

溢流污水中溶解性有机物的混凝去除特性

徐祖信, 王卫刚, 李怀正, 金 伟

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 以上海市某分流制雨水系统溢流污水中溶解性有机物(DOM)为对象,分析了溢流污水 DOM 的化学、物理组分以及聚合双酸铝铁(PAFCS)对 DOM 的混凝去除效果.结果表明,溢流污水 DOM 中憎水性物质(HoM)和亲水性物质(HiM)质量分数分别为 68% 和 32% 左右;分子量大于 300 kDa 和 10~50 kDa 的有机物质量分数分别为 29.76% 和 37.87%. PAFCS 对总有机碳(TOC)的去除率为 17% 左右,混凝对 HoM 的去除率远高于对 HiM 的;对大于 300 kDa 和 100~300 kDa 组分的去除率为 20%~25%,而对 50~100 kDa 以及小于 10 kDa 的组分基本没有效果.

关键词: 溢流污水; 溶解性有机物; 分级; 混凝絮凝过程
中图分类号: X703 **文献标识码:** A

Characteristic of Dissolved Organic Matter Removal in Overflow Wastewater by Coagulation Flocculation Process

XU Zuxin, WANG Weigang, LI Huaizheng, JIN Wei
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The fractions variation and the removal efficiency of dissolved organic matter (DOM) by polyaluminum ferric chloride sulfate (PAFCS) in coagulation flocculation process were investigated by taking a storm sewer system in Shanghai for example. The results show that in overflow wastewater, hydrophobic matter (HoM) and hydrophilic matter (HiM) account for 68% and 32% respectively; and molecular weight (MW) more than 300 kDa and 10~50 kDa fractions account for 29.76% and 37.87% respectively. PAFCS is effective on DOM removal and total organic carbon (TOC) removal efficiency is 17% approximately, and the removal efficiency of HoM fraction is higher than HiM fraction. The removal efficiency of MW more than 300 kDa and 100~300 kDa is between 20% and 25% approximately, but the MW less than 10 kDa and 50~100 kDa fractions are rarely removed in

coagulation flocculation process.

Key words: overflow wastewater; dissolved organic matter; fractions; coagulation flocculation process

近年来,随着我国城市化进程的快速发展,城市规模迅速膨胀,但是城市排水管网等基础设施建设滞后于城市发展速度,另外,由于公众意识、建设程序、设施不配套等方面的原因,使得城市排水系统存在严重的雨污混接现象^[1]. 因雨污混接造成的溢流污染已经成为影响城市水体水环境质量改善的主要因素. 其中,有机污染是造成城市水体黑臭的主要原因^[2]. 因此,采取一定技术措施最大程度地削减溢流污水中的有机污染是改善城市水环境的重要手段之一.

混凝技术是国内外普遍采用的一种既可靠又简便的水处理技术,目前国内外已有应用于城市排水系统溢流污染控制的案例^[3-5],混凝工艺具有工艺简单、反应时间短、占地面积小、基建投资少和运行管理方便等优点. 水体中的有机物可以分为颗粒态、胶体态和溶解态 3 种赋存形态^[6]. 颗粒态有机物相可以伴随颗粒物的沉降或混凝沉降而去除;胶体态有机物相对比较稳定,但是可以通过混凝沉淀而去除;溶解态有机物由于完全溶解于水,较难通过混凝去除. 通常认为的溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)一般是指能够通过 0.45 μm 滤膜的有机物,实际包含了胶体态和溶解态 2 类有机物^[7]. 如何提高混凝工艺对 DOM 的去除效率是提高混凝工艺对有机物总去除效率的关键,也是目前研究热点之一.

本研究综合利用化学、物理分级方法(即树脂和超滤分级法)对上海市某排水系统雨水泵站溢流污水中溶解性有机物进行全面表征. 选用聚合双酸铝铁(PAFCS)研究溢流污水中 DOM 的基本混凝去除

收稿日期: 2011-10-21

基金项目: 上海市科委科技资助项目(10DZ1960200); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07317-001)

第一作者: 徐祖信(1956—), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为城市水环境治理技术. E-mail: zxx@stcsm.gov.cn

通讯作者: 金 伟(1971—), 男, 副研究员, 工学博士, 主要研究方向为水污染控制技术. E-mail: jinwei21@sina.com

特征以及混凝前后 DOM 的化学组成和分子量分布变化规律,并初步确定其优势去除有机物组分,探讨混凝去除溶解性有机物的可能机理,为混凝处理溢流污水工艺的优化提供基础性参数及理论依据。

1 材料与方法

1.1 溢流水质

针对上海市某排水系统的溢流污水,利用 PASW Statistics 17.0 统计学软件对该排水系统的

208 次溢流污水的 7 个水质指标进行统计学分析,结果如表 1 所示.表中 COD 为化学需氧量;SCOD 为溶解性有机物的化学需氧量;TOC 为总有机碳;SS 为悬浮固体;TP 为总磷.本次实验所用水样是 2011 年 6 月 24 日采集的溢流污水混合水样。

1.2 主要仪器与设备

TS6-1 程控式混凝搅拌机(武汉横岭科技有限公司);HJ-6 型恒温磁力搅拌器(金坛市荣华仪器制造有限公司);MSC-300 超滤器(上海摩速科学器材有限公司);超滤膜(美国 Millipore 公司);500 ml 索

表 1 溢流污水水质特性

Tab.1 Characteristics of overflow wastewater

统计量	质量浓度/(mg·L ⁻¹)						pH 值
	COD	SCOD	TOC	SS	NH ₄ ⁺ -N	TP	
平均值±标准差	290.24±87.37	151.58±46.28	32.14±9.42	142.60±85.52	17.22±4.56	3.5±1.67	7.21±0.54
最小值	106.14	75.26	15.85	32.00	11.24	1.83	7.02
最大值	528.75	254.18	50.13	551.00	25.84	6.57	7.46

式抽提器;15×200 mm 层析柱;BQ50-1J 蠕动泵(保定兰格恒流泵有限公司);RE52 CS-1 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);Superlite DAX-8 树脂(美国 Supelco 公司);DOWEX Marathon MSC-1 树脂(美国 Dow Chemical 公司);DUOLITE A-7 树脂(美国 Rohm-Hass 公司)。

1.3 混凝剂的筛选

实验前期选用硫酸铝(Al₂(SO₄)₃·18H₂O)、三氯化铁(FeCl₃·7H₂O)、聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS)、聚合氯化铝铁(PAFC)和聚合双酸铝铁(PAFCS) 6 种混凝剂进行比选实验,以有机物(COD)去除率、污泥沉降性能以及混凝前后水样 pH 值的变化作为考核指标,最终筛选出 PAFCS 作为混凝处理溢流污水的最优混凝剂。

PAFCS,工业级,A₂O₃ 质量分数为 30%左右,配制浓度为 0.1 mol·L⁻¹(以 Al³⁺ 计).所用其他试剂均为分析纯,实验用水为蒸馏水。

1.4 混凝实验

首先将 0.45 μm 滤膜过滤后的溢流污水水样分别加入 6 个 1L 方烧杯中,然后分别投加不同浓度(0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6 mmol·L⁻¹)的 PAFCS(以 Al³⁺ 计),以 250 r·min⁻¹ 快速搅拌 1 min;50 r·min⁻¹ 慢速搅拌 20 min;最后沉淀 30 min.于液面以下 5 cm 处取样检测 TOC 指标并进行分级实验,水质分析做平行实验,确保数据质量。

1.5 溶解性有机物分级表征

目前已有很多有机物表征技术应用于水体有机物及其对处理工艺过程影响的研究^[8-10],快速树脂分

级^[9]、超滤法^[10]已被证明为简捷有效的有机物表征手段.本研究选用树脂分级和超滤分级法作为 DOM 的分级方法。

1.5.1 化学分级

根据 DOM 的亲水性、憎水性,利用不同性质的大孔吸附树脂将 DOM 分成憎水性酸(HoA)、憎水性碱(HoB)、憎水中性物质(HoN)、亲水性酸(HiA)、亲水性碱(HiB)和亲水中性物质(HiN) 6 个部分.实验所用的树脂装柱前需进行严格的清洗程序^[9],分级步骤如图 1。

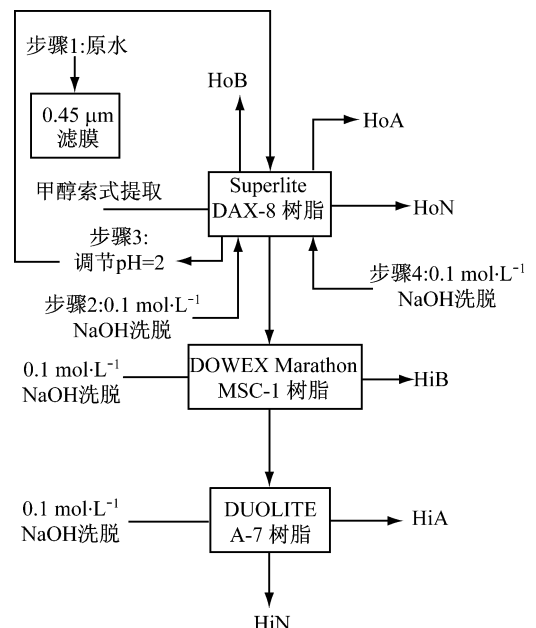


图 1 DOM 化学分级流程

Fig.1 Schematic diagram of the procedure for DOM fractionation

1.5.2 物理分级

根据有机物分子量大小,利用超滤膜不同的截留分子量将有机物分成不同分子量区间的有机物.超滤膜在进行分级操作前也需要进行一定的清洗步骤^[11],以消除超滤膜生产过程中带入的有机杂质的影响.

分级步骤:首先将 0.45 μm 滤膜过滤后的水样加入超滤杯中,然后水样采用逐级过滤的方法依次通过 300,100,50,30 和 10 kDa 超滤膜,过膜压力为 0.10~0.35 MPa,分别检测膜上剩余液和滤液中 TOC 含量.

2 结果与讨论

2.1 溢流污水中溶解性有机物物理、化学组分特性

溢流污水 DOM 的化学、物理组分如图 2 所示.由图 2a 可以看出,溢流污水 DOM 中憎水性物质(HoM)质量分数占 68%左右,亲水性物质(HiM)质量分数占 32%左右.其中憎水性物质中以 HoA 和 HoN 的有机物为主,各占 42.05%和 19.43%.其他组分的有机物质量分数小于 15%.由图 2b 可以看出,溢流污水中分子量大于 100 kDa 的大分子有机物质量占总溶解性有机物质量的 45%左右,以大于 300 kDa 和 10~50 kDa 的有机物为主,各占 29.76%和 37.87%,300~100 kDa 占 15.68%,其他分子量的有机物都小于 15%.

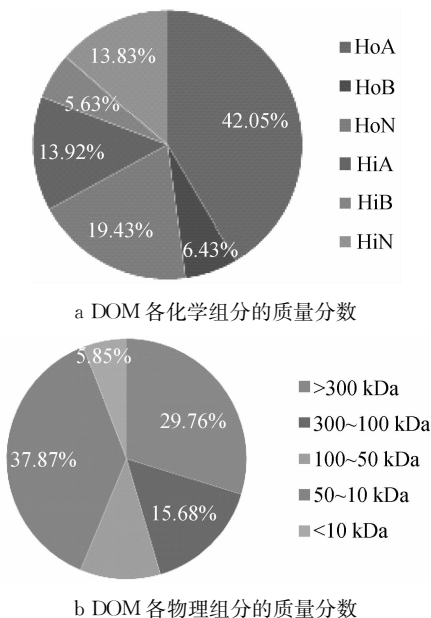


图 2 溢流污水中溶解性有机物化学、物理组分
Fig.2 DOM fractions of overflow wastewater

污水中 DOM 各化学组分所占比例取决于污水

的种类和性质.文献[12]研究了中国 7 个污水处理厂污水中 DOM 的特性,结果表明,DOM 中憎水性物质组分大于亲水性物质.文献[13]研究了北京高碑店污水处理厂污水的 DOM 特性,结果表明,DOM 中憎水性物质的质量分数占 64%左右,其中 HoA 约占 50%.文献[14]研究了 Netanya 污水处理厂生活污水中的 DOM 特性,结果表明,憎水性物质和亲水性物质质量分数各占 67%和 33%.通过对溢流污水的水质特性分析表明该分流制排水系统中的雨水管网已混接了部分生活污水.

2.2 溶解性有机物混凝去除效果

混凝剂投加量对 DOM 的去除效果如图 3.由图中可以看出,随着混凝剂 PAFCS 投加量的增加,出水 TOC 值逐渐减小,TOC 去除率逐渐升高,当 PAFCS 投加量达到某一值后,TOC 去除率到一个稳定值约为 17%.由此可知,PAFCS 对溢流污水中 DOM 有一定的去除效果,且存在一个极大去除率.这可能是因为 DOM 包括部分胶体态和全部溶解态有机物,胶体态有机物被混凝沉淀去除,而溶解态有机物由于完全溶解于水中,很难与水分离,因此较难通过混凝过程去除.

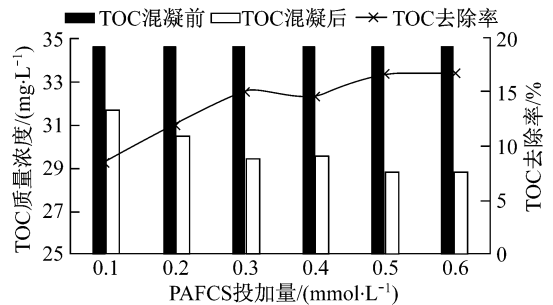


图 3 PAFCS 对溶解性有机物的去除效果
Fig.3 DOM removal efficiency by PAFCS

2.3 溶解性有机物化学组分及混凝去除特性

2.3.1 亲水性物质和憎水性物质去除效果

混凝前后 DOM 中 HiM 和 HoM 两组分的变化情况如图 4 所示.由图 4 可以看出,混凝对 DOM 中 HoM 去除能力较强,去除率为 22%左右,混凝对 HiM 去除能力较弱,去除率只有 6%左右.混凝工艺可能对于 DOM 中的憎水性物质具有较好的去除效果,对亲水性物质去除效果较差.这可能与不同组分有机物的物质结构有关.文献[15]研究表明, HoM 较 HiM 更容易被混凝工艺去除.文献[16]研究表明,有 70%的憎水性组分被混凝去除,而亲水性组分只有 16%在混凝过程中被去除;文献[17]研究也表明,DOM 亲水性组分不能够通过混凝去除.

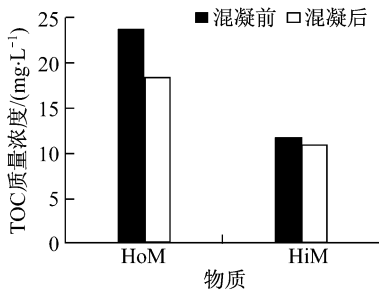


图 4 混凝前后 HoM 和 HiM 的变化

Fig.4 Variation of HoM and HiM after coagulation

2.3.2 憎水性物质各组分变化及其贡献率

混凝对 DOM 中憎水性有机物的去除率为 22%, 憎水性组分混凝前后的变化情况以及各组分对总去除率的贡献率如图 5 和图 6 所示。

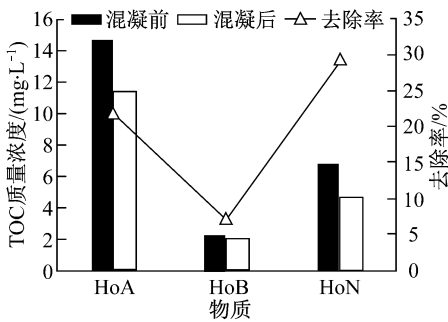


图 5 憎水性物质各组分混凝前后变化及其去除率

Fig.5 Variation of HoM after coagulation

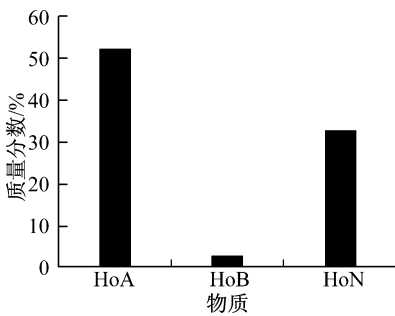


图 6 憎水性物质各组分去除质量占总有机碳总去除质量的分

Fig.6 Percent of HoM fractions for TOC removal

由图 5 表明 HoA 和 HoN 两组分的绝对去除量相对比较高, 去除率分别为 22% 和 30% 左右, 而 HoB 组分去除率偏低或基本没有被混凝去除. 由图 6 可知, HoA 和 HoN 两组分对总 TOC 去除量的贡献率比较高, 分别为 52% 和 32% 左右. 文献[18]研究发现 HoA 很容易通过铝盐混凝去除; 更早一些的研究也得出相似的结论: HoA 主要是一些大分子的腐殖酸类物质, 这类物质更容易与铝水解产物发生反应, 形成絮体而被沉淀去除; 腐殖酸类物质较非腐

殖酸类物质更容易被混凝去除^[19-20].

2.4 溶解性有机物物理组分混凝去除特性及贡献率

各物理组分混凝前后的变化情况以及各组分对总去除率的贡献率如图 7 和图 8 所示. 由图 7 可以看出, 大于 300 kDa 和 100~300 kDa 的组分绝对去除量相对比较高, 去除率为 20%~25%, 10~50 kDa 组分也有一定程度去除, 去除率为 10%~15%. 但是 50~100 kDa 以及小于 10 kDa 的组分基本没有被混凝去除. 由此可知, 大分子有机物较小分子有机物更容易被混凝去除. 由图 8 可以清晰地看出, 大于 300 kDa, 100~300 kDa 和 10~50 kDa 的组分对于总 TOC 去除量的贡献率比较高, 分别为 40%, 20% 和 25%. 这说明处于这 3 个分子量区间的有机物可能更容易与混凝剂的水解产物发生电性中和作用或更容易吸附于水解产物的表面而沉淀去除. 文献[21]研究也表明, 质量分数大约为 95% 的大分子有机物能够被混凝去除, 而小分子有机物只有 10% 左右能够被去除.

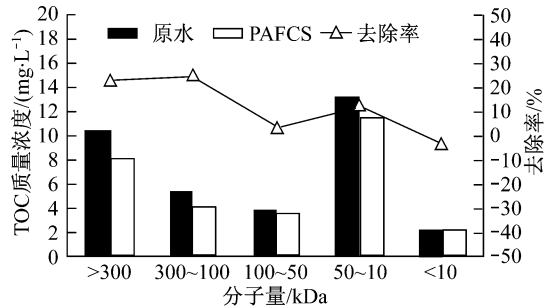


图 7 混凝前后各物理组分含量及其去除率

Fig.7 Variation of MW fractions after coagulation

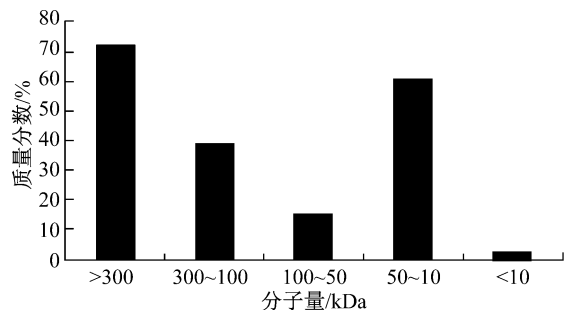


图 8 各物理组分去除质量占总有机碳总去除质量的分

Fig.8 Percent of MW fractions for TOC removal

3 结论

以上海市某排水系统溢流污水中溶解性有机污染物为对象, 综合利用物理和化学分级方法分析了

溢流放江污水中溶解性有机物的物理、化学组分及其混凝去除特性。结果表明,溢流污水溶解性有机物中憎水性物质(HoM)质量分数为68%左右,亲水性物质(HiM)为32%左右,其中憎水性物质中以憎水性酸(HoA)和憎水中性物质(HoN)的有机物为主,各为42.05%和19.43%,其他组分的有机物都小于15%;分子量大于100 kDa的大分子有机物约占总溶解性有机物质量的45%,以大于300 kDa和10~50 kDa的有机物为主,各占29.76%和37.87%,300~100 kDa占15.68%,其他分子量的有机物都小于15%。重点考查了聚合双酸铝铁(PAFCS)对溶解性有机物的混凝去除效果,结果表明,PAFCS对溢流污水中的DOM具有一定的去除效果,TOC去除率为17%左右。化学组分中HoA和HoN去除率相对较高,分别为21%,30%左右,其他组分去除率相对偏低。物理组分中大于300 kDa和100~300 kDa的组分绝对去除量相对较高,去除率为20%~25%,10~50 kDa组分也有一定程度去除,去除率为10%~15%,但是50~100 kDa以及小于10 kDa的组分基本没有被混凝去除。

参考文献:

- [1] 李田,周永潮,冯仓,等.分流制雨水系统雨污混接水量的模型分析[J].同济大学学报:自然科学版,2008,36(9):1226.
LI Tian, ZHOU Yongchao, FENG Cang, et al. Model analysis of illicit connections flow of storm sewer system[J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2008, 36(9): 1226.
- [2] 于玉彬,黄勇.城市河流黑臭原因及机理的研究进展[J].环境科技,2010,23(2):111.
YU Yubin, HUANG Yong. Review of reason and mechanism of black and stink in urban rivers[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 23(2): 111.
- [3] 盛铭军,马鲁铭,王红武,等.强化混凝-高效沉淀工艺控制城市溢流污水研究[J].给水排水,2006,32(9):23.
SHENG Mingjun, MA Luming, WANG Hongwu, et al. Enhanced coagulation and high rate sedimentation process for control of municipal combined sewer overflows[J]. Water & Wastewater, 2006, 32(9): 23.
- [4] Zhu W, Seth R, Lalman J, et al. Evaluation of a micro carrier weighted coagulation flocculation process for the treatment of combined sewer overflow [J]. Environmental Technology, 2007, 28(7): 761.
- [5] Yoon T I, Kim CG. Case studies on rapid coagulation processes to cope with total emission controls[J]. Desalination, 2008, 231(1-3): 290.
- [6] 齐雪梅,刘永昌.强化混凝技术去除水中有机物的研究进展[J].上海电力学院学报,2007,23(4):354.
QI Xuemei, LIU Yongchang. Progress in the study of enhanced coagulation in the removal of organic matters[J]. Journal of Shanghai University of Electric Power, 2007, 23(4): 354.
- [7] Leenheer J A, Croue J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(1): 18A.
- [8] Chow C W K, Fabris R B, Van Leeuwen J, et al. Assessing natural organic matter treatability using high performance size exclusion chromatography [J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(17): 6683.
- [9] Leenheer J A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters [J]. Environmental Science and Technology, 1981, 15(5): 578.
- [10] Amy G L, Collins M R, Kuo C J, et al. Comparing gel permeation chromatography and ultrafiltration for the molecular weight characterization of aquatic organic matter [J]. Journal of the American Water Works Association, 1987, 79(1): 43.
- [11] Tadanier C J, Berry D F, Knocke W R. Dissolved organic matter apparent molecular weight distribution and number-average apparent molecular weight by batch ultrafiltration [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(11): 2348.
- [12] WANG L S, HU H Y, WANG C. Effect of ammonia nitrogen and dissolved organic matter fractions on the genotoxicity of wastewater effluent during chlorine disinfection [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(1): 160.
- [13] ZHANG Hua, QU Jiu-hui, LIU Huijuan, et al. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from sewage treatment plant and the related disinfection by-products formation potential [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2/3): 1433.
- [14] Chefetz B, Ilani T, Schulz E, et al. Wastewater dissolved organic matter: Characteristics and sorptive capabilities [J]. Water Science & Technology, 2006, 53(7): 51.
- [15] Kim H C, Yu M J. Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control [J]. Water Research, 2005, 39(19): 4779.
- [16] Fearing D A, Goslan E H, Banks J, et al. A staged coagulation for treatment of refractory organics [J]. Journal of Environmental Engineering, ASCE, 2004, 130(9): 975.
- [17] Amy G L, Raymond A S, Bedessem J, et al. Molecular size distributions of dissolved organic matter [J]. Journal of the American Water Works Association, 1992, 84(6): 67.
- [18] Chow C W K, Fabris R, Drikas M A. A rapid fractionation technique to characterize natural organic matter for the optimization of water treatment processes [J]. Journal of Water Supply Research Technol, 2004, 53(2): 85.
- [19] Marhaba T F, Pipada N S. Coagulation: effectiveness in removing dissolved organic matter fractions [J]. Environmental Engineering Science, 2000, 17(2): 107.
- [20] Krasner S W, Croue J P, Buffle J, et al. Three approaches for characterizing NOM [J]. Journal of the American Water Works Association, 1996, 88(6): 66.
- [21] Matilainen A, Lindqvist N, Tuhkanen T. Comparison of the efficiency of aluminium and ferric sulphate in the removal of natural organic matter during drinking water treatment process [J]. Environmental Technology, 2005, 26(8): 867.