

不同水源水质条件下水厂混凝过程研究

冉 渔¹, 蒋海燕¹, 徐 慧²

(1. 宁夏宁东水务有限责任公司, 宁夏 银川 751400; 2. 中国科学院生态环境研究中心 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘 要: 宁东水厂的水源水在水库大坝加高的过程中水质发生变化, 造成水处理难度加大、沉淀池跑矾。为了在水源水质发生变化的情况下保证出厂水水质, 通过烧杯试验对四种常用混凝剂的混凝效果进行研究, 并使用高锰酸钾进行预氧化。结果表明, 水源水中的有机物主要是腐殖酸类物质, 分子质量集中在1~4 ku之间。随着混凝剂投量的增加, 剩余浊度呈现逐渐下降的趋势, 当投量超过20 mg/L时, 体系出现一定程度的返浊现象。随着高锰酸钾投量的增加, 浊度去除率呈现逐渐上升的趋势, 当投量达到0.7 mg/L时, 继续增加KMnO₄的投量对于浊度的去除并没有明显的改善。在混凝效果达到最优的条件下, 投加0.5 mg/L的高锰酸钾可以明显改善絮体的沉降性, 降低沉后水浊度。改性聚合氯化铝(HACC)形成的絮体的沉降性较好, 分形维数较高, 上清液浊度下降较快, 经过3.0 h的沉降后, 上清液浊度达到0.49 NTU。

关键词: 有机物; 混凝; 预氧化; 分形维数

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2016)09-0045-05

Study on Coagulation Process in Water Treatment Plant under Different Source Water Conditions

RAN Yu¹, JIANG Hai-yan¹, XU Hui²

(1. Ningdong Water Co. Ltd., Yinchuan 751400, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The source water quality of Ningdong Water Treatment Plant changed when the dam was in heightening, which made water treatment more difficult and caused alum lost from the sedimentation tank. In order to ensure the finished water quality in the case of the change of source water quality, the efficiency of four conventional coagulants was investigated in jar tests, and the pre-oxidation was performed using potassium permanganate. The results indicated that the main organic compounds in source water were humic acid-like substances, and their molecular weights were mainly between 1 and 4 ku. With increasing the coagulant dosage, the residual turbidity decreased. When the coagulant dosage was more than 20 mg/L, the recurrence of turbidity was observed. With increasing the dosage of KMnO₄, the removal efficiency of turbidity increased gradually. When the dosage reached to 0.7 mg/L, continuous increase in dosage of KMnO₄ had no obvious effect on improvement of turbidity removal. Under the optimal conditions, the addition of KMnO₄ of 0.5 mg/L could significantly improve the settleability of flocs

通信作者: 徐慧 E-mail: xhwan_1985@aliyun.com

and decrease the turbidity of settled water. The flocs formed by HACCC had better settleability, higher fractal dimension and quicker decrease of turbidity in supernatant than those of the other three coagulants, and the supernatant turbidity could reach 0.49 NTU after settling for 3.0 h.

Key words: organic matter; coagulation; pre-oxidation; fractal dimension

在所有水处理技术中,混凝是目前应用最广泛的工艺,保证良好的混凝效果对于保证出厂水质具有重要的意义^[1~3]。宁东水厂位于宁东能源化工基地,水源取自鸭子荡水库,水库每隔15 d左右需要由黄河进行补水^[4,5]。随着宁东能源基地的快速发展,基地的用水量大幅增加,故在2015年6月对水库大坝进行加高工作,在大坝加高的过程中需要将水库补水水位由1 247.50 m下降1.00 m,但在水位下降到1 247.15 m时,水厂的混凝过程受到严重影响,水处理难度加大,沉淀池出现跑矾现象,沉后水浊度高达7 NTU,出水浊度接近0.9 NTU,滤池面临巨大的压力。

目前的研究表明,水体中的有机物(腐殖酸、蛋白质等)对混凝过程具有重要的影响,腐殖酸类物质是大多数地表水和地下水中的主要溶解性有机物,并且是饮用水消毒副产物的重要前驱物^[6]。天然水体中的有机物主要是通过增加无机颗粒物表面的负电荷作用对水体中颗粒物的稳定性产生重要的影响。为降低原水中有有机物对混凝过程的影响,可采取预氧化、活性炭吸附等方法对水源水进行预处理。预氧化是目前最常用的去除原水中有有机物的预处理方法,包括臭氧预氧化、次氯酸钠预氧化、高锰酸钾预氧化等。相比于其他预氧化方式,高锰酸钾预氧化可以在较大程度上去除原水中的藻类、嗅味等,并且还原形成的二氧化锰具有一定的“凝核”作用,可以提高絮凝和沉淀效果^[7~10],且其强氧化性使水中的胶体颗粒易于脱稳,形成较大的絮体,有利于改善絮体的沉淀性和过滤效果^[11]。

为了在水源水质发生变化的情况下保证出水水质,通过烧杯试验对四种常见混凝剂的混凝效果进行对比研究,并利用高锰酸钾进行预氧化,通过研究不同条件下的上清液浊度、絮体分形维数、絮体沉降性来优化混凝工况。

1 试验材料与方法

1.1 试验仪器与方法

主要仪器有:pH计;浊度仪;混凝六联搅拌仪;三维荧光光谱仪;高效液相排阻色谱;絮体沉降柱;

紫外分光光度计。

三维荧光分析:水样经0.45 μm滤膜过滤后,放入比色皿中,发射波长为220~550 nm,激发波长为200~450 nm,扫描间隔为5 nm。

分形维数:将水样滴于载玻片上,利用与显微镜连接的计算机的图像分析软件测定絮体的直径和面积,获得絮体的投影面积(*S*)和最大长度(*L*)。利用两者的函数关系,在双对数坐标轴上求得直线的斜率即絮体的二维分形维数^[5]。

絮体沉降性分析:将经过不同混凝过程的水样缓慢倒入絮体沉降柱中,每隔30 min取上清液,测其浊度,共进行3.0 h。

混凝剂铝形态分析:取5.5 mL Ferron比色液加到25 mL比色管中,采用去离子水定容至25 mL,然后加入一定量的待测液,迅速摇匀并计时,将盛有样品的比色皿置于分光光度计中进行自动扫描,扫描区间为混合反应后30 s到2.0 h,扫描波长为366 nm。

1.2 原水水质

试验周期内的原水水质见表1。

表1 原水水质

Tab.1 Characteristics of raw water in experiment periods

项目	水温/ °C	浊度/ NTU	pH值	COD _{Mn} / (mg·L ⁻¹)	DO/ (mg·L ⁻¹)
低水位	19.0~ 25.0	9.35~ 242.0	8.33~ 8.45	2.24~ 3.35	6.89~ 8.34
高水位	19.3~ 23.0	7.6~ 15.2	8.32~ 8.42	2.37~ 2.96	7.12~ 7.59

三维荧光分析结果表明:原水中的有机物主要是腐殖酸类物质,相比于其他种类的有机物,腐殖酸类物质不易被去除,其对混凝过程具有重要的影响。由排阻色谱的分析可知,原水中有有机物的分子质量集中在1~4 ku之间,不利于混凝去除。

1.3 混凝搅拌程序

采用1 000 mL烧杯进行混凝试验,混凝搅拌程序见表2,经过0.5 min的快速搅拌(使水样混合均匀)后,加入所需的混凝剂,混凝过程结束后,沉降30 min,取液面下2.0 cm处的水样测定上清液浊

度。

表 2 混凝烧杯试验程序

Tab.2 Coagulation process in this study

项 目	1	2	3	4
转速/ ($r \cdot \text{min}^{-1}$)	250	200	40	0
时间/min	0.5	1.5	10	30

2 结果与讨论

2.1 混凝剂 Ferron 表征结果

采用四种常见的混凝剂即聚合氯化铝 (PACl)、改性聚合氯化铝 (HACC)、聚合铝铁以及高效聚合氯化铝 (HPAC) 进行混凝试验, 混凝剂中铝形态分析结果见表 3。由试验结果可知, 三种铝系混凝剂中的铝形态有明显的区别, 其中 HACC 及 HPAC 具有较高的 Al_b 含量, 且单体铝 (Al_a) 含量相比于 PACl 有明显的下降。

表 3 混凝剂的 Ferron 表征结果

Tab.3 Different Al species in coagulants %

项 目	Al_a	Al_b	Al_c
PACl	45.69	28.39	25.92
HPAC	25.37	45.61	29.02
HACC	12.39	52.43	35.18

2.2 混凝剂投量对混凝效果的影响

当混凝剂的投量分别为 12、14、16、18、20 和 22 mg/L 时, 上清液的浊度见图 1。

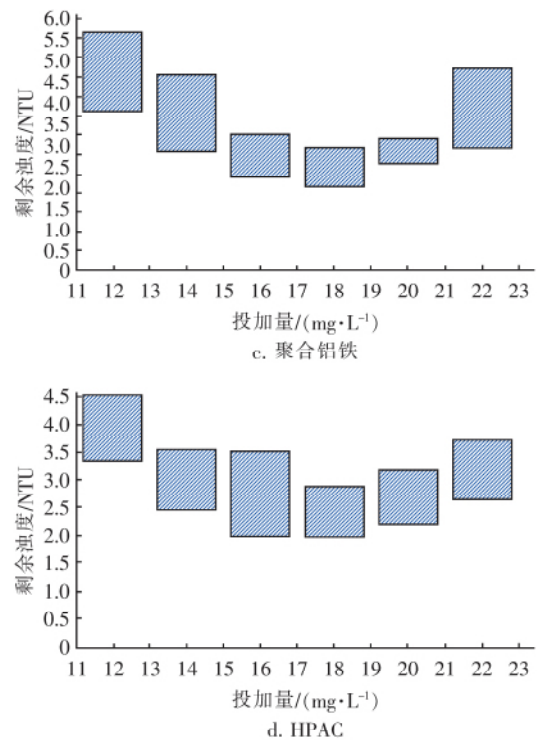
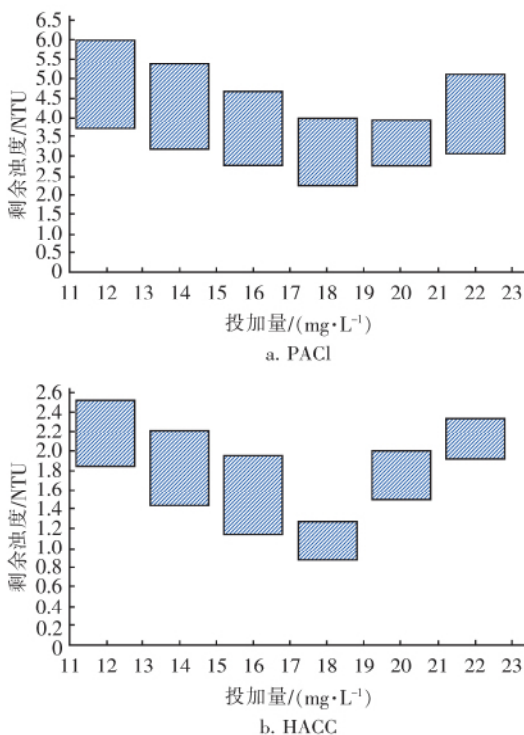


图 1 不同混凝剂条件下的上清液浊度

Fig.1 Residual turbidity under different coagulation conditions

由图 1 可以看出, 随着四种混凝剂投量的增加, 剩余浊度呈现逐渐下降的趋势, 但当混凝剂投量超过 20 mg/L 时, 四种混凝体系均出现一定程度的返浊现象。对比四种混凝剂的试验结果可以发现, HACC 的处理效果在投量为 18 mg/L 时达到最优 (最低浊度 < 1.0 NTU), 其他几种混凝剂在最优投加量下的沉后水浊度为 2.0 NTU 左右, 故选择 HACC 作为混凝剂可以明显改善混凝效果。

2.3 高锰酸钾投量对混凝效果的影响

调节水样 pH 值为 7.0, 分别加入高锰酸钾为 0.1、0.3、0.5、0.7、1.0 和 1.5 mg/L, 预氧化 10 min 后加入 18 mg/L 的 PACl 进行混凝, 混凝结束后测定上清液浊度, 计算对浊度的去除率, 结果见图 2。可以看出, 随着 KMnO_4 投量的增加, 浊度去除率呈现逐渐上升的趋势, 低水位时去除率随着高锰酸钾投量的增加由 42.15% 提高到 67.15%, 高水位时去除率则从 48.14% 增加到 73.18%。当高锰酸钾投量达到 0.7 mg/L 时, 继续增加 KMnO_4 的投量对于浊度的去除并没有明显的改善作用。对比低水位和高水位水样的试验结果可以发现, 高水位水样在相同 KMnO_4 投量下具有较高的浊度去除率, 分析原因在于低水位水样中含有较高浓度的有机物, 在混凝过

程中会消耗 KMnO_4 及混凝剂。结合混凝效果及成本, 确定高锰酸钾的投量为 0.5 mg/L 。

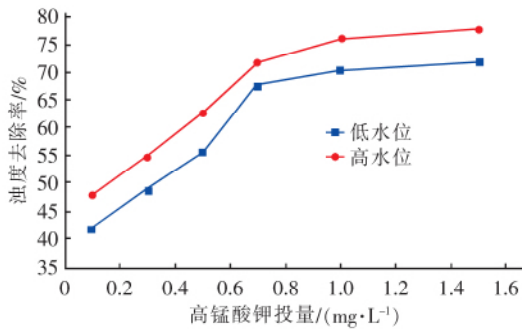


图 2 高锰酸钾投量对混凝效果的影响

Fig. 2 Effect of KMnO_4 dosage on coagulation performances

2.4 pH 值对混凝效果的影响

取一定量的原水于烧杯中, 利用 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节水样 pH 值分别为 6.0 、 7.0 、 8.0 、 9.0 , 先加入 0.5 mg/L 高锰酸钾预氧化 10 min , 再加入 18 mg/L 的 PACl 进行混凝试验, 结果见图 3。可见, pH 值对除浊效果有很大的影响, 酸性条件下的处理效果明显好于碱性条件下的, 对于高水位时的原水, 在 pH 值为 6.0 时浊度去除率接近 70% , 而当 pH 值升高到 9.0 时, 去除率下降到 60% 左右。由

于低水位原水中含有相对较多的有机物成分, 在预氧化过程中会消耗过多的高锰酸钾, 因而混凝效果明显降低。在水厂实际应用过程中可以适当调节原水 pH 值 (加酸), 既可以达到良好的预氧化效果, 又可以减少混凝剂投量; 当水源水中有机物含量升高时, 可以适当增加高锰酸钾的投量。

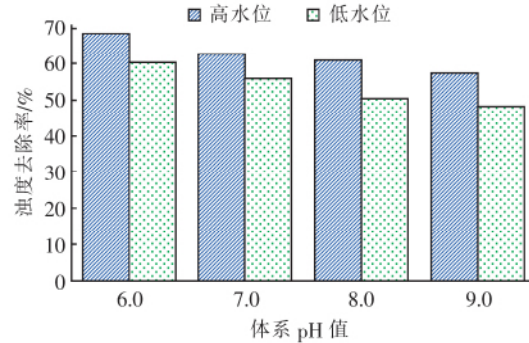


图 3 pH 值对混凝效果的影响

Fig. 3 Effects of solution pH on coagulation performances

2.5 最优投量下高锰酸钾预氧化效果

由图 1 可以发现, 四种混凝剂在投量为 14 、 16 、 18 mg/L 时混凝效果均较优, 为此在三种投量下进行高锰酸钾预氧化试验 (投量为 0.5 mg/L), 考察高锰酸钾预氧化对混凝效果的改善情况, 结果见表 4。

表 4 高锰酸钾预氧化对混凝效果的影响

Tab. 4 Effects of KMnO_4 on coagulation process

NTU

项 目	$\text{PAC}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			$\text{HACC}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			聚合铝铁/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			$\text{HPAC}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		
	14	16	18	14	16	18	14	16	18	14	16	18
无预氧化	3.18 ~ 5.40	2.75 ~ 4.70	2.26 ~ 4.01	1.43 ~ 2.21	1.13 ~ 1.96	0.88 ~ 1.28	2.85 ~ 4.65	2.22 ~ 3.23	1.98 ~ 2.93	2.45 ~ 3.53	1.98 ~ 3.52	1.96 ~ 2.90
预氧化后	2.39 ~ 3.98	2.08 ~ 3.22	1.87 ~ 2.05	1.12 ~ 1.88	1.02 ~ 1.68	0.79 ~ 0.98	2.60 ~ 3.25	1.89 ~ 2.78	1.51 ~ 2.07	2.07 ~ 2.49	1.88 ~ 3.20	1.57 ~ 2.08

由表 4 可知, 投加 0.5 mg/L 的高锰酸钾可以明显降低沉后水浊度, 分析原因在于天然水体中的有机物会对水中胶体产生较强的保护作用, 增加了混凝剂压缩双电层的难度, 导致单独投加混凝剂时的混凝效果较差, 而高锰酸钾能有效氧化覆盖在胶体表面的有机层, 从而提高混凝效果。另外高锰酸钾的还原产物 (MnO_2) 比表面积较大、活性吸附点位多, 能形成以水合 MnO_2 为核心的密实絮体, 并通过吸附与催化等作用提高对水中有机污染物的去除效果。

2.6 絮体沉降性

选定四种混凝剂的投加量均为 18 mg/L , 将混凝结束后的水样缓慢倒入絮体沉降柱中, 每隔 0.5 h

测定上覆水浊度, 结果见图 4。

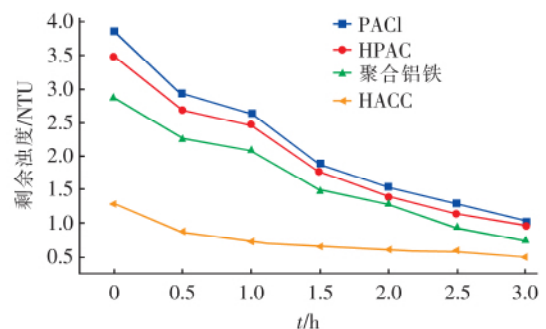


图 4 上覆水浊度随沉降时间的变化

Fig. 4 Surface water turbidity after being settled for different time

从图 4 可以看出, HACC 为混凝剂时形成的絮

体的沉降性较好,上覆水浊度下降较快,经过 3.0 h 的沉降后沉后水浊度达到 0.49 NTU 相比于其他三种混凝剂具有明显的优势。这是由于 HACC 的 Al_b 含量最高,而 Al_b 成分对于混凝效果具有重要的影响,提高 Al_b 含量可以明显改善混凝效果,提高絮体的沉降性^[2]。对比其他三种混凝剂形成絮体的沉降性可以发现,聚合铝铁形成的絮体沉降性明显优于 PACI 和 HPAC。

2.7 絮体的分形维数

PACI、HPAC、聚合铝铁、HACC 在最优投加量下形成絮体的分形维数分别为 1.285、1.621、1.643、1.897,即 HACC 形成的絮体在相同的 pH 值条件下具有最高的分形维数。分形维数的大小反映了絮体的规则程度^[1,2],分形维数越大说明絮体的沉降性越高,以上结果验证了 2.6 节中絮体沉降性试验得出的结论。

3 结论

① 水源水中的有机物主要是腐殖酸类物质,其分子质量集中在 1~4 ku 之间。

② 随着混凝剂投量的增加,剩余浊度呈现逐渐下降的趋势,当混凝剂投量超过 20 mg/L 时,体系均出现一定程度的返浊现象,投加量在 14~18 mg/L 时混凝效果较佳。

③ 随着 $KMnO_4$ 投量的增加,浊度去除率呈现逐渐上升的趋势,当投量达到 0.7 mg/L 时,继续增加 $KMnO_4$ 投量对于浊度的去除并没有明显的改善作用。

④ HACC 形成的絮体的沉降性较好,上覆水浊度下降快,经过 3.0 h 的沉降后,沉后水浊度达到 0.49 NTU。同时,HACC 形成的絮体在相同条件下具有最高的分形维数。

⑤ 混凝剂中的铝形态对混凝效果具有重要的影响,提高 Al_b 的含量可以改善混凝效果;当水源水中含有有机物时,可以通过采取预氧化、加酸等措施来提高混凝效果。

参考文献:

- [1] Xu H, Xiao F, Wang D S. Effects of Al_2O_3 and TiO_2 on the coagulation process by $Al_2(SO_4)_3$ (AS) and PACI in kaolin suspension [J]. Sep Purif Technol, 2014, 124: 9-17.
- [2] Xu H, Jiao R Y, Xiao F et al. Effects of different coagu-

lants in treatment of TiO_2 -humic acid water and the aggregate characterization in different conditions [J]. Colloids Surf A, 2014, 446: 213-223.

- [3] 张忠国,栾兆坤,赵颖,等. 聚合氯化铝(PACI)混凝絮体的破碎与恢复[J]. 环境科学, 2007, 28(2): 346-351.
- [4] 肖寒,徐慧,肖峰,等. 宁夏某水厂微涡旋絮凝池提能改造中试研究[J]. 中国给水排水, 2014, 30(7): 47-50.
- [5] 徐慧,肖寒,肖峰,等. 微涡旋絮凝在宁夏某水厂改造中的应用评价[J]. 中国给水排水, 2013, 29(15): 43-48.
- [6] 宋数宾,高雅,张伟军,等. 不同工艺对含高浓度腐殖酸地下水处理的可行性[J]. 环境工程学报, 2013, 7(10): 3890-3894.
- [7] 岳兵,颜勇,谢美萍,等. 高锰酸钾预氧化强化混凝工艺对高藻水的处理[J]. 净水技术, 2013, 32(2): 16-29.
- [8] 李多,苗时雨,张怡然,等. 高锰酸钾预氧化-强化混凝控制饮用水消毒副产物的研究[J]. 水处理技术, 2014, 40(2): 26-30.
- [9] 胡劲召,占达东,王玉杰,等. 高锰酸钾预氧化-混凝沉淀组合工艺处理微污染水研究[J]. 生态环境学报, 2011, 20(3): 511-514.
- [10] 胡红梅,董秉直,宋亚丽,等. 高锰酸钾预氧化/混凝/微滤工艺处理黄浦江源水[J]. 中国给水排水, 2007, 23(5): 97-100.
- [11] 安莹,孙力平,李志伟,等. 高锰酸钾预氧化处理嘧啶生产废水研究[J]. 中国给水排水, 2009, 25(21): 84-86.



作者简介:冉渔(1978-),女,宁夏银川人,本科,工程师,主要从事净水厂水质安全以及工艺改造方面的工作。

E-mail: 5330608@qq.com

收稿日期:2016-01-05