

预臭氧对不同碱化度聚合氯化铝混凝效果的影响

王敏¹ 刘海龙² 王东升² 顾军农¹ 樊康平¹

(1 北京市自来水集团水质监测中心, 北京 100192)

(2 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘要: 通过试验研究了预臭氧化对不同碱化度聚合氯化铝混凝效果的影响, 混凝剂的 Al_6 含量越高, 混凝阶段的效果就越好。在臭氧投加量为 1.6mg/L 时, 臭氧化改善了聚铝的混凝效果, 而臭氧剂量的进一步增加阻碍了絮体的形成。不论臭氧投加量的多少, 预臭氧都对 $AlCl_3$ 都起到了负面的影响。

关键词: 预臭氧化 聚合氯化铝 碱化度 (B 值) Al_6

传统水处理工艺是由混凝、沉淀、过滤和消毒工艺共同组成的, 近年来, 由于水环境日益恶化, 越来越多的水厂采用氧化预处理技术处理饮用水, 预臭氧化就是其中的一种。预臭氧化可以去除水中色度和嗅味, 还可改变有机物的性质, 使之容易在后续处理中得到去除^[1]。但预臭氧化对后续混凝工艺的影响还不明确, 特别是对不同类型混凝剂作用的结果还存在争议^[2,3], 因此需要进一步明确预臭氧化对后续混凝效果的影响, 为水厂的实际生产运行提供理论依据。

混凝剂有很多种, 其中研究较多、技术较成熟、效能较稳定的混凝剂是聚合氯化铝。聚合氯化铝比普通铝盐表现出来以下主要优势: (1) 混凝效果好; (2) 适应性强; (3) 聚合铝的有效成分含量高, 药剂用量小; 并且污泥脱水性好, 处理水的成本低; (4) 腐蚀性小, 且便于运输、贮存和使用。

聚合氯化铝 (PACl) 是在传统铝盐基础上发展起来的一种新型无机高分子混凝剂。从化学组成的角度看, PACl 与传统铝盐的一个主要区别是, 传统铝盐中的铝主要是以铝的单体形态存在, 而 PACl 中的铝大部分反应生成羟铝聚合物, 其优势形态被视为 Al_{13} 或 Al_6 ^[4]。在多种羟基铝聚合形态中, Al_{13} (或 Al_6) 是最主要也是最有效的成分之一。 Al_{13} , 其结构式 $AlO_4Al_{12}(OH)_{(24+n)}(H_2O)_{(12-n)}^{(7-n)+}$, 具有独特的物化性质, 被认为是 PACl 中最优的絮凝组分, 其含量可以反映产品的效能。聚合氯化铝投入水中后的聚合物成分基本稳定, 其成分主要决定于羟基 OH 与铝 Al 的摩尔数之比, 即碱化度 $B=[OH]/[Al]$ 。碱化度 (B 值) 不同的 PACl 中 Al_6 的含量有所不同, 因此在水体中的絮凝效果也有所差异^[5]。

本试验选择了四种 B 值不同的 PACl, 比较在预氧化条件下, 臭氧对不同 B 值的 PACl 混凝特性的影响。

1 试验条件

(1) 水样配制

采用人工配水, 向自来水中投加高岭土, 腐殖酸和谷氨酸或水杨酸, 用来模拟天然水体中的浊度和有机物。使其浊度保持在 10NTU 左右, DOC 保持在 2mg/L 左右。将水样混匀后备用。水样基本数据见表 1。

表 1 水样基本数据

浊度 (NTU)	碱度(mg/L)	硬度(mg/L)	TOC (mg/L)	DOC (mg/L)	pH
10.20	114	123	4.41	2.12	7.00

(2) 预臭氧化

本实验选定了四种臭氧投加量，分别为 0mg/L, 1.6mg/L, 3.2mg/L 和 4.8mg/L, 臭氧产生量用碘量法确定。

(3) 混凝剂

本次试验中，我们选择了四种混凝剂，分别为 $AlCl_3$ 、 $PACl_{1.5}$ 、 $PACl_{2.2}$ 、 $PACl_{2.5}$ ，浓度均为 0.1mol/L, $AlCl_3$ 可以认为是 B 值为 0 的 $PACl$ 。这四种混凝剂为实验室自制，合成方法为缓慢滴碱法。混凝剂形态分布用 Ferron 逐时络合比色法测定，其形态分布见表 2。可以看出，B 值为 2.2 和 2.5 的 $PACl$ 的 Al_b 含量相近， $AlCl_3$ 基本不含 Al_b 。

表 2 聚合氯化铝形态分布

混凝剂	碱化度(B 值)	Al_a (%)	Al_b (%)	Al_c (%)	pH
$AlCl_3$	0	99.1	0.9	0	2.9
$PACl_{1.5}$	1.5	35.2	56.1	8.7	3.2
$PACl_{2.2}$	2.2	6.7	75.4	17.9	3.8
$PACl_{2.5}$	2.5	6.3	73	20.7	4.3

(4) 搅拌条件

混凝实验采用四联搅拌器，杯罐采用 800mL 的烧杯，水样体积为 500mL, 液面下 2cm 处取样，PDA 仪的取样管在液面下约 1cm 处。

(5) 操作条件

水样经预氧化后，立即进行混凝试验。开 PDA 仪 30 秒后开搅拌器，转速为 100rpm, 1min 后加混凝剂，快搅 250rpm, 1min, 慢搅 40rpm, 15min, 静置 10min。由于 PDA 仪的取样管有一定的长度，因此 30 秒的时间就是保证水样流进 PDA 仪。在投药之前预先搅拌 1min 是为了使水样混合均匀。混凝操作条件见表 3。

表 3 混凝操作条件

	开 PDA	开搅拌器	快速搅拌	慢速搅拌	静置
转速 (r/min)	—	100	250	40	—
时间 (min)	0.5	1	1	15	10

2 主要试验仪器—PDA 在线监测

当水中存在一定的颗粒时，光线通过液体，颗粒物会对光产生一定的散射，光强就会减弱，因此，当水中颗粒的浓度和尺寸发生改变时，光强也会发生变化，根据这一原理研制的光散射颗粒分析仪 PDA (Photometric Dispersion Analyzer) 能实现混凝过程的在线监测。PDA 的输出信号为电压波动的标准偏差值，根据光散射原理，该值为水中颗粒浓度和粒径的函数，其变化可直接反映颗粒的混凝状态，从而称之为絮凝指数 FI(Flocculation Index)^[6]。

一般的 FI 指数图如 1 所示，曲线的振幅表示颗粒粒径的大小。但有时为了比较絮体形成的趋势而忽略絮体的粒径分布，因此要对曲线进行数次平滑，平滑后的曲线如图 2 所示。从图中可以看出，典型的 FI 曲线一般为 S 型，用图解的方法，可得出 FI 曲线的特征参数如下：s 为 FI 曲线

上升阶段的最大速率，可代表混凝反应速率； h_0 为 FI 初始值，多数情况下接近于零； h 为 FI 曲线的平衡高度，它与絮凝体最终成长尺寸有关； t_1 为滞后时间，它表示絮凝体开始出现的时间； t_2 代表 FI 曲线高度最大点对应的时间。

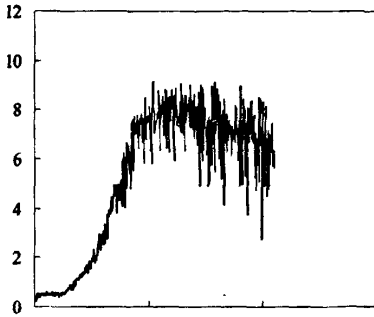


图 1 FI 曲线图

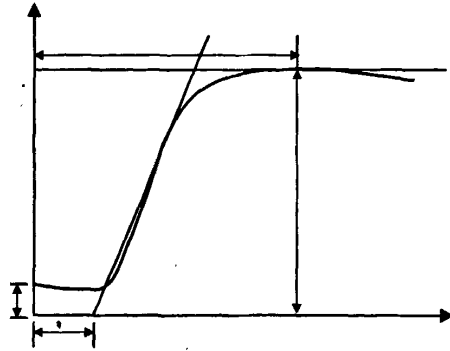


图 2 FI 曲线解析图

3 结果与分析

不同臭氧投加量下四种混凝剂的 FI 指数如图 3-6 所示。

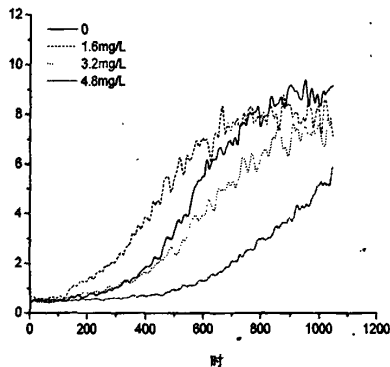


图 4 混凝剂为 $PACl_5$ 时的 FI

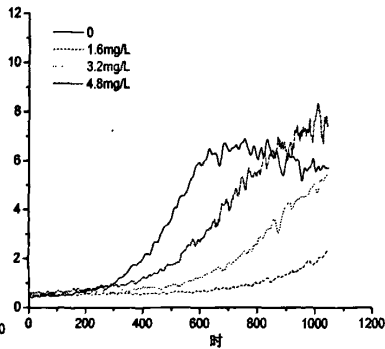


图 3 混凝剂为 $AlCl_3$ 的

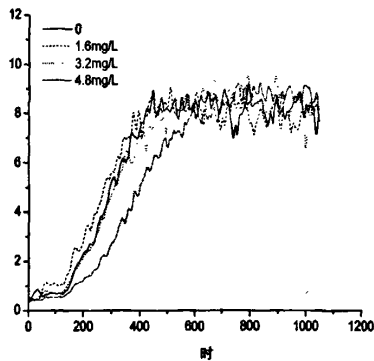


图 6 混凝剂为 $PACl_{25}$ 时的

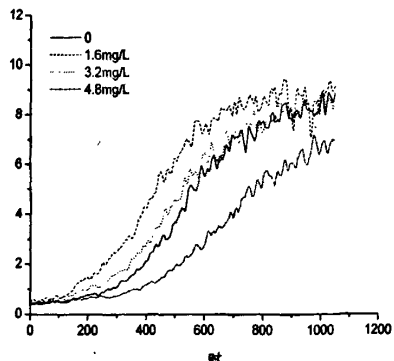


图 5 混凝剂为 $PACl_{20}$ 时的

图 3 表明， $AlCl_3$ 作混凝剂时，FI 曲线表现为随着混凝时间逐渐上升的状态，但 FI 最大值及 FI 斜率都较小，表明絮体形成比较缓慢，絮体的最终尺寸较小。随着臭氧投加量的增加，FI 曲线上升的更加缓慢，絮体形成速度受阻。当臭氧投加量达到 $4.8mg/L$ 时，水体中只有一些很小的絮体生成。这表明当采用的混凝剂为 $AlCl_3$ 时，预臭氧化会对絮凝过程产生负面影响。

PACl_{15} 作混凝剂,絮体形成也比较缓慢。在臭氧投加量为 1.6mg/L 时,絮体生成的最快,臭氧投加量为 3.2mg/L 时,絮体生成速度略慢于不经预臭氧化的絮体,臭氧投加量为 4.8mg/L 时,絮体生成速度明显变缓且在絮凝期间形成的 FI 最大值较小,即就是絮体的最终尺寸最小。絮体生成的速度由快到慢依次为:臭氧投加量 1.6mg/L, 0mg/L, 3.2mg/L, 4.8mg/L。可见臭氧投加量为 1.6mg/L 时,有助于絮凝过程的进行,预臭氧投加量 $\geq 3.2\text{mg/L}$ 时,絮体形成缓慢,絮凝过程受到负面影响,而且随着臭氧剂量的加大影响越发显著。

PACl_{22} 作混凝剂,絮体形成过程与 PACl_{15} 较为相似。在臭氧投加量为 1.6mg/L 时,絮体生成的最快,臭氧投加量为 3.2mg/L 时,絮体生成速度次之,臭氧投加量为 4.8mg/L 时,絮体生成速度明显变缓且在絮凝期间形成的 FI 最大值较小,絮体生成速度慢于不经预臭氧化的絮体生成速度。絮体生成的速度由快到慢依次为:臭氧投加量 1.6mg/L, 3.2mg/L, 0mg/L, 4.8mg/L。可见预臭氧投加量 $\leq 3.2\text{mg/L}$ 时,有助于絮凝过程的进行,当臭氧投加量为 4.8mg/L,絮体形成缓慢,絮凝过程受到负面影响。

PACl_{25} 作混凝剂,絮体形成明显变快。当预臭氧投加量 $\leq 3.2\text{mg/L}$ 时,预臭氧化不对絮凝过程产生任何影响,其絮体的生成速度和絮体的大小与不经过预臭氧的絮体相当。随着臭氧投加量的进一步增大(4.8mg/L),絮体生成速度略有滞缓,但絮体的最终尺寸并没有改变。与 AlCl_3 、 PACl_{15} 和 PACl_{22} 相比,用 PACl_{25} 作混凝剂,在絮体形成的速度和絮体粒径方面受预臭氧化影响较小。

综合以上数据可以发现,预臭氧化对不同 B 值的聚合氯化铝的混凝效果产生了显著影响。在臭氧投加量为 1.6mg/L 时,臭氧化改善了聚铝的混凝效果,其絮体形成与聚铝混凝剂中 Al_6 的含量有关, Al_6 的含量越高越有利于絮体的形成。而臭氧剂量的进一步增加阻碍了絮体的形成。不论臭氧投加量的多少,预臭氧都对投加 AlCl_3 都起到了负面的影响。从理论上分析,由于预臭氧化会使水中有机物的负电荷增加,因此对能产生带正电荷水解产物的混凝剂的需求增加,而在相同的混凝剂投加量下,臭氧投加量越大,混凝的效果就越差。投加 PACl_{25} 后,絮体受臭氧的影响较小,原因可能为 PACl_{25} 除了具有很强的电中和能力外,还可利用它的线性簇状链上的活性基团与颗粒物发生粘结并在不同颗粒物间进行架桥,形成大的絮团,因此在混凝剂投加量不增加的情况下,仍然可以达到较好的絮凝效果。而 AlCl_3 的电中和能力不强,又不具备粘接架桥的能力,其优良的混凝效果主要产生于网捕卷扫阶段,因此负电荷的增加使得 AlCl_3 的絮凝效果变差。

值得注意的是,1.6mg/L 的臭氧投加量对三种聚合态的氯化铝的混凝效果都起到了促进作用。由于此种水样既有浊度物质,又有天然有机物,因此必须考虑这两种物质的相互作用。通常情况下,天然有机体会吸附在颗粒物的表面,从而影响颗粒物的表面性质,例如表面电荷,胶体稳定性等。Reckhow 等人认为,臭氧会导致有机物的聚合,促进颗粒物通过架桥方式聚集。可以推测,吸附在颗粒上的有机物,经过少量的臭氧的氧化而发生聚合,使得颗粒物通过架桥方式聚集,并与高聚态的混凝剂粘接在一起,形成大的絮体。

4 结论

预臭氧化对不同碱化度聚合氯化铝混凝效果产生了显著影响,混凝剂的 Al_6 含量越高,混凝阶段的效果越好。在臭氧投加量为 1.6mg/L 时,对三种聚合态氯化铝的混凝效果都起到了促进作用,而臭氧剂量的进一步增加则阻碍了絮体的形成。不同臭氧投加量条件下,预臭氧都对 AlCl_3 都起到了负面的影响。水处理系统如采用预臭氧化这一前处理技术,需要从臭氧投加量和混凝剂类型两方面综合考虑,控制适当的臭氧剂量、选取 Al_6 含量高的混凝剂可以取得更好的混凝效果。

参考文献

- [1] 孙德智主编. 环境工程中的高级氧化技术. 北京: 化学工业出版社, 2002.

[2] Tobiason, J.E., et al. Effects of Ozonation on Optimal Coagulant Dosing in Drinking Water Treatment. Jour. Water SRT-Aqua,1995, 44(3):142-150.

[3] Orren D. Schneider John E. Tobiason. Preozonation effects on coagulation. Jour. AWWA, 2000, 92(10):74-87

[4] Parthasarathy N. and Buffle J., Study of Polymeric Aluminum(III)Hydroxide Solutions for Application in Waste Water Treatment . Properties fo the Polymer and optimal conditions for Preparation. Wat.Res.,1985.19:25

[5] 晏明全,王东升,汤鸿霄. 典型北方高碱度微污染水体强化混凝研究.环境科学学报 2006.26(6)

[6] 金鹏康等, 水中天然有机物的混凝特性研究. 西安建筑科技大学学报, 2000, 32:13-15.

作者通联: wangminwater@126.com

预臭氧对不同碱化度聚合氯化铝混凝效果的影响

作者: 王敏, 刘海龙, 王东升, 顾军农, 樊康平

作者单位: 王敏, 顾军农, 樊康平(北京市自来水集团水质监测中心, 北京 100192), 刘海龙, 王东升(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

本文读者也读过(10条)

1. 项菡 供水管网水质控制与管理的探讨[会议论文]-2007
2. 丁香鹏, 张磊, 王承宝 国林20kg/h臭氧系统在昆山自来水公司的应用[会议论文]-2009
3. 马伟芳, 刘文君, 王晓伟 共存氯离子对饮用水纳滤除氟的影响研究[会议论文]-2009
4. 雒安国, 陈杰, 田希彬, 陈清, 林建禄 PVC合金超滤膜处理引黄水库水的中试试验研究[会议论文]-2009
5. 张徐军, 吕锡武 应用遗传毒性测试评价不同深度处理工艺出水的安全性[会议论文]-2009
6. 戴仲怡, 刘臣 深圳市观澜茜坑水厂一期工程设计及运行[期刊论文]-供水技术2010, 04(4)
7. 郑蓓, 李涛, 葛小鹏, 林进, 王东升, Zheng Bei, Li Tao, Ge Xiaopeng, Lin Jin, Wang Dongsheng 典型低温低浊水体的混凝工艺条件研究[期刊论文]-供水技术2009, 3(3)
8. 朱春伟, 陈杰, 陈清, 白新征, 林建禄 立升超滤技术在自来水厂技术升级改造中的应用[会议论文]-2009
9. 戴小冬, 朱光灿, 刘武平, 吕锡武 长江原水中有机物在生物强化活性滤池中的去除特性[会议论文]-2009
10. 曹溪祿, Cao Xilu 高锰酸钾复合药剂在引黄水库水处理中的应用[期刊论文]-山东水利2010(5)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_7222481.aspx