混凝去除五价砷中试研究及絮体回流的强化效果

姚娟娟, 高乃云^{*}, 夏圣骥, 陈蓓蓓

(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:采用中试和小试结合的方式研究了混凝去除地表水中五价砷的机制及絮体回流的强化效果.结果表明,砷在常规水处 理流程各段的形态变化及去除率分配显示,原水中的 As(V)主要以溶解态存在,占总量的 95%.溶解态的砷和总砷在快速混 合、一级絮凝、二级絮凝、沉淀、过滤个单元去除率分别为 87.92%、6.18%、2.38%、1.55%、1.23%以及 1.10%、1.83%、 2.20%、86.42%、7.38%,因此,混凝效果的好坏直接决定溶解态的砷向颗粒态砷的转化率以及含砷絮体的沉降性能.絮体对 As(V)表现出很强的吸附性能,其吸附速率符合拟二级反应动力学模型,以化学吸附为主.吸附等温线符合修正的 Freundlich 模型.当絮体回流点位于快速混合处时,回流比为 50% 时,絮体回流能很好地起到减少混凝剂投量,促进混凝除 As(V)的 作用.

关键词:聚合硫酸铁;强化混凝;除砷;絮体吸附;絮体回流 中图分类号: X703.1 文献标识码:A 文章编号: 0250 3301(2009) 06 1663-06

Pilot Study on Pentavalent Arsenic Removal by Coagulation and the Strengthening Effect of Flocs Recycling

YAO Juan- juan, GAO Nai- yun, XIA Sheng- ji, CHEN Bei- bei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The pilot and bench scale studies on pentavalent arsenic removal by coagulation and the strengthening effect of flocs recycling were performed. The results show that above 95% As(V) in the raw water exists in the form of dissolved As(V). Furthermore, the removal efficiencies of dissolved arsenic and total arsenic by mixing, first flocculation, second flocculation, sedimentation, filtration units were 87. 92%, 6.18%, 2.38%, 1.55%, 1.23% and 1.10% 1.83%, 2.20%, 86.42%, 7.38% respectively. Therefore, conversion rate of dissolved As(V) into particulate As(V) and the settlement performance of flocs were strongly dependent on the coagulation effect, which determined the As(V) removal efficiency in the whole system. Flocs have a strong adsorption capacity for As(V) and the adsorption obeys a second order reaction kinetics and well fits the modified Freundlich model. Flocs recycling can obviously promoted the As(V) removal by enhanced coagulation and reduce the dosage of coagulant with recycling point set at rapid mixed site and recycling ratio at 50%. **Key words**: polymeric ferric sulfate (PFS); enhanced coagulation; arsenic removal; flocs adsorption; flocs recycling

砷是一种在地壳中广泛分布的元素,并被公认 为一种有毒的致癌物质.以我国为例,近年来,在台 湾、新疆、内蒙、西藏、云南、贵州、山西、吉林等多个 省(区),30多个县(旗)均发现饮水高砷区,部分地 区水源中的砷浓度甚至高达 1.0 mg/L以上^[1].而自 2007-07-01 起我国执行的新的《生活饮用水卫生标 准》GB 5749-2006已将总砷的标准从 50 µg/L提高到 10 µg/L.因此,饮用水除砷的研究在我国显得尤为 重要.除砷的新技术有多种,包括混凝^[2,3]、离子交 换^[4]、吸附^[5,6]以及膜法等^[7-9],其中建立在常规工 艺基础上强化混凝工艺由于其不需增加过多的构筑 物,因而具有很强的实用性,尤其是在发展中国家. 近几年国内外也有关于新的强化方式的研究报 道^[2,10,11].

在水环境中砷通常以2种氧化态存在:三价 [As(III)]和五价[As(V)].五价砷是含氧水体中热 力学稳定形态的无机砷,也是地表水中砷的主要存 在形式,而三价砷则是缺氧的地下水中砷的主要存 在形式.Kim 等^[12]的研究认为,在暴露空气时,水体 中三价砷的半衰期大致为 4~9 d.因此,本研究主要 分析了混凝对地表水中五价砷的去除效果以及相关 机制,并在此基础上对絮体回流促进混凝去除 As(V)这一新的强化方式进行了探究.

- 1 材料与方法
- 1.1 试验方法
- 1.1.1 中试部分的工艺流程和工艺参数 中试研究部分在规模为1 m³/h中试系统上连续
- 进行(中试装置图如图1).中试系统为典型的常规

カ学稳定形态的无机碑,也是地表水中碑的主要存_____* 通讯联系人 [mail: gaonaiyun@ sina.com //www.cnki.net

收稿日期: 2008-07-11;修订日期: 2008-10-24

基金项目:"十一五"国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B06);国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130, 2004AA649410)

作者简介:姚娟娟(1982~),女,博士研究生,主要研究方向为水处理 技术, E-mail:yjj2002 163@ 163. com



图1 中试装置流程

Fig. 1 Flowchart of pilo⊢ scale test

净水工艺,包括原水箱、机械搅拌絮凝池、斜管沉淀 池、砂滤柱、清水箱、混凝剂投加系统、NaClO 投加系 统、滤池反冲洗系统组成(主要构筑物参数见表 1).

表1 中试装置主要参数构筑物

Table 1	Operational parameters of main structures
构筑物	工艺参数
原水水箱	水力停留时间 20 min
机械搅拌反应池	分 3 段, 各段转速依次为: 300、90、40 ≢min ⁻¹ , 每段反应时间 5 min
斜管沉淀池	斜管为正六边形蜂窝状,其边距为 25 mm,斜 高 0.5 m,倾角为 60°,水力停留时间 1.5 h
砂滤柱	采用石英砂级配滤料 K ₈₀ = 1.74, 粒径 0.5~ 1.2 mm, 石英砂层高度为 70 cm; 承托层高 45 cm 滤速 10 m/h

1.1.2 小试部分的试验方法

吸附试验所用的絮体采用 PFS 制备,具体制备 方法参照文献[13].絮体的投加量以 Fe³⁺ 计,吸附试 验使用 250 mL 磨口细颈瓶在恒温摇床中进行, 控温 于 10℃±0.5℃, 振荡频率 160 次/min, 按设定时间 取样进行分析, 以上实验均设空白对照组. 吸附试验 所用原水的 As (V) 初始浓度均为 515 以/2.

1.2 实验期间的原水水质

研究选择在混凝相对不利的冬季进行,进水采 用的长江镇江段的原水加入一定量的砷配置.实验 期间的原水水质如表2所示。

1.3 主要实验试剂

As (V) 储备液由 Na₃AsO₄•12H₂O(分析纯) 溶 于去离子水中配制, 并加入 1% 的盐酸(分析纯) 进 行酸化, 用时提前 1 d用江水进行稀释. 混凝剂取自 镇江市金西水厂实际生产所用的聚合硫酸铁(PFS, 含铁量: 176 g/L, 比重 1.52). 其它所用试剂均为分 析纯.

1.4 分析方法

Table 2 Characteristics of experimental water							
浑浊度	总碱度	总铁	温度	На	高锰酸盐指数	UV ₂₅₄	
/ NTU	(以CaCO3 计)/mg• L ⁻¹	$/ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	/ °C	par	/ mg• L ⁻¹	/ cm ⁻¹	
27. 2~ 40 4	85~ 100	0 961 1~ 1.2618	6.0~ 8.0	7.68~ 8 19	2.18~ 2.92	0.045~ 0.084	

表 2 试验水质

总砷浓度采用硼氢化钾还原——原子荧光分光 光度法测定仪器条件: AFS-230E 双道原子荧光光度 计(配有自动进样系统, 砷编码高强度空心阴极灯). 灯电流 50 mA, 负高压 270 V, 原子化器高度 8 mm, 载气、屏蔽气: 高纯氩气(> 99.999%)、载气流速 400 mL/min、屏蔽气流速 1000 mL/min. 测定溶解态的砷 时, 水样预先过孔径为 0.45 以m 的膜. 浊度采用 HACH 公司的 N2100型浊度仪测定.

2 结果与讨论

2.1 不同 As (V) 初始浓度下强化混凝的除砷效果 中试研究了在 3 种不同的 As(V) 初始浓度下 (100、300、600 μ_g/L) 混凝的除砷效果(如图 2). 混凝 剂的种类选择以及其相应的投量通过烧杯实验确 定^[14].实验结果显示,当 As(V) 初始浓度分别为 92.56~121.50、259.13~326.73及546.0~737.1 μ_g/L ,对应的 PFS 投加量(以Fe³⁺ 计)分别为4、6、10 mg/L时,强化混凝对 As(V)的去除率维持在 75.60%~84.70%、90.37%~94.89%以及93.01% ~96.46%之间,去除效果较好,尤其是当混凝剂投 量较高时.这归因于 PFS 混凝对砷的去除机制,主要 包括:①沉淀作用, PFS 含有的 Fe(III) 与砷酸根形成 沉淀物下沉;②共沉淀作用, PFS 固有的以及进一步 水解形成的多核羟基聚合体对 As(V) 的吸附、包 裹、络合并随水解产物一起沉淀;③吸附作用, PFS 完全水解形成的无定型氢氧化物 FeOOH 对 As(V) 的吸附,由于原水的 pH 始终维持在 7.5 以上,所以 后两者对 As(V)的去除起主要作用,尤其是当混凝 剂投量较大时,共沉淀和吸附作用得到显著增强.



Fig. 2 $\,$ R emoval efficiencies of As($V\,)$ by coagulation

2.2 过滤对As(V)的去除作用

中试考察了过滤对 As(V)的去除作用.结果显 示,经过砂滤后, As(V)的去除率得到了明显的提 高.待滤池成熟后以及过滤周期(24 h)结束前,在上 述3种初始浓度及相应的运行条件下, As(V)去除 率的提高幅度分别为: 10.90% ~ 19.10%、3.70% ~ 8.30%、2.63% ~ 7.98%; 滤后水中残余的As(V)均 被有效控制在 10 μ_g/L 以下(如图 3).出水的浊度也 均被严格控制在 0.5 NTU 以下(如图 4).但在滤池 运行初期,初滤水中 As(V)浓度较大,在5 min 左 右达到峰值,但随着运行时间的增加,滤后水中 As (V)浓度逐渐降低并最终趋于稳定.对比图 3、图 4, 可发现, 当滤后水浑浊度趋于稳定时, 残余As(V), 浓度亦趋于稳定, 两者的浓度变化趋势具有一定的 相似性, 因此可以推断过滤对砷的去除主要依靠对 含砷微絮体的截留.



2.3 砷在流程各段的形态变化及去除率分配

混凝除砷主要依靠通过投加足量的混凝剂将溶 解态的砷转化为颗粒态或悬浮态,进而依靠后续的 沉淀和过滤单元进行固液分离将砷从系统中去除. 因此,中试研究考察了初始As(V) = 560 μ_{d} L, PFS = 10 mg/L时,砷在流程各段的形态变化及相应去除 率分配情况(如表 3).原水中的砷主要以溶解态的 形式存在,占总量的95%.溶解态的砷和总砷在快 速混合、一级絮凝、二级絮凝、沉淀、过滤各单元的去 除率分别为:87.92%、6.18%、2.38%、1.55%、 1.23% 以及 1.10%、1.83%、2.20%、86.42%、 7.38%.因此,溶解态砷向颗粒态或悬浮态砷的转化 主要发生在快速混合阶段,在这一过程中*G* 值较 大,溶解态砷向颗粒态或悬浮态砷的转化主要依靠 PFS 本身所含的大量的聚合阳离子(如 [、Fes(QH),4]⁵⁺、[、Fes(Q(QH),4]⁶⁺、[、Fes(QH),4]⁵⁺、

以及新生态 FeOOH 对 As(V) 的吸附、络合作用. 而 在一级絮凝、二级絮凝阶段溶解态砷向颗粒态或悬 浮态砷的转化可能主要依靠絮体在逐渐增大的过程 中对溶解态砷的吸附、包埋作用. 总砷的去除主要在 沉淀单元进行,但沉淀单元去除的砷中颗粒态的砷 占98%以上.因此混凝效果的好坏直接决定整个系

统对 $A_{s}(V)$ 的去除效果. 值得注意的是在过滤过程 中, 有 7.38% 的总砷和 1.23% 的溶解态砷得到去 除,而石英砂的等电点为 2~3,因此可以认为,过滤 对砷的去除主要依靠对含砷絮体的截留以及被滤料 截留的絮体对溶解态砷的吸附.所以,在水头损失允 许的情况下,可以考虑适当延长滤池的过滤周期,

			Table	3 Distribu	ntion of arsen	ic removal	in the treatm	ent process				
原水		快速混合 一级絮凝		二级絮凝		沉淀		过滤				
项目	浓度 /µg•L ⁻¹	去除率 /%	浓度 /µg• L ⁻¹	去除率 /%	浓度 / µg•L ⁻¹	去除率 /%	浓度 / ^µ g•L ⁻¹	去除率 /%	浓度 /µg• L ⁻¹	去除率 / %	浓度 / ^µ g•L ⁻¹	去除率 /%
总砷	560.3	-	554.15	1.10	543. 92	1. 83	531.61	2.20	47.39	86 42	6 05	7.38
溶解态砷	533.39	_	64.45	87.92	31. 49	87.92	18.79	6.18	10.53	2 38	4 49	1.23

As(III) 在流程各段的去除率分配

表3

2.4 x体对As(V)的吸附作用探讨

研究进一步探讨混凝的絮体对 As(V) 的吸附 作用. has(V)的吸附速率曲线可见(如图 5), 絮体 对 As(V) 的吸附过程大致分成 3 个阶段: 0~20 min 是快速吸附期,在此期间絮体对 As(V) 的吸附能力 可以发挥 80% 左右: 20~ 120 min 是减速吸附期,此 间吸附速率逐渐变慢,至120 min 时絮体对 As(V) 的吸附发挥 92% 以上: 120 min 以后是平衡吸附期. As(V)浓度随时间的延长变化不大,这与活性炭的 吸附过程大致相似,分别对上述吸附速率曲线进行 拟一级动力学模型和拟二级动力学模型(如表4). 结果显示, 拟二级反应动力学模型比拟一级反应动 力学模型有更好的相关性,能很好地描述 As(V) 的 整个吸附过程, 这说明絮体对它的吸附是以化学吸 附为主. 且吸附动力学速率常数 k1 和 k2 均随絮体 投加量的增加而增大,有研究证实铁盐水解后产生 的无定形水合氧化铁 FeOOH 对于 As(V) 具有极强 的亲和力,其机制可解释为:As(V)通过共价键的形 式有选择性地固定在其表面, 与之形成双核桥式内 轨 表 配 位 体. 即. 面 --Fe--O--AsO(OH)--O--Fe--,从而使其从水相 中得以去除[15,16],这与研究的结论一致.因此增大混 凝剂的投加量以及增加絮体与As(V)的接触时间, 对混凝去除As(V)十分有利.

表 4 不同絮体投加量下 As(V) 的吸附动力学参数

Table 4	Kinetic paramete	ers for As(\	/) adsorpti	on at different fl	o cs dosage
Fe ³⁺ 浓	度 q _e	$k_1 \times 10^{-2}$	- ²	$k_2 \times 10^{-3}$	_2
/ mg• L⁻	1 / $\mu g^{\bullet} mg^{-1}$	/ min ^{- 1}	/ n	ng• (µg• min) - 1	r
7.5	25 581	6 276	0 919 6	6. 082	0.9504
15	22 381	9 054	0 873 2	6. 738	0.9465
30	14 939	14 095	0 831 1	18. 420	0.9706







分别采用 Langmuir、Freundlich 以及修正的 Freundlich 吸附等温线模型^[17] 对 As(V) 的吸附等温 线进行拟合(如图 6),结果显示, Freundlich 以及修正 的 Freundlich 吸附等温线模型能够较好地描述吸附 过程, 而 Langmuir 吸附等温线拟合方程的相关系数 较低(表 5). 笔者认为这主要是由于 Langmuir 模型 是基于吸附剂和吸附质之间的相互作用而完全忽略 吸附质分子之间的相互作用的一种模型,该模型对 表面能量均一的吸附剂并忽略吸附剂分子之间的相 互作用的单分子层吸附过程是有效的. 而絮体表面 由于吸附有大量原水中的有机物、离子、粘土矿物颗 粒,因此,絮体表面的能量分布并不均一,部分吸附 点位被原水中的杂质所占据. 与此同时, 由于反应 FeO(OH) — FeOO⁻ + H⁺ (pK_a = 9.0) 的存在,在 pH < 9 时, 絮体表面带正电^[16], 而 As(V)则主要以 $H_2AsO_4^ B_2HAsO_4^{2-}$ (pK_a = 2.19, pK_b = 6.98, pK_c = 11.5) 的形式存在,因此,絮体与砷的吸附存在化学 吸附以外,还存在着物理吸附,通过试验得出的经验 公式Freundlich 模型能更好地描述这一吸附过程.且 1/n 在 0.1~0.5 之间,表明吸附容易进行.而修正的 Freundlich 吸附等温线拟合方程的相关系数达到 0.9940,这表明吸附具有一定的剂量依赖性,这与前 文的结论一致.



图 6 As(V)的吸附等温线

Fig. 6 Isotherm equilibrium of As(V) adsorbed by flocs

表5 As(V)在3种吸附等温线的拟合参数

Table 5 Fitting parameters of three adsorption isotherm models

等温线模型	参数	r^2
Langmuir	$q_{\rm m}$ = 42 034 5; b= 0.010 3	0. 892 62
Freundlich	$K_{\rm f} = 2.3896; \ 1/n = 0.4607$	0.98021
修正的 Freundlich	$K_{\rm f,m}$ = 12.764 1; 1/ n = 0 254 4	0.99400

2.5 絮体回流促进强化混凝去除 As(V)

强化混凝去除As(V)虽然效果较好,但由于成 倍的增加了混凝剂的投量,不可避免会产生大量含 砷的泥碴,同时考虑到由于絮体与As(V)充分接触 的时间过短,吸附能力得不到充分的利用.因此,本 研究对絮体回流促进强化混凝除As(V)进行了初 探.本研究通过小试考察了As(V)=600 以/L,PFS = 7.5 mg/L,絮体回流比 50%时,流絮体的回流最佳 点(如图7).结果显示,絮体回流到快速混合处时, 除砷效果最佳,这可能是由于在快速混合时絮体被 迅速打散后均匀分散在水相中,增加了其与水体中 溶解形态的砷的接触机会,提供了更多的吸附点位; 同时分散的絮体又为混凝提供了大量的凝聚核心, 增大了含砷絮体的粒径和沉淀性能.

中试研究对照了 As(V) = 600 μ_{g} L, PFS = 7.5 mg/L, 絮体回流比为 0% 或 50% 时, 絮体回流点位于 快速混合处时强化混凝的除砷效果(如图 8). 结果 显示, 絮体回流确实能起到减少混凝剂投量, 促进强 化混凝除 As (2V) 的作用.



Fig. 7 Effect of different flocs recycling point on As (V) removal



PFS= 7.5 mg/L, 流比= 0%; 1. 混凝沉淀对 As(V) 去除率; 2. 混凝 沉淀过滤对 As(V) 去除率; 5. 原水中 As(V) 的浓度; 6. 混凝沉 淀出水中 As(V) 的浓度; 7. 滤后水中 As(V) 的浓度;

PFS= 7.5 mg/L, 流比= 50%; 回流点: 快速混合处; 3. 混凝沉淀对 As(V) 去除率; 4. 混凝沉淀过滤对 As(V) 去除率; 8. 原水中 As(V) 的浓度; 9. 混凝沉淀出水中 As(V) 的浓度; 10. 滤后水中 As(V) 的浓度

图8 絮体回强化混凝除砷的效果



3 结论

(1) 当 As (V) 初始浓度分 别为 100、300、600 ^µg/L, 相应的混凝剂 PFS(以 Fe³⁺ 计) 的投量分别为: 4、6、10 mg/L时, 常规的水处理流程能有效的将滤 后水中的 As (V) 控制在 10 ^µg/L以下, 完全达到了 新的《生活饮用水卫生标准》的规定, 但需要排放初 滤水, 且混凝剂的投加量较高.

(2) 砷在流程各段的形态变化及去除率分配显示,原水中的砷主要以溶解态的形式存在,占总量的

95%.溶解态的砷和总砷在快速混合、一级絮凝、二 级絮凝、沉淀、过滤各单元的去除率分别为: 87.92%、6.18%、2.38%、1.55%、1.23%以及 1.10%、1.83%、2.20%、86.42%、7.38%.因此,混 凝效果的好坏直接决定溶解态的砷向颗粒态砷的转 化率以及含砷絮体的沉降性能,从而决定整个系统 对 As(V)的去除效果.

(3) 混凝的絮体对 As(V) 具有很好的吸附性 能. 吸附试验显示, 其吸附速率符合拟二级反应动力 学模型, 以化学吸附为 主. 吸附 等温线符合修正的 Freundlich 模型, $q_e = 12.764.1 \times (c_e/D)^{0.25442}$, $r^2 = 0.994$. 吸附具有一定的剂量依赖性.

(4) 当絮体回流点位于快速混合处时,回流比为50% 时,絮体回流能很好地起到减少混凝剂投量,促进混凝除 As (V)的作用.

参考文献:

- [1] 赵素莲,王玲芬,梁京辉.饮用水中砷的危害及除砷措施[J].
 现代顶防医学,2002,29(5):651-652.
- [2] Wickramasinghe S R, Han B, Zimbron J, et al. Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh[J]. Desalination 2004, 169: 224-231.
- [3] Gregor J. Arsenic removal during conventional aluminum-based drinking-water treatment[J]. Water Research, 2001, 35(7): 1659-1664.
- [4] Korngold E, Belayev N, Aronov L. Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers [J]. Desalination, 2001, 141(1):81–84.
- [5] Gu Z M, Fang J, Deng B L. Preparation and evaluation of GAGbased iron-containing adsorbents for arsenic removal [J]. Environmental Science Technology, 2005, 39(10): 3833-3843.

- [6] Cumbal L, Sengupta A. Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron (III) oxide nanoparticles: role of Donnan membrane effect [J]. Environmental Science Technology, 2005, 39(17):6508-6515.
- [7] Saifia H, Campderros M, Cerutti S, *et al*. Effect of operating conditions in removal of arsenic from water by nanofiltration membrane
 [J]. Desalination, 2005, **172**(2): 173-180.
- [8] Sato Y, Kang M, Kamei T, *et al.* Performance of nanofiltration for arsenic removal [J]. Water Research, 2002, 36(13): 3371-3377.
- [9] Han B, Runnells T, Zimbron J, et al. Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration [J]. Desalination, 2002, 145(1-3): 293-298.
- [10] Song S, Lopez-Valdivieso A, Hernandez-Campos D J, et al. Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcit e[J]. Water Research, 2006, 40(2): 364-372.
- [11] 苑宝玲,李坤林,邓临莉,等. 多功能高铁酸盐去除饮用水中 砷的研究[J].环境科学,2006,**27**(2):28-284.
- [12] Kim M J, Nriagu J. Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen[J]. Science of the Total Environment, 2000, 247: 71-79.
- [13] Hering J G, Chen PY, Wilkie J A, *et al.* Arsenic removal from drinking water during coagulation [J]. Journal of Environment Engineering, 1997, 13(8): 800-807.
- [14] 姚娟娟, 高乃云, 尚亚波, 等. 饮用水源砷污染的应急处理工艺
 研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(21):15-19.
- [15] Cumbal L, Sengupta A K. Arsenic Removal Using Polymer-Supported Hydrated Iron (III) Oxide Nanoparticles: Role of Donnan Membrane Effect [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 6508-6515.
- [16] Roberts L C, Hug S J, Ruettimann T, et al. Arsenic removal with iron(II) and iron(III) in waters with high silicate and phosphate concentrations[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 307-315.
- [17] 万蓉芳,高乃云,伍海辉,等.颗粒活性炭吸附饮用水中卤乙酸 特性研究[J].给水排水,2005,31(12):5-10.