

新型 PACl - 有机复合絮凝剂的混凝性能及其絮体特性研究

齐敦哲¹, 曾继军¹, 武仁超², 徐慧²

(1. 宁夏宁东水务有限责任公司, 宁夏 银川 751400; 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)

摘要: 针对目前广泛使用的无机高分子絮凝剂的分子量、吸附架桥能力与有机絮凝剂相比仍不足的问题, 将两种及以上的絮凝剂产品联合使用, 以获得良好的水处理效果。选择了不带电荷或带正电荷的有机絮凝剂与无机絮凝剂复合, 结果表明: 复合药剂中的有机成分对药剂的电荷特性有着重要的影响, 含量越高 Zeta 电位越高。复合药剂的 Zeta 电位随着碱化度 B 的增大呈现先升高后降低的趋势, 当 B 为 2.0 时, 形成了较多的多核羟基络合物, 所带电荷较高, 进一步增大 B 值会导致所带正电荷数下降。有机成分含量过高时, 会吸附在微小絮体表面, 使絮体进入复稳状态。分开投加混凝剂与助凝剂对 DOC 的去除效果最差, 复合产品中的无机组分和有机组分之间存在协同增效作用, 提高了对有机物的去除效果。

关键词: 无机絮凝剂; 强度因子; 恢复因子

中图分类号: TU991.24 文献标志码: A 文章编号: 1673-9353(2017)05-0001-05
doi: 10.3969/j.issn.1673-9353.2017.05.001

Investigation of coagulation performances and characteristics of flocs using the new composite coagulants

Qi Dunzhe¹, Zeng Jijun¹, Wu Renchao², Xu Hui²

(1. Ningdong Water Co. Ltd, Yinchuan 751400, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The molecular weight, adsorption ability and bridging effects of inorganic coagulant were insufficient compared to organic flocculants, and using the composite coagulants could guarantee the coagulation performances. Two kinds of organic flocculants (without charges and with positively charged polymer) were selected. The results indicated that the concentrations of organic polymer had significant effects on the charges of the composite coagulant, and the zeta potential increased with increasing the concentration of organic polymer. The zeta potential of compound coagulants increased with increasing the B value until 2.0. When the B value was larger than 2.0, the charge neutralization ability was decreased. A high concentration of organic polymer would cause the polymers adsorbed on the surfaces of the micro-flocculation. Dosing coagulant and flocculant separately led to lowest removal efficiency of DOC, while the synergistic effects between the inorganic and organic components of composite flocculants could improve removal efficiency of organic matters.

Key words: inorganic coagulant; strength factor; recovery factor

混凝被广泛应用于水和废水的处理中^[1-3],絮凝剂性能的好坏在一定程度上决定了混凝效果的优劣和运行费用的高低^[4-5]。与传统无机絮凝剂相比,无机高分子絮凝剂具有混凝效果好、投加量少、絮凝速度快、混凝效果受水质条件(例如浊度、pH、水温)影响小等优点^[6-11],但其分子量、吸附架桥能力与有机絮凝剂相比仍显不足。有机高分子絮凝剂具有絮凝速度快、用量少、受 pH 影响小、生成的污泥量少和处理时间短等优点,在水处理过程中得到了广泛应用。但由于其存在难生物降解、价格昂贵等缺陷,单独应用也受到了一定的限制^[12-15]。针对这些问题,在实际应用中可以将两种及以上的絮凝剂产品联合使用^[16-17],利用协同作用提高混凝效果。无机-有机复合絮凝剂能同时发挥无机和有机的优势,具有使用方便、投药量少、经济和应用范围广等优点。

笔者采用两种有机助凝剂(正电荷 PAM 与不带电荷 PAM)与常见的铝系混凝剂进行复合实验,考察复合混凝剂中无机成分与有机成分的比例(P)、无机成分的碱化度(B)、有机成分电荷密度对混凝过程的影响,以期水厂更好地应用复合混凝剂改善混凝效果提供指导。

1 材料与方 法

1.1 高岭土悬浊液与腐殖酸储备液

称取适量高岭土颗粒,以少量去离子水调和并用 NaOH 溶液调节 pH 值为 7.5。在高剪切条件下搅拌 30 min 静置 3 h 后用虹吸法取上半部分,以重量分析法标定高岭土颗粒浓度。称取一定量的腐殖酸固体粉末,加入至 0.01 mol/L NaOH 溶液中,在磁力搅拌器上缓慢溶解 24 h,然后将溶液通过 0.45 μm 滤膜,得到溶解性腐殖酸溶液。稀释不同比例后,标定其 TOC 浓度。

1.2 混凝剂的配制

无机混凝剂:利用慢速滴碱法制备^[18],将制备好的混凝剂置于冰箱内储存。为了考察混凝剂碱化度对混凝过程的影响,调整碱化度为 0.5,1.0,1.5,2.0 和 2.5。

铝系混凝剂与有机助凝剂复合药剂的配制:称取一定量的有机助凝剂,在不断搅拌的条件下使其溶解在 PACl 溶液中^[19],为保证分散均匀,在使用前均需对复合药剂做进一步的搅拌。

1.3 混凝实验条件

利用六联搅拌装置进行混凝实验,水样以 250 r/min 搅拌 0.5 min 混合均匀后,加入所需的混凝剂,再以 40 r/min 慢速搅拌 10 min 后沉淀 30 min,测定沉后水 DOC 和浊度。

1.4 絮体强度因子和恢复因子

为了考察絮体的强度与破碎之后的恢复能力,在 40 r/min 的慢搅结束之后,将转速提高到 200 r/min 破碎 5 min 后将转速降为 40 r/min 并慢速搅拌 10 min。采用 Mastersizer 2000 激光粒度仪监测过程中絮体粒径的变化,测定强度因子与恢复因子^[20]。

1.5 混凝水样的配制

利用 DOC 浓度为 685.12 mg/L 腐殖酸储备液稀释配制 HA 溶液(DOC 浓度为 2.5 mg/L),加入一定体积的高岭土储备液,使高岭土浓度为 30.0 mg/L。向溶液中加入 5.0 mmol/L NaNO_3 和 4.0 mmol/L NaHCO_3 以提供离子强度和碱度,采用 0.1 mol/L HCl 与 0.1 mol/L NaOH 调节水样的 pH 值。水样浊度为 29.7 NTU。

2 结果与讨论

2.1 P 对电荷特性的影响

为了考察 P 对电荷特性的影响,选择不带电荷的 PAM 与带正电荷的 PAM 进行对比,无机混凝剂选择碱化度为 2.0 的 PACl,结果见图 1。

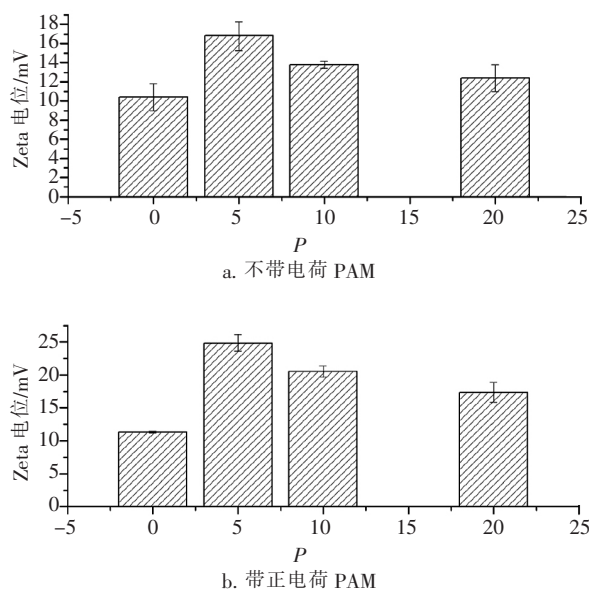


图 1 P 对电荷特性的影响

Fig. 1 Effect of P on the zeta potentials

由图 1. b 可以发现,由于所选 PAM 是一种具有高正电荷的阳离子聚合物, PACl 与其复合后, Zeta

电位明显升高,电中和能力增强。此外,复合药剂的 Zeta 电位随着 P 值的减小而增大,说明复合药剂中的有机成分对药剂的电荷特性有重要影响,含量越高 Zeta 电位越高。与带正电荷的 PAM 相比,不带电荷的 PAM 也可以增强混凝剂的电中和能力,这是因为有机助凝剂的存在会促进 $Al(III)$ 的水解,使单核羟基铝通过碰撞进一步聚合形成一系列多核羟基络合物。有机成分越高,水解程度越大,生成的多核羟基络合物含量也越多,带有的正电荷量越高。

2.2 B 对电荷特性的影响

选择不带电荷的 PAM 与带正电荷 PAM 进行对比,固定 P 为 5.0,不同 B 条件的 Zeta 电位见图 2。

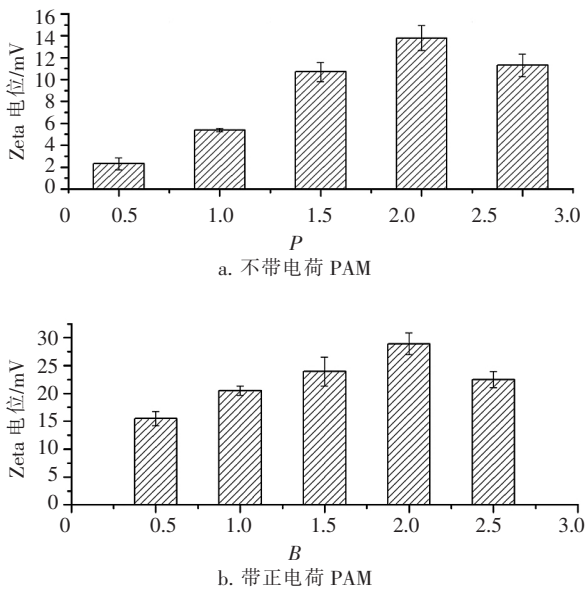


图 2 B 对电荷特性的影响

Fig. 2 Effect of B on the zeta potentials

可以看出,复合药剂的 Zeta 电位随着 B 值的增大呈现先增大后降低的趋势。当碱化度为 2.0 时,形成了较多的多核羟基络合物,所带电荷较高;进一步增大 B 值,所带电荷数下降。在实际使用复合药剂时,需要合理选择 B 值,力求达到最优的混凝效果。

2.3 P 对混凝过程的影响

为了考察 P 对混凝过程的影响,无机混凝剂选择碱化度为 2.0 的 PACI,选择不带电荷的 PAM 与带正电荷的 PAM 进行对比,结果见图 3。

从图 3. a 可以看出,3 种复合药剂对浊度的去除率随着投加量的增加均呈现先增大后降低的趋势。混凝剂投加量在 0.08 mmol/L 以下时,相同投

加量下浊度的去除率随有机成分的增加而升高。当投加量超过 0.08 mmol/L 时, $P=10$ 的复合药剂的浊度去除率最高。分析原因在于有机成分含量过高时,会吸附在微小絮体表面,使絮体进入复稳状态。图 3. b 表明 $P=10$ 的复合药剂对 DOC 的去除效果最佳,且复合药剂对 DOC 的去除率随着混凝剂投加量的增加而升高。当体系的 Zeta 电位变为正值时(混凝剂投加量为 0.10 mmol/L),混凝对 DOC 的去除率仍继续升高,这是因为复合药剂的混凝机理除了电中和作用之外,吸附架桥和网捕卷扫也在絮体形成过程中发挥了重要的作用。

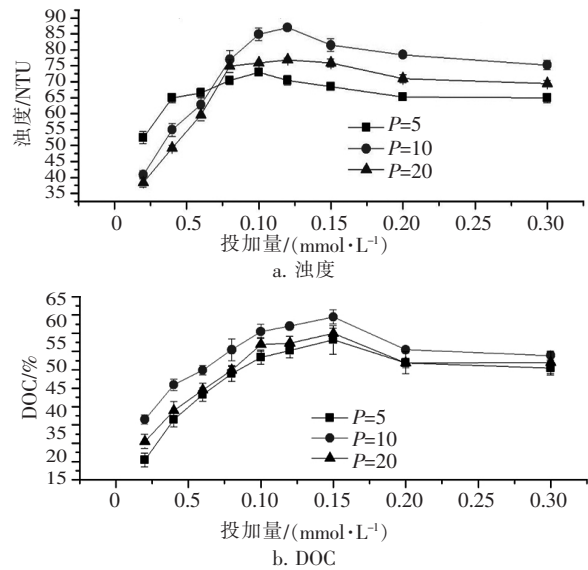


图 3 P 对复合药剂混凝效果的影响

Fig. 3 Effect of P on the coagulation performances

2.4 投加方式对混凝过程的影响

在复合药剂单独投加、无机混凝剂单独投加、无机混凝剂和有机助凝剂以不同次序先后投加的方式下,对浊度和 DOC 的去除效果见图 4。

由图 4. a 可以发现,在实验投加量范围内,4 种投加方式对浊度的去除率均随着投加量的增加呈现先升高再下降的趋势。在投加量较大时,均出现了不同程度的反浊现象,这是由于过量的絮凝剂造成絮体表面带正电荷而再次稳定。由图 4. b 可以看出,分开投加混凝剂与助凝剂对 DOC 的去除效果最差,这是因为 PAM 是有机组分,对水中的 DOC 有一定的贡献,它的投加在一定程度上降低了 PAC 对 DOC 的去除率。复合药剂对 DOC 的去除率则明显高于分开投加,复合产品中的无机组分和有机组分之间存在协同增效作用,提高了对有机物的去除效果。

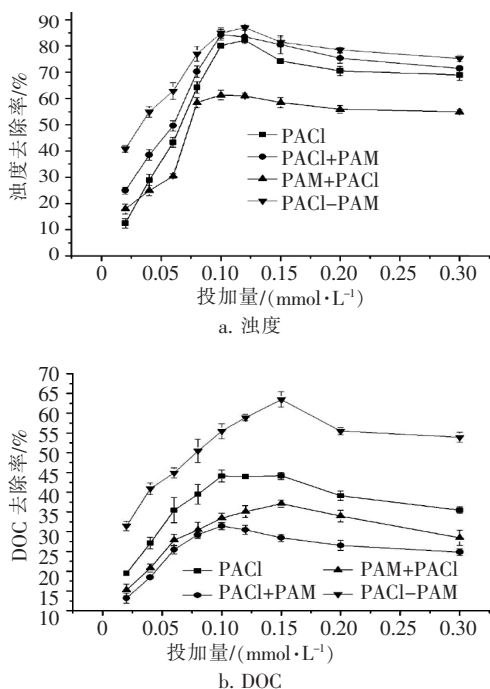


图 4 投加方式对混凝效果的影响

Fig. 4 Effect of feeding pattern on the coagulation performances

3 结论

① 复合药剂对电荷特性的影响实验表明: 带正电荷的 PAM 可以明显增强复合药剂的电中和能力, 不带电荷的 PAM 可以促进混凝剂中 Al 进一步水解, 增加其中有效成分 Al_b 的含量, 从而提高其电中和能力。

② 复合药剂的 Zeta 电位随着碱化度的增大呈现先升高后降低的趋势。当碱化度为 2.0 时, 形成较多的多核羟基络合物, 所带电荷较高, 复合药剂具有最强的电中和能力。

③ 不同无机与有机成分比例的复合药剂对浊度的去除率, 随着投加量的增加均呈现先升高后降低的趋势。混凝剂投加量超过最优点时, 出现了一定程度的反浊现象。当 Zeta 电位变为正值时, 混凝对 DOC 的去除率仍继续升高。

④ 由于 PAM 是有机组分, 对水中的 DOC 有一定的贡献, 因此分开投加混凝剂与助凝剂对 DOC 的去除效果最差, 明显低于复合药剂。

参考文献:

[1] Xu H, Xiao F, Wang D S. Effects of Al₂O₃ and TiO₂ on the coagulation process by Al₂(SO₄)₃(AS) and PACl in

kaolin suspension [J]. Separation and purification technology 2014, 124(1): 9-17.

[2] Xu H, Jiao R Y, Xiao F, et al. Effects of different coagulants in treatment of TiO₂-humic acid water and the aggregate characterization in different conditions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2014, 446: 213-223.

[3] Xu H, Jiang W, Xiao F, et al. The characteristics of flocs and zeta potential in nano-TiO₂ system under different coagulation conditions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 452: 181-188.

[4] 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 nano-particles (Fe-surface modified TiO₂ and Al₂O₃) on coagulation process [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2014, 446: 139-150.

[5] Xu H, Xiao F, Wang D S, et al. Survey of treatment process in Water Treatment Plant and the characteristics of flocs formed by two new coagulants [J]. Colloids and surfaces A 2014, 456: 211-221.

[6] Zemaitaitiene R J, Zliobaite E, Klimaviciute R, et al. The role of anionic substances in removal of textile dyes from solutions using cationic flocculant [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 214(1-3): 37-47.

[7] Zeng D, Wu J, Kennedy J F. Application of a chitosan flocculant to water treatment [J]. Carbohydrate Polymers 2008, 71(1): 135-139.

[8] Wang L J, Wang J P, Zhang S J, et al. A water-soluble cationic flocculant synthesized by dispersion polymerization in aqueous salts solution [J]. Separation and Purification Technology 2009, 67(3): 331-335.

[9] Van Benschoten J E, Edzwald J K. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride [J]. Wat Res, 1990, 24(12): 1519-1526.

[10] Van Benschoten J E, Jensen J N, Rahman M A. Effects of temperature and pH on residual aluminum in alkaline-treated waters [J]. Journal of Environmental Engineering, 1994, 120(3): 543-559.

[11] McCurdy K, Carlson K, Gregory D. Floc morphology and cyclic shearing recovery: comparison of alum and polyaluminum chloride coagulants [J]. Wat Res, 2004, 38(2): 486-494.

- [12] 高宝玉,王占生,汤鸿霄. 聚硅氯化铝(PASC)混凝剂的颗粒大小及分子量分布[J]. 中国环境科学, 1999, 19(4): 297-300.
- [13] 高宝玉,岳钦艳,王占生,等. 聚硅氯化铝(PASC)混凝剂的混凝性能[J]. 环境科学, 2000, 21(2): 46-49.
- [14] 石宝友,汤鸿霄. 聚合氯化铝与有机高分子复合絮凝剂的电荷特性及其絮凝作用[J]. 环境化学, 1999, 19(4): 302-308.
- [15] Wei J C, Gao B Y, Yue Q Y, *et al.* Comparison of coagulation behavior and floc structure characteristic of different polyferric-cationic polymer dual-coagulants in humic acid solution[J]. *Wat Res* 2009, 43(3): 724-732.
- [16] Feng C H, Tang H X, Wang D S. Differentiation of hydroxyl-aluminum species at lower OH/Al ratios by combination of ^{27}Al NMR and Ferron assay improved with kinetic resolution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 305(1-3): 76-82.
- [17] Ahmad A L, Wong S S, Teng T T, *et al.* Improvement of alum and PACl coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 137(3): 510-517.
- [18] Yu W, Gregory J, Campos L C. Breakage and re-growth of flocs: Effect of additional doses of coagulant species [J]. *Wat Res* 2011, 45(20): 6718-6724.
- [19] Sun C Z, Yue Q Y, Gao B Y, *et al.* Effect of pH and shear force on flocs characteristics for humic acid removal using polyferric aluminum chloride-organic polymer dual-coagulants [J]. *Desalination*, 2011, 281(20): 243-247.
- [20] Xu W Y, Gao B Y, Wang Y, *et al.* Role of Al13 species in removal of natural organic matter from low specific UV absorbance surface water and the aggregates characterization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(3): 926-934.



作者简介: 齐敦哲(1968-), 男, 宁夏石嘴山人, 正高级工程师, 从事水利工程运行管理工作。

E-mail: xhwan_1985@aliyun.com

收稿日期: 2017-09-06

版权声明

本刊稿件接受发表后,所刊稿件之复制权、发行权、信息网络传播权、改编权、汇编权及其他有可能转让的著作权均于本刊刊发之日转由本刊享有。稿件刊出后,所有版权费用以稿酬的形式一次付清。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意本刊上述声明。

(本刊编辑部)