

典型南方水强化混凝有机物分级处理研究

刘海龙^{1,2}, 夏忠欢¹, 王东升¹, 汤鸿霄¹, 张金松³

(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; 3. 深圳自来水集团有限公司, 深圳 518031)

摘要:采用强化常规工艺,对有效去除水体有机物,降低 DBP 前驱物进行了系统研究.通过烧杯试验和现场试验(中试和生产性试验)对强化混凝和使用 PAM 作助凝剂进行了对比;着重利用吸附树脂 DAX-8 的选择性吸附作用,测定了原水、沉后水的有机物分离分级组成状况.发现强化混凝和助凝强化对亲水性致 UV₂₅₄ 物质有较好地处理效果,去除率可达 90% 以上;现场条件下强化混凝对疏水碱性物和疏水酸性物有较好的处理能力,相应去除率分别为 66% 和 35%;助凝强化对亲水性有机物效果较好,相应去除率为 45% 左右;但二者总体去除 TOC 效果相当.

关键词:强化混凝;PACl;PAM;有机物分级

中图分类号:X703.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2006)05-0909-04

Enhanced Coagulation and NOM Fractionation Study of a Typical Southern Water

LIU Hai-long^{1,2}, XIA Zhong-huan¹, WANG Dong-sheng¹, TANG Hong-xiao¹, ZHANG Jin-song³

(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 Resource, Shanxi University, Taiyuan 030002, China; 3. Shenzhen Water Group Co. Ltd., Shenzhen 518031, China)

Abstract: Systematic studies on enhancing normal treatment processes were performed in order to remove aquatic organic matter economically and efficiently. Enhanced coagulation and polymer coagulant-aid coagulation were compared through jar tests and on-spot experiment (Pilot-scale and full-scale experiment). Fractionations of raw water and water after treatments of above two strategies were performed based on selective adsorption of resin DAX-8. It was found that matters causing UV absorbance at 254nm were well removed by above two treatments; removals of which could be achieved 90% or more. Hydrophobic bases and acids fractions were more removed under enhanced conditions with removals 66% and 35% respectively; while hydrophilic fraction could be better removed by about 45% using polymer coagulant aids. But the whole removals of the two strategies were almost equal.

Key words: enhanced coagulation; PACl; PAM; fractionation

天然有机物(NOM)广泛存在水体中,在水处理的终端出水中也无法彻底去除.由于有机物的存在不仅造成色、嗅、味等方面严重影响水质,促进或复杂化水体中污染物的迁移;而且在水处理工艺中增大药剂的消耗,更重要的是在氯化消毒过程中生成的 DBP (Disinfection by-product) 如 THMs、HAAs 等对人体健康产生危害^[1~3].为了去除 DBP,尽量降低水体中天然有机物、尤其是 DBP 前驱物是关键,通常把 TOC 的去除作为去除 DBP 前驱物的主要替代指标.

通过对混凝过程的研究发现,在适当的温度和 pH 值条件下,在一定范围内,随着混凝剂投量的增加,有机物的去除率随之提高(被称作强化混凝)^[4~6],而出水浊度并不至变差.强化混凝不仅技术上可行,而且经济上也是可行的,相较那些复杂而且昂贵的设备改造、工艺改进方案,强化混凝被认为是处理 DBP 前驱物的最佳可行性技术(best available technology, BAT).但是,强化混凝也存在

着一系列相应问题,如由于投药量的加大和 pH 值的调整,导致污泥产量加大、后续处理压力增大,出水余铝、余铁含量增多等.为解决此类问题并提高处理效果,对原水进行优化混凝以及有机高分子助凝强化处理是近年来广泛研究的方向.

本文对试验原水进行了强化混凝和助凝强化处理效果的对比;并对原水进行了有机物分级实验研究,使用吸附树脂可以把原水分为疏水性碱、疏水性酸、中性物和亲水性物质 4 类;并且结合现有条件和处理工艺情况,进行强化混凝和有机高分子助凝处理后有机物变化情况的研究.实验水体是典型的中国南方水质,水源均为水库原水,由江河水补给;各水库水源均主要来自远距离输送的原水,年使用量占全年总水量的 90% 以上.原水水质基本属于地表

收稿日期:2005-03-23;修订日期:2005-06-13

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Ⅱ级,但是有些指标有时低于地表水Ⅱ级标准.水质基本特征为“低浊度、高藻类、微污染”,而且水质随季节、气候有较大波动.现有水厂均采用“混凝、沉淀、过滤、消毒”的常规净水工艺流程;混凝剂一般选用聚合氯化铝(自产).

1 材料与方法

1.1 材料和水样

吸附树脂:DAX-8;玻璃层析柱:内径 ϕ 2.5cm、长 50cm;索式提取装置;紫外-可见分光光度计;浊度仪;高灵敏度的 TOC 分析仪;六联搅拌仪;深圳中润公司.

NaOH,HCl 使用优级纯.

样品准备:试验原水是 2003-11 取水厂入厂原水,取测温度、pH 值、浊度、碱度、TOC 等指标;取部分原水,分离分级原水加压过 $0.45\mu\text{m}$ 膜,膜材料可为玻璃纤维或银质的,必要时也可以采用特殊处理后的普通纤维滤膜.

1.2 试验方法和流程

混凝条件:自来水厂实际混凝剂投量 $1.0\sim 1.5\text{mg/L}$;通过烧杯试验确定强化混凝条件、助凝强化条件.烧杯实验条件:烧杯试验采用六联搅拌仪,分别取原水 1L 注入到方形烧杯中,在加药管中分别加入 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0mL 常用碱铝;助凝剂强化试验中 PAM 投加量为 0.1mg/L 、投入点为快搅 1min 后;搅拌条件:250r/min 2min、40r/min 15min、静置 20min 后取样口取样.

对原水的有机物进行分析,测定浊度、TOC、 UV_{254} 等指标;利用吸附树脂进行有机物分级,有机物分级流程见文献[1, 6, 8].方法简述如下:水样

经 $0.45\mu\text{m}$ 膜过滤后,以 200mL/h 流速通过预处理后的装有 80mL DAX-8 树脂的层析柱,疏水性碱性有机物(Hob)和疏水性中性有机物(Hon);流出液用优级纯 HCl 调整到 pH2.0 后,通过另 1 个装有 60mL DAX-8 树脂的层析柱,疏水性酸性有机物(Hoa)被吸附,流出液为亲水性有机物(Hi).试验中各部分水样的体积和 TOC、 UV_{254} 都经过检测,经过平衡计算各级分有机物的含量.试验证明,此方法的回收率在 $90\%\sim 110\%$ 之间.

对原水进行强化混凝、助凝强化混凝,取样测浊度、DOC、 UV_{254} 等指标;对强化混凝及助凝强化沉后水进行有机物分级,所得级分测 DOC、 UV_{254} .

2 结果与讨论

2.1 原水强化混凝特征

用工业聚合铝为主混凝剂完成对强化混凝条件的确定.通过烧杯实验进行强化混凝和有机高分子助凝剂强化混凝,结果如图 1 所示.可以看出,浊度处理最佳区域在 $2\sim 4\text{mg/L}$ 投量之间;而 TOC 去除则随着 PACl 投量增加而增加.沉后水 TOC 含量在 $1\sim 5\text{mg/L}$ 时持续在下降(去除率 $12\%\sim 30\%$),到 5mg/L 时,残余浊度已经开始升高,TOC 去除率可达 31%.为保证浊度去除率,强化混凝所选剂量应在此范围($1\sim 4\text{mg/L}$)以内;为降低成本,选择符合浊度和 TOC 处理要求的较低投量(2.0mg/L).以上实验为例:强化混凝在不降低浊度去除效率的前提下,通过增加混凝剂投量可以提高 TOC 的去除率,由常规混凝的 20%左右提高到 30%左右.

阳离子型 PAM 是 1 种线形的水溶性聚合物^[9],其分子长链上带有大量的侧基,具有电中和

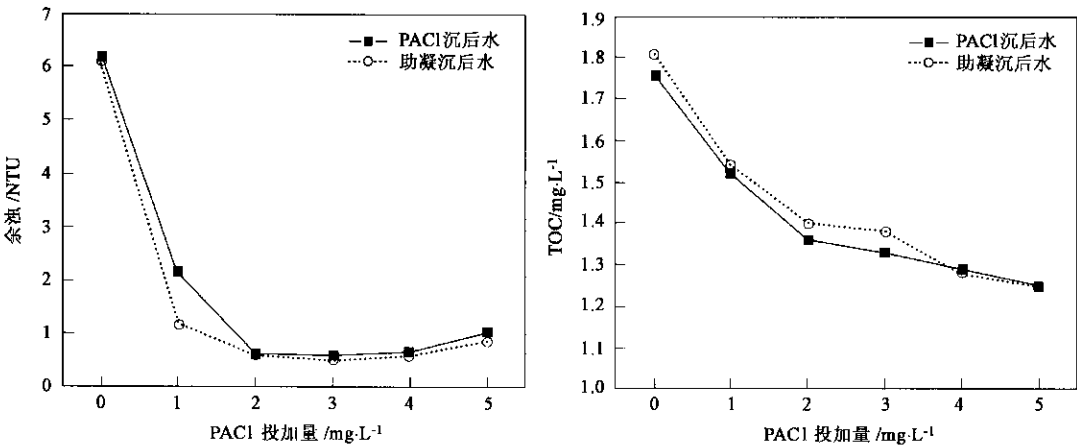


图 1 原水 PAM 强化混凝特征
Fig. 1 Characteristics of coagulation with addition of PAM

能力,不仅可以用作脱稳剂,更突出的是其架桥作用,可以在 2 个或多个胶体微粒之间起架桥作用,以促进絮体增大、促进沉降。

在生产性试验中通过显微成像技术观察到絮体粒径有 10 % 左右的增长,通过对反应池絮体分形维数和等效粒径的分析,认为投加 PAM 助凝可以有效地增大生成絮体的粒径(增大 10 % 左右),并在一定程度上提高絮体密实度和絮体的沉淀性能,提高沉淀出水水质。

从絮体形态及沉淀池出水情况观察,投加 PAM 助凝剂后,絮体形成快、粒径增大、比较结实、抗冲击能力强、形态好、沉降性能好,在一定程度上可以改善沉后水浊度去除率。同时,对出水的余铝含量也有明显地降低作用,沉后水从 0.366mg/L 降到 0.168mg/L。烧杯试验以及前期中试试验和生产性实验结果都证明,对于浊度的去除而言,助凝强化可以在主混凝剂投量较低时就达到较高的去除率;但对 TOC 的去除,强化混凝和助凝强化区别不大。对此原因利用吸附树脂对原水、沉后水有机物组成进行了进一步的分析。

2.2 有机物分级状况

采用有机物吸附树脂分级方法,对试验原水进行有机物分级得出以下结果如图 2 所示。

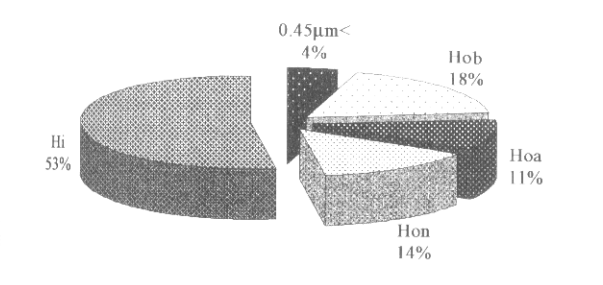


图 2 原水有机物分级特征
Fig. 2 Fractions of organic matter in raw water

烧杯试验进行强化混凝和有机高分子助凝剂强化混凝条件为:以 2.0mg/L 投加或在投加 2.0mg/L 快搅 1min 后投加 0.1mg/L PAM 助凝剂。结果见表 1。

经过强化混凝和高分子助凝剂强化处理后水体的沉后水有机物分级结果见图 3。

表 1 处理方法和结果

Table 1 Treatment methods and results				
处理方法	PACl 投量 /mg·L ⁻¹	PAM 投量 /mg·L ⁻¹	沉后水浊 度/NTU	沉后水 TOC /mg·L ⁻¹
强化混凝	2.0	0	1.89	1.14
助凝强化	2.0	0.1	1.78	1.09

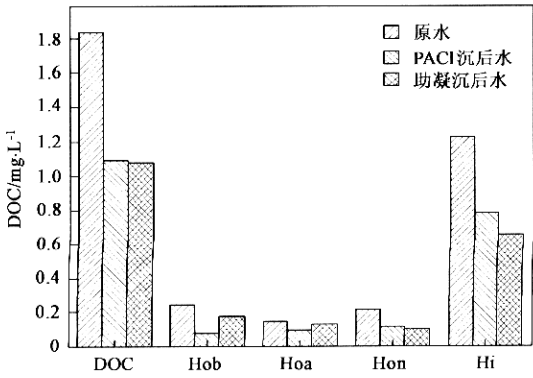


图 3 溶解性有机物分级表征结果
Fig. 3 Fractions of DOC

由图 3 可见,原水经过强化混凝和助凝剂强化处理后,有机物去除率达到 30 % ~ 40 % 左右,明显高于常规混凝(15 % ~ 20 % 左右);但是 2 种处理方法有机物去除率差别不大,这一点和以往的实验结果一致;所有沉后水中,以亲水性有机物为主,显示强化混凝和助凝强化混凝对亲水性有机物的处理能力较弱、去除率较低;疏水性碱类、酸类的处理效果方面,助凝剂助凝效果(去除率 28 %)比强化混凝效果(去除率 66 %)差;而对处理亲水性和中性有机物助凝强化有较强效果(见图 4)。增加 PACl 投药量提高有机物去除率的主要机理是电中和沉降和吸附共沉淀;而 PAM 助凝除了上述机理外,由于 PAM 上有很多侧基,可以和某些有机物结合^[10],因而促进某些有机物的去除(如 Hi、Hon),另外 PAM 长链粘结多个颗粒可以形成更大、更密实的絮体,促进沉淀^[2],但可能占据絮体上有机物的吸附位点,因而沉后水中余浊降低,但某些有机物的去除率则有降低(如 Hoa、Hob)。

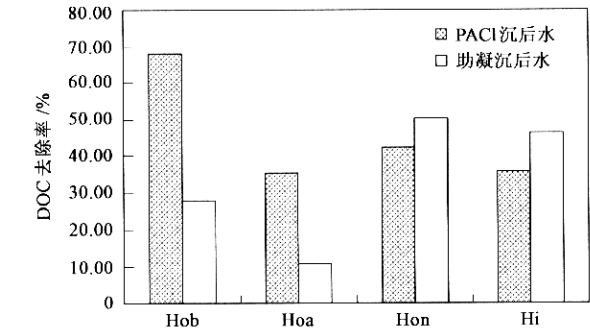


图 4 处理后溶解性有机物分级去除率
Fig. 4 DOC Removals of different fractions after treatment

对 UV₂₅₄ 的去除效果见图 5。254nm 是水体中芳香族化合物或具有共轭双键化合物在紫外区的吸收峰位,对于测定水中天然有机物如腐殖质有重要

意义;UV₂₅₄可以被用以作为 TOC 和 THMs 前体物的代用参数^[7]. 强化混凝和助凝强化处理对 UV₂₅₄ 有一定的去除,去除率 50% 左右;去除率高于 DOC 的去除率(30% ~ 40%). 对各个级分有机物的 SUVA(Specific Ultraviolet Absorbance)值计算结果列于表 2 中.

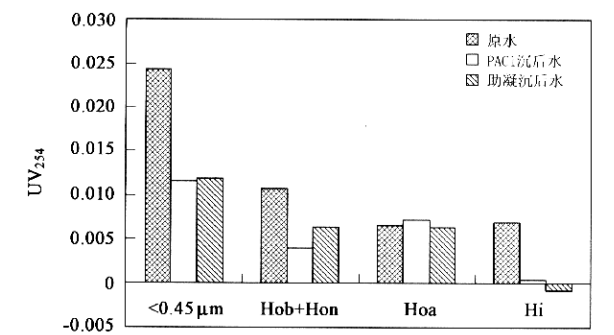


图 5 处理后溶解性有机物分级表征结果 UV₂₅₄
Fig. 5 Fractions of UV₂₅₄ after treatment

表 2 原水和分级后的 SUVA

Table 2 SUVA of raw water and fractions after treatment

SUVA	原水	PACl 沉后水	助凝沉后水
总体	3.21	1.1	1.1
疏水碱 + 中性	4.32	5	3.6
疏水酸类	1.8	3.27	2.6
亲水性有机物	0.56	0.05	0.12

根据 Edzwald 等人的分类标准,原水 SUVA 为 3.21,2<SUVA<4 表明原水中有机物成分主要是腐植质和其他疏水性、亲水性有机物混合组成;分子量范围较广.原水有机物分级处理结果中,疏水性碱类的 SUVA 值 4.32,可见疏水性碱类以大分子量、疏水性分子存在,一般认为混凝处理可以有效地去除此类物质.结果显示沉后水分级结果对此类物质强化混凝去除率可达 66% 以上,高于助凝强化(28% 左右).中性和亲水性有机物,SUVA 在 2.0 以下,分级处理证明:采用助凝强化相对强化混凝而言可以提高去除效果.对不同性质的有机物,2 种强化处理方法在去除效果上有明显的不同;但是二者在总体 TOC 的处理效果上差别不大.经过强化混凝或者助凝强化后的沉后水 SUVA 值由 3.21 降低到 1.1,表明混凝对致 UV₂₅₄ 物质有去除效果^[6, 9].

在分级处理后,各个级分的 UV₂₅₄ 变化差异比较大:在原水中 UV₂₅₄ 分布比较均匀,经过强化混凝处理和助凝强化处理后,UV₂₅₄ 出现明显变化;对亲水性物质和疏水性碱都有明显降低,并且与上述 TOC 去除结果相一致;2 种处理方式在试验中亲水

性物质 UV₂₅₄ 去除比较完全;助凝强化对亲水性有机物有较好的去除作用,对 DOC 和 UV₂₅₄ 的结果都表明这一点,相互印证.

3 结论

- (1) 实验原水有机物中以疏水性、亲水性物质各占一半,SUVA 显示原水中有机物为混合腐殖质和其他有机物,适于通过强化混凝工艺去除.
- (2) 投入有机高分子助凝剂,最突出的优点是能够在保持浊度去除率相当的前提下降低主混凝剂投量 30% 左右;另外可以有效地增大生成絮体的粒径(增大 10% 左右),并在一定程度上提高絮体密度,提高絮体的沉淀性能,可以在一定程度上提高浊度去除率,但是在提高 TOC 去除率方面影响不大.
- (3) 经过强化混凝和助凝强化后分级表征显示,强化混凝对有机物分级各种级分都可以得到一定程度的去除,去除率 28.57% ~ 68%;沉后水有机物仍然以亲水性物质为主;PAM 助凝对疏水性中性物和亲水性物质的去除率有所提高;而对疏水性酸、碱成分的去 除率较强化混凝为低;2 种处理方式在试验中亲水性物质 UV₂₅₄ 去除比较完全.

参考文献:

[1] Christian Volk, *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): 3247 ~ 3257.

[2] James K Edzwald, John E Tobiasson. Enhanced coagulation: US requirements and broader view [J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1999, **40** (9): 63 ~ 70.

[3] Stuart W Krasner, Gary Amy. Jar-test evaluations of enhanced coagulation [J]. *JAWWA*, 1995, **87** (10): 93 ~ 106.

[4] Marc Edwards. Prediction DOC removal during enhanced coagulation[J]. *JAWWA*, 1997, **89** (5): 78 ~ 89.

[5] Kirsten N, Exall Gary, Vanloon W. Using coagulants to remove organic matter[J]. *JAWWA*, 2000, **92** (11): 93 ~ 102.

[6] Kimberly Bell-Ajy, Morteza Abbaszadegan, *et al.* Conventional And Optimized Coagulation For Nom Removal[J]. *JAWWA*, 2000, **92** (10): 44 ~ 58.

[7] James K Edzwald, William C Becker, Kevin L Wattier. Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors [J]. *JAWWA*, 1985, **77** (4): 122 ~ 133.

[8] Croue J P, Martin B, *et al.* Isolation and characterization of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances of a reservoir water [J]. *JAWWA*, 1994, **86** (12): 73 ~ 81.

[9] 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.

[10] 严瑞瑄.水处理剂应用手册.[M].北京:化学工业出版社,2000.