

文章编号:1005-0523(2009)05-0026-05

冬季赣江原水混凝剂优选试验

康彩霞¹, 童桢恭¹, 胡 颖²

(1. 华东交通大学 土木建筑学院, 江西 南昌 330013; 2. 江西财经大学 艺术学院, 江西 南昌 330013)

摘要:试验以三氯化铁、硫酸铝、聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铝铁(PAFC)作为混凝剂进行六联杯罐试验,通过比较各混凝剂对原水浊度及有机物的去除效果,经技术分析后得出:对于污染较严重的冬季赣江原水,在低投药量的情况下,铝盐的除总有机碳(JOC)的能力化铁盐强,而在高投药量下正好相反;对于 COD_{Mn}来说,高聚物的去除率要高于低分子混凝剂,且聚合铝铁的效果优于聚合氯化铝;混凝对氨氮的去除效果不是很明显;对于污染不是很严重的赣江原水,氯化铁的除浊效果最好,高分子聚合物对有机物的去除效果较好,各种有机物指标的去除趋势相近,规律性较强。

关键词:混凝剂;去除效果;有机物

中图分类号:X522 **文献标识码:**A

混凝是水处理工艺中最重要的一环之一,从 20 世纪 40 年代起就对去除以粘土类为代表的水中无机悬浮物开展了大量的研究工作。近年来随着地表水中天然有机物污染的日益加剧,对饮用水水质的要求也越来越高。大量研究表明,通过采用合适的混凝剂,适当控制其投加量可以提高常规处理工艺中对有机物的去除效果,能更好地去除消毒副产物的前驱物,进而提高饮用水水质的安全性。这种需求也成为当前给水深度处理的主要任务之一。

目前,混凝剂种类繁多,而且不同地域的水源水质又大不相同,进而使得根据水质选取合适的混凝剂显得极为重要,也给加强混凝处理效果增加了难度。所以本实验采用四种混凝剂进行烧杯试验,通过各项指标的变化来比较各种混凝剂的混凝特性,为选择合适的混凝剂提供了理论依据。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

(1) 原水水质

表 1 中水样 1 选取 2008 年 12 月 - 2009 年 1 月赣江边上部分污染非常严重的水源进行混凝试验。取水现场为南昌市双港路附近的赣江边上,旁边停靠着砂轮且有生活污水,所以其污染比较严重,水质较复杂。水样 2 选取 2008 年 12 月 - 2009 年 3 月赣江水源进行混凝试验。取水现场为南昌市某水厂的进水,其取水口位于赣江中心,水质较好。其水质数值均为多次取样后的平均值。

表 1 实验用水水质

水样	取样时间	浊度 /NTU	Zeta 电位 /mV	TOC /mg·L ⁻¹	氨氮 /mg·L ⁻¹	COD _{Mn} /mg·L ⁻¹	pH
水样 1	2008 年 12 月 - 2009 年 1 月	42.04	- 14.99	12.32	4.66	4.18	7.365
水样 2	2008 年 12 月 - 2009 年 3 月	26.49	- 19.70	3.42	0.41	2.74	7.340

(2) 实验设备及仪器

主要采用武汉恒岭科技有限公司的 MY3000-6 智能型六联式混凝试验搅拌机、TDT-2 型浊度仪、multi N/C 2100 TOC 分析仪和 90 plus Zeta 电位分析仪等精密仪器。

(3) 实验试剂

氯化铁:FeCl₃·6H₂O,化学纯,为褐黄色晶体状或块状;

收稿日期:2009-03-17
基金项目:国家自然科学基金项目(50868005);江西省教育厅 2008 年度科技计划项目(GJJ0826)
作者简介:康彩霞(1982-),女,河北张家口人,硕士研究生,研究方向为水处理技术。

硫酸铝: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 化学纯, 为白色或灰白色粉末状或片状结晶;
聚合氯化铝: 采用工业液态药品, 为南昌市赣江净水剂有限公司生产;
聚合氯化铝铁: 采用工业固态药品, 为黄色颗粒状态, 以下简称聚合铝铁。

1.2 检测指标与方法

试验中所检测的水质指标与方法、仪器见表 2。

表 2 水质监测项目及分析方法、仪器

检测项目	单位	分析方法或检测仪器
浊度	NTU	TDT-2 型浊度仪
氨氮	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	纳氏试剂分光光度法
TOC	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	multi N/C 2100 TOC 分析仪
COD_{Mn}	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	酸性高锰酸钾滴定法
Zeta 电位	mV	90 plus Zeta 电位分析仪
UV254	Abs.	Lambda 35 紫外/可见光谱仪

浊度是衡量水质的一个重要指标, 浊度的降低不仅可以满足感官性状要求, 而且对于限制水中其它有毒、有害物质的含量也具有积极意义; 氨氮使氯消毒剂投加量大大提高, 而大量的氯气与水中有机物反应产生致癌物 THMs, 有害人身体健康; COD_{Mn} 常被作为水体受还原性有机(无机)物质污染程度的综合指标; 总有机碳(TOC)以水中有机碳元素含量表示有机物总量的参数, 是评价饮用水有机污染的一项综合指标; Zeta 电位是混凝中的一个重要参数, 主要反映水中胶体颗粒和悬浮物稳定性。

1.3 试验方法

试验方法采用烧杯搅拌试验, 其试验参数设置如表 3, 经过多次试验综合分析, 总结出以下规律。

表 3 混凝操作条件参数

	快速混凝	慢速混凝	静沉
转速/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	350	70	-
时间/min	0.5	15	15

2 结果与讨论

2.1 冬季污染比较严重的赣江原水的混凝剂优选

选取赣江污染较重的原水进行混凝试验, 水质见表 1 中的水样 1, 进行各指标的分析比较, 结果见图 1~6。

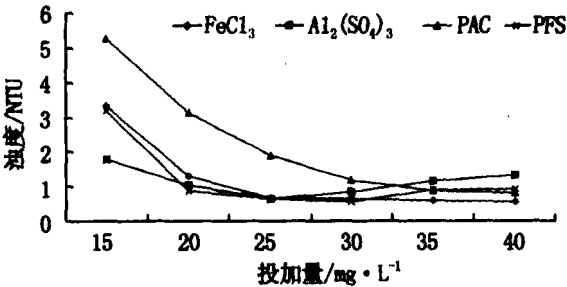


图 1 浊度随投药量增加的去除情况

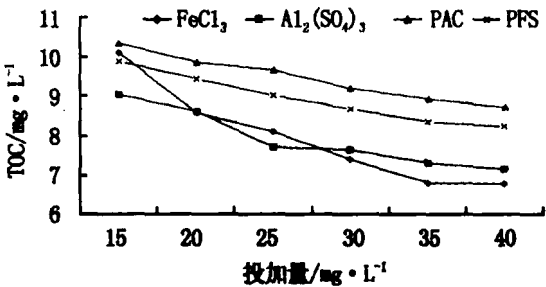


图 2 TOC 随投药量增加的去除情况

由图 1 可以看出: 在一定混凝剂投加范围内, 随着混凝剂投加量的增加, 氯化铁、聚合氯化铝呈现下降的趋势, 硫酸铝和聚合铝铁呈现先下降后上升的趋势。这是因为在投加量较低时, 由于难以形成絮体或絮体很小, 比重和水接近而难以沉淀, 故残留浑浊度较高; 随着投加量的增加, 絮体体积增加的同时也变得越来越密实, 其沉降速度明显加快, 故出水浑浊度明显下降。但当投加量达到一定程度后, 多余的混凝剂离子会吸附于脱稳颗粒表面, 产生“胶体保护”作用, 引起颗粒的重新稳定, 从而导致了出水浑浊度的升高^[1]。从图 1 可看出, 氯化铁、硫酸铝、聚合铝铁的混凝效果不错, 在投加量为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 分别使原水浊度从 42.04 NTU 下降至 0.70, 0.68, 0.67 NTU。聚合氯化铝在 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时浊度降低至 1.20 NTU, 之后的变化趋

势比较缓慢,这也是大多数水厂一般采用 PAC 与 PAM 联用的原因,PAM 助凝剂可使 PAC 的混凝效果明显加强。

由图 2 可知,随着混凝剂投加量的增加 TOC 呈明显下降趋势,且氯化铁和硫酸铝对 TOC 的去除效果明显比聚合氯化铝和聚合铝铁的要强。高分子聚合物中含有较多中聚体,而铝、铁盐类混凝剂投入水中在中性 pH 范围主要为氢氧化物形态,因而,聚合物比盐类具有较高电中和能力及网捕作用^[2],表现出更强的混凝效果。这与 TOC 曲线变化趋势不符,分析原因,可能是由于水源地停靠着油轮,水中含有大量石油等大分子物质,且还有大量生活污水,水质比较复杂,影响了高分子混凝剂水解产物的形态,从而降低了其电中和及吸附性能。氯化铁、硫酸铝、聚合氯化铝和聚合铝铁分别使原水的 TOC 从 $11.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $6.78, 7.165, 8.73, 8.235 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在投加 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化铁时 TOC 最高去除率可达 38.2%。

低分子铝盐和铁盐的除污能力又不同,在低投药量下铝盐的除 TOC 的能力要比铁盐高,而在高投药量的情况下正好相反。结合图 6 可知,氯化铁的 pH 变化幅度比硫酸铝的大,在适当的三氯化铁投加量下,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^[3]。而对于硫酸铝来说,在低投加量下,铝盐[以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 计]水解产物的比表面积为 $200 \sim 400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,高于铁盐[以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 计]水解产物的比表面积 $160 \sim 230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,因而表现出在低投加量下对天然有机物的去除效果好于铁盐。而在较高投加量下,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积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^[4,5]。

高分子聚合物中聚合铝铁对 TOC 的去除效果要明显优于 PAC。这是由于聚合铝铁含有铝、铁两种阳离子,其产品特性具有铝盐、铁盐的双重优点,既能克服铝盐处理的矾花小、沉降慢的缺点,又能克服铁盐的易“造色”的缺点^[6]。不仅脱色、降浊能力强,矾花沉淀迅速,污泥容易脱水,而且产品所含有害杂质少。这一系列的优点导致聚合铝铁的除污能力高于 PAC。

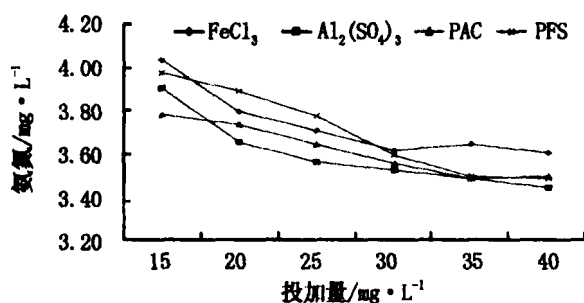


图 3 氨氮随投药量增加的去情况

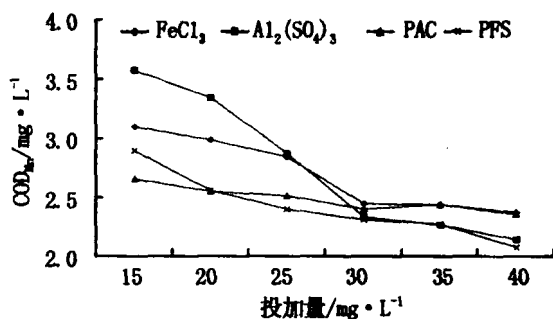


图 4 COD_{Mn} 随投药量增加的去情况

由图 3 可知,氨氮总体呈现随混凝剂投加量的增加而降低的趋势,但趋势很缓慢,当混凝剂投加量小于 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,各种混凝剂对氨氮的去除效果相差不大,当混凝剂投加量大于 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,硫酸铝对氨氮的去除效果最好,当投加 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铝时,氨氮从 $4.66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $3.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率可高达 23.6%,氯化铁的去除效果最差,聚合氯化铝和聚合铝铁的趋于中间,在 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后下降趋于平缓。混凝对氨氮的去除效果不是很理想,这也是很多学者通过研究得出的结论。生化处理可以有效地去除氨氮,也可以试着用高级氧化技术来达到对氨氮的去除。

高锰酸盐指数是指在酸性或碱性介质中,以高锰酸钾为氧化剂,处理水样时所消耗的量,以氧的 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 来表示。水中的亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等还原性无机物和在此条件下可被氧化的有机物,均可消耗高锰酸钾。因此,高锰酸盐指数常只表征大部分还原性有机物和还原性无机污染物的含量。而 TOC 代表了水体中所有的有机物。因而, COD_{Mn} 和 TOC 的去除规律不完全相同。由图 4 可知, COD_{Mn} 总体随混凝剂投加量的增加呈下降的趋势。很明显,聚合氯化铝和聚合铝铁去除 COD_{Mn} 的效果好,在去除还原性物质的情况下,高聚物发挥了高电中和及吸附的能力,在投加量为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时可分别使原水的 COD_{Mn} 含量从 $4.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $2.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率可达 39% 和 38.8%。氯化铁和硫酸铝对 COD_{Mn} 的去除效果不

好,但投加量增加至 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时效果开始明显,且氯化铁的效果不如硫酸铝, COD_{Mn} 含量从 $4.18\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 2.44 mg 和 2.33 mg ,去除率可达 41.6% 和 44.3% ,其后下降趋势变得很缓慢。因为氯化铁对水中小分子量的有机物去除效率较高,而硫酸铝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^[4,7]。混凝主要是去除大分子有机物,所以在达到一定投加量后,硫酸铝的去除效果优于氯化铁。

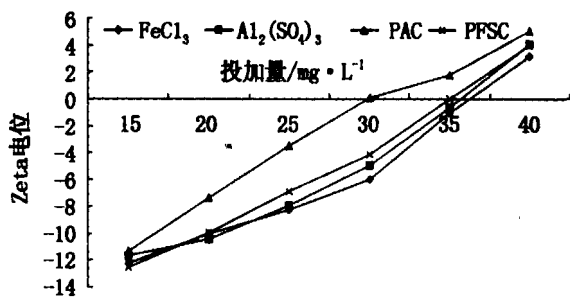


图 5 Zeta 电位随投药量增加的去除情况

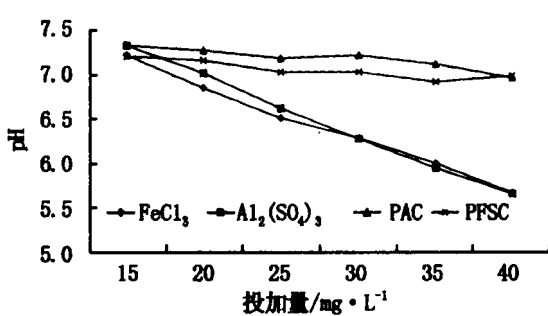


图 6 pH 随投药量增加的去除情况

ζ 电位是反映水中胶体颗粒和悬浮物稳定性的重要指标。混凝作用主要靠压缩双电层、降低扩散层的 ζ 电位来达到混凝效果。由图 5 可以看出:(1) 随着四种混凝剂的投加量的增加, ζ 电位曲线逐渐上升, 由原水的 -15.6 mV 逐渐升高到 5 mV 左右。(2) 四种混凝剂对 ζ 电位的变化影响不完全一样,这主要通过 ζ 电位曲线的斜率反映出来,聚合氯化铝对 ζ 电位的影响明显大于其它三种混凝剂,聚合铝铁次之。随着聚合氯化铝的投加, ζ 电位迅速从 -15.6 mV 升高到 4.99 mV , ζ 电位最低是在投加量为 $30\sim 35\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 区间。综合图 1~4,发现聚合氯化铝加量在 $30\sim 35\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 区间时可使浊度降低到 0.91 NTU , TOC 、氨氮、 COD_{Mn} 去除率也很大。这一现象说明聚合氯化铝既可以靠压缩双电层、降低 ζ 电位和吸附电性中和作用来达到混凝出水效果,还可以通过吸附架桥和氢氧化物沉淀的网捕卷扫作用,而后两种作用可能在其混凝作用中占主导地位^[8]。氯化铁和硫酸铝吸附架桥和氢氧化物沉淀的网捕卷扫作用相对比较小。这与以上有机物去除时的分析相吻合。

由图 6 可知:(1) 四种混凝剂的加入都会导致 pH 值的降低,且 pH 值随投加量的增加而减小。(2) 四种混凝剂的投加引起 pH 值变化幅度不同。聚合氯化铝和聚合铝铁的曲线比较平缓, pH 值变化很小,所以随着混凝剂的投加,聚合氯化铝和聚合铝铁对 pH 值的改变可以忽略。而氯化铁和硫酸铝对 pH 值的影响明显,其曲线斜率很大,投加量很大时呈明显的酸性,在投加量为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 值可达 5.68 和 5.67 。饮用水要求 pH 值在 $7.5\sim 6.5$,所以氯化铁和硫酸铝的投加量应小于 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。且氯化铁的变化趋势要大于硫酸铝,这又与氯化铁和硫酸铝去除 TOC 的分析相符合。分析原因,可能是低分子混凝剂发生水解反应,金属离子和羟基结合,释放了更多的质子,水中氢离子含量升高而导致 pH 值下降^[9]。所以,如果限制饮用水的 pH 值,可参考其对 pH 值的影响选择混凝剂的种类及投加量并对混凝后的水作相应的处理。

2.2 冬季污染较轻的赣江原水的混凝剂优选

选取冬季赣江污染较轻的原水进行混凝试验,实验分析和污染较重原水的混凝分析一致,所以选出最佳混凝状态的数值见表 4。

表 4 冬季赣江污染较轻原水混凝指标

混凝剂	投药量 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	浊度 / NTU	TOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	氨氮 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	COD_{Mn} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	UV254 / Abs.
氯化铁	30	0.772	1.90	0.31	1.68	0.013 2
硫酸铝	30	1.715	1.96	0.29	1.74	0.017 1
聚合氯化铝	35	1.185	1.88	0.28	1.59	0.014 1
聚合铝铁	15	1.287	1.80	0.29	1.56	0.013 2

由表中经各种混凝剂混凝后的各种指标可见,由浊度可见,氯化铁的效果最好,其它混凝剂效果都不是很好,氯化铁混凝后 UV254 值也是最低的, TOC 和 COD_{Mn} 的去除效果较好的是聚合铝铁和聚合氯化铝高

分子混凝剂。污染较轻的赣江原水和污染较重的赣江原水相比,因其水质不是很复杂,所以各种有机物指标(TOC、氨氮、 COD_{Mn} 、UV254)的去除趋势相近,规律性较强。

3 结论

由以上技术分析可知:(1)氯化铁和硫酸铝的水解会导致 pH 的大幅度下降,聚合物对 pH 的影响不大。且氯化铁的下降幅度更大于硫酸铝。(2)混凝对氨氮的去除效果不是很明显,所以氨氮的去除要从其它方面着手。(3)针对污染较严重的赣江原水水质,低分子混凝剂对 TOC 的去除率要高于高分子聚合物,且在低投药量下铝盐的除 TOC 的能力要比铁盐高,而在高投药量的情况下正好相反;而对于 COD_{Mn} 来说,高聚合物的去除率要高于低分子混凝剂,且聚合铝铁的效果优于聚合氯化铝。(4)对于污染不是很严重的赣江原水,因为其水质不是很复杂,各种有机物的去除趋势很相近,所以只测其中一两个指标就可以。由浊度可见,氯化铁的效果最好,其它混凝剂效果都不是很好,高分子聚合物对有机物的去除效果较好。

参考文献:

- [1] 朱可勇.不同水源水质强化混凝工艺的试验研究[D].上海:同济大学,2006.
- [2] 杨海红,魏群山,王东升,等.不同水溶解性有机物的混凝去除特性[J].环境科学学报,2007,27(12):1 951-1 956.
- [3] Kimberly Bell-Ajy, Morteza Abbaszadegan, Eva Ibrahim, *et al.* Conventional and optimized coagulation for NOM removal[J]. AWWA, 2000, 92(10): 44-58.
- [4] 周玲玲,张永吉,孙丽华,等.铁盐和铝盐混凝对水中天然有机物的去除特性研究[J].环境科学,2005,29(5):1 187-1 190.
- [5] Ho L, Newcombe G. Effect of NOM, turbidity and floc size on the PAC adsorption of MIB during alum coagulation[J]. Water Researches, 2005, 39(15): 3 668-3 674.
- [6] 丁来保.无机高分子混凝剂技术现状及新进展[J].苏造纸,2006,(3):14-18.
- [7] 董秉直,曹达文,范瑾初.铝盐和铁盐去除有机物的特点比较[J].中国给水排水,2003,19(13):69-70.
- [8] 石宇.强化混凝技术处理低温低浊水试验研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
- [9] 夏忠欢.南方典型微污染原水强化混凝研究[D].北京:北京科技大学,2005.

A Research on Coagulant Optimization of Raw Water of Gan River in Winter

KANG Cai-xia¹, TONG Zhen-gong¹, HU Ying²

(1. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang, 330013 China; 2. School of Arts, Jiangxi University of Finance and Economics, Nanchang, 330013, China)

Abstract: Using FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, PAC, PAFC as coagulants, testing the removal efficiencies of turbidity and organic matter for every coagulant after six-jar test, we draw the following conclusion. For more polluting raw water of Gan River in winter, the ability of aluminum for removing TOC is higher than ferric chloride in the condition of low dosage, while the effect in the case of high dosage is opposite. For COD_{Mn} , the removal rate of polymer is higher than the low-molecular-weight coagulant, and the effect of PAFC is higher than PAC; the coagulation effect on the ammonia removal is not very obvious. For less polluting raw water of Gan River, the removal efficiencies of turbidity for FeCl_3 is the best, the removal efficiencies of organic matter for Polymer is better, and the removal trend of every indicators of organic matters are similar and strong regularly.

Key words: coagulant; removal efficiency; organic

(责任编辑:刘棉玲)