

PFS-PDM 复合混凝剂对微污染河水的强化混凝处理

黄曼君,李明玉*,任 刚,曹 刚,宋 琳 (1.暨南大学环境工程系,广东 广州 510630; 2.暨南大学水处理工程研究中心,广东 广州 510630)

摘要: 用聚合硫酸铁(PFS)和聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDM)制备了复合混凝剂—聚合硫酸铁-聚二甲基二烯丙基氯化铵(PFS-PDM),并对微污染的流溪河水源水进行了强化混凝处理,对比分析了复合混凝剂与 PFS 2 种处理的混凝效果.结果表明,与单独用 PFS 相比,用复合混凝剂处理冬季微污染流溪河水源水时,其对浊度、UV₂₅₄ 及藻类去除能力更强;当投加量为 3mg/L(以 Fe 计)时,PFS-PDM 复合混凝剂的去浊率、除藻率和 UV₂₅₄ 去除率,分别提高 22.1%、19.5%、14.9%,表现出优良的强化混凝效果.

关键词: PFS-PDM 复合混凝剂; 微污染水源水; 浊度; 藻类; UV₂₅₄

中图分类号: X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2011)03-0384-06

Enhanced coagulation treatment of micro-polluted Liuxi River water with the composite coagulant of PFS-PDM.
HUANG Man-jun, LI Ming-yu*, REN-Gang, CAO Gang, SONG Ling (1.Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510630, China; 2.Development Center of Water Treatment Technology, Jinan University, Guangzhou 510630, China). *China Environmental Science*, 2011,31(3): 384~389

Abstract : The composite coagulant of PFS-PDM — was prepared by polyferric sulfate and poly (dimethyldiallylammonium chloride). The enhanced coagulation treatment of micro-pollution Liuxi River water was studied with the composite coagulant of PFS-PDM. The treatment efficiency of the Liuxi River water with PFS and PFS-PDM were compared and analyzed. The experimental results showed that the removal efficiency of turbidity, UV₂₅₄, and algae from micro-polluted source water by the composite coagulant was higher than PFS. The removal efficiency of turbidity, algae and UV₂₅₄ increased by 22.1%, 19.5% and 14.9% respectively when PFS-PDM dosage was 3mg/L. The composite coagulant showed better enhanced coagulation performance.

Key words: composite flocculant; micro-polluted source water; turbidity; algae; UV₂₅₄

流溪河是广州市重要的水源地之一.随着工农业发展及城市化进程的加快,流溪河受到了一定程度的污染.在秋冬季少雨季节,流溪河水量减少,水体污染相对较重.同时因冬季水温低和浊度低,普通无机混凝剂如 PAC(聚合氯化铝)和 PFS(聚合硫酸铁)的混凝效果较差,对微污染原水中的有机物、藻类和悬浮物的去除效果不够理想,从而对安全供水产生一定的影响.因此,如何基于水厂现有的常规工艺,采用强化混凝技术提高水中污染物的去除率,研究开发高效复合型混凝剂,已成为水处理材料领域内的发展方向之一^[1-3].

目前,针对有机无机复合型混凝剂的研究,多数集中在铝盐与有机物高分子絮凝剂的复配方面^[4-7].与铝盐比较,铁盐混凝剂具有混凝反应快、

沉降速度快、低温效果好、价格低廉和无毒等特点^[8].但单纯的无机铁盐混凝剂仍存在静电中和能力弱、对胶体颗粒和溶解性有机物的吸附架桥能力较差、投药量大和产泥量多等不足.聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC,以下简称 PDM)则具有分子量高、阳离子电荷密度高、静电中和能力和吸附架桥能力强、投加量小和产泥量少等优点.故若将 PDM 与聚合硫酸铁(PFS)复合,制备成复合型混凝剂,并用于微污染水源水的净化处理,可望达到优势互补或协同、实现强化混凝,提供污染物去除率的目的.为此,本实验以 PFS 与

收稿日期: 2010-07-28

基金项目:广州市科技计划项目(2010Z1-E141);广东省科技计划项目(2008A030202010);广东高校水处理材料产学研示范基地项目

* 责任作者, 教授, tlimy@jnu.edu.cn

PDM 为主要原料,制备了 PFS-PDM 复合混凝剂,将其用于秋冬季广州流溪河下游水源水的强化混凝处理.并与单独采用 PFS 处理的效果进行对比,为 PFS-PDM 复合混凝剂在微污染水源水处理中的应用提供依据.

1 实验部分

1.1 仪器与材料

主要仪器:电子恒速搅拌器、电热恒温水浴锅、智能型六联混凝搅拌机、pHS-25 型 pH 计、GDS-3B 光电式浊度仪、UV55B 紫外可见分光光度计、Malvern Zetasizer Nano 电位分析仪、SW-1 功率调节万用电炉.主要材料:聚合硫酸铁(PFS,自制,含 Fe11%);聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDM,自制,溶解性固体含量 40%,选取 0.68 dL/g 和 1.4dL/g2 种特征黏度).

1.2 复合混凝剂的制备

分别取 200g PFS 于 2 个 500mL 反应器中,加热搅拌至 50~60℃;然后,再取特性黏度为 0.68dL/g 和 1.40dL/g 的 2 种 PDM 各 10g,分别加入到上述 2 个盛有 PFS 的反应器中,保温搅拌分散至形成均相溶液,即得到 2 种有机无机复合型混凝剂:PFS-PDM_{0.68} 和 PFS-PDM_{1.40},备用.

1.3 水样

本实验所用的原水水样,均于秋冬季取自广州流溪河水下游(珠江北航道).水源水水质见表 1.

表 1 流溪河水的水质

Table 1 Quality of Liuxi River rawwater

浊度(NTU)	温度(℃)	pH 值	UV ₂₅₄	藻(10 ⁷ 个/L)
15.6~18.0	10~13	7.1~7.8	0.114~0.125	1.4~2.7

1.4 水的混凝处理方法

取 1000 mL 流溪河水样 6 份,分别加入到体积为 1 L 的 6 个混凝搅拌杯中,按照设定的搅拌程序进行混凝处理(在快速搅拌过程中加混凝剂),搅拌结束后静置沉淀 10min,并于液面下约 2cm 处取上清液测定浊度、UV₂₅₄ 及藻总量等水质指标.

1.5 ζ 电位的测定

取 1000mL 水样于混凝搅拌杯中,加入一定

量的混凝剂后,按照 500r/min 的转速混凝搅拌 1min,然后用微量进样器取样注入石英检测池中,在 Malvern Zetasizer Nano 电位分析仪上测定 ζ 电位.

2 结果与讨论

2.1 不同混凝剂对去浊率的影响

为考察 PFS 和 PFS-PDM_{0.68} 与 PFS-PDM_{1.40} 3 种不同的混凝剂对流溪河微污染水源水的处理效果,将 3 种药剂按不同的投加量(复合混凝剂以 Fe 计,PDM 投量为复合混凝剂中 PDM 含量,下同)加入到原水中,按照 1.4 节中的试验方法进行混凝处理,投药量与去浊率之间的关系见图 1.

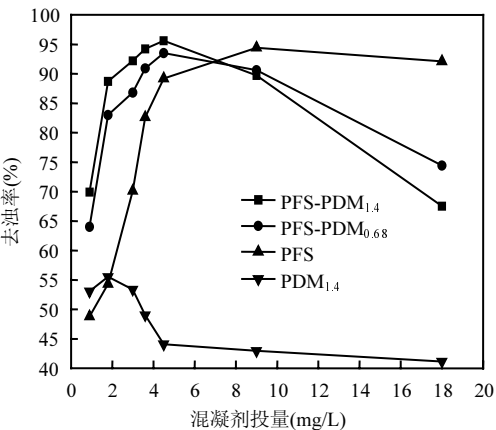


图 1 混凝剂投加量对去浊率的影响

Fig.1 Effect of coagulants dosages on turbidity removal rates

从图 1 知,随着 PFS、PFS-PDM_{1.40} 和 PFS-PDM_{0.68} 投加量的增加,其去浊率均呈现出先升高后下降的变化趋势.在较低投加量 0.9~4.5mg/L 范围内,与单独用 PFS 相比,复合混凝剂 PFS-PDM_{1.40} 和 PFS-PDM_{0.68} 去浊率,分别提高 5%~18%、5%~16%.因 PDM 属阳离子高分子物质,PDM 与 PFS 复合后,一方面 PDM 所带的正电荷与 PFS 所带正电荷的相互叠加,使复合混凝剂的电中和能力大大增强.这可从混凝剂投加量与 ζ 电位的关系曲线(图 2)中看出(流溪河水的 ζ 电位平均 -18.7mV),在药剂投加量相同时,用

PFS-PDM_{1.40} 和 PFS-PDM_{0.68} 处理后的水中颗粒物的 ζ 电位,明显高于 PFS 处理后的 ζ 电位.另一方面,PDM 的高分子链使复合混凝剂的架桥、卷扫能力也得以增强,表现为絮凝体更大、沉降速度更快.以上两个方面的作用,使复合混凝剂的混凝去浊效果得到较大提高^[9-10].

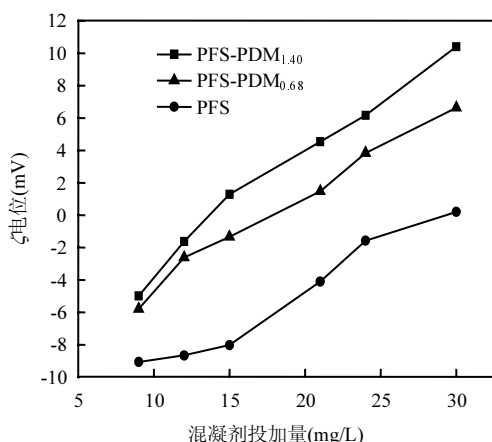


图2 混凝剂投加量与 ζ 电位的关系

Fig.2 zeta potential changes under different dosages of coagulants.

此外,还可看出复合混凝剂的去浊率与PDM的特性黏度有关,具有较高特性黏度的PFS-PDM_{1.40} 优于 PFS-PDM_{0.68},因随特性黏度增大,相对分子质量升高,吸附架桥能力增强,从而使絮凝效果变好.同时,较高特性黏度的PDM,具有更长的分子链,和较多的正电荷点位,更易吸附水中胶粒和更有效地中和颗粒表面负电荷^[11].

但是,当投加量超过约4.5mg/L后,2种复合混凝剂的去浊效果开始下降.这可能是由于胶体颗粒在吸附了过多的PDM之后,吸附层有助于分散,空间位阻增大,因而增大了颗粒间的排斥作用,从而使水体颗粒出了再悬浮,再稳定的现象^[11].

2.2 不同混凝剂对水中UV₂₅₄的去除

UV₂₅₄ 作为 TOC 和三卤甲烷的生成潜能 (THMFP) 浓度的一种很好的替代参数,其测定方法具有快速、简便的特点^[12].故选取 UV₂₅₄ 作为强化混凝的去除对象之一,研究不同混凝剂对其去除效果,实验结果如图3所示.从图3可知,随着3种混凝剂投加量的增加,UV₂₅₄ 的去除率也随着

升高.3种混凝剂对UV₂₅₄ 去除的能力强弱依次为:PFS-PDM_{1.40}>PFS-PDM_{0.68}>PFS.可见,在相同投药量下,复合混凝剂PFS-PDM对UV₂₅₄ 的去除效果更好.UV₂₅₄ 代表的主要是溶解性的具有不饱和结构的天然有机物和其他有机污染物的总量.这些物质所带的官能团,电子云密度大,在水中呈较强负电性.在复合混凝剂中,具有很高阳离子度的聚阳离子PDM与PFS协同,显著提高了复合混凝剂PFS-PDM及其水解产物氢氧化铁絮体对有机物的吸附能力.有文献报道^[13],PDM能吸附对UV₂₅₄ 值有贡献的高分子消毒副产物(DBPs)的前驱物.因此,复合混凝剂PFS-PDM能表现出比PFS更显著的UV₂₅₄ 去除效果.本实验中,在投加量为3.0mg/L时,PFS-PDM_{1.40}、PFS-PDM_{0.68} 和PFS对UV₂₅₄ 的去除率分别为28%、15.9%和13%.该结果与文献^[14]的报道相类似.

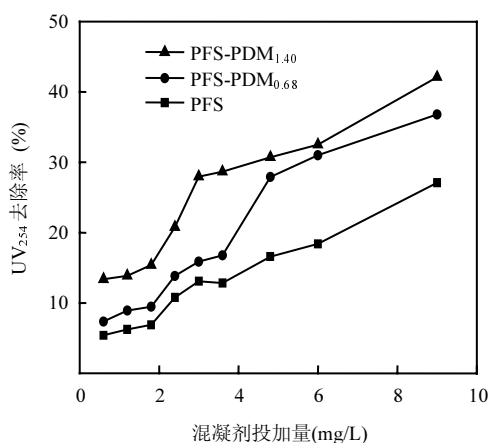


图3 药剂投加量对UV₂₅₄去除率的影响

Fig.3 Effect of coagulants dosages on UV₂₅₄ removal rates

2.3 不同混凝剂的除藻效果对比

藻类表面带负电荷,其代谢产物会吸附在藻细胞表面,增加负电性;藻类的形状及游动性,使其脱稳和凝聚的难度增大^[15].这使得采用普通混凝剂通过混凝沉淀方法去除微污染水中藻类的效果不佳.提高混凝剂对藻类细胞表面负电荷的静电中和能力、强化凝聚和絮凝沉淀作用,是强化混凝除藻的关键所在.PDM与PFS复配后形成

无机有机复合型混凝剂后,不仅使复合混凝剂的电中和能力显著提高,而且也会使其对藻类的絮凝和沉降效果明显增强.图 4 显示了 PFS-PDM 与 PFS 在除藻方面的对比结果.可以看出,与单独使用 PFS 相比,复合混凝剂 PFS-PDM 对微污染溪流河水中的藻类去除率明显提高.另外,与图 1 相比较,除藻率与去浊率呈正相关性,这说明在溪流河水中,由藻类产生的浊度在原水浊度中占较大比例,当通过强化混凝去除藻类时,相应的余浊也随之下降.当加药量控制为 3.6mg/L 时,3 种混凝剂的除藻率分别为 91.2%、81.3%、69.1%,PFS-PDM 比 PFS 除藻率提 12.2%~22.1%.

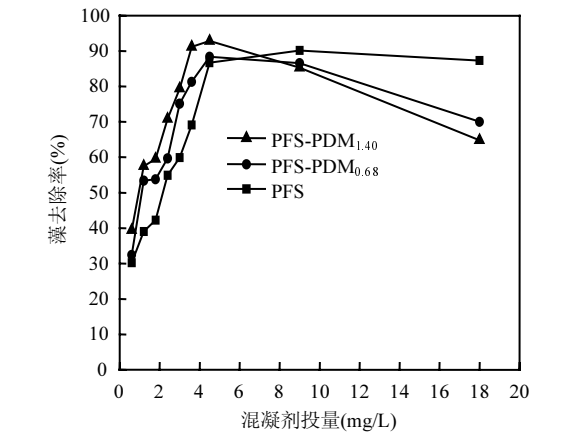


图 4 投加量对藻类去除率的影响

Fig.4 Effect of coagulants dosages on algae removal rates

2.4 复合混凝剂絮凝沉降性能及其絮体特性

图 5 为在混凝剂投量为 3.6mg/L 时,除浊率与静置沉淀时间之间的关系.由图 5 可知,在相同的沉淀时间下,2 种复合混凝剂的除浊率明显好于 PFS,其中特性黏度高的 PFS-PDM_{1.40}除浊效果较好.另外,从实验现象可以观察到,PFS 形成的絮体比较细小、沉降慢,PFS-PDM 形成的絮体不仅粗大密实,而且絮体沉降速度快、沉渣量少.

2.5 初始 pH 值对复合药剂除浊和去除 UV₂₅₄ 的影响

水的初始 pH 值会影响混凝剂的水解速度和形态转化,从而影响到对浊度和 UV₂₅₄ 的去除效果.在 3 种混凝剂的投药量均为 2.4mg/L 的条件

下,pH 值与去浊率之间的关系如图 6 所示.

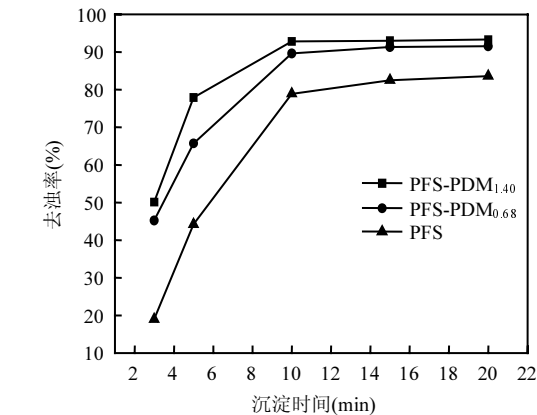


图 5 不同沉淀时间下的浊度去除率

Fig.5 Effect of setting time on turbidity removal rates rates

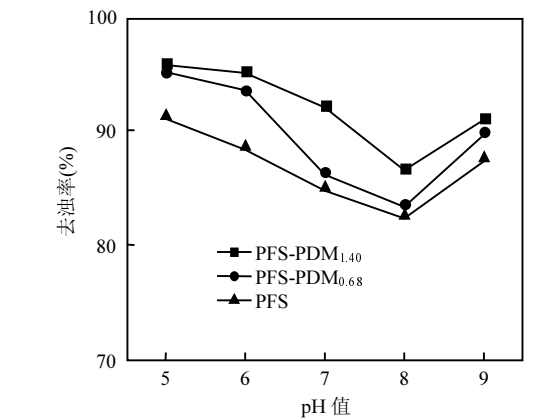


图 6 pH 值对去浊率的影响

Fig.6 Effect of coagulants on turbidity removal rates at different pH

由图 6 知,当 pH 值在 5~9 的范围内递增时,3 种混凝剂对浊度的去除率,均呈先下降后升高的变化趋势,且复合混凝剂 PFS-PDM 的去浊效果明显优于 PFS.该结果与图 7 中用 3 种混凝剂处理后水中微粒的 ζ 电位变化,基本保持一致.这表明 PFS-PDM 优良的静电中和能力是其去浊效果优于 PFS 的关键.同时,在 PFS-PDM 中,高分子 PDM 还具有较好的吸附、架桥、卷扫和絮凝能力,这也是 PFS-PDM 优于 PFS 的重要原因之一.由图 6 还可以看出,在 pH 值为 5~6 的弱酸性范围

内,几种混凝剂均表现出相对较好的除浊效果.这与文献[16]报道的用铁盐混凝处理微污染流溪河水时的结果相类似.

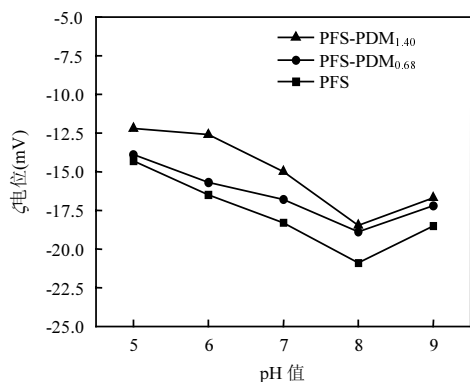


图7 不同 pH 值下水体的 ζ 电位

Fig.7 Effect of pH on zeta potential

另外,pH 值对水中 UV₂₅₄ 的去除也影响较大,其结果如图 8 所示.当 pH 值在 5~9 范围内递增时,UV₂₅₄ 去除率由高到低不断下降,其中 PFS 对 UV₂₅₄ 去除率降幅更大.但在 pH 值为 5~6 时,PFS 和 2 种 PFS-PDM 对 UV₂₅₄ 的去除率差别很小,且去除率均较高.

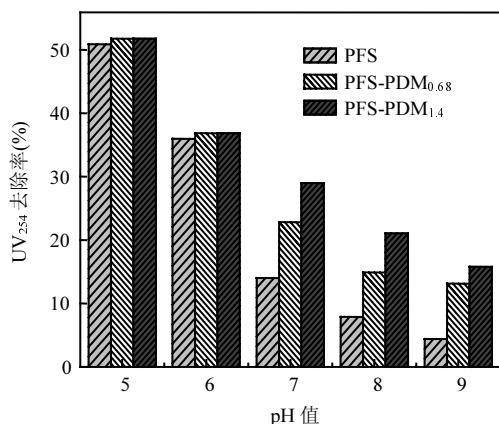


图8 pH 值对 UV₂₅₄ 去除效果的影响

Fig.8 Effects of pH on turbidity removal rates of UV₂₅₄

pH 值对水中 UV₂₅₄ 的去除率高低,不仅与混凝剂的种类有关,而且也与水质特性有关.UV₂₅₄ 作为水中可溶性有机物的替代参数,若要通过强化混凝将其去除,一是利用混凝剂水解后产生的

具有很大比表面积的氢氧化物絮体将其吸附;二是通过改变水中有机物的形态结构和带电特性,使其转化为易被混凝沉淀的形态.在 pH 值为 5~6 的弱酸性环境下,流溪河水中有有机物的质子化程度增加,这一形态结构上的转化,增加了有机物的憎水性,有利于混凝剂对其电性中和与吸附共沉淀.而在碱性条件下,水中的腐殖酸等天然有机物和带羧基的其他有机污染物被转化为有机盐,其水溶性和亲水性显著提高,难以通过混凝沉淀进行去除.可见,为了提高微污染流溪河水中 UV₂₅₄ 的去除率,减少氯化消毒副产物的产生量,在条件允许时,应考虑在适当低的 pH 值下,通过强化混凝进行处理.同时,也利于浊度和藻类的去除^[16].这对于提高供水水质,具有实际意义.

3 结论

3.1 与 PFS 相比,PFS-PDM 复合混凝剂对流溪河水的除浊、除藻及 UV₂₅₄ 的去除,具有更好的效果.PDM 具有的阳离子与 PFS 协同后所产生的静电中和能力、良好的架桥、卷扫和吸附能力,是 PFS-PDM 强化混凝能力强的关键所在.采用较高特性黏度 PDM_{1.40} 所得的复合混凝剂 PFS-PDM_{1.40} 性能更优.

3.2 PFS-PDM 复合混凝剂不仅有较好的强化混凝效果,而且所形成的絮凝体大、密实、沉降速度快、污泥产生量较少.

3.3 水的 pH 值对 PFS 和 PFS-PDM 处理微污染流溪河水有显著的影响.在 pH 值为 5~6 时,浊度、UV₂₅₄ 的去除率最高.复合混凝剂投药量仅为 2.4mg/L 时,浊度、UV₂₅₄ 去除率最高达 95.7%、50.9%.低 pH 值环境有利于水中污染物的强化混凝去除.

参考文献:

- [1] Ovenden C, Xiao H. Flocculation behavior and mechanisms of cationic inorganic microparticle/polymer systems [J]. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2002,197:225-234.
- [2] Tian B H, Fan B, Peng X J, et al. A cleaner two step synthesis of high purity diallyldimethylammonium chloride monomers for flocculant preparation [J]. Journal of Environmental Sciences, 2005,17:798-801.

- [3] Yan M Q, Wang D S, You S J, et al. Enhanced coagulation in a typical North-China water treatment plant [J]. Water Research, 2006,40:3621-3627.
- [4] 高宝玉,王 燕,岳钦艳,等.PAC 与 PDMDAAC 复合絮凝剂中铝的形态分布 [J]. 中国环境科学, 2002,22(5):472-476.
- [5] 石宝友,汤鸿霄.聚合铝与有机高分子复合絮凝剂的絮凝性能及吸附特性 [J]. 环境科学, 2000,21(1):18-22.
- [6] 王 倩,王 燕,高宝玉,等.复合混凝剂混凝-超滤-氯消毒处理模拟原水的研究 [J]. 中国环境科学, 2010,30(3):339-344.
- [7] 李潇潇,张跃军,赵晓蕾,等.硫酸铝/PDM 复合混凝剂对夏季太湖水的混凝脱浊 [J]. 中国环境科学, 2008,28(4):294-298.
- [8] Tenny A M, Derka J. Hydroxylated ferric sulfate-an aluminum slat alternative [J]. Water Supply, 1992,10:167-174.
- [9] 王 燕,高宝玉,岳钦艳,等.聚合铝基复合絮凝剂的特性 [J]. 环境科学, 2004,25(增刊):70-73.
- [10] 高宝玉,王 燕,岳钦艳,等.聚合铝基复合絮凝剂的电荷特性及絮凝作用 [J]. 环境科学, 2003,24(1):103-106.
- [11] 岳钦艳,赵华章,高宝玉.二甲基二烯丙基氯化铵聚合物的除浊性能研究 [J]. 工业水处理, 2002,22(3):26-31.
- [12] Edzwald J K. Coagulation in drinking water treatment:particles, organicsand coagulants(A).Control of organic material by coagulation and flo-separation process [J]. Water Science and Technology (C), 1993, 27(11):21-35.
- [13] Chang E E, Chiang P C, Tang W Y, et al.Effects of polyelectrolytes on reduction of model compounds via coagulation [J]. Chemosphere, 2005,58(8):1141-1150.
- [14] Wei J C, Gao B Y, Yue Q Y. Comparison of coagulation behavior and floc structure characteristic of different polyferric-cationic polymer dual-coagulants in humic acid solution [J]. Water Research, 2009,43:724-732.
- [15] Steynberg M C, PieterseA J H, Geldenhuys J C. Improved coagulation and filtration of algae as a result of morphological and behavioural changes due to pre-oxidation [J]. Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, 1996,45(6): 292-298.
- [16] 李明玉,潘 倩,王丽燕,等.不同混凝剂对流溪河水源水中藻类去除的对比研究 [J]. 中国环境科学, 2010,30(11):1484-1489.

作者简介: 黄曼君(1983-),女,湖南邵阳人,暨南大学硕士研究生,主要从事水处理工程与技术、水处理药剂研究与应用等工作。

环境保护部发布《稀土工业污染物排放标准》

环境保护部日前发布《稀土工业污染物排放标准》,自 2011 年 10 月 1 日起实施.环境保护部有关负责人表示,这是“十二五”期间环境保护部发布的第一个国家污染物排放标准,标准的制定和实施将有利于提高稀土产业准入门槛,加快转变稀土行业发展方式,推动稀土产业结构调整,促进稀土行业持续健康发展.

这位负责人介绍说,稀土是不可再生的重要战略资源,在国民经济各部门中的应用日益广泛.经过多年发展,我国稀土产业规模不断扩大,但稀土行业发展中仍存在非法开采、产能过剩、生态环境破坏和资源浪费等问题,严重影响了行业的健康发展.统计数据显示,我国的稀土储量占全球 36%,产量则占世界 97%.由于过度开发,我国的稀土资源储量下降迅速,稀土生产过程中的环境污染问题日益突出.以氨氮为例,稀土行业每年产生的废水量达 2000 多万吨,其中氨氮含量 300~5000mg/L,超出国家排放标准十几倍至上百倍.由于没有针对稀土工业特点的污染物排放标准,长期以来,稀土工业企业污染物排放管理和建设项目的环境影响评价、设计和竣工验收等,只能执行综合类污染物排放标准,稀土行业生产过程中排放的特征污染物始终未能得到有效控制.

为解决稀土行业存在的问题,提升开采、冶炼和应用的技术水平,保护国家宝贵的稀土战略资源,环境保护部开展了稀土工业排放标准的制定工作.《稀土工业污染物排放标准》根据稀土工业企业生产工艺、生产装备的特点和原辅材料的成分,以稀土工业企业生产中排放的主要污染物作为控制项目,对稀土行业废水、废气和放射性物质的排放控制等方面都作了明确规定.

为防止企业稀释排放,标准中还规定了单位产品基准排水量和单位产品基准排气量.标准适用于我国境内从事稀土矿山开采至稀土金属、合金生产的各种规模特征生产工艺和装置的水、废气污染物排放管理,以及稀土工业建设项目的环境影响评价、设计和竣工验收.