

混凝去除饮用水中天然有机物的研究

马雯钰

同济大学环境科学与工程学院市政工程系

DOI:10.12238/ems.v4i2.5063

[摘要] 天然有机物(NOM)由于其自身的结构特性,存在于水中会给饮用水处理技术带来严峻的挑战。为了更好地去除饮用水中的NOM,本文回顾了混凝去除饮用水中的NOM的最新研究,对其作用机理和影响因素进行了综述,对操作条件和混凝剂的选择进行了讨论和对比。

[关键词] 混凝; NOM; 机理; 影响因素; 混凝剂

中图分类号: TG174.46 **文献标识码:** A

Study on Removal of Natural Organic Matter in Drinking Water by Coagulation

Wenyu Ma

Department of Municipal Engineering, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University

[Abstract] Due to its own structural characteristics, natural organic matter (NOM) exists in water, which will bring severe challenges to drinking water treatment technology. In order to better remove NOM from drinking water, this paper reviews the latest research on the removal of NOM from drinking water by coagulation, summarizes its action mechanism and influencing factors, and discusses and compares the operating conditions and the selection of coagulants.

[Key words] coagulation; NOM; mechanism; influencing factors; coagulant

前言

天然有机物(natural organic matter, 简称NOM), 主要指油脂、糖类、蛋白质、天然橡胶这些自然界分布广泛的有机物, 由于这类物质都是在生物体内合成的有机化合物, 因此称为天然有机物。

NOM是多种有机物的不均匀混合物, 广泛地存在于水环境及土壤、沉积物中。NOM虽自身无毒, 但其存在于水体中会对水处理工艺造成诸多不利影响, 例如会加重水处理的负荷, 引起水的臭味, NOM的组分还可作为消毒副产物的前体物, 存在潜在风险。

混凝处理是解决NOM问题的重要方法, 本文回顾了混凝去除水中NOM的相关研究进展与成果, 综述了混凝法在解决NOM问题时的作用机理、影响因素等, 并讨论了不同水质特性和操作条件下混凝剂的选择。

1 混凝去除天然有机物的机理概述

混凝上是一个物理化学过程, 多用于去除水的浊度和色度。对NOM而言, 其组分较为复杂, 且随时空变化较大, 因此混凝去除NOM的机理也可以从多个角度进行解释, 并且这些机理都不是单独发挥作用的, 而是协同共存的。大量学者对混凝行为进行了研究后, 将其主要机理总结为以下四种:

1. 1压缩双电层。胶体颗粒具有双电层结构, 向原水中投加混凝剂时引入了大量的带电基团, 当其浓度达到一定程度时, 它

们可以增加扩散层及吸附层中反离子的浓度。对NOM而言, 其组分多带负电荷, 因此正离子能够进入其扩散层及吸附层, 使扩散层厚度减小, 颗粒的Zeta电位降低并相互碰撞聚集, 形成大的颗粒。但是该原理以静电现象为支撑, 无法解释胶体颗粒脱稳后再稳的现象, 进而又衍生出了其他理论。

1. 2吸附电中和。吸附电中和作用是指胶核表面的电荷与混凝剂带的电荷异性相吸, 使胶核与混凝剂吸附结合, 胶体颗粒脱稳而被去除。与压缩双电层作用不同的是, 吸附电中和作用不仅仅是依靠静电作用, 还通过氢键、共价键及范德华力等作用吸附异性离子、胶粒和高分子。但是当外加异号电荷粒子过量时, 胶体的电性甚至会发生逆转。当混凝剂投加过量, 引入过多的正电荷粒子吸附在NOM的组分表面, 其电性会由负变正, 产生静电排斥作用, 使已脱稳的胶体重新回到稳定状态。

1. 3吸附架桥。吸附架桥作用主要指高分子物质对水中不带电荷的非离子型或带相同电荷的离子型胶粒及悬浮物的吸附作用, 从而会形成“胶体-高分子-胶体”的结构, 将已形成的微絮体凝聚成更大的絮体从水中沉降去除。但是如果长时间搅拌冲击, 或是搅拌强度过大, 胶体粒子可能会从高分子的表面脱离, 重新回到稳定状态。

1. 4网捕或卷扫。网捕卷扫指大量投加金属盐混凝剂投加到水体中后, 在水中水解生成氢氧化物沉淀, 这些沉淀物在沉淀的

过程中会黏结水中的悬浮物及胶体颗粒, 将其网捕卷扫去除。这种混凝机制通常用来解释用金属盐做混凝剂, 且混凝剂投加量较高或原水pH较高的操作环境下的混凝行为。

2 混凝去除天然有机物的效果影响因素概述

2.1 混凝剂种类。混凝剂种类是影响混凝效果的重要因素, 混凝剂主要分为无机混凝剂和有机混凝剂两大类, 它通过破坏胶体稳定性从而促进其絮凝沉淀, 不同混凝剂都有其各自的优缺点, 根据目标污染物的特性挑选合适的混凝剂尤为关键。关于无机和有机混凝剂各自的特性将在下一章节进行详细叙述。

2.2 混凝剂投加量。混凝剂的投加量也会直接影响混凝出水水质, 投加量过低或过高均不利于目标污染物的去除。混凝剂投加量过低时压缩双电层、吸附电中和吸附架桥作用都较弱, 混凝不完全; 投加量过高时胶体出现再稳现象, 且会引起混凝成本和污泥产量的增加。

NOM的多变性给混凝操作带来了很大的挑战, 因此处理含NOM较多的原水时通常适当增大混凝剂的投加量, 以强化混凝工艺处理。

2.3 pH值。对无机混凝剂来说, 原水的初始pH值会直接影响其水解状态和水解产物, 从而影响混凝效率。NOM通常带负电, 较低的pH条件下混凝剂水解产生的絮体正电荷密度更高, 更有利于与NOM结合促进其絮凝沉降。

2.4 水力条件。混凝剂投加入水中, 通常需要快速搅拌使其均匀分散, 随后再慢速搅拌使胶体颗粒有机会充分碰撞接触, 结合生成更大的絮体, 该过程中搅拌强度和搅拌时间等水力条件也会影响生成絮体的粒径、紧实程度等特性, 进而影响对后续处理工艺的效率^[1]。搅拌强度过小会使得混凝剂不能在水中分散均匀, 过大则不利于絮体生成, 甚至会将生成的絮体打碎。

3 混凝剂种类及各自性能概述

3.1 无机混凝剂。

3.1.1 铝系混凝剂。最常用的传统铝盐混凝剂包括硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)、明矾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、氯化铝(AlCl_3)等, 其溶解于水中会形成一系列水解产物。理论上铝的水解pH值在5.5~7.7之间^[2]。在最适pH条件下, 混凝剂的溶解度最小, 大部分混凝剂都会发生反应转化为固体絮凝颗粒, 从而在后续絮凝过程中发挥作用。

虽然pH值是混凝处理效果的决定性条件之一, 但是目标有机化合物的特征也会对去除率产生同样重要的影响。例如NOM主要由带负电荷官能团的有机物组成, 当采用铝盐混凝剂混凝去除NOM时, 带正电荷的Al化合物可以吸附沉积在带负电粒子的表面, 与这些粒子发生电中和作用, 使有机物粒子失稳, 促进其沉淀。

虽然铝盐混凝剂可以得到较好的混凝效果, 但是其使用过后残留在水中的铝也可能会引起其他饮用水安全问题^[3]。而研究表明, 聚合铝盐混凝剂可以降低铝的残留, 对NOM等污染物具有更好的去除效果, 且在低温低浊水的处理方面表现更优^[4], 因此, 聚合铝盐逐渐取代了传统小分子铝盐混凝剂, 目前使用最多

的是聚合氯化铝。

3.1.2 铁系混凝剂。最常用的传统铁盐混凝剂包括氯化铁(FeCl_3)和硫酸铁($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)。铁盐混凝剂的最适pH值范围为4.5~7, 略低于铝盐混凝剂的最适pH范围, 在不同的pH值和温度条件下铁盐水解可能会生成不同的物质, 从而影响混凝效果。因此在实际应用时, 原水的特性、pH值、温度都是影响铁盐投加量的重要因素, 可以通过铁的浓度、pH值及温度之间的拟合函数来估算不同操作条件下铁盐混凝剂的最适投加量。在一定范围内随着投加量的增大, 混凝效果也得到提升, 但是会使出水具有一定腐蚀性和铁锈味, 还会引起色度的升高。

铁盐混凝剂往往比铝盐混凝剂更能够有效地去除水中的NOM, 特别是腐殖质, 这是因为铁盐水解产物的正电荷密度更高, 更容易与带负电官能团的NOM结合, 且形成的絮体更加紧实。但同时, 铁盐水解也会消耗更多的碱度, 引起pH值更大幅度的降低。在色度及浊度的去除方面, 铁盐混凝剂的表现略逊色于铝盐混凝剂。

在处理低温低浊水时, 铁系混凝剂往往可以取得更好的处理效果, 特别是聚合铁盐混凝剂。目前使用最广泛的聚合铁盐混凝剂是聚合硫酸铁, 其适用pH范围更大、对水温敏感性更低、所需投加量更少且残余铁浓度更低。

3.1.3 其他金属盐类混凝剂。除了已成熟使用的铁盐和铝盐外, 其他一些盐类物质作为新型的水处理药剂在近些年也得到了广泛的研究, 其中主要以钛和锆两种金属盐为代表。目前常用的钛系和锆系混凝剂有氯化钛(TiCl_4)、硫酸钛($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$)、氯化锆(ZrCl_4)和硫酸锆($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$)。

从二十世纪开始就已有关于钛盐在混凝水处理过程中的应用报道, 但是由于其价格昂贵, 难以推广, 在之后一段时间内相关研究都停滞不前。直到近些年, 钛盐的生产技术更加成熟, 相关研究也得以更加完善, 其优良的混凝效果在许多方面的都超越了传统的铁和铝类混凝剂, 这使其更广泛的应用成为可能。

Hussain等人^[5]研究了氯化钛和氯化锆对水中NOM及其他有机物的去除效能, 并与传统的铝混凝剂进行了对比, 结果表明氯化锆是效果最好的混凝剂。氯化锆在最佳操作条件下(pH为4.5时), DOC去除率达到最高值61.4%, 色度去除率达到92.1%, 而此时氯化钛对DOC和色度的去除率分别是44.11%和84.2%, 硫酸铝为40.8%和89.9%; 与其他两种混凝剂相比, 经氯化锆处理后的出水, 腐殖酸、富里酸、溶解性微生物蛋白质的残留浓度最低; 此外, 锆类混凝剂对中低分子量($\leq 100\text{--}2000\text{ Da}$)有机物的去除效果尤其显著。

最近的研究也开始关注钛盐和锆盐的高分子聚合态混凝剂, 采用微量滴加法可以制备不同碱化度的聚合硫酸锆、聚合氯化锆、聚合氯化钛、聚合硫酸钛, 对其混凝效果及絮体形态进行研究, 结果表明, 钛盐和锆盐的高分子聚合态混凝剂均对腐殖酸有良好的去除效果。但是钛和锆类混凝剂处理后出水的安全性仍需进一步研究证明。

3.2 有机高分子混凝剂。

3.2.1合成有机高分子混凝剂。通常合成高分子混凝剂是由有机物单体通过聚合反应生成共价键从而连接在一起的长链聚合物,它具有投加量小、产生污泥量少、受pH值及温度影响小以及处理效果佳等优点。常用的合成有机高分子混凝剂多为聚丙烯、聚乙烯物质,如聚丙烯酰胺等。根据聚合物的离子性质来分类,可分为阳离子型、阴离子型和非离子型。

由于水中的NOM多由带负电荷的有机物组成,可采用阳离子型有机高分子混凝剂,从而加强混凝过程的吸附电中和作用,使混凝剂更易与目标污染物结合。

阳离子型合成有机高分子混凝剂主要有阳离子型聚丙烯酰胺、二甲基二烯丙基氯化铵的共聚物或均聚物等;阴离子型合成有机高分子混凝剂主要有水解的聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠等;非离子型合成有机高分子混凝剂较难发生吸附电中和作用,主要原理为吸附架桥和网捕卷扫作用,因此形成的絮体粒径较小且不稳定,混凝效果较差。

但一些有机高分子聚合物的单体存在一定的生物毒性,并且它们的降解产物可能引起致癌作用,因此如何降低聚合物单体的残留仍是目前需要解决的问题,这也限制了合成有机高分子混凝剂的更广泛使用。

3.2.2天然有机高分子混凝剂。天然有机高分子混凝剂是从各种生物资源中提取的生物化学絮凝物质,更加安全无毒,且易于生物降解,绿色环保,来源更加广泛,价格低廉,但是直接获得的天然高分子有机物通常电荷密度小,相对分子量较低,易发生生物降解而失去活性,较难体现出很好的混凝性能,可通过对其进行改性处理来克服这些缺点,发挥其独特的优势,常用的改性方法包括醚化法、脂化法、氧化法等^[6]。

目前常用的天然有机高分子混凝剂主要有淀粉类天然高分子混凝剂、壳聚糖类天然高分子混凝剂、纤维素类天然高分子混凝剂以及单宁酸等其他类天然高分子混凝剂。

黄牧^[7]比较研究了阳离子型醚化淀粉絮凝剂、阳离子型接枝淀粉絮凝剂和两性型接枝淀粉絮凝剂三种不同分子链结构、不同电荷性质的改性淀粉的絮凝行为,结果表明三种絮凝剂均有良好的絮凝效果,除此之外还体现出了抑/灭菌的效果,证明了改性淀粉絮凝剂具有良好的絮凝、抑菌等功能。

高树生等人^[8]研究合成了一种新型改性壳聚糖类絮凝剂(M-CTS),对比了其PAC、CPAM在除油、除悬浮物方面的效果,结果表明,M-CTS的处理效果明显优于其他两种絮凝剂,并推测了M-CTS的作用机理以吸附架桥和网捕卷扫为主。

天然有机高分子类絮凝剂目前仍有较大的研究空间,并且具有很大的研究价值,未来也会有更加广阔的发展前景。

4 总结

第一,混凝去除水中NOM的作用机理主要有四种,即压缩双电层、吸附电中和、吸附架桥和网捕卷扫,不同的混凝操作条件以及同一操作条件下的不同反应阶段都会有不同的机制作为主导。第二,影响混凝去除NOM效果的因素主要有絮凝剂的种类、投加量、原水pH值、水力条件等,寻找反应的最适条件是强化混

凝效果的重要思路之一。第三,传统的无机金属盐类絮凝剂虽然能够得到良好的混凝效果,对色度、浊度都有较高的去除率,但是通常需要的投加量较大,产生的污泥多,使水中残留金属离子较高,存在一定的安全隐患,且其水解需要的碱度高,对水的pH值影响较大,从而也会影响后续的操作步骤。第四,新型的无机金属盐类絮凝剂去除水中的NOM和其他各种有机物方面的性能超越了传统的铝盐和铁盐,但是在生产成本、出水安全性等方面的研究仍不全面。第五,常用的合成有机高分子絮凝剂具有投加量小、产生污泥量少、受pH值及温度影响小以及处理效果佳等优点,但是其聚合单体往往存在一定的生物毒性。第六,天然有机高分子絮凝剂更加安全无毒,且易于生物降解,绿色环保,来源更加广泛,价格低廉,目前仍有较大的研究空间以及广阔的发展前景,如何通过改性使其获得更好的混凝处理效果是该方向的研究热点之一。

[国家重点研发计划课题]

城乡供水节水和水质提升技术研究与示范(项目编号:2019YFC0408801)。

[参考文献]

[1]Yu W Z, Gregory, Graham N. Regrowth of Broken Hydroxide Floccs: Effect of Added Fluoride[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(4):1828-1833.

[2]Li Qing, Li Qiang, Tan Wenqiang, Zhang Jingjing, Guo Zhanyong. Phenolic-containing chitosan quaternary ammonium derivatives and their significantly enhanced antioxidant and antitumor properties[J]. Engineering Village, 2020.

[3]Zhang Y, Shi B, Zhao Y, et al. Deposition behavior of residual aluminum in drinking water distribution system: Effect of aluminum speciation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 42:142-151.

[4]Wang Z, Nan J, Yao M, et al. Insight into the combined coagulation-ultrafiltration process: The role of Al species of polyaluminum chlorides[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 529:80-86.

[5]Hussain S, Leeuwen van J, Chow C W K, Aryal R, Beecham S, Duan J, Drikas M. Comparison of the coagulation performance of tetravalent titanium and zirconium salts with alum[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254:635-646.

[6]王瑞,许婷婷,张逸飞.絮凝剂在水处理中的应用与研究进展[J].节能与环保, 2020, (04):91-92.

[7]黄牧.絮凝/抑菌双功能型淀粉改性絮凝剂的制备及其水处理性能研究[D].南京大学, 2016.

[8]高树生,张文柯,丁秋炜,等.改性壳聚糖类絮凝剂的合成及性能评价[J].工业水处理, 2019, 39(9):91-107.

作者简介:

马雯钰(1997--),女,回族,河北省人,同济大学环境科学与工程学院市政工程系在读研究生,研究方向:水处理。