粒物 Zeta 升高 (负值更大), 导致混凝剂需要量增加, 在同样混凝剂剂量下混凝效率下降, 与报道基本一致^[1].

3 讨论

从臭氧化对不同混凝剂混凝效果影响方面看,

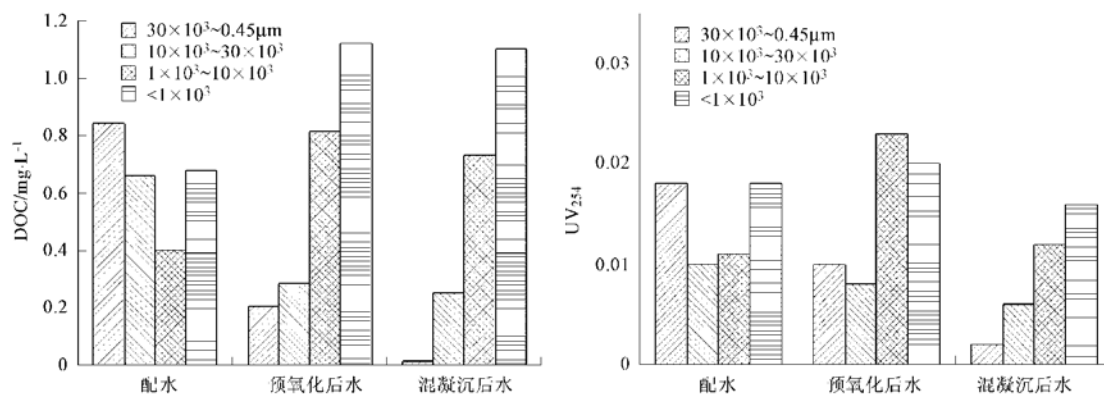


图3 表观分子量分级

Fig. 3 Apparent MW distributions

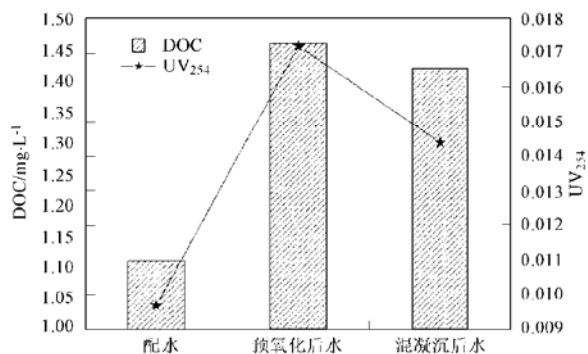


图4 亲水性有机物级分

Fig. 4 Fractions of hydrophilic organic matter

虽然铝盐 AlCl_3 作混凝剂有较高的单位铝正电荷, 电中和能力比较强, 但其受到臭氧的影响却非常明显: 絮体形成缓慢, 粒径变小, 沉降能力差; 沉后水浊度升高、有机物 (DOC) 去除效果变差。恰恰相反, PACl 单位铝正电荷较低, 中和能力较铝盐为弱, 但絮体的形成过程和絮体粒径等受到臭氧影响较微弱。臭氧投量 3.2mg/L 以下时, 絮体形成过程基本不受影响, 浊度、DOC 有机物去除率维持在较高水平。这些提示在臭氧对有机物混凝影响机理中, 产生电中和作用可能只是机理的一个分支或者是众多机理中的一种, 预先形成有效的聚合铝离子在混凝中起极为重要的作用。根据浊度、有机物去除效率的变化、絮体形成和有机物分级表征结果, 可以认为在有机物混凝中, 臭氧的作用可能产生多种的有机物小分子, 其中一部分可能作配体与铝发生作用, 导致铝离子与之结合成小分子或溶解性铝化合物, 阻碍铝离子水解或者阻碍铝混凝有效成分的形成, 铝离子或者初级水解产物只能提供电中和能力, 其架桥能力被严重破坏, 絮体形成过程受阻, 从而影响混凝效

果的发挥。一方面导致残余铝的升高; 另一方面导致有机物去除率的降低。这种看法从 Grasso 等人对沉后水残余铝测定的结果^[9]中可以得到初步的证实。而 PACl 中预先合成了一定程度的水解成分, 存在大量的铝聚合体, 是混凝中的有效成分。在本试验中使用的 PACl 中 B 值为 2.5 , 其中聚合铝 Alb 的含量大于 70% , 预先形成的铝聚合体尤其是形态分布中含有大量的 Al_{13} 及其聚合体, 有较强的稳定性。投加入水中后对水解反应有一定的惰性, 在相当长的时间内和不同的 pH 环境中, 可以保持其形态基本不变。这种特性可能同时阻碍了臭氧氧化产物 (有机物小分子配体) 对铝的配合作用, 维持了 Al_{13} 其原有的最佳有效形态, 由于其分子量较大而且整体电荷值较高, 因而趋向吸附的力量很强, 将会优先结合到颗粒物上。可以认为, 正是 Al_{13} 在水溶液中一定时间内保持其形态稳定, 不仅维持了一定的电中和能力, 而且有较强的架桥能力, 因此受到臭氧氧化影响较为有限, 在中、低 O_3 剂量下, 絮体形成过程和絮体粒径均未受到明显影响, 对浊度、 UV_{254} 和 DOC 的去除效果也较好。

4 结论

(1) 臭氧预氧化对混凝有重要影响, 且与臭氧投加量有明显的相关性; 助凝效果不明显: 使用 PACl 作混凝剂, 臭氧在一定剂量 ($\text{O}_3/\text{TOC} > 0.7$) 下导致絮体形成缓慢、滞后, 絮体在整个絮凝过程中无法快速长大、沉降性能差; 在低剂量 ($\text{O}_3/\text{TOC} < 0.7$) 影响较为微弱。从浊度、 UV_{254} 、DOC 的去除率上可以看到影响效果, 试验中未观测到臭氧的助凝作用。

(2) 臭氧对水体有机物的结构产生重要影响: 在臭氧作用下, 有机物分子量变小, 极性增加, 亲水性

增强,同时产生小分子配体与铝离子形成溶解性产物,可能是对混凝产生负面作用的重要原因。

(3) 不同混凝剂对预臭氧作用的表现迥异:以 PACl 作混凝剂,在中、低剂量($O_3/TOC < 0.7$)下,臭氧对絮体形成过程影响较小,但对絮体沉降性和浊度去除已经有一定阻碍作用。在中、高剂量下($O_3/TOC > 0.7$),对絮体形成有显著影响,对浊度、有机物去除效率有显著的不利影响;且以 $PACl_{2.5}$ 的臭氧适应性最佳。 $AlCl_3$ 对臭氧化作用反应敏感,臭氧化在试验剂量条件下,对絮体形成和浊度、有机物去除都有明显的阻碍作用。

(4) 试验中不同混凝剂对臭氧作用的不同表现可以被电中和和架桥机理部分解释,但很明显其中还有其他的影响机理;此外,试验中发现,虽然絮体形成过程和粒径未发生明显变化,PACl 混凝后的水中有明显的大絮体悬浮,不易沉降。

参考文献:

[1] Marc Edwards, Mark M Benjamin. Effect of Preozonation on

Coagulant-NOM interactions [J]. JAWWA, 1992, **84**(8): 63 ~ 72.

[2] Orren D Schneider, John E Tobiason. Preozonation Effects on Coagulation [J]. JAWWA, 2000, **92**(10): 74~ 87.

[3] James K Edzwald, John E. Tobiason. Enhanced Coagulation: US Requirements and A Broader View [J]. Water Science & Technology, 1999, **40**(9): 63~ 70.

[4] Tobiason J E, *et al.* Effects of Ozonation on Optimal Coagulant Dosing in Drinking Water Treatment [J]. J. Water SRT Aqua., 1995, **44**(3): 142~ 150.

[5] Peir-Chi Chiang, E E Chang, C H Liang. NOM Characteristics and Treatabilities of Ozonation Processes [J]. Chemosphere, 2002, **46**(6): 929~ 936.

[6] Amy G L, *et al.* Molecular Size distributions of dissolved organic matter [J]. JAWWA, 1992, **84**(6): 67~ 75.

[7] Philip C Singer. Assessing ozonation research needs in water treatment [J]. JAWWA, 1990, **82**(10): 78~ 88.

[8] Reckhow D A, Singer P C. The removal of organic halide precursors by preozonation and alum coagulation [J]. JAWWA Assoc., 1984, **76**(4): 151~ 157.

[9] Grasso D, Weber W J. Ozone-induced Particle Destabilization [J]. JAWWA, 1988, **80**(8): 73~ 81.