

应用强化混凝过程控制水中剩余腐殖酸与残留铝

李明, 曾光明*, 张盼月, 曲云欢, 蒋剑虹, 蒋明

(湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 为达到最大的腐殖酸去除和最小的铝残留, 采用了强化混凝技术, 研究了各因素对混凝过程的影响. 实验结果表明, 在 20 ℃, pH 为 6~6.5, AlCl_3 投加量为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的条件下, 控制水中的剩余腐殖酸在 0.04 cm^{-1} 以下, 并能同时有效控制残留铝在 0.1 mg/L 左右. 加入 0.01 mol/L 的 CaCl_2 对混凝效果有一定的促进作用. 同时由于原水中悬浮颗粒随季节变化, 模拟了不同投量的高岭土对腐殖酸去除过程的影响.

关键词: 强化混凝; 腐殖酸; 残留铝; CaCl_2 ; 高岭土

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)10-2057-04

Control of Residual Humic Acid and Residual Aluminium in Water with Enhanced Coagulation

LI Ming, ZENG Guang-ming, ZHANG Parryue, QU Yun-huan, JIANG Jian-hong, JIANG Ming

(College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Control of residual humic acid and residual aluminium in water with enhanced coagulation was investigated. The influence of various factors on the coagulation was studied, in order to reach the maximum humic acid removal and the minimum aluminium residue simultaneously. Results showed that residual humic acid was controlled below 0.04 cm^{-1} and residual aluminium kept at about 0.1 mg/L in water with pH value between 6 and 6.5, the AlCl_3 dosage of $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, under the temperature of 20 ℃. Addition 0.01 mol/L of CaCl_2 could improve the enhanced coagulation effect. Because the suspended granule concentration changes with seasons, the influence of the kaoline dosage on the humic acid removal process was studied.

Key words: enhanced coagulation; humic acid; residual aluminium; CaCl_2 ; kaoline

水源水中天然有机物(NOM)的存在会严重影响饮用水的质量. 天然有机物主要包括腐殖质、微生物分泌物、其它由植物组织或动物粪便溶解于水中的有机物, 其中以腐殖质为主. 腐殖质在天然水体中表现为带负电荷的大分子有机物, 可以与水中大多数成分进行离子交换和络合, 增大了一些本来难溶于水的元素和微污染物在水环境中的溶解度, 增强了其迁移能力. 更为重要的是, 在进行饮用水预氯化消毒时, 氯与水中有机物, 如腐殖酸和富里酸等发生氧化反应和亲电取代反应, 产生易挥发和不易挥发的氯化有机物, 如三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)等消毒副产物(DBPs)^[1]. 这些卤化有机化合物多是致癌物或诱变剂^[2,3]. 另外, 残留在水中的有机物中可生物降解的部分可以被细菌作为能量和碳源利用, 促进细菌在配水系统中的再生长和大肠杆菌的出现^[4,5]. 强化混凝是在水厂常规处理流程的基础上, 通过增加混凝剂用量, 改善混凝条件等, 有效去除水中的 NOM.

目前采用最多的混凝剂是铝盐. 由于过量摄入铝会引起老年痴呆症、记忆力衰退、骨质疏松、肾功能失调等疾病, 铝对人体健康的影响越来越引起关

注, 我国卫生部新颁发的《生活饮用水卫生规范》中规定饮用水中铝含量不得高于 0.2 mg/L ^[6]. 而目前国内虽然对铝盐混凝去除有机物研究较多, 但很少同时考虑残留铝的量.

本文以同时达到最大的腐殖酸去除和最小的铝残留为目的, 主要研究了温度、pH、混凝剂的投加量、阳离子助凝剂对混凝过程的影响. 同时由于原水中悬浮颗粒随季节变化, 模拟了投加不同量的高岭土对腐殖酸去除过程的影响.

1 材料与方法

1.1 实验模拟水样

由于水体中腐殖酸含量随季节和水体环境而变化, 为了保持实验的稳定和一致性, 实验采用模拟配水方式. 将干燥的腐殖酸固体碾磨成微细粉末, 称取

收稿日期: 2005-09-09; 修订日期: 2005-10-24

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2001AA644020, 2003AA6441010, 2004AA649370); 国家杰出青年科学基金项目(50225926, 50425927); 中国博士后科学基金项目(2004036127)

作者简介: 李明(1981~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理絮凝学, E-mail: liming0514@tom.com

* 通讯联系人

一定量腐殖酸粉末, 并加入 NaOH 溶液调 pH 为 12, 缓慢溶解过滤备用. 同时以 HCl 溶液调 pH 并重新标定, 稀释过程采取二次蒸馏水. 取一定量的腐殖酸溶液, 配成 10 mg/L 的腐殖酸水样^[7].

1.2 实验方法

于快速搅拌下 (200 r/min) 向 500 mL 水样中加入一定量的混凝剂, 快搅 2 min 后, 以 50 r/min 的转速慢搅 15 min, 静置沉降 15 min 后取上清液过滤, 检测过滤水样的 UV-254 和残留铝浓度. UV-254 用紫外分光光度计测定, 铝的浓度用铝试剂分光光度法测定.

1.3 实验仪器

MY3000-6B 普通型混凝试验搅拌机;

pHS-3B 型精密酸度计;

岛津 2550 紫外可见分光光度计.

2 结果与讨论

影响混凝过程的因素主要有: 水温、pH、阳离子的加入和搅拌强度. 腐殖酸类有机物通常含有较多的官能团, UV-254 在很大程度上为腐殖酸类有机物所构成^[8].

混凝去除有机物的机理被认为主要是电性中和以及金属离子产生的水解产物(金属氢氧化物)对有机物的吸附作用^[9]. 在此过程中, 通过絮凝体的形成及大颗粒对微细颗粒及铝离子和其络和离子的吸附, 在去除水中的腐殖酸的同时, 也大幅度地降低了水中残余铝^[10]. 残留铝在溶液中以单体、腐殖酸铝盐络合物和铝的水解产物状态存在, 沉淀和过滤后, 它们有可能仍然存在于溶液中.

2.1 水温对腐殖酸去除和残留铝浓度的影响

水温对混凝过程的影响很大, 但对此进行的研究较少. 据报道^[11], 由于低温减慢了混凝反应速度和颗粒物的分子热运动速度, 提高了水的粘度, 改变了混凝剂水解的速度和程度, 从而会改变絮凝体的结构, 增加混凝剂的用量. 在 5~6 月份 (20 °C ± 2 °C) 和 11~12 月份 (5 °C ± 2 °C) 时进行温度对比实验, 实验结果见图 1 和图 2.

要使 UV-254 的剩余量为 0.02 cm⁻¹, 温度为 20 °C 时所需 AlCl₃ 浓度为 0.5 × 10⁻³ mol/L, 而 5 °C 时所需剂量上升到 2 × 10⁻³ mol/L, 低温时明显需要增加混凝剂用量. 在相同的混凝剂投加量下, 低温时残留铝的浓度比高温时高 (见图 2). 研究还发现, 随温度下降, 混凝的最佳 pH 上升, 水温为 5 °C 时, 最优 pH 范围为 6~7, 而 20 °C 时最优 pH 下降到 5.5~

6.5.

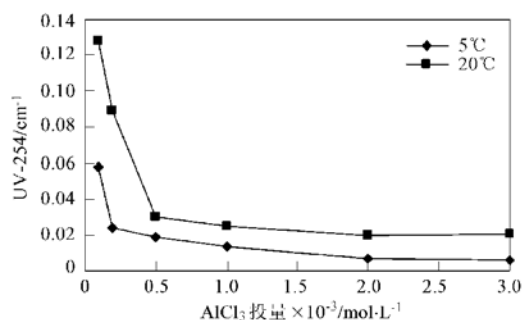


图 1 不同温度时剩余腐殖酸随 AlCl₃ 投量的变化

Fig. 1 Residual humic acid as a function with the dosage of AlCl₃ at different temperatures

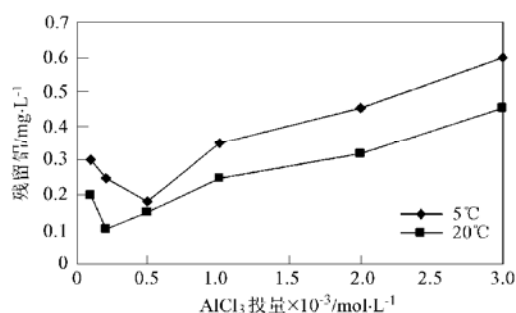


图 2 不同温度时残留铝随 AlCl₃ 投量的变化

Fig. 2 Residual aluminium as a function with the dosage of AlCl₃ at different temperatures

2.2 pH 和混凝剂投加量对腐殖酸去除和残留铝浓度的影响

对于给定的混凝剂和搅拌条件, pH 是最重要的影响因素. pH 能影响混凝基团的类型和腐殖酸的离解度. pH 值太低, ζ 电位可能发生逆转, 胶体重新稳定; pH 值太高, 水中 Al(OH)₄⁻ 较多 (大于 8), 而腐殖酸本身也带负电性, Al(OH)₄⁻ 不能与有机物反应, 效果较差. 弱酸性时, 有机物质的质子迁移作用加强, 混凝基团的正电荷量增加, 电性中和和吸附作用更加明显, 但由于腐殖酸盐生成量减少, 沉淀作用减弱^[12]. 实验中比较了 pH = 5, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0 时, 加入不同剂量的 AlCl₃ 对腐殖酸去除和残留铝的影响, 如图 3, 图 4 所示. 在图 3 中, pH 为 5.5~6.5, AlCl₃ 加入量为 0.5 × 10⁻³ mol/L 时, 腐殖酸去除效果最好. 在该 pH 范围内, AlCl₃ 加入量在小于 0.5 × 10⁻³ mol/L 时, 剩余腐殖酸随混凝剂量的增加而显著降低, 但当 AlCl₃ 加入量大于 0.5 × 10⁻³ mol/L 后, 腐殖酸去除率基本不变. 由于该段的去除机理主要是吸附电中和, 过量的投加混凝剂对于混

凝效果增加有限。

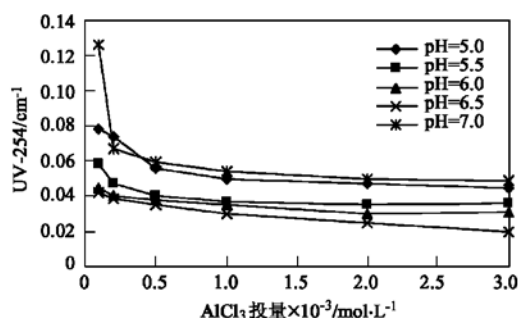


图 3 不同 pH 时剩余腐殖酸随 AlCl_3 投量的变化

Fig. 3 Residual humic acid as a function with the dosage of AlCl_3 at different pH values

pH 和 AlCl_3 的剂量对残留铝的影响如图 4 所示, 在 AlCl_3 的投加量 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, pH = 6~7 时, 残留铝的浓度最低, 在 0.05 mg/L 左右. 同时控制水中残留铝浓度缩小了去除腐殖酸的最佳 pH 范围, 最佳 pH 为 6~6.5. 当 pH < 6 时, 由于在低 pH 下铝的沉淀反应减少, 因此水中的残留铝浓度较大, 一般大于 0.2 mg/L. 随着 AlCl_3 的投加量增加, 残留铝的浓度有所增加. 当投加的 AlCl_3 超过有机物絮凝所需的剂量时, Al 就会以离子状态存在于溶液中, 导致残留铝浓度增加.

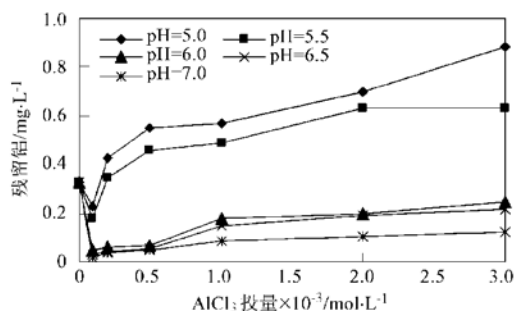


图 4 不同 pH 时残留铝随 AlCl_3 投量的变化

Fig. 4 Residual aluminium as a function with the dosage of AlCl_3 at different pH values

2.3 阳离子的加入对混凝过程的影响

由于腐殖酸带弱酸性, 阳离子的加入能够压缩双电层或阳离子本身能和腐殖酸发生化学络合, 中和一部分腐殖酸, 减少混凝剂的投加量^[13]. 由于电荷密度 $\text{Na}^+ \ll \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$, 对 HA 的电中和能力 $\text{Na}^+ \ll \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$, 实验中主要考虑 Ca^{2+} 的加入对混凝过程的影响. 如图 5 所示, 当加入 10^{-3} mol/L CaCl_2 时, 剩余腐殖酸的浓度随混凝剂的增加而降低; 当 CaCl_2 用量增加到 0.01 mol/L 时, 去除效果明

显提高, 明显减少了混凝剂用量, 从根本上降低了残留铝浓度; CaCl_2 用量继续增加到 0.1 mol/L 时, 剩余腐殖酸浓度反而随混凝剂用量的增加而增加, 这主要是由于 CaCl_2 过量时, 引起 ζ 电位逆转, 腐殖酸重新稳定, 从而不能达到去除腐殖酸的目的, 铝仍然以离子状态存在于溶液中, 残留铝浓度较高.

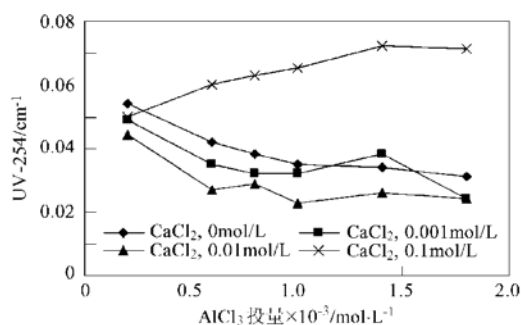


图 5 投加不同量的 CaCl_2 时剩余腐殖酸随 AlCl_3 投量的变化

Fig. 5 Residual humic acid as a function with the dosage of AlCl_3 at different dosage of CaCl_2

2.4 高岭土的加入对混凝过程的影响

天然水体和水处理过程中, 有机物会以各种形态络合在胶体颗粒表面上, 随颗粒物迁移、沉积、沉淀, 并且进行包括降解在内的各种界面反应^[14]. 由于水中的悬浮颗粒随季节变化, 因此考虑不同投量的高岭土对混凝过程的影响, 具有实际意义.

固定 AlCl_3 的投加量 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 不调节 pH 值, 高岭土对混凝过程的影响如图 6 所示. 剩余腐殖酸的含量随高岭土的加入先升高, 再降低. 铝盐的水解聚合物作用于高岭土形成絮凝体下沉, 可能对腐殖酸形成吸附和卷扫作用, 提高了混凝效果. 在实验过程中还发现: 高岭土的加入影响了絮凝体颗粒的大小, 投加量越多, 产生的絮凝体颗粒越小. 同时由图 6 可以看出, 虽然残留铝的浓度有一定的起伏, 但总体来说, 残留铝的含量降低了. 铝的水解产

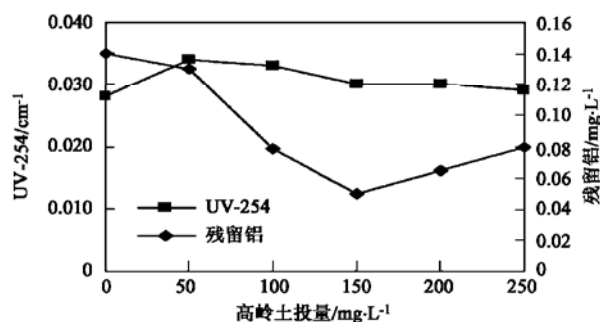


图 6 加入不同量高岭土时剩余腐殖酸和残留铝随 AlCl_3 量的变化

Fig. 6 Residual humic acid and residual aluminium as a function with the dosage of AlCl_3 at different kaolinite dosages

物与高岭土、腐植酸作用,提高了铝的利用率,同时形成的絮体可吸附水体中的铝水解产物,使水体中的残留铝浓度降低。

3 结论

(1) 在 20℃, pH 为 6~ 6.5, AlCl_3 的投加量在 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 控制水中的剩余腐殖酸在 0.04 cm^{-1} 以下, 并能同时有效控制残留铝在 0.1 mg/L 左右。

(2) 加入 0.01 mol/L 的 CaCl_2 对混凝效果有一定的促进作用。同时由于原水中悬浮颗粒随季节变化, 模拟了不同量的高岭土对腐殖酸去除过程的影响, 发现高岭土的存在能在一定程度上降低剩余腐殖酸和残留铝的浓度。

参考文献:

- [1] Gallard H, von Gunten U. Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation[J]. Water Research, 2002, **36**(12): 65~ 74.
- [2] Edwald J K, Tobiason J E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view [J]. Water Science and Technology, 1999, **40**(9): 63~ 70.
- [3] Gang D, Clevenger T E, Banerji S K. Relationship of chlorine decay and THMs formation to NOM size[J]. Hazard. Mater. , 2003, **A96**: 1~ 12.
- [4] 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]. Water Research, 2000, **34**(12): 3247~ 3257.
- [5] Reckhow D A, Singer P C. Chlorination by-products in drinking waters: from formation potentials to finished water concentrations[J]. Amer. Water Works Assoc. , 1990, **82**(4): 173~ 184.
- [6] 崔福义, 张弘宇, 冯琦, 等. 常规水处理混凝沉淀工艺中除浊与除铝的相关性研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2002, **35**(3): 52~ 55.
- [7] 叶立群. 强化混凝技术在去除给水原水中腐殖酸中的应用[J]. 武汉理工大学学报, 2001, **25**(2): 180~ 183.
- [8] 董秉直, 曹达文, 范瑾初. 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.
- [9] Gregor J E, Nokes C J, Fenton E. Optimizing natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation [J]. Water Research, 1997, **31**(12): 2949~ 2958.
- [10] Huang C, Shiu H. Interactions between alum and organics in coagulation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, **113**(1~ 2): 155~ 163.
- [11] Kang C. Temperature effects on flocculation kinetics on using Fe(III) coagulant [J]. J. Environ. Engrg. , 1995, **121**(12): 893.
- [12] 曹春秋. 强化混凝去除饮用水中天然有机物质评价[J]. 给水排水, 1998, **24**(6): 65~ 70.
- [13] Duan J, Wang J, Graham N, *et al.* Coagulation of humic acid by aluminium sulphate in saline water conditions[J]. Desalination, 2002, **150**(1): 1~ 14.
- [14] 曲久辉. 水中天然有机大分子对混凝影响的电动特性[J]. 环境科学学报, 1997, **17**(2): 160~ 166.