

强化混凝控制有机物和残余铝的试验研究*

卓文珊, 张丽娟, 刘祖发, 蔡斯龙, 苏翠明, 戴博闻, 姚远, 刘宇
(中山大学地理科学与规划学院, 广东 广州 510275)

摘要: 采用强化混凝技术, 研究了水力条件、混凝剂投加量和 pH 值等因素对混凝效果的影响。结果表明, 强化混凝技术能有效地去除 NOM, 而且控制残余铝量不超标。TOC 随 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量的增加而显著降低, 投加量大于 0.2 mmol/L 后, 去除率基本保持稳定。在 pH 值为 8.0 时残余铝含量最低。调节 pH 在 8.0, 投加量为 0.3 mmol/L, 可控制水中有有机物的 TOC 在 1.4 mg/L 左右, 残余铝量在 0.05 mg/L 以下。

关键词: 强化混凝; 有机物; 残余铝

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2012)04-0129-05

The Research on Enhanced Coagulation Controlling Organic Matter and Residual Aluminum in Water

ZHUO Wenshan, ZHANG Lijuan, LIU Zufu, CAI Silong, SU Cuiming, DAI Bowen, YAO Yuan, LIU Yu
(School of Geography and Planning, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The natural organic matter (NOM) in water may produce carcinogens in the chlorination process. It is necessary to find a highly efficient method of NOM removal. In this paper, the effects of hydraulic conditions, pH value and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dosage on coagulation are studied with the enhanced coagulation technology. The results show that the enhanced coagulation technology can remove NOM efficiently, while controlling the residual Aluminum within the standard. The TOC decreases quickly with increasing $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dosage, but the removal rate remains stable when dosage is over 0.2 mmol/L. The residual Aluminum decreases with the rising of pH value until 8.0, and then increases. The TOC of residual organic matters is controlled at about 1.4 mg/L and residual aluminum is kept below 0.05 mg/L in water with pH value of 8.0 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dosage of 0.3 mmol/L.

Key words: enhanced coagulation; organic matter; residual aluminum

随着工业污染和水土流失加剧, 水源水中有机物含量逐渐提高, 成分也越来越复杂, 水源水体被污染的程度更加严重, 使饮用水安全问题一直处于非常突出的位置。在饮用水预氯化消毒时, 氯与水中天然有机物(NOM), 如腐殖酸(HA)等发生反应, 产生三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAA5)等消毒副产物(DBPs)^[1], 这些化合物多是致癌物和诱变剂^[2-3]。新的饮用水标准对

THMs 和 HAA5 的标准都有所提高, 在这种背景之下, 如何在投加消毒剂之前去除 NOM 以降低出厂水的 DBPs 浓度成为研究的重点课题。

强化混凝是美国环境保护局(USEPA)推荐去除 NOM 的最佳方法^[4-5]。这种方法是通过增加混凝剂的投药量或调整 pH 值, 来提高常规水处理中 NOM 的去除效果, 最大限度去除消毒副产物的前驱物质(DBPFP), 保证消毒副产物符合饮用水

* 收稿日期: 2011-12-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21077138, 51002196); 中山大学实验室开放基金资助项目(KF201004)

作者简介: 卓文珊(1977年生), 女, 工程师; 通讯作者: 刘祖发; E-mail: eeslfz@mail.sysu.edu.cn

标准。强化混凝能够利用已有构筑物和设备,最大限度地发挥现有工艺处理效果,去除原水中绝大部分浊度物质和大部分有机物,是适合我国国情的处理微污染水源水最经济、最实效的手段。

强化混凝技术通常通过增大铝盐混凝剂投药量来去除 NOM, 水中的残余铝含量有增高的风险。铝是慢性蓄积性低毒金属, 过量的溶解铝对人体健康有严重危害。有调查结果表明: 以铝的质量浓度不超过 0.2 mg/L 为标准, 所调查的全国 40 座城市中有 32.5% 的城市饮用水铝浓度超标^[6]。同时, 我国的铝浓度控制指标还远低于美国和欧共体通行的 0.05 mg/L 铝含量, 因此, 用强化混凝去除腐殖酸的同时满足残余铝含量较低是我们研究的主要目的。

1 材料与方法

自然水体所含的天然有机物种类繁多, 有机物含量随季节和水体环境而变化。腐殖酸类物质是其主要成分之一, 它是一类高分子非均一的复杂的芳香族多羟基羧基物质。为了保持实验的稳定和一致性, 实验采用有机物种类丰富的农业级腐殖酸来配置水样, 也就是模拟自然水样进行强化混凝效果研究。

1.1 实验水样

将干燥的腐殖酸碾磨成微细粉末, 称取定量腐殖酸粉末, 加入 NaOH 溶液不断搅拌使之溶解, 并调节 pH 值至 12 后过滤备用, 实验时取一定量的溶液用滤后自来水稀释, 配成 TOC 浓度为 10 mg/L 的水样。

1.2 实验方法

以 $Al_2(SO_4)_3$ 作为混凝剂, 用一定的搅拌程序对水样进行混凝, 沉淀后取上清液测浊度, 滤后测残余铝, UV-254, TOC。

1.3 分析方法

采用铬天青分光光度法测定残余铝, 用分光光度法测定 UV-254, 用总有机碳仪测定 TOC, pH 用 pH-3C 型酸度计测定, 浊度用浊度仪测定。

1.4 实验仪器

岛津 TOC-vcph 总有机碳仪、752 型紫外分光光度计、六联程控混凝搅拌机、雷磁 pH-3c 酸度计、哈希 2100N 浊度仪。

2 结果与讨论

强化混凝去除有机物的效果受很多因素的影响, 主要包括有机物种类的组成和含量、混凝剂的

种类和投加量、搅拌强度、pH 值、水源水中的金属离子种类等。UV-254 被普遍认为是多环芳香类的腐殖酸所特有的表征^[7], 其在一般混凝条件下去除率很低, 主要在于其具有良好的亲水性而不易被混凝剂的水解产物金属氢氧化物所吸附。在高混凝剂用量的强化混凝条件下, 形成大量金属氢氧化物可以改善混凝剂水解产物的形态且使其正电荷密度上升。同时 pH 值条件改变会影响有机物离解度和改变水中有机物存在形态, 有机物质子化程度提高, 降低其溶解度及亲水性, 成为较易被吸附的形态, 被吸附到金属氢氧化物颗粒上共沉淀, 进而提高有机物的去除率。金鹏康等^[8]通过图像法观察了腐殖酸絮凝体形态, 研究了混凝过程中不同化学条件下絮凝体分形维数的变化规律。在 pH = 5 附近, 吸附电中和是腐殖酸混凝的主要机理, 而在 pH = 7 附近, 网扫絮凝起主要作用。

2.1 水力条件对强化混凝效果的影响

1-6 号水样按表 1 的搅拌程序进行混凝, 投药量为 0.10 mmol/L, 调节水样 pH 为 7.8 (模拟南方天然水体 PH 值), 对 0 号水样投药但不进行混凝。结果见图 1, 混凝沉淀后的各项水质指标包括浊度、UV-254 和 TOC 与 0 号水样比较均有了很大的改善。水样的浊度降低 77.8% ~ 87.4%, TOC 去除率达 86.9% ~ 89.9%, 具有较好的处理效果。1-6 号水样间进行横向比较可以发现浊度、TOC 和 UV-254 差别并不大, 说明只要经过一定时间的快速混合阶段和慢速的反应阶段, 都可以取得不错的混凝效果。5 号水样无论是浊度还是 TOC 去除率都是最高, 即对应的搅拌程序是去除有机物效果最佳的水力条件。

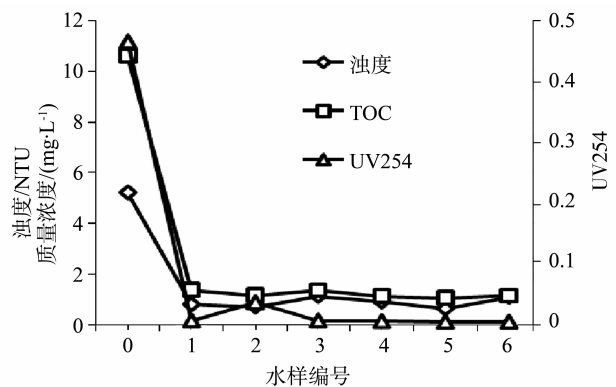


图 1 不同水力条件下浊度、TOC、UV254 的变化

Fig. 1 Turbidity, TOC and UV254 as a function of different hydraulic conditions

表 1 水力搅拌程序

Table 1 Mixing program to simulate different hydraulic conditions

水样号	预搅拌	快搅	慢搅	静沉	预搅拌	快搅	慢搅
	速度	时间	时间	时间	速度	速度	速度
	s	min			(r · min ⁻¹)		
1	0	2	15	40	0	200	30
2	0	1	16	30	0	250	40
3	0	3	14	30	0	200	40
4	0	2	15	35	0	200	50
5	30	1	16	30	50	250	40
6	30	3	14	35	30	200	40

从图 2 可以看出，混凝沉淀后水样中的残余铝均大幅降低，除了 1 号水样的残余铝为 0.15 比较高外，其它的均从原来的 0.22 降低到 0.1 左右，其中 5、6 号水样的残余铝较低。

综上分析，5 号水样的浊度、TOC 具有最为显著的降低，同时残余铝含量也较少，因此确定该水样的搅拌程序为最适宜搅拌条件。

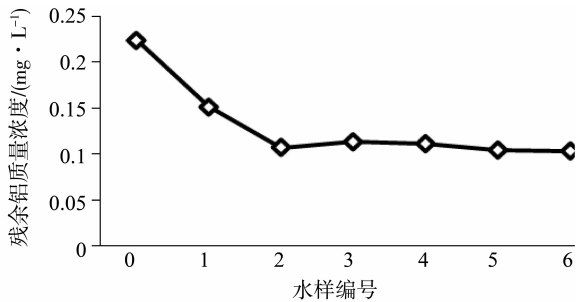


图 2 不同水力条件下残余铝的变化

Fig. 2 Residual aluminum as a function of different hydraulic conditions

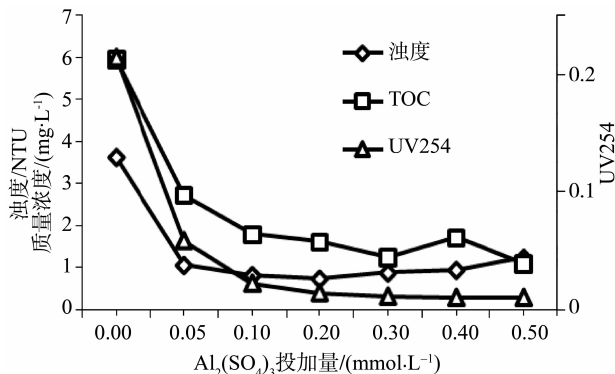


图 3 不同投药量浊度、TOC、UV254 的变化

Fig. 3 Turbidity, TOC and UV254 as a function of dosage of Al₂(SO₄)₃

2.2 混凝剂投加量对强化混凝效果的影响

调节水样 pH 为 7.8，比较投加不同剂量的

Al₂(SO₄)₃对混凝效果的影响。结果如图 3 所示，可以看出，UV254 与 TOC 的变化规律比较一致，Al₂(SO₄)₃投加量在小于 0.1 mmol/L 时，两者均随混凝剂量的增加而显著降低，但当 Al₂(SO₄)₃投加量大于 0.05 mmol/L 后，下降的速度明显变缓，投加量大于 0.20 mmol/L 时，基本上就变化很小了。由于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作用不大。浊度在投加量为 0.20 mmol/L 时最低，而后随着投加量的增加又略有升高。可能是 Al₂(SO₄)₃投加量过大时，胶体表面的 zeta 点位发生逆转，造成胶体粒子间产生较大的静电斥力，未能充分混凝凝聚，导致水体浊度有所增加。

从图 4 可以看出，0.05 mmol/L 投药量下，水样残余铝甚至大于零投药量的水样，可能是 Al₂(SO₄)₃投药量过小，没有有效沉淀，导致残余铝含量高于空白水样。投药量大于 0.05 mmol/L 后，残余铝浓度随 Al₂(SO₄)₃投加量的增加而降低，在 0.3 mmol/L 时，残余铝量甚至只有 0.07 mg/L，之后残余铝的含量又略有提高。这是因为在混凝沉淀过程中，随着 Al₂(SO₄)₃投加量的增加，混凝剂的有效利用率降低，有机物胶体粒子及其他悬浮颗粒的混凝效果变差，混凝剂本身所带的铝未被充分利用，Al 就会以离子状态存在于溶液中，导致残留铝浓度增加^[9]。

在选择混凝剂最佳投加量时，应该综合考虑，不能纯粹地为了降低有机物而无限制地提高混凝剂投加量，而应该兼顾残余铝带来的影响。根据这个原则，当混凝剂投加量为 0.3 mmol/L，有机物去除效果较好且残余铝的含量处于较低状态，可作为强化混凝的最佳投药量。

2.3 pH 值对混凝效果的影响

实验初期探索 pH 值变化的影响时，发现当 pH 值低于 6.0 时，残余铝含量严重超标，故后续实验将 pH 范围调整为 6.5 ~ 9.0。调节原水样的 pH 为 7.8，不进行混凝搅拌，其它水样的 pH 值调节为 6.5、7.0、7.5、8.0、8.5 和 9.0。

由图 5 可知，混凝水样的各项指标与原水样差异显著，表现出明显的降低效果。UV254 在各水样间的差异非常小，说明 PH 变化对它所对应的腐殖酸类物质的影响几乎不存在。图 6 是混凝后水样的 pH 值，虽然混凝前 pH 在 6.5 ~ 9.0 均匀分布，但混凝后 pH 值差异并不大。除了 pH 为 8.0 的水样混凝后为 6.08 外，其余 5 个水样 pH 均在 6.9 ~ 7.0 之间。这也许就是 UV254 所对应的物质含量变

化不大的原因。混凝水样之间的浊度值的差异很小, TOC 的变化与 UV254 出现不吻合的现象, pH7.0 和 8.0 水样的 TOC 去除效果比较好, 在 7.5 时 TOC 明显大于其他水样。由于 TOC 能反映的物质比 UV254 更宽泛, 所以 pH7.5 可能是 UV254 所代表的除了特定腐殖酸物质以外的其他有机物质最活跃的酸碱度。

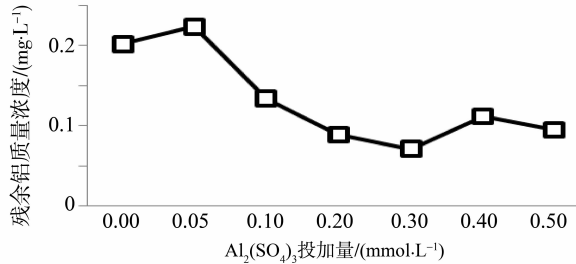


图 4 残余铝含量随混凝剂投加量增加的变化情况
Fig. 4 Residual aluminum as a function of dosage of $Al_2(SO_4)_3$

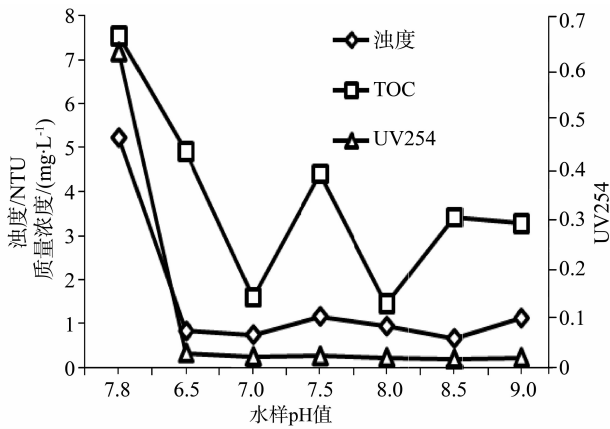


图 5 不同 pH 值条件下浊度、TOC、UV254 的变化
Fig. 5 Turbidity, TOC and UV254 as a function of pH value

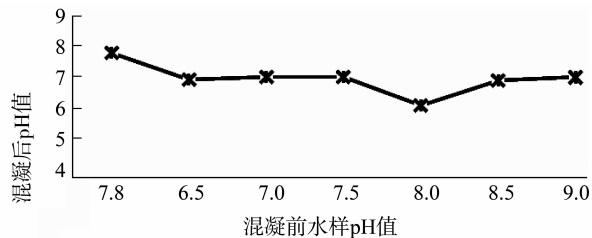


图 6 水样强化混凝后 pH 值变化
Fig. 6 The pH value after enhanced coagulation

图 7 显示在弱酸性和中性时, 残余铝去除效果较差。随着 pH 值的增大残余铝显著降低, 在 pH

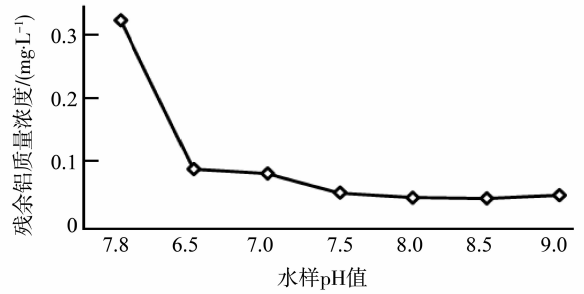


图 7 不同 pH 值条件下强化混凝水样残余铝变化
Fig. 7 Residual aluminum as a function of pH value

为 8.0~8.5 时达到最低点, 之后又缓慢回升。这个结果与王志红等^[10]的结论一致, 即残余铝先是随 pH 值的增加而减少, 当 pH 值增加到一定值后, 残余铝反而随 pH 值的增加而增加, 存在一个最优 pH 值使残余铝最低。

综合考虑浊度、UV254、TOC、残余铝的去除效果, 选择 pH8.0 的水样为强化混凝效果最优水样。

3 结 论

1) 强化混凝技术能有效去除给水中的有机物, 并且控制残余铝含量在国家标准 (0.2 mg/L) 范围内。在这个过程中, 搅拌条件、混凝剂投加量和 pH 值对强化混凝效果有显著的影响。TOC 随 $Al_2(SO_4)_3$ 投加量的增加而显著降低, 投加量大于 0.2 mmol/L 后, 去除率基本保持稳定。在 pH 值为 8.0 时残余铝含量达到最低。本研究是在确定的原水水质和已有的饮用水水质标准的情况下, 采用合适的混凝剂、最适的混凝剂投量和混凝条件对模拟水进行处理, 使出水达到饮用水水质标准。整个混凝过程主要通过污染物的去除率来表示。今后必须对污染物在混凝过程中的混凝行为及其去除过程进行深入研究以推动混凝机理更有效的向前发展。

2) 实验研究表明, 在 20 °C 时, 调节 pH 值为 8.0, $Al_2(SO_4)_3$ 的投加量为 0.3 mmol/L (以铝离子浓度计算), 以 50 r/min 的转速预搅拌 30 秒、以 250 r/min 快搅 1 min 后, 以 40 r/min 的转速慢搅 16 min 并静置沉降 30 min 的搅拌条件下, 可控制给水中剩余腐植酸的 TOC 在 1.4 mg/L 左右, 并且使残余铝含量在 0.05 mg/L 以下, 达到较大的有机物去除和较少的铝残留。但水源水的复杂性决定了的强化混凝过程的复杂性。如何确保强化混凝去除天然有机物的处理效果, 是一个系统的工程。需要考虑有机物的种类、浓度、水质变化及其它污染

物的影响, 混凝剂、投加量以及投加顺序, 饮用水水质标准, 混凝条件, 如 pH 值、水温、混合反应条件等等, 这些都需要以后进行更多的试验探索。

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 chlorinated decay and THMs formation to NOM size [J]. *Hazard Mater*, 2003, A96: 1-12.

[4] US EPA. Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule: Significant Excursion Guidance Manual [R]. EPA 815-D-03-004, 2003.

[5] CROZES G, WHITE P, MARSHALL M. Enhanced coagulation: its effect on NOM removal and chemical costs [J]. *Amer Water Works Assoc*, 1995, 87(1): 78-89.

[6] 崔福义, 胡明成, 张燕, 等. 我国部分城市饮用水中铝浓度的调查研究 [J]. *中国给水排水*, 2002, 18(1): 5-8.

[7] 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.

[8] 金鹏康, 王晓昌. 腐殖酸絮凝体的形态学特征和混凝化学条件 [J]. *环境科学学报*, 2001, 21: 24-29.

[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] 王志红, 崔福义. 水厂残余铝的影响因素试验研究 [J]. *水处理技术*, 2004, 30(2): 110-112.

(上接第 111 页)

[25] 胡红霞, 董颖, 朱华, 等. 应用热休克和冷休克技术进行俄罗斯鲟雌核发育初试 [J]. *中国水产*, 2010, 11: 82-83.

[26] BOSTIN D, WHITE R L, SKOLNICK M. Construction of a genetic linkage map in man using restriction fragment length polymorphism [J]. *American Journal of Human Genetics*, 1980, 32: 314-331.

[27] FOPP-BAYAT D. Inheritance of microsatellite loci in polyploid Siberian sturgeon (*Acipenser baeri* Brandt) based on uniparental haploids [J]. *Aquaculture Research*, 2008, 39(16): 1787-1792.

[28] 张海发, 陈湘麟, 舒虎, 等. 异源精子激发彭泽鲫雌核发育产生的子一代及亲本 RAPD 分析 [J]. *应用与环境生物学报*, 1999, 5(5): 507-511.

[29] 邹桂伟, 潘光碧, 汪登强, 等. 人工雌核发育鲢的遗传多样性及异源遗传物质整合的 RAPD 分析 [J]. *水生生物学报*, 2004, 28(2): 180-185.

[30] 邹远超, 危起伟, 潘光碧, 等. 施氏鲟精子诱导匙吻鲟雌核发育 [J]. *中国水产科学*, 2009, 16(5): 728-735.

[33] TANIGUCHI N, KIJIMA A, TAMURAT, et al. Color, growth and maturation in ploidy-manipulated fancy carp [J]. *Aquaculture*, 1986, 57: 321-328.

[34] 朱晓琛, 刘海金, 孙效文, 等. 微卫星评价牙鲆雌核发育二倍体纯合性 [J]. *动物学研究*, 2006, 27(1): 63-67.

[35] 王伟, 尤锋, 高天翔, 等. 人工诱导牙鲆雌核发育群

体的微卫星标记分析 [J]. *高技术通讯*, 2005, 15(7): 107-110.

[36] 王晓清, 王志勇, 柳小春, 等. 大黄鱼人工诱导雌核发育后代的微卫星标记分析 [J]. *遗传*, 2006, 28(7): 831-837.

[37] FRANCESCON A, BARBARO A, BERTOTTO D, et al. Assessment of homozygosity and fertility in meiotic gynogens of the European sea bass (*Dicentrarchus labrax* L.) [J]. *Aquaculture*, 2005, 243: 93-102.

[38] NAGY A, CSANYI V. Changes of genetic parameters in successive gynogenetic generations and some calculations for carp gynogenesis [J]. *Theoretical and Applied Genetics*, 1982, 63: 105-110.

[39] FOPP-BAYAT D. Meiotic gynogenesis revealed not homogametic female sex determination system in Siberian sturgeon (*Acipenser baeri* Brandt) [J]. *Aquaculture*, 2010, 5: 4-7.

[40] FLYNN S R, MATSUOKA M, REITH M, et al. Gynogenesis and sex determination in shortnose sturgeon, *Acipenser brevirostrum* Lesueur [J]. *Aquaculture*, 2006, 253, 721-727.

[41] OMOTO N, MAEBAYASHI M, ADACHI S, et al. Sex ratios of triploids and gynogenetic diploids induced in the hybrid sturgeon, the bester (*Huso huso* female × *Acipenser ruthenus* male) [J]. *Aquaculture*, 2005, 245: 39-47.