

文章编号: 1005—0523(2004)01—0012—05

给水处理工程中的强化混凝技术

童 楨 恭

(华东交通大学 土木学院, 江西 南昌 330013)

摘要: 先介绍了强化混凝技术的应用背景, 然后从其内涵、应用机理、实施方法、影响因素、负面影响等方面详细分析了强化混凝技术, 最后展望了它在给水处理工程中的应用前景.

关 键 词: 强化混凝; 天然有机物 NOM; 混凝剂

中图分类号: TU991.35

文献标识码: A

0 引 言

饮用水常规处理工艺的主要去除对象是水源水中的悬浮物、胶体杂质和细菌. 其净化技术是人们在与污染作斗争的过程中出现的, 并不断地得到发展、提高和完善. 随着工业的迅速发展, 水体污染也日益严重, 水中有害物质逐年增多; 同时随着水质分析技术逐渐改进, 水源水和饮用水中能够测得的微量污染物质的种类也不断增加. 人们生活水平的不断提高对水质方面的要求也越来越高, 为满足人们的生活需求及与国际接轨, 2001 年 6 月 7 日国家卫生部制订了《生活饮用水卫生规范》, 新规范将水质指标由原来的《生活饮用水卫生标准》(GB5749—85) 中的 35 项参数增加到 96 项, 首次对饮用水中的有机物含量提出了标准. 同时, 面对水源水质的变化(除了原有的泥沙、胶体物质和病原微生物外, 还有有机污染物、高氨氮、消毒副产物、水质生物稳定性等), 常规饮用水处理工艺(只能去除水中有机物 20%—30%, 且由于溶解性有机物存在, 不利于破坏胶体的稳定性而使常规工艺对原水浊度去除效果也明显下降, 仅为 50—60%) 已显得力不从心. 试验表明, 对于分子量 10 000~100 000 的有机物通过混凝沉

淀可去除 80% 以上, 对于分子量 3 000~10 000 的有机物, 混凝沉淀也可去除 50% 左右, 据天津水司的试验, 把滦河水处理到浊度小于 0.5 NTU, 用气相色谱仪测得的有机物峰的总面积可减少 80%. 因此, 在现有常规处理技术与工艺的基础上, 发展新的水处理技术与工艺势在必行. 从 20 世纪 70 年代开始, 经过几十年的努力, 国内外水处理工作者已经研究开发出许多水处理的新技术新工艺, 并且已有大量的工程应用取得了较好的净化效果.

1 强化混凝内涵及其发展

常规净水工艺的改造有以下几种方法: 增加深度处理构筑物, 如活性炭吸附技术; 增加预处理构筑物, 如生物预处理(接触氧化池或生物滤池); 不增加常规工艺前、后的净化构筑物, 在现有工艺上改造, 如强化混凝、强化过滤、优化消毒. 各方法的基本特性如下表示:

强化混凝(enhanced coagulation 简称 EC) 是指在常规处理工艺流程中在混凝处理时投加过量的混凝剂、新型混凝剂或助凝剂或者是其他的药剂并控制一定的 pH 值, 通过加强混凝与絮凝作用, 从而提高常规处理中天然有机物(NOM) 的去除效果, 最大

收稿日期: 2003—05—15

作者简介: 童楨恭 (1972—), 男, 福建武平县人, 讲师, 同济大学环境工程学院在读博士.

限度地去除消毒副产物的前体物 (DBPFP), 保证饮用水消毒副产物符合饮用水标准的方法. 从上表可看出, 与增加深度处理及生物预处理相比, 强化常

规水处理具有投资省、不需建造新的构造物、不占土地以及经常运行费用低等优点, 更适合对原有系统的改造.

工艺	作用机理	工艺 复杂性	功能	去除效果						增加费用	
				有机物 CODMn	AOC	Ames 致 突活性	氨氮	亚硝 酸盐	色嗅味	基建 元/m ³ /d	运行 元/m ³
常规 工艺	混凝接 触凝聚		去浊消毒	20%	少量	负增长	10—20	负增长	一定		
活性炭 吸附	物理吸附、 部分生物 降解	中—高	去除 有机物	20—50%	部分	很有效	少量	少量	很有效	80—100	0.12—0.15
生物 预处理	生物降解 吸附、絮凝	中—高	去除氨氮、 亚硝酸盐氮、 有机物	10—25%	有效	不明显	85—90	90	部分	100—120	0.09
强化 混凝	创造良好 水力条件 吸附架桥	低—中	充分发挥 混凝作用	15—20%	少量	不明显	80%	80%	少量	5	0.03—0.05

美国最早提出并应用“强化混凝”于饮用水处理行业中, 其主要目标是提高饮用水中消毒、消毒副产物 (D/DBP) 先质的去除率. 美国环境保护局 (USEPA) 把 EC 列为在 D/DBP 条例第一实施阶段控制 NOM 的最佳方法. 强化混凝有两个目的: 第一个目的是达到 D/DBP 条例要求的 TOC 去除率, 第二个目的是充分去除 D/DBP 的前驱物质, 使得当用氯气作主消毒剂, 且在配水系统中维持一定余氯量时, 各种 DBP 的最大含量 (MCL 值) 不超出 D/DBP 条例第一实施阶段的标准. 许多国家的科研人员的研究表明, 通过强化混凝, 可使总有机碳 TOC 总的去除率达到 60% 以上, 而常规工艺的去除率只有 13%. 研究人员先后对强化混凝法、新增加处理工艺的粒状活性炭吸附法和膜滤法进行了实验室试验及模拟生产试验, 并进行了技术和经济比较, 认为采用强化混凝法来提高 NOM 的去除率更具经济可行性. 近年来, 我国的水处理工作者对强化混凝的研究也越来越深入, 有关强化混凝法去除饮用水中 NOM 的研究报道也愈来愈多.

图 1 为不同性质有机物之间的相互关系示意图, 一般 DOC=90—99% TOC. 图 2 为混凝去除有机碳模型: 紫线 1 为混凝去除的 DOC 各部分表示, 绿线 2 为普通强化混凝去除的 DOC 各部分表示, 红线 3 为最优混凝剂强化混凝去除的 DOC 各部分表示. 从图中可知: 普通混凝去除一小部分 DOC、一点点 BDOC, 无 AOC; 强化混凝提高去除 DOC 和 BDOC; 最优混凝特别是在较低量铁盐混凝剂下对 DOC 和 BDOC 去除最好. 但在大多情况下 EC 对 AOC 去除

没什么效果, 因为 AOC 大部分是由小分子, 非腐殖质组成, 混凝对这些物质去除无效, 而 BDOC 含有腐殖质.

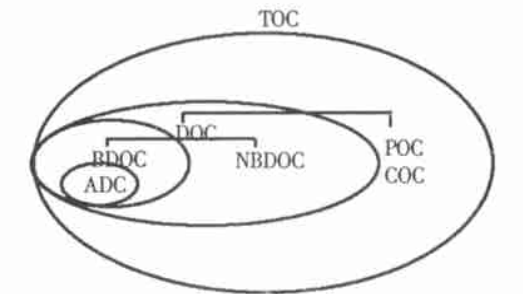


图 1 不同性质有机物之相互关系

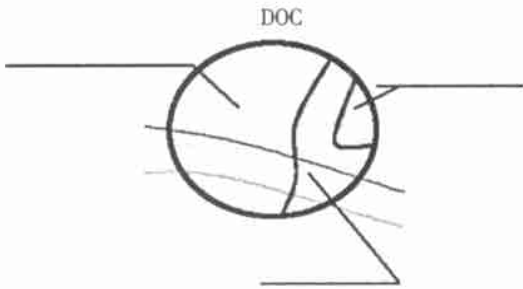


图 2 DOC 去除比较

2 EC 机理及其常用方法

强化混凝主要是通过改善混凝条件使有机物去除范围和去除率进一步扩大和提高, 其作用机理阐述如下: 胶体稳定性的增加是由于大分子天然有机物在无机胶体颗粒表面形成有机保护层, 造成空

间位阻或双电层排斥作用. 混凝的主要作用是去除水中悬浮颗粒和胶体微粒. 一般认为混凝过程是混凝剂水解产物对水中胶体进行电中和、使其脱稳, 从而形成细小的颗粒, 继而絮凝为大而密实的矾花, 并通过吸附架桥或网捕作用使脱稳的胶体生成粒度较大的絮凝体, 再通过沉淀与过滤进行分离去除. 而水中分子质量较小、溶解度较大的有机物(主要是腐殖酸类中的富里酸等)在一般混凝条件下去除率很低. 主要原因是由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, 有机物不但增加了胶体表面电荷, 而且造成空间位阻效应. 但是, 如果通过改善混凝处理条件, 即在低 pH、高混凝剂用量的强化混凝条件下形成大量金属氢氧化物, 改善混凝剂水解产物的形态且使其正电荷密度上升, 同时低 pH 条件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, 电荷密度降低, 进而降低其溶解度及亲水性, 成为较易被吸附的形态. Randtke 认为强化混凝去除有机物的机理主要包括胶体状自然有机物(NOM)的电中和作用, 腐殖酸和富里酸聚合体的沉淀作用, 以及吸附于金属氢氧化物表面上的共沉淀作用. 对水中溶解性的有机物而言, 依靠后一种作用即吸附于混凝剂的金属沉淀物上而去除. 例如北京第九水厂的生产实践表明, 在相同加药量下, 机械搅拌澄清池对有机物和消毒副产物前体物的去除效果要优于反应池—沉淀池工艺, 其原因就是在机械搅拌澄清池中大量保持的矾花可以充分发挥其吸附作用, 而反应—沉淀工艺中矾花形成后即被沉淀去除, 其吸附潜力尚未完全发挥.

强化混凝作为一种经济有效的去除有机物的技术, 其常用的工艺流程如下:

其常用的方法主要有下面几种:

1) 加大混凝剂投加量, 使有机物的水化壳压缩, 水解的阳离子与有机物阴离子电中和, 消除由于有机物对无机胶体的影响, 从而使无机胶体脱稳. 不同的水质对混凝剂用量的要求不同, 混凝剂对水中大分子有机物(UV₂₅₄ 值较大)和憎水性有机物有较好效果.

2) 投加有机或无机絮凝剂, 采用具有絮凝作用的新型混凝药剂(如聚硅酸盐铁盐等), 增加吸附、架桥作用, 使有机物易被絮体粘附而下沉.

3) 调正 pH 值: 水的 pH 值对有机物去除影响明显. 当原水 pH 较高时, 可通过加酸来降低 pH, 一般有机物较多时, pH 为 5—6 的条件有利于形成腐

殖酸、富里酸的聚合物. 加酸一般加在混凝剂投加前, 以促使混凝剂水解形成高价正电荷.

4) 投加氧化剂, 使有机物氧化(高锰酸钾氧化、粉状炭吸附). 水体中的有机成分是增强水中胶体浊质稳定性的主要因素, 我国的姚重华等人的研究表明, 如果黏土悬浮液中的腐殖酸的浓度增至 3mg/l(以 TOC 计), 硫酸铝的投量将增至 5.8 倍, 如果腐殖酸的浓度增至 7 mg/l 则硫酸铝的投量需增加到原来的 10.2 倍才能达到同样的混凝效果. 利用常规的混凝剂再辅助以助凝剂处理这种有机污染严重的水质, 不能取得良好的处理效果. 因此需要高锰酸钾等强氧化剂来氧化水中的有机成分, 以促进混凝剂的混凝效果, 达到净化有机污染的水质的目的.

5) 完善混合、絮凝等设施, 从水力条件(控制 G 和 GT)上加以改进, 使混凝剂能充分发挥作用. 比如增加混合与絮凝反应的时间、选用澄清工艺等使药剂充分发挥作用.

6) 铝盐混凝剂改为铁盐混凝剂(铁盐比铝盐更易于形成与腐殖酸和富里酸的聚合物); 也可以起到强化混凝的效果.

3 强化混凝技术的影响分析

强化混凝去除天然有机物, 其去除率的大小主要受到以下几个因素的影响:

1) 混凝剂种类: 无机及有机. 无机(铁盐及铝盐)混凝剂对 TOC 去除效果比有机混凝剂好. 因为有机阳离子高分子混凝剂在天然水的混凝过程中, 只能产生电中和作用并参与腐殖酸和富里酸的沉淀, 不能吸附有机物. 而铝盐和铁盐不但可以起电中和作用使胶粒脱稳形成腐殖酸和富里酸的铝、铁聚合物以利于沉淀去除, 而且还能在形成的金属氢氧化物的表面提供强烈的吸附作用, 同时还有网捕作用. 相同投量铁盐比铝盐好.

2) 混凝剂投加量: 投量越大, TOC 去除率越高. 但过高量会引起胶体重新稳定, 处理费用增加和污泥处理的困难. 合适的投量应该根据水源水质特点和处理后水质要求来确定.

3) pH 影响: 对于腐殖酸最佳去除 pH 在 4—6 之间, 富里酸为 5—6. 调低 pH 对于提高 TOC 的去除率是明显的. (pH 为 7.2 时, TOC 去除率为 10.4%, 当 pH 为 6.0 时, 投加量不变, TOC 去除率可达 37.5%). 一般认为, 当 pH 为 5—6 时, 混凝对有机物的

去除为最佳, pH 较高或较低都将影响有机物的去除。

4) 水中有机物种类:通常混凝对于高分子量的有机物质具有较好的去除效果, 当水中有机物大部分为腐殖物质是时, 混凝可以取得较高的去除率

5) 水的碱度:水中碱度高, 投加同样量混凝剂对 pH 影响小, 要使混凝达到最佳去除有机物的 pH, 需要大量增加混凝剂投加量。因此, 当水中碱度高时就需要考虑用加酸来调整水的 pH 值。

虽然相对于深度处理及预处理强化混凝有其独特的优点, 但它的应用也带来一些问题, 在实际应用中应予重视, 如:

1) 由于大剂量投加混凝剂, 水处理系统产生的污泥量也必然增加, 原有的污泥脱水系统能力将会不足, 强化混凝条件下, 有可能不能达到理想的浊度去除效果, 从而增加滤池的运行负担。

2) 总药耗有所增加, 包括调节混凝 pH 的硫酸消耗以及如果考虑腐蚀问题调高出厂水 pH 的碱石灰消耗等。

3) 对杂质微粒及病原体的去除不利, 无机物的组成水平, 腐蚀控制, pH 改变引起混凝条件变化有可能引起颗粒的重新稳定, 因为混凝与 EC 所要求的 pH 不一样。

4) 对溶解性有机物、CODMn 去除能力提高有限, 对氨氮、矿物油等的去除没有促进作用。

5) 另外, 要真正有效地控制出厂水 DBP 生成浓度, 消毒环节中还有问题不可忽视。有研究表明, DBP 生成浓度与配水系统特别是清水库的停留时间及水温有密切关系, 停留时间越长, 温度越高, DBP 生成浓度也越高。Cheng 和 Stuart 建议独立于清水库另建一座氯气接触池作为控制 DBP 生成的强化混凝法的辅助措施之一。

6) 更重要的是, 针对某特定的原水特性提出的降低反应体系 pH 值和增大混凝剂量的方式, 并不一定对所有原水水质都奏效。

4 强化混凝技术在给水处理工程中的应用

强化混凝技术目前在给水领域主要用于控制饮用水中消毒副产物的含量, 以求达到更高的饮用水水质要求。

对微污染水源(突出反映在氨氮及有机物(COD、TOC、BOD)等的超标上)进行强化混凝处理, 这方面的研究已很多, 成功的工程实例也不少。实

验室试验和模拟生产试验都表明, 强化混凝法能有效地去除原水中的 NOM, 有效提高微污染水的出水水质。此外, 强化混凝技术在其它方面也得到不断应用。据报道, 强化混凝较常规混凝对去除藻类有较好效果。采用高锰酸钾复合药剂 PPC 可以有效地提高水中藻类的去除率。与高锰酸钾、氯气除藻作用相比较, 相同投量的 PPC 的沉淀后除藻率比预氯化提高 14%, 滤后除藻率提高 3.9%; Packham 和 Black 等人的研究表明 EC 也能有效处理高色度水; 各种新型复合药剂(如 PASS 絮凝剂、高分子 CGA 絮凝剂等)的开发也使强化混凝的应用得到进一步发展; 如采用高锰酸钾复合药剂[CP : NaOCl = 3 : 1.2 或 3.5 : 1.7]和粉末活性炭的组合工艺, 对降解有机物, 提高去浊、去嗅、去色能力效果明显, 具有很好的强化混凝、减少预氯投量的效果; 用磁力离子交换树脂强化混凝(magnetic ion exchange resin(MIEX))即便在低 TOC 浓度、低 UV 和高碱度情况下对去除 THM 和 HAA 前质非常有效, 去除率达到 60%以上, 甚至 90%。高铁盐即可作预氧化剂又可作混凝剂, 有双重身份, 而其它氧化剂无这双重功能, 因此, 高铁盐(如 K_2FeO_4)特别是在有机物浓度高时更有效且投加量少。

通过长时期的研究, 认为低温低浊水处理的关键是选择合适的混凝剂和助凝剂, 以强化絮凝过程。近几年, 强化混凝方法在低温低浊水处理中的成功应用的工程实例也有不少报道。

提高饮用水水质, 除选择好水源并加强保护外, 首先应考虑强化或优化常规水处理工艺, 使其技术设备、技术参数处于最佳状态, 因为结合当前我国经济实力, 要求普遍增加深度处理是不现实的, 所以还是应该在常规处理上多想点办法。而强化混凝是在常规混凝处理基础上发展起来的去除水中有机物特别是富含腐殖酸类有机物的一种处理工艺, 相对其他处理工艺, 其成本较低且在原有处理设备上稍作改造就可实施。国内外的试验研究均表明混凝处理的 pH 值控制在 5—6 左右, 并且适当提高混凝剂用量, 对大多数源水中的有机物具有较好的去除效果。强化混凝增加了水处理系统中相关设备的防腐需求、pH 调节等费用, 但对有机物含量不高的源水可省去 GAC 吸附设备的投资及运行费用, 而对有机物含量较高的源水, 通过强化混凝处理也可进一步提高 GAC 吸附设备的运行效率, 最根本的是要在较低的成本和充分利用现有工艺的条件下, 实现给水质量的明显提高。因此, 对源水进

行强化混凝试验以确定去除水中有机物的最佳 pH 范围及混凝剂用量,进一步研究强化混凝与其他工艺(如 GAC 吸附处理)的配合使用,同时进行新型高效的混凝剂及助凝剂的研究,这在我国水源水普遍受到微污染的情况下很有现实意义,并相信混凝强化技术在给水处理工程中也有较大的应用推广价值。

最大的杂质和浊度去除;最大的 TOC 和 DBP 前质的去除;最小的剩余混凝剂(即发应完全全部发挥作用,最加投量);最小的污泥量;最小的运行成本及最小污染对环境的影响。这是强化混凝效果的全面衡量指标,也是给水处理科技人员的努力方向。各种反应器的开发、最优水力条件的控制及各种组合工艺的配套都是为了达到这个目的。

5 结束语

面向 21 世纪,我国的给水技术将进一步向强化常规处理、提高特殊水质处理技术、发展混凝药剂和消毒技术、更新提高给水设备和系统自动化水平等各方面作出努力。深度处理中活性炭与臭氧技术,都需要新增构筑物与设备。生物预处理构筑物较大,投资也较高,对于 1 万 m^3/d 水厂,即需 100—120 万元。最经济可行的是在现有工艺基础上进行改造。采取强化混凝的办法,不增加构筑物,因此改造费用单位水量(m^3/d)投资只需 20—25 元,运转费用增加 0.03—0.05 元/ m^3 。氨氮及亚硝酸盐氮的去除效率

约 80%,有机物 COD_{Mn} 15%—20%。实验室试验和模拟生产试验都表明,强化混凝法能有效地去除原水中的 NOM,技术要求不高且无需投入大量资金,发展前景远大,无论在发达国家还是发展中国家都值得大力推广。

参考文献:

- [1] 王占生,等.微污染水源饮用水处理[M].北京:中国建筑工业出版社,1999.
- [2] 曹春秋.强化混凝法去除饮用水中天然有机物质评价[J].给水排水,1998,6.
- [3] 龚云峰,等.强化混凝在给水处理工程中的应用[J].中国给水排水,2000,12.
- [4] 黄晓东,等.强化混凝处理微污染源水[J].中国给水排水,2002,12.
- [5] Stanley States (2002. 11). "Enhanced Coagulation and Removal of Cryptosporidium". Jour. AWWA. 94; 11.
- [6] Christian Volk .et "Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water" Wat. Res. Vol. 34, No. 12 , pp: 3247 — 3257, 200.
- [7] Randtke, S. J. et al. (1998) "Organic Contaminants Removal by Coagulation and Related Processes Combinations" Jour. AWWA. 80; 5; 40.
- [8] Robert C Cheng, et al. "Enhanced Coagulation; a Preliminary Evaluation" Jour. AWWA, 1995, 91—103.
- [9] Gil Grozes, et al. "Enhanced Coagulation: Its Effect on NOM Removal and Chemical Costs". Jour. AWWA, 1995, 78—89.

Analysis on Enhanced Coagulation Technique in Water Treatment Engineering

TONG Zhen-gong

(School of Civil Eng. and Arc., East China Jiaotong University, Nanchang Jiangxi 330013, China)

Abstract: This paper discusses the application background of the enhanced coagulation technique, then analyzes it from its meaning, application mechanism, implement method, influence factor and its negative effect. At last, it shows us the view of application foreground in water treatment engineering.

Key words: enhanced coagulation; NOM; coagulant