

原水有机物特性对混凝过程和出水余铝的影响研究

刘艳静^{1,2}, 徐 慧², 焦茹媛², 段淑璇², 王东升², 段晋明¹, 杨 杨³,
刘 娜³

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 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; 3. 北京市自来水集团有限责任公司
第九水厂, 北京 100192)

摘 要: 北京某水厂水源复杂,且水质随季节变化突出。为了保证首都地区优质的饮用水供应,对该水厂混凝过程及出水中不同分子质量区间的余铝含量进行了一系列调查,并详细分析了不同组分的有机物对混凝过程以及出水余铝的影响。结果表明:水厂3B工艺的原水中含有较多的腐殖酸类和分子质量 $<1\ 500\text{ u}$ 的有机物,3A工艺的原水中含有较多的蛋白质类物质,不同有机物对水厂混凝过程影响不同。原水经过混凝后,浊度和颗粒数都有一定程度的降低,3A工艺的原水形成的絮体能较快达到平衡,其混凝出水中颗粒态铝含量较3B工艺少。小分子有机物(分子质量 $<1\ 500\text{ u}$)的含量与出厂水中余铝含量具有较明显的正相关性。

关键词: 有机物; 混凝; 絮体沉降性; 余铝

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)05-0055-05

Effects of Characteristics of Organic Matter in Source Water on Coagulation Process and Residual Aluminum

LIU Yan-jing^{1,2}, XU Hui², JIAO Ru-yuan², DUAN Shu-xuan², WANG Dong-sheng²,
DUAN Jin-ming¹, YANG Yang³, LIU Na³

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. The Ninth Waterworks, Beijing Waterworks Group Co. Ltd., Beijing 100192, China)

Abstract: The source water of a water treatment plant in Beijing is various, and the characteristics of the source water change along with the seasons. In order to ensure high-quality drinking water supply to the capital area, the coagulation process and residual aluminum in different molecular weight ranges were investigated. The results indicated that there were more humic acid and organic matter with less than $1\ 500\text{ u}$ in 3B source water. More protein-like substances existed in 3A source water. Different organic matter had different effects on coagulation process. The amount of particles and the turbidity decreased after the coagulation process. The flocs formed in 3A source water could become stable quickly and the concentration of particle aluminum was smaller than that in 3B source water. The concentration of organic

matter with less than 1 500 u had a significant positive correlation with the residual aluminum.

Key words: organic matter; coagulation; settleability of flocs; residual aluminum

混凝是水处理不可缺少的环节,混凝机理主要有压缩双电层、电中和、吸附架桥和网捕卷扫。混凝过程是通过投加混凝剂促进水中颗粒碰撞,从而使小颗粒更易聚集成大颗粒,以便通过沉淀去除^[1],从而降低水的浊度。由于有机物所具有的特殊结构和官能团,其与混凝剂中的铝会发生络合等作用,有机物与金属离子形成络合物可阻止金属离子形成氢氧化物等沉淀,加速了金属离子的迁移,所以有机物对于水厂出水余铝含量具有重要影响。人类长期摄入铝可导致贫血、骨质疏松、肾衰竭以及痴呆症等疾病。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)要求饮用水中残留铝含量不得大于0.2 mg/L。目前对于混凝出水中余铝的研究主要集中在不同混凝剂、pH值及水温等因素的影响,关于水体中不同有机物对余铝的影响并没有深入研究。

水中铝形态复杂,不同形态的铝对人类健康具有不同程度的影响。水体中余铝含量的控制主要集中在总铝或者溶解态铝,关于出水中余铝分级的研究较少^[2-3]。根据不同形态铝对人体具有的不同影响,目前绝大部分研究采用阳离子交换柱将铝分为总铝、颗粒态铝、溶解态铝、有机络合态铝、有机单体铝等,但该分级方法不能有效反映有机物与余铝的相关关系。在对比不同有机物对余铝的影响时,不同有机物的分子质量(MW)是一重要研究对象,基于此,笔者根据不同分子质量对出厂水余铝进行分级^[4],探讨了影响出厂水余铝的因素。

1 试验仪器与方法

1.1 试验仪器

总有机碳测定仪,颗粒计数仪,絮体沉降柱,浊度仪(HACH-2100),三维荧光光谱仪,紫外可见分光光度计(U-2910UV/VIS),pH计,高效液相色谱仪,超滤杯。

1.2 试验方法

颗粒计数仪^[5]:通过泵的抽吸作用将水样抽至仪器中,通过光电探测器逐个测量颗粒的散光度,从而获得颗粒物的数量及相关参数。

絮体沉降柱:用采样器分别从各絮凝段取水并缓慢倒入沉降柱中,每隔30 min取上覆水测其浊度,试验进行3 h。

三维荧光分析^[6]:将用0.45 μm滤膜过滤的水样放入比色皿中,调节发射波长(Em)为220~550 nm,激发波长(Ex)为200~400 nm。

高效液相排阻:将用0.22 μm滤膜过滤的水样注入进样器,水样被流动相载入色谱柱内,水样中各组分在两相中相对运动,经过反复多次的吸附-解吸的分配过程后,各组分被分离成单个组分依次从柱内流出并进入检测器,通过电信号的变化来反映各组分浓度。

铝分级:试验所用超滤膜的截留分子质量分别为100、30、3、1 ku。先将截留分子质量为100 ku的超滤膜装入超滤杯中,将底座安好,再将用0.45 μm滤膜过滤的15 mL水样倒入超滤杯中,并通入氮气加压,压力控制在0.25 MPa,弃掉过滤出的前6 mL水样,将过滤后的剩余约9 mL滤液保存并标记。

将用0.45 μm滤膜处理的水样依次通过截留分子质量为30、3、1 ku的超滤膜,过滤方法同上。

2 水厂运行工艺及水源水质

2.1 水厂运行工艺

水厂工艺流程见图1。水厂有A、B两套工艺,3A和3B工艺的水源水分别来自于密云水库和河北水库。水源水依次经过臭氧氧化、混凝沉淀、煤滤池、炭滤池等处理单元,出水再经过加氯消毒后经配水管网输送到用户。由于两种工艺的混凝过程一致,可以有效反映水体中不同有机物组分对混凝过程的影响。

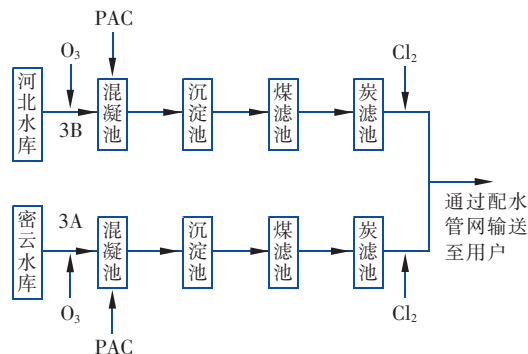


图1 水厂工艺流程

Fig.1 Flow chart of water treatment plant

2.2 水源水质

试验周期内密云水库水质情况如下:pH值为

7.7~8.2、DOC为1.7~2.1 mg/L、浊度为1.0~1.3 NTU、 UV_{254} 为0.025~0.028 cm^{-1} 、碱度为130~144 mg/L。河北水库水质情况如下:pH值为7.7~8.4、DOC为1.8~2.2 mg/L、浊度为0.6~1.2 NTU、 UV_{254} 为0.023~0.026 cm^{-1} 、碱度为100~125 mg/L。可以发现,在试验周期内两种水源水的表观水质参数相差无几,均呈现典型的低浊水特征。

3 结果与讨论

3.1 水源水三维荧光表征

首先对两种水源水进行了三维荧光光谱表征,结果见图2。

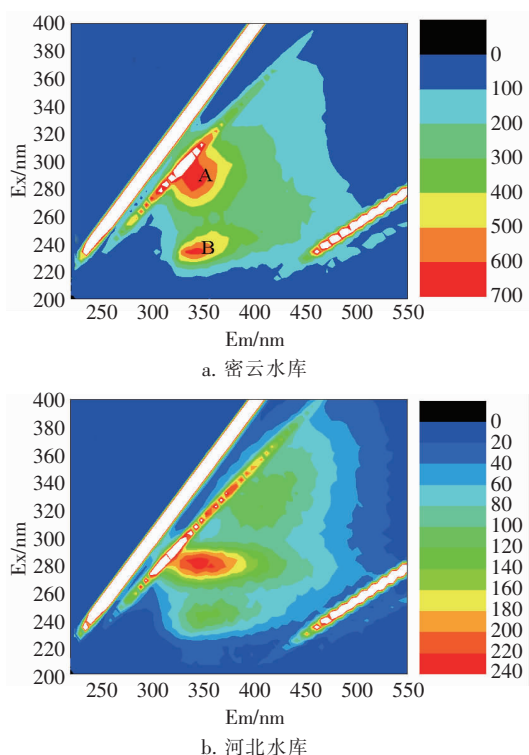


图2 水源水三维荧光光谱

Fig. 2 EEM spectra of two source water

为更好地对水源水特征进行分析,对三维荧光光谱中各有机物比例进行了区域分类,结果如下:3A工艺水源水中蛋白质I、蛋白质II、富里酸、溶解性微生物产物、腐殖酸的含量分别为15.1%、30.44%、6.6%、35.16%、12.7%;3B工艺水源水中蛋白质I、蛋白质II、富里酸、溶解性微生物产物、腐殖酸的含量分别为10.94%、22.43%、5.43%、39.62%、21.58%。可以看出,不同水源水中有有机物成分有较明显的区别,3A水源水中蛋白质类物质的含量为45.54%,腐殖酸类物质的含量为12.7%,3B

工艺水源水中蛋白质类物质含量为33.37%,腐殖酸类物质含量为21.58%。可见,虽然两种水体的表观水质参数无明显区别,但其含有不同的有机物成分。

利用排阻色谱对两种水源水进行测定,发现两种水源水均具有5个明显的特征峰,利用Peakfit软件对不同分子质量的有机物进行分析^[7],结果如下:3A工艺水源水中 $MW < 1\,500\,u$ 、 $1\,500\,u < MW < 3\,000\,u$ 、 $3\,000\,u < MW < 4\,500\,u$ 的有机物含量分别为28.89%、54.81%、16.3%;3B工艺水源水中 $MW < 1\,500\,u$ 、 $1\,500\,u < MW < 3\,000\,u$ 、 $3\,000\,u < MW < 4\,500\,u$ 的有机物含量分别为34.28%、51.33%、14.39%。

综上所述,在试验周期内3B水源水中含有较多的腐殖酸类以及 $MW < 1\,500\,u$ 的有机物,而3A水源水中的蛋白质以及 $MW > 1\,500\,u$ 的有机物含量较多。

3.2 各混凝段水中浊度的对比

各混凝段上覆水浊度随时间的变化情况如图3所示。

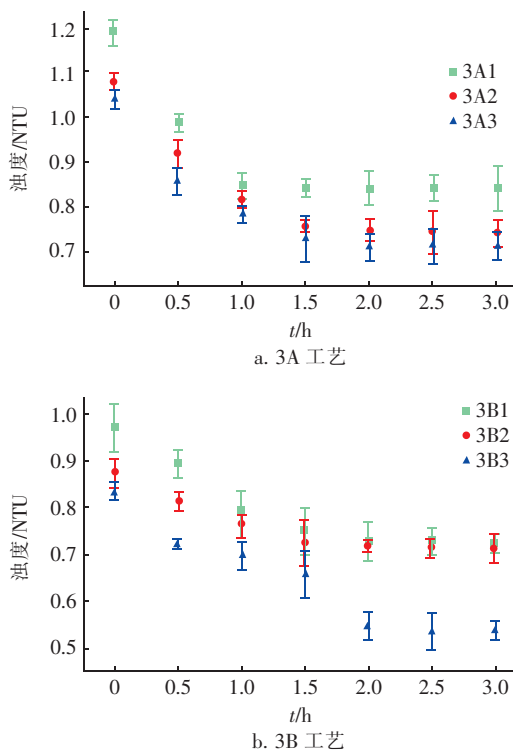


图3 各混凝段上覆水浊度

Fig. 3 Turbidity of overlying water in each section

由图3可以看出,两种水源水各混凝段浊度均随反应的进行呈逐渐下降趋势,对比可以发现,3A

反应池中上覆水浊度在 1.5 h 即达到平衡,而 3B 反应池要经过 2.0 h 才达到平衡,即 3A 反应池中的絮体比 3B 反应池中的絮体能更快趋于稳定,在水厂运行的沉淀时间内,与 3A 反应池中的絮体相比,3B 反应池中的絮体更易从沉淀池中流出,从而导致 3B 沉淀池出水中颗粒态铝含量比 3A 沉淀池出水中的颗粒态铝含量高。

此外,从试验还可知各混凝段浊度随反应的进行呈逐渐下降趋势。3A、3B 工艺中第 3 絮凝段(3A3、3B3)的出水浊度较原水分别降低 10.25%、14%,且 3B 各混凝反应段的出水浊度均低于 3A 各反应段的出水浊度。

3.3 各混凝段水中颗粒数的对比

两种水源水经过混凝后颗粒数也呈逐渐下降的趋势,在第 1~3 混凝段,3B 反应池中颗粒数较 3A 反应池分别低 26.14%、30.9%、31.03%。

3.4 各混凝段水中有机物的对比

根据荧光区域分类对各混凝段有机物进行分析,结果如下:3A1 出水中蛋白质 I、蛋白质 II、富里酸、溶解性微生物产物、腐殖酸的含量分别为 27.93%、39.51%、6.23%、20.56%、5.77%;3A2 出水中蛋白质 I、蛋白质 II、富里酸、溶解性微生物产物、腐殖酸的含量分别为 32.56%、35.22%、6.35%、19.61%、6.25%;3A3 出水中蛋白质 I、蛋白质 II、富里酸、溶解性微生物产物、腐殖酸的含量分别为 23.56%、54.57%、1.58%、19.48%、0.82%;3B1 出水中蛋白质 I、蛋白质 II、富里酸、溶解性微生物产物、腐殖酸的含量分别为 30.54%、34.94%、5.59%、23.20%、5.73%;3B2 出水中蛋白质 I、蛋白质 II、富里酸、溶解性微生物产物、腐殖酸的含量分别为 32.88%、35.53%、5.35%、21.25%、4.99%;3B3 出水中蛋白质 I、蛋白质 II、富里酸、溶解性微生物产物、腐殖酸的含量分别为 28.26%、43.64%、3.19%、22.11%、2.80%。

带有不同官能团的天然环境中的溶解性有机物都具有不同强度的荧光特性,可以通过测定其特有的荧光性确定物质的种类、结构等信息。3A、3B 工艺水源水不同混凝段的分子荧光光谱峰位置无明显变动,只是响应强度值降低,可见经过混凝工艺,两种原水中的腐殖酸和蛋白质都有一定程度的去除。对比 3A3 和 3B3 的三维荧光图谱可以看出,经过混凝工艺,3A 水中剩余有机物的含量比 3B 水中剩余

有机物含量低。混凝前后 3A 中的蛋白质含量由 67.44% 升高至 78.13%,而腐殖酸占比由 5.77% 降至 0.82%;3B 中蛋白质含量由原来的 65.48% 上升为 71.90%,腐殖酸含量由 5.73% 降为 2.80%。

3.5 出水余铝分级

采用超滤膜与超滤杯结合的方式,将水中溶解态余铝按分子质量大小进行分级,并利用 ICP-MS 对铝含量进行测定,结果如图 4 所示。

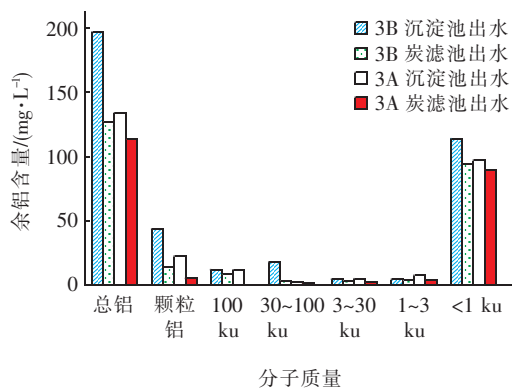


图4 不同工艺出水中不同分子质量区间铝的含量

Fig.4 Content of Al with different molecular weight in different treatment process

从图 4 可以看出,3B 工艺的混凝出水经过滤池后,水中残留总铝、颗粒铝以及不同分子质量区间的铝含量分别降低了 35%、68%、36%、84%、20%、1%、17%,3A 工艺的混凝出水各种铝含量分别降低了 17%、78%、97%、65%、79%、50%、8%。以上结果表明混凝出水经过滤池后会去除大部分颗粒态的铝,且通过滤料的吸附作用去除部分溶解铝,尤其以分子质量较大的溶解铝为最多。3A 工艺对 MW > 1 000 u 的溶解铝的去除率明显高于 3B 工艺,可见大分子有机物更易于通过吸附去除。

从沉淀池出水来看,3B 工艺出水中颗粒态铝含量比 3A 工艺出水中颗粒态铝含量高 95%,3B 混凝过程中絮体达到稳定所用时间较长,可以看出 3B 水中的一些微小絮体流出沉淀池,增大了滤池负荷,这也使得滤池对 3B 水中颗粒态铝的去除率较低。对比炭池出水中不同分子质量的余铝含量可以发现,3A、3B 出水中溶解铝的量分别占出水残留总铝的 95%、90%,而其中 MW < 1 ku 的溶解铝所占比例最大。3B 工艺混凝出水中由于含有较多的腐殖酸类以及 MW < 1 500 u 的有机物,造成出水余铝含量较高。

4 结论

① 不同水源水中具有不同的有机物成分,3B工艺水源水中含有较多的腐殖酸类和 $MW < 1\ 500\ u$ 的有机物,3A水源水中蛋白质类和 $MW > 1\ 500\ u$ 的有机物含量较高。

② 混凝过程中3A工艺形成的絮体比3B工艺形成的絮体能更快达到平衡状态,3B工艺水中絮体在较短的沉降时间内不能得到充分沉降,未沉淀的絮体在水流带动下会流出沉淀池,从而使得3B沉淀池出水的颗粒铝含量比3A多。

③ 3B工艺在混凝各段的出水浊度均低于3A工艺的相应浊度值,浊度值过低,会造成混凝中颗粒的有效碰撞降低,不利于絮体形成,这可能是造成混凝完成后3B工艺出水中有机物含量比3A工艺出水中有机物含量高的原因。

④ 3A、3B出厂水中 $MW < 1\ ku$ 的溶解铝分别占总残留铝的80%和74%,小分子质量溶解铝含量较高是造成出水余铝含量偏高的主要原因。3B工艺混凝出水中 $MW < 1\ ku$ 的溶解铝含量高于3A工艺混凝出水,且3B工艺出水中小分子物质($MW < 1\ 500\ u$)较多,可见小分子有机物的存在会造成出水中余铝含量升高。

参考文献:

- [1] 郑毅,丁曰堂,李峰,等. 国内外混凝机理研究及混凝剂的开发现状[J]. 中国给水排水,2007,23(10):14-17.
Zheng Yi, Ding Yuetang, Li Feng, *et al.* Coagulation mechanism and coagulant development status at home and abroad[J]. China Water & Wastewater, 2007, 23(10): 14-17 (in Chinese).
- [2] Yang Z L, Gao B Y, Yue Q Y, *et al.* Effect of pH on the coagulation performance of Al-based coagulants and residual aluminum speciation during the treatment of humic acid-kaolin synthetic water[J]. J Hazard Mater, 2010, 178(1/3): 596-603.
- [3] 胡芳,李伟,王兰,等. 黄河下游地区多水源供水系统中铝形态分布[J]. 中国给水排水,2016,32(1):49-

53.

Hu Fang, Li Wei, Wang Lan, *et al.* Aluminum species distribution in water supply system with multiple source in lower reaches of Yellow River [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(1): 49-53 (in Chinese).

- [4] Kimura M, Matsui Y, Kondo K, *et al.* Minimizing residual aluminum concentration in treated water by tailoring properties of polyaluminum coagulants [J]. Water Res, 2013, 47(6): 2075-2084.
- [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.
Xu Hui, Xiao Han, Xiao Feng, *et al.* Estimation of micro-eddy flocculation in a water treatment plant [J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(15): 43-48 (in Chinese).
- [6] Xiao P, Xiao F, Wang D S, *et al.* Investigation of organic foulants behavior on hollow-fiber UF membranes in a drinking water treatment plant [J]. Sep Purif Technol, 2012, 95(30): 109-117.
- [7] Xu H, Jiao R Y, Xiao F, *et al.* Relative importance of hydrolyzed Al species (Al_a , Al_b , Al_c) on residual Al and effects of nanoparticles (Fe-surface modified TiO_2 and Al_2O_3) on coagulation process [J]. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2014, 446(5): 139-150.



作者简介:刘艳静(1989-),女,河北衡水人,硕士研究生,研究方向为污水处理及再生利用技术。

E-mail: liuyanjing1314@sina.com

收稿日期:2018-07-11