

铁盐和铝盐混凝对水中天然有机物的去除特性研究

周玲玲¹, 张永吉², 孙丽华¹, 李圭白¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:以三氯化铁和硫酸铝为研究对象,探讨了 2 种混凝剂对水中天然有机物的去除效果及特点.结果表明,低投量下,硫酸铝对天然有机物的去除效果要好于三氯化铁,混凝剂投量高于 15 mg/L 时,三氯化铁的效果较好.如混凝剂投量为 10 mg/L 时,硫酸铝和三氯化铁处理水的 TOC 分别为 4.19 mg/L 和 9 mg/L;当混凝剂投量为 20 mg/L 时,TOC 分别降至 2.44 mg/L 和 1.69 mg/L.三氯化铁混凝后水的 pH 值降低幅度高于硫酸铝,形成的水解产物所带正电荷密度升高,水中有机物的质子化程度高,有利于对有机物的吸附去除.通过对 UV₂₅₄ 和 SUVA 的考察可知,三氯化铁对共轭结构及不饱和有机物的去除能力要高于硫酸铝.2 种混凝剂对水中不同性质有机物的去除效果不同,三氯化铁对亲水性有机物去除效果较好,对小分子量有机物去除高于硫酸铝,如混凝剂投量为 20 mg/L 时,三氯化铁和硫酸铝对相对分子质量区间小于 10 000 的有机物去除率分别为 16.4% 和 6.1%,而硫酸铝对大分子量有机物去除效率较高.

关键词:铁盐; 铝盐; 天然有机物; 混凝

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1187-05

Characteristic of Natural Organic Matter Removal by Ferric and Aluminium Coagulation

ZHOU Ling-ling¹, ZHANG Yong-ji², SUN Li-hua¹, LI Gui-bai¹

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Natural organic matter removal efficiency and characteristic by ferric chloride and aluminium sulphate were studied. Results showed that ferric chloride was effective in natural organic matter removal when coagulant dosage was higher than 15 mg/L, while aluminium was effective at lower dosage. The TOC of water was reduced to 4.19 mg/L and 9 mg/L at a dosage of 10 mg/L for aluminium sulphate and ferric chloride respectively, while TOC was reduced to 2.44 mg/L and 1.69 mg/L at the dosage of 20 mg/L. Ferric chloride decreased pH sharply than aluminium sulphate which made hydrolysate more positive and attachable for natural organic matter. UV₂₅₄ and SUVA results showed that ferric chloride removed more conjugate structure materials and unsaturated band contents than aluminium. Ferric chloride was more effective in reducing lower molecular weight organic matter and hydrophilic substances than aluminium, when the dosage of coagulant was 20 mg/L, the removal efficiency of relative molecular weight below 10 000 was 16.4% and 6.1% respectively, while aluminum was more effective in high molecular weight matter removal than ferric chloride.

Key words: ferric chloride; aluminium sulphate; natural organic matter; coagulation

天然有机物在水体中的含量较高,占水中有机物总量的一半以上,有的高达 90% 左右,其含量越高,水体的卫生状况就越差^[1].天然有机物不仅会造成水的色度升高,还会使水处理过程中混凝剂投量增加.有研究表明,水中的富里酸浓度升高 3 mg/L,混凝剂投量需增加 5.3 倍才能达到脱稳目的,富里酸浓度升高 7 mg/L 时,混凝剂的投量则需提高 10.2 倍^[2~4].天然有机物还会与氯反应会生成三卤甲烷、卤乙酸等卤代致癌物,对人类健康存在很大危害^[5,6].如果出厂水中的腐殖质含量较高,未被去除的有机物在输水管网中会被管壁上附着的微生物所利用,使细菌大量繁殖,形成非生物稳定性的水^[7,8].环境医学的研究表明,地方性大骨节病的发病率与

腐殖酸自由基浓度呈正相关关系,病区腐殖酸浓度比非病区高 2~3 个数量级^[9].因此,对天然有机物去除的研究日益受到人们的重视.

混凝是水处理中的重要工艺环节,混凝效果的好坏关系到处理工艺对有机物的去除,三氯化铁和硫酸铝是 2 种常用的混凝剂,在我国多家水厂都有广泛应用^[10~12].本研究对比分析了三氯化铁和硫酸铝对水中天然有机物的去除效果,并考察了 2 种混凝剂对水中天然有机物分子量分布及有机物特性的

收稿日期: 2007-05-08; 修订日期: 2007-08-09

基金项目: 国家科技支撑项目(2006BAJ08B02, 2006BAJ08B06); 同济大学青年优秀人才培养行动项目(2007KJ016)

作者简介: 周玲玲(1976~),女,博士研究生,主要研究方向为给水深度处理和管网水质保障技术, E-mail: angelina-zhou@163.com

影响.

1 材料与方法

1.1 试验水样

试验水样为黑龙江省某林区河流天然地表水,上游未受有机污染和人为破坏,河流流经林区时,大量的天然腐殖质类有机物溶解在水中,使水体具有较高的色度,有机物含量也较高,其主要水质如表 1 所示.试验时,用去离子水将其浓度稀释到 TOC 为 10 mg/L.

表 1 原水典型水质情况

Table 1 Characteristic of raw water quality

浊度 /NTU	色度 /度	TOC /mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	pH	水温 /℃
0.4	35	11.04	0.274	6.8	10

1.2 原水中天然有机物的分类方法

1.2.1 原水中天然有机物的分离

水中天然有机物的分离流程如文献[13,14]所述.所采用的树脂为 Amberlite XAD-8 和 XAD-4,使用前分别在索氏提取器中用甲醇、乙醚和乙腈提取 24h,然后浸泡在甲醇溶液中,放在冰箱中待用.所得有机物根据其在树脂上的吸附特性分为疏水和亲水两部分.

1.2.2 水中天然有机物分子量分布的测定

水中天然有机物分子量的测定采用不同截留分子量的超滤膜对水样依次进行过滤,通过测定透过水样的总有机碳(TOC),得到水中有机物分子量的区间分布^[15].所采用的分离膜系列为:0.45 μm 微滤膜、截留相对分子质量 60 000、30 000 和 10 000 的超滤膜.

1.3 混凝试验

试验采用标准杯罐搅拌试验,在 DBJ-6 型六联定时变速搅拌器上进行.具体步骤如下:投加一定量的混凝剂后,以 300 r/min 的转速快速搅拌 1 min,然后以 60 r/min 的速度慢速搅拌 9 min,静沉 15 min 后,于水面下 3 cm 处取样,经过 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后,测定水样的 TOC、UV₂₅₄. TOC 测定采用日本岛津公司生产的 TOC-CPN 型总有机碳分析仪. UV₂₅₄、E₄/E₆(A_{465 nm}/A_{656 nm})的测定采用日本岛津公司 UV-2550 型紫外可见光分光光度计测定.

2 结果与讨论

2.1 铁盐和铝盐对 TOC 的去除效果

铁盐和铝盐混凝对水中天然有机物的去除效果如图 1 所示.在混凝剂投量小于 20 mg/L 时,随着混凝剂投量的增加,2 种混凝剂对有机物的去除效果都不断提高,混凝剂投量超过 20 mg/L 后,二者对有机物去除效果增加不明显.在混凝剂投量小于 15 mg/L 时,硫酸铝对 TOC 的去除效果要好于三氯化铁,而当混凝剂投量高于 15 mg/L 时,三氯化铁对 TOC 的去除效果要高于硫酸铝.如混凝剂投量为 10 mg/L 时,硫酸铝和三氯化铁处理水样的 TOC 分别为 4.19 mg/L 和 9.0 mg/L,而当混凝剂投量为 20 mg/L 时,二者处理后水样的 TOC 分别为 2.44 mg/L 和 1.69 mg/L.

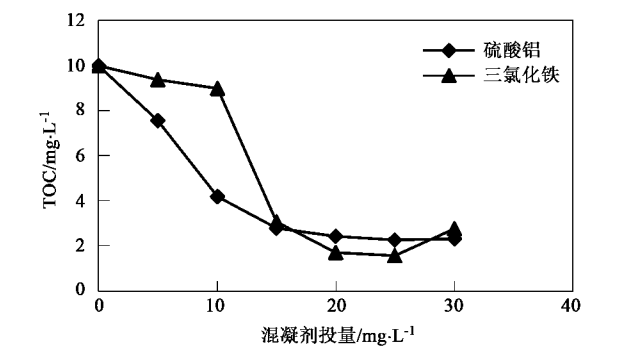


图 1 铁盐和铝盐混凝对 TOC 的去除效果

Fig.1 Effect of ferric and aluminium on TOC removal

2.2 铁盐和铝盐对 UV₂₅₄、SUVA 的去除效果

图 2 是铁盐和铝盐混凝对 UV₂₅₄ 的去除情况.从图中可以看出随着混凝剂投量的增加,水样的 UV₂₅₄ 随之降低,而在不同的投加量下,铁盐对 UV₂₅₄ 的去除效率都高于铝盐.比较图 1 和图 2 可知,铁盐混凝对 UV₂₅₄ 的去除率明显高于对 TOC 的去除,表明铁盐能更有效地去除水中的这一类不饱和有机物.

SUVA 值是 UV₂₅₄ 与 DOC 的比值,其大小可以反

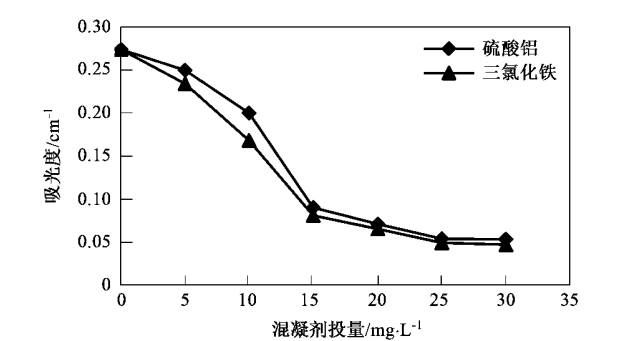


图 2 铁盐和铝盐混凝对 UV₂₅₄ 的去除效果

Fig.2 Effect of ferric and aluminium on UV₂₅₄ removal

映出水中有机物的某些特性,如分子大小、腐殖化程度及不饱和键或芳香环有机物相对含量的多少等.文献[16,17]用核磁共振技术研究了富里酸的碳碳不饱和和双键及芳香环含量与 SUVA 的关系,认为 SUVA 值与芳香环及碳碳双键的含量之间有良好的线性关系.图 3 是 2 种混凝剂对 SUVA 的去除效果,从图中可以看出,在不同混凝剂投量下,三氯化铁对 SUVA 的去除效果要好于硫酸铝,说明三氯化铁对含碳碳不饱和和双键及芳香环有机物的去除效果要高于硫酸铝.

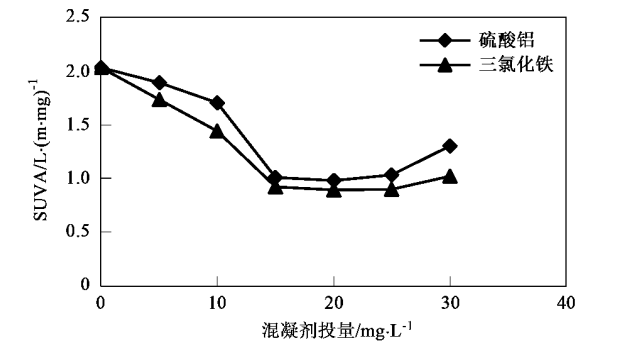


图 3 铁盐和铝盐混凝对 SUVA 去除效果

Fig.3 Effect of ferric and aluminium on SUVA removal

2.3 铁盐和铝盐混凝后水样 pH 的变化

图 4 是三氯化铁和硫酸铝混凝处理后水样 pH 值的变化情况.投加混凝剂以后,水样的 pH 值降低.2 种混凝剂 pH 降低幅度不同,投加硫酸铝水样的 pH 降低幅度较小,pH 变化曲线也较为平缓,而投加三氯化铁的 pH 降低幅度较大,其曲线较陡,当投量较高时出水酸性较强.在适当的三氯化铁投量下,由于 pH 值的降低,使形成的水解产物所带正电荷密度升高,同时水中有机物的质子化程度由于 pH 的降低而迅速升高,有利于有机物吸附到混凝剂的水解产物上,因而铁盐对有机物的去除能力较高.而对于硫酸铝来说,低投量下,铝盐[以 Al(OH)₃ 计]水解产物的比表面积为 200~400 m²/g,高于铁盐[以 Fe(OH)₃ 计]水解产物的比表面积 160~230 m²/g,因而表现出在低投量下对天然有机物的去除效果好于铁盐.而在较高投量下,由于铁盐水解产物所带正电荷密度升高及水中有机物的质子化程度升高的影响要高于铝盐水解产物表面对有机物去除的影响,因而表现出铁盐的混凝效果要好于铝盐^[18,19].

2.4 铁盐和铝盐混凝后 E₄/E₆ 的变化情况

E_4/E_6 ($A_{465\text{ nm}}/A_{656\text{ nm}}$) 的比值可以表示水中有机物相对分子量的大小, E_4/E_6 比值大,表示水中小分

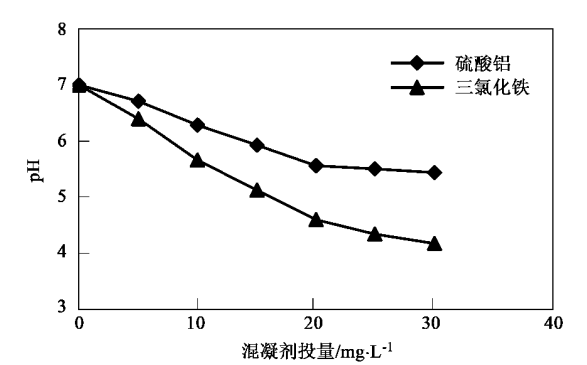


图 4 铁盐和铝盐混凝对 pH 的影响

Fig.4 Effect of ferric and aluminium on pH

子的有机物含量较高,而其比值小时则表示大分子有机物含量较高^[20].图 5 是经过 2 种混凝剂混凝处理后水样 E_4/E_6 的变化情况.可以看出,经过三氯化铁混凝后水样的 E_4/E_6 值要低于硫酸铝混凝后的 E_4/E_6 值,说明三氯化铁和硫酸铝对水中不同分子量有机物去除情况不同.三氯化铁可以有效地去除水中的小分子量有机物,水中剩余较多的是大分子有机物,从而表现出 E_4/E_6 值较低.而经硫酸铝混凝后, E_4/E_6 值较高,说明硫酸铝去除的主要是水中大分子的有机物,因而水样的 E_4/E_6 值较高.

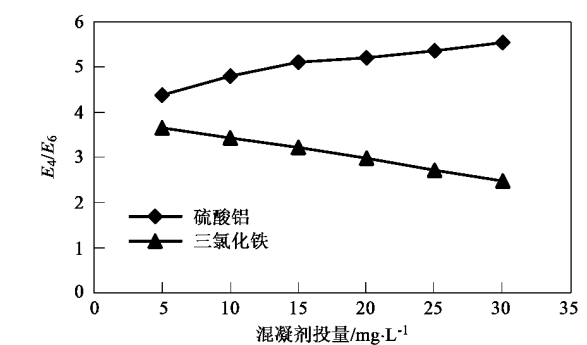


图 5 铁盐和铝盐混凝后 E₄/E₆ 的变化

Fig.5 Effect of ferric and aluminium on E₄/E₆ ratio

2.5 铁盐和铝盐对有机物分子量分布的影响

图 6 是混凝剂投量为 20 mg/L 时,三氯化铁和硫酸铝对不同分子量有机物的去除情况.投加混凝剂后水样在不同分子量区间均有不同程度的降低,铁盐和铝盐混凝对不同分子量区间的有机物的去除效率不同.硫酸铝对分子量 > 60 000 的有机物去除能力较高,对其它分子量区间的有机物的去除效率相对较低.而三氯化铁对其它较小分子量有机物去除效果要高于硫酸铝,如三氯化铁对相对分子质量区

间小于10 000的有机物去除率为16.4%，而硫酸铝的去除率仅为6.1%，这与2.4中 E_4/E_6 所得到的结论是一致的。

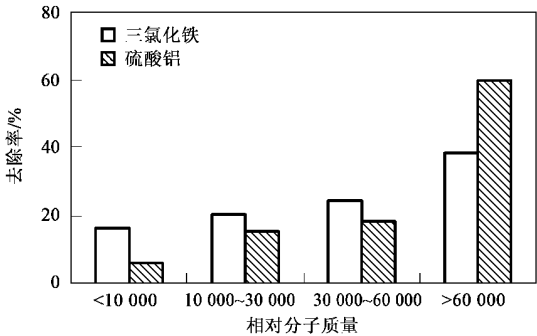


图6 铁盐和铝盐混凝对相对分子质量分布的影响
Fig.6 Effect of ferric and aluminium on relative molecular weight distribution

2.6 铁盐和铝盐混凝对有机物特性的影响

混凝对有机物的去除与原水中有机物的性质有一定的关系，混凝对疏水性越强的有机物去除能力越强，而亲水性较强的有机物，混凝对其去除能力较差^[21]。三氯化铁和硫酸铝对水中不同性质有机物的去除特性如图7所示(混凝剂投量为20 mg/L)。原水中疏水性有机物为6.5 mg/L，亲水性有机物为3.5 mg/L。2种混凝剂对疏水性物质的去除效率都较高，对于亲水性物质的去除效率相对较低。三氯化铁处理后疏水性有机物和亲水性有机物分别降低到0.42 mg/L和1.27 mg/L，而硫酸铝处理后水中疏水性有机物和亲水性有机物为0.46 mg/L和1.98 mg/L。三氯化铁与硫酸铝对疏水性有机物的去除效果相差不大，而对水中亲水性有机物的去除效果较好，使三氯化铁对水中天然有机物的去除效果要高于硫酸铝。

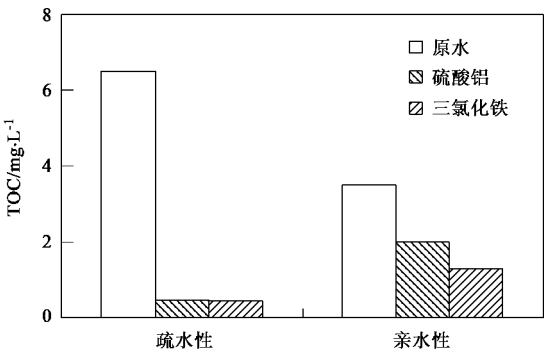


图7 铁盐和铝盐混凝对有机物特性的影响
Fig.7 Effect of ferric and aluminium on characteristic of organic matter

3 结论

- (1) 在低混凝剂投量下，硫酸铝对水中天然有机物的去除效果较好，而在混凝剂投量较高时，三氯化铁的效果高于硫酸铝。三氯化铁混凝后水的pH降低幅度较高，水解产物带有较高的正电荷，从而有利于有机物吸附到混凝剂的水解产物上被去除。
- (2) 通过对SUVA的考察可知，铁盐对共轭结构及不饱和有机物的去除能力要高于铝盐。
- (3) 铁盐对水中小分子量的有机物去除效率较高，而铝盐对大分子量的有机物去除效率较高；三氯化铁对水中亲水性有机物的去除效果高于硫酸铝。在实际生产应用中，应根据水中有机物不同特点选取适宜混凝剂，可以取得较好的混凝效果。

参考文献:

[1] Van Benschoten J E, Edzwald J K. Chemical Aspects of Coagulation Using Aluminium salts: 2. Coagulation of Fulvic Acid and Polyaluminium Chloride[J]. Wat Res, 1990, 24(12): 1527-1535.

[2] Coro E, Laha S. Color Removal in Groundwater through the Enhanced Softening Process[J]. Wat Res, 2001, 35(7): 1851-1854.

[3] Jia Q J, Graham N J D. Coagulation of Upland Colored Water with Polyferric Sulphate Compared to Conventional Coagulants[J]. J Water SRT-AQUA, 1996, 45(3): 143-154.

[4] 刘国平. 混凝和活性炭吸附配合去除水中有机物[J]. 水处理技术, 1988, 14(2): 111-114.

[5] Nowack K O, Csnnon F S. Ferric Chloride Plus GAC for Removing TOC[J]. J AWWA, 1999, 91(2): 65-77.

[6] Stephenson R J, Duff S J B. Coagulation and Precipitation of a Mechanical Pulp Mill Effluent-I. Removal of Carbon, Color and Turbidity[J]. Wat Res, 1996, 30(4): 781-790.

[7] Broo A E, Berghult B, Hedberg T. Drinking Water Distribution-the Effect of Natural Organic Matter on the Corrosion of Iron and Copper[J]. Wat Sci Tech, 1999, 40(9): 17-24.

[8] Virjenhoek E M. Removing Particles and THMs Precursors by Enhanced Coagulation[J]. J AWWA, 1998, 90(4): 139-150.

[9] Singer P C. Humic Substances as Precursors for Potentially Harmful Disinfection by-Products[J]. Wat Sci & Tech, 1999, 40(9): 25-30.

[10] 胡万里. 混凝·混凝剂·混凝设备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 29-32.

[11] 韩宏大, 叶伟, 叶长青, 等. 新型聚合铝的生产性试验研究[J]. 环境科学, 2006, 27(4): 704-708.

[12] 刘海龙, 夏忠欢, 王东升, 等. 典型南方水强化混凝有机物分级处理研究[J]. 环境科学, 2006, 27(5): 909-912.

[13] Thurman E M, Malcolm R L. Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances[J]. Environ Sci Tech, 1981, 15(4): 463-466.

[14] Aiken G R, McKnight D M, Thorn K A, et al. Isolation of Hydrophilic Organic Acids from Water Using Nonionic Macroporous

- Resins Organic[J]. *Geochemistry*, 1992, **18**(4): 567-573.
- [15] Goslan E H, Fearing D A, Banks J, *et al.* Seasonal Variations in the Disinfection by-Product Precursor Profile of a Reservoir Water [J]. *J Water SRT-AQUA*, 2002, **51**(8): 475-482.
- [16] Qin J J, Oo M H, Kekre K A, *et al.* Impact of Coagulation pH on Enhanced Removal of Natural Organic Matter in Treatment of Reservoir Water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, **49**(3): 295-298.
- [17] Uyak V, Toroz I. Disinfection Byproduct Precursors Reduction by various Coagulation Techniques in Istanbul Water Supplied[J]. *J Hazardous Materials*, 2007, **141**(1): 320-328.
- [18] 胡承志, 刘会娟, 曲久辉. Al_{13} 形态在混凝中的作用机制 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(12): 2467-2471.
- [19] Ho L, Newcombe G. Effect of NOM, Turbidity and Floc Size on the PAC Adsorption of MIB during Alum Coagulation. Lionel Ho, Gayle Newcombe[J]. *Wat Res*, 2005, **39**(15): 3668-3674.
- [20] Chin Y P, Alken G, O'Loughlin E. Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances[J]. *Environ Sci Tech*, 1994, **28**(11): 1853-1858.
- [21] 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): 3621-3627.