

祝苑,潘丁瑞,汪艳,等. 新型助凝剂海藻酸钠的助凝效能及作用机制研究[J]. 环境工程技术学报,2019,9(6):680-684.

ZHU Y, PAN D R, WANG Y, et al. Study on coagulation aid efficiency and mechanism of new coagulant sodium alginate[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2019, 9(6): 680-684.

新型助凝剂海藻酸钠的助凝效能及作用机制研究

祝苑,潘丁瑞,汪艳,成淑媛,王立章,王倩,赵爽*

江苏师范大学化学与材料科学学院,江苏 徐州 221000

摘要 将海藻酸钠(SA)作为助凝剂,与混凝剂聚合氯化铝(PAC)复配使用,在模拟地表水样的混凝处理中探究其助凝效能,并考察溶液pH对混凝效果的影响,同时通过混凝出水Zeta电位分析其助凝作用机理。结果表明:对模拟地表水样,PAC与SA复配使用时最佳投加量分别为4.00及0.06 mg/L,此时浊度和 UV_{254} 的去除率分别可达81.9%和78.7%;溶液pH对混凝效果的影响较大,在pH为7.00时SA的助凝效果最佳,此时浊度及 UV_{254} 的去除率分别可达84.0%和83.7%。与传统助凝剂聚丙烯酰胺(PAM)的对比研究表明,在各自最佳使用条件下,SA可以得到与PAM相当的助凝效果,且SA的投加量远低于PAM,具有较大的成本优势。

关键词 海藻酸钠;助凝剂;混凝效能;pH;作用机制

中图分类号:X703 文章编号:1674-991X(2019)06-0680-05 doi:10.12153/j.issn.1674-991X.2019.05.150

Study on coagulation aid efficiency and mechanism of new coagulant sodium alginate

ZHU Yuan, PAN Dingrui, WANG Yan, CHENG Shuyuan, WANG Lizhang, WANG Qian, ZHAO Shuang
School of Chemistry and Materials Science, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221000, China

Abstract Sodium alginate (SA) was used as coagulant aid, combined with the coagulant of polyaluminium chloride (PAC), to explore its coagulation aid efficiency in the coagulation treatment of simulated surface water samples, and the effect of solution pH on coagulation efficiency investigated. Also its coagulation aid mechanism was analyzed by the measurement of Zeta potential of the coagulation effluent. Results showed that the optimal dosage of PAC and SA was 4.00 mg/L and 0.06 mg/L for simulated surface water samples. Under this condition, turbidity and UV_{254} removal rates reached 81.9% and 78.7%, respectively. Coagulation efficiency was influenced dramatically by solution pH, and coagulation aid effect of SA was best when pH was 7.00. In this condition, turbidity and UV_{254} removal rate could reach 84.0% and 83.7%, respectively. Additionally, comparative study results showed that coagulation aid efficiency of SA was equal to that of traditional coagulant aid PAM under the optimal conditions. However, SA dosage was much lower than that of PAM, which was a great cost advantage in water treatment.

Key words sodium alginate; coagulant aid; coagulation efficiency; pH; coagulation mechanism

在传统的水处理工艺中,混凝沉淀是应用最为普遍且成本较低的关键技术环节,其决定着后续流程的运行工况及最终的出水水质^[1-2]。传统的混凝剂虽然有良好的除浊效果,但对有机物的去除并不理想^[3-5],因而往往采用混凝剂与助凝剂配合使用以提高有机物的去除率。所用助凝剂多为人工合成

的高分子物质^[6],其中聚丙烯酰胺(PAM)因其良好的助凝效能成为目前国内普遍使用的助凝剂^[7-8]。但随着其大规模的市场化应用,也暴露出许多问题:如Zhu等^[9]研究发现,PAM的水解单体——丙烯酰胺对神经系统有较大的损伤作用,且在污泥处置过程中难以被生物降解,会产生严重的二次污染;安东

收稿日期:2019-04-16

基金项目:江苏省高校自然科学研究面上项目(17KJD610004);江苏省自然科学基金青年项目(BK20170238)

作者简介:祝苑(1997—),女,主要从事新型水处理药剂的研究,15252086702@163.com

* 责任作者:赵爽(1991—),女,讲师,博士,主要从事水污染控制与资源化研究,zhaoshuang5186@163.com

等^[10]发现,在饮用水处理过程中,PAM的使用在后续氯消毒过程中会增加强致癌性消毒副产物——亚硝基二甲胺的生成风险。因此,寻求具备良好絮凝效能而又安全无毒、易生物降解的新型助凝剂代替PAM,是目前我国水质安全净化的迫切需求。

针对PAM的使用带来二次污染的致命缺陷,人们把关注点转向具有良好生物降解性的天然高分子助凝剂^[11-12]。海藻酸钠(SA),又称褐藻胶,是从褐藻类的海带或马尾藻中提取的一种聚阴离子多糖碳水化合物^[13-14]。其线型高分子结构可以穿过水膜,通过所含有的羟基、羧基等官能团与混凝剂中的金属离子及其聚合物形成螯合网状结构,在发挥混凝剂电中和作用的同时发挥交联网状结构的网捕作用,从而提高混凝效能。因此,SA理论上可作为天然高分子助凝剂使用。目前SA在食品、医学及印染行业应用广泛^[15-16],而在水处理领域的应用并不多。基于以上情况,笔者以SA与常规混凝剂聚合氯化铝(PAC)复配使用处理地表水模拟水样,考察SA的助凝效能及作用机制,并优化其最佳的使用条件,以期在提高水处理效能的同时为其市场化应用提供理论依据。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

盐酸、氢氧化钠、六水合氯化铝、腐殖酸(HA)、无水碳酸钠、聚丙烯酰胺,均为分析纯;高岭土,为工业级产品;所有溶液制备与样品的稀释均使用去离子水。

SA(购自国药集团化学试剂有限公司)是由1,4-聚-β-D甘露糖醛酸和α-L古罗糖醛酸组成的线性聚合物,分子式为 $[C_6H_7O_6Na]_n$,结构单元分子量理论值为198 Da,SA溶于水后,测得其溶液pH为7.68~7.74,Zeta电位为 (-38.00 ± 0.20) mV。

1.2 试验仪器

所用的仪器与设备见表1。

表1 仪器型号及生产厂家

仪器名称	规格型号	生产厂家
浊度计	2100Q	哈希公司
紫外可见分光光度计	TU-1950	北京普析通用
PH计	PHS-3C	郑州宝晶电子科技
恒温磁力搅拌器	IT-07A-3	上海一恒科学仪器
电子天平	AL104	梅特勒-托利多仪器
六联电动搅拌器	MY3000-6M	武汉市梅宇仪器
Zeta电位及纳米粒度分析仪	90Plus PALS	美国布鲁克海文仪器

2 试验方法

2.1 腐殖酸-高岭土模拟地表水样的制备

腐殖酸储备液的制备(1.0 g/L):称取0.5 g腐殖酸溶于300 mL去离子水中,加入0.2 g NaOH以提供弱碱性溶解环境,在磁力搅拌器上搅拌40 min,定容至500 mL。

高岭土储备液的制备(5.00 g/L):称取5.00 g高岭土溶于800 mL去离子水中,在磁力搅拌器上搅拌30 min,转入1 000 mL量筒中,静置10 min后吸取500~600 mL上清液作为高岭土储备液。

取7 L自来水,加入70 mL腐殖酸储备液,搅拌均匀后加入一定量的高岭土储备液,使模拟水样的浊度为15 NTU左右^[17]。其水质指标如下:腐殖酸浓度为10.0 mg/L,浊度为 (15.00 ± 0.50) NTU,UV₂₅₄为0.27~0.29 cm⁻¹,DOC浓度为3.92~4.23 mg/L,pH为8.26~8.35,Zeta电位为 (-15.80 ± 0.40) mV,水温为20.0~22.5 °C。

2.2 混凝剂与助凝剂的制备

配制10 g/L(以Al计)的PAC储备液,具体配制方法参照文献[18]。

称取1.0 g SA,分多次加入到pH为2.0~3.0的去离子水中,在50.0~60.0 °C下搅拌溶解2.0 h;彻底溶解后调节溶液pH至7.0并定容,制得1.0 g/L的SA储备液。

2.3 混凝试验

混凝沉淀试验通过MY3000-6M型六联搅拌器进行。在烧杯中加入1 L模拟水样,搅拌均匀后投加一定量的混凝剂PAC,以300 r/min快速搅拌30 s,而后加入助凝剂SA,快速搅拌1 min;之后转入40 r/min慢速搅拌阶段,时间为15 min;最后静置沉淀30 min。取距液面2 cm处约100 mL的上清液进行相关水质指标的测定。

3 结果与分析

3.1 投加量对SA助凝效能的影响

测定PAC单独混凝试验出水的浊度和UV₂₅₄,计算浊度和有机物的去除率,评价其混凝效果并选出PAC的最佳投加量。根据预试验的优选结果,PAC投加量为2.0~7.0 mg/L,结果如图1所示。

图1表明,随着PAC投加量的增大,浊度去除率先升高后降低;当投加量大于4.0 mg/L时,浊度逐渐增大,溶液出现返混现象。随着PAC投加量的增大,UV₂₅₄的去除率逐步增加;但超过4.0 mg/L后

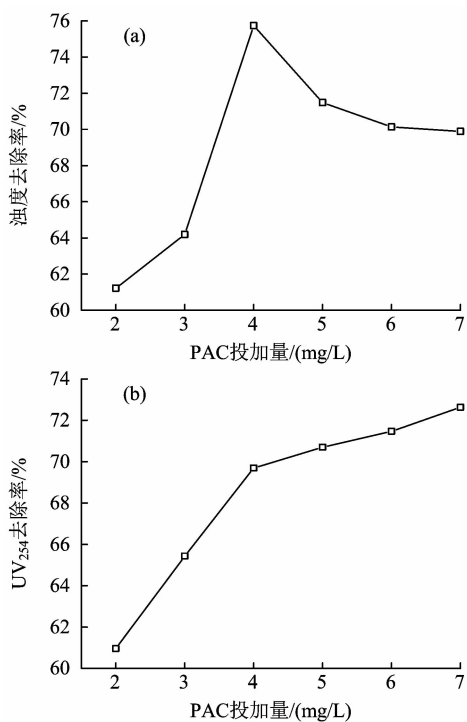


图 1 PAC 投加量对模拟地表水样混凝效能的影响

Fig. 1 Coagulation efficiency of PAC for simulated surface water samples

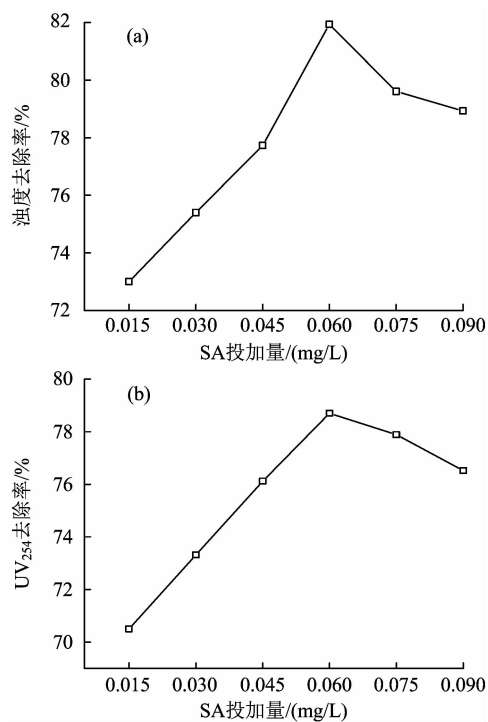


图 2 SA 投加量对模拟地表水样混凝效能的影响

Fig. 2 Coagulation efficiency of SA for simulated surface water samples

去除率增长趋势变缓;在投加量为 7.0 mg/L 时 UV₂₅₄ 去除率达到最大值 (73%)。综合考虑 PAC 的混凝效能与药剂成本等因素,选取 4.0 mg/L 为 PAC 的最佳投加量。在此基础上,分别选取 0.015、0.030、0.045、0.060、0.075 和 0.090 mg/L SA 与 4.0 mg/L 的 PAC 复配使用:在水样搅拌均匀后先加入 PAC,快速搅拌 30 s 再加入 SA,按照 2.3 节步骤进行试验。通过测定混凝出水浊度和 UV₂₅₄,考察 SA 的助凝效果;通过测定生成絮体的 Zeta 电位,分析 SA 的助凝作用机理。结果如图 2、图 3 所示。

对比图 2 和图 1 可见,PAC 与 SA 复配后,出水浊度与 UV₂₅₄ 的去除率随投加量的变化趋势与 PAC 单独使用时基本相同,但 PAC-SA 的混凝效能却远超 PAC 单独使用时:如在 PAC 投加量为 4.0 mg/L,0.060 mg/L 的 SA 能够将出水浊度和 UV₂₅₄ 的去除率分别提高 6.19 和 8.40 个百分点。而当 SA 投加量进一步增加时去除率反而下降。由图 3 可见,混凝过程中产生的絮体 Zeta 电位随着 SA 投加量的增加而逐步降低,表明 SA 发挥助凝作用的主要机理不是电中和作用。在本研究中,PAC 加入到混凝体系,产生大量带有正电荷的水解产物,能够快速降低胶粒之间的排斥力,进而形成微絮体。而随后加入

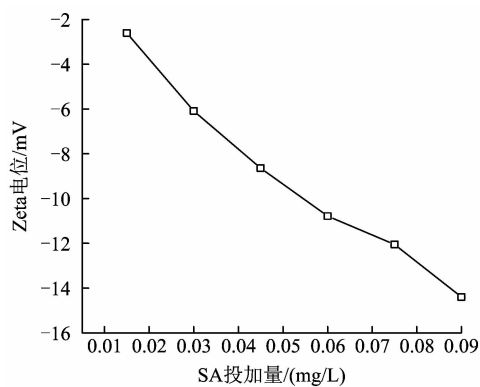


图 3 SA 投加量对絮体 Zeta 电位的影响

Fig. 3 Effect of SA dosage on floc Zeta potential

的 SA 具备大分子线性长链结构,能够较好地发挥吸附架桥作用,使得形成的微絮体快速增长成为粒度较大的絮体,具有更好的沉降性能。此外,SA 还可通过其自身所含有的羟基、羧基等官能团与 PAC 中的 Al³⁺ 及其聚合物形成螯合网状结构,在混凝过程中发挥较好的网捕作用,从而进一步提高混凝效能。然而,过量 SA 使得混凝体系中已经处于电中性的胶体表面又重新带上负电,因而颗粒间无法相互靠近,导致“再稳”现象发生,助凝效果反而下降。因此,选定 SA 的最佳投加量为 0.060 mg/L。

3.2 pH 对 SA 助凝效能的影响

水样的 pH 对混凝效能有着显著的影响,通过盐酸和氢氧化钠溶液调节水样的 pH 分别为 4.00、5.00、6.00、7.00、8.00 和 9.00。在 PAC 投加量为 4.00 mg/L,SA 投加量为 0.060 mg/L 条件下进行混凝处理,考察 pH 对 SA 助凝效能的影响,结果如图 4 所示。

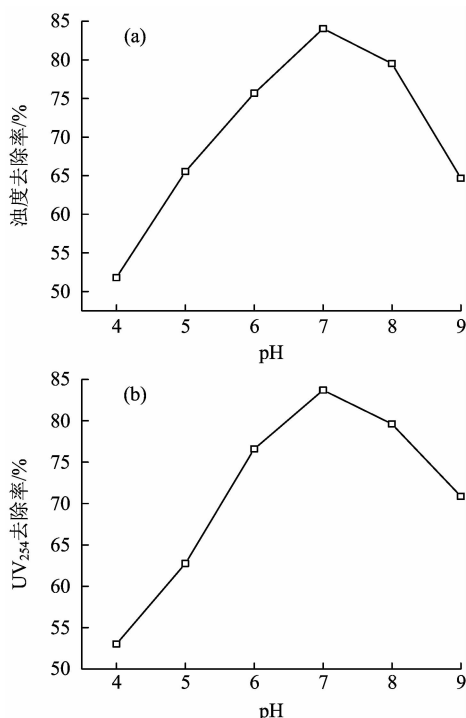


图 4 pH 对模拟地表水样混凝效能的影响

Fig. 4 Effects of pH on coagulation efficiency of simulated surface water samples

由图 4 可见,当水样 pH 小于 7.00 时混凝效能随 pH 的升高而逐步上升;pH 为 7.00 时 PAC-SA 混凝体系对浊度及 UV₂₅₄ 的去除率分别达 84.04% 和 83.70%;之后随着 pH 的增大混凝效能开始逐渐降低。随着水样 pH 的升高,絮体的 Zeta 电位先增大后减小,在 pH 为 7.00 时达到最大值,且 Zeta 电位呈先由负变正而后又变负的规律。这是因为当混凝体系的 pH 小于 6.00 时,PAC 的水解产物以 Al³⁺ 为主,其网捕卷扫的效能较差,因而混凝效果不理想^[19]。当混凝体系的 pH 为 6.00~8.00 时,PAC 产生了大量带有正电荷的高聚合度水解产物,如 [Al₁₃(OH)₃₄]⁵⁺、[Al₈(OH)₂₀]⁴⁺、[Al₇(OH)₁₇]⁴⁺ 等多羟基络合物^[20-21],水样中的腐殖酸被水解产物吸附和中和,加之 SA 的吸附架桥作用产生了较大粒度的絮体;且形成的网状结构在沉降过程中可网

捕水中的悬浮颗粒,进一步提高有机物去除效能。当混凝体系的 pH 大于 8.00 时,PAC 的水解产物中伴有荷负电的 [Al(OH)₄]⁻ 产生,电中和作用被大大降低,颗粒间的斥力增强,混凝效果反而变差。综上所述,选定 PAC-SA 的最佳混凝 pH 为 7.00。

3.3 SA 与 PAM 助凝效能的对比

选取 PAC 与传统助凝剂 PAM 复配进行试验,其中 PAM 选择阳离子型,其分子量为 8 000 kDa。固定 PAC 投加量为 4.0 mg/L,PAM 投加量为 0.10~0.60 mg/L,探究 PAM 的助凝效果,结果如表 2 所示。与 0.06 mg/L SA 的助凝效能对比如图 5 所示。

由表 2 可以看出,混凝效能随着 PAM 投加量的增大呈先升高后降低的趋势,投加量为 0.40 mg/L 时达到最佳。由图 5 可见,在 PAC 投加量为 4.0 mg/L 时与 0.40 mg/L PAM 复配使用,浊度和 UV₂₅₄ 的最高去除率分别达 84.9% 和 82.1%;而与 0.060 mg/L SA 复配使用,其去除率分别为 81.9% 和 78.7%。二者去除效果相当,但 SA 投加量远低于 PAM。目前,工业级 SA 及 PAM 市售价格分别为 20~30、10~20 元/kg,虽然 SA 价格略高,但是其投加量仅为 PAM 的 1/7~1/6,因此 SA 具有代替或部分代替 PAM 的潜能。

表 2 聚丙烯酰胺对模拟地表水样的助凝效能

Table 2 Coagulation aid efficiency of PAM for simulated surface water samples

项目	PAM 投加量/(mg/L)					
	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
浊度去除率/%	78.7	82.4	83.3	84.9	83.6	82.9
UV ₂₅₄ 去除率/%	80.7	81.1	81.4	82.1	81.4	80.9

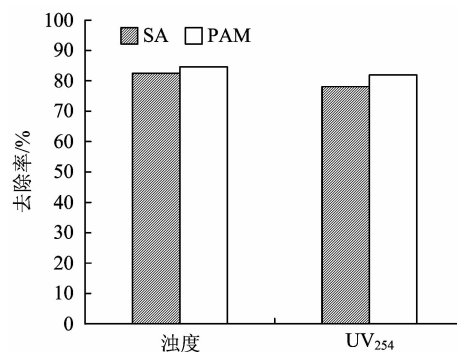


图 5 海藻酸钠与聚丙烯酰胺助凝效能对比

Fig. 5 Comparison of coagulation aid efficiency between SA and PAM

4 结论

(1) SA 作为助凝剂与 PAC 复配使用后,其混凝效能明显优于 PAC 单独使用,这主要基于 SA 自身的线性大分子在混凝过程中的吸附架桥作用。此外,SA 自身所含有的羟基、羧基等官能团可与 PAC 中的 Al^{3+} 及其聚合物形成螯合网状结构,发挥较好的网捕作用,进而提高混凝效能。

(2) pH 是影响混凝效果的重要因素,在 pH 为 7.00 时,PAC-SA 对模拟地表水样的混凝效能最佳。

(3) 在各自最佳投加量下,SA 可以得到与 PAM 相当的助凝效果,具有市场化应用的潜能。

参考文献

- [1] EDZWALD J K, TOBIASON J E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view [J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40(9) : 63-70.
- [2] BELL-AJY K, ABBASZADEGAN M, IBRAHIM E, et al. Conventional and optimized coagulation for NOM removal [J]. *Journal American Water Works Association*, 2000, 92 (10) : 44-58.
- [3] 韩宏大,叶伟,叶长青,等. 新型聚合铝的生产性试验研究 [J]. *环境科学*, 2006, 27(4) : 704-708.
HAN H D, YE W, YE C Q, et al. Plant scale test of a new efficient poly-aluminum chloride [J]. *Environmental Science*, 2006, 27(4) : 704-708.
- [4] 岳峥,马东兵. 水处理药剂研究进展 [J]. *中国资源综合利用*, 2008, 126(9) : 33-35.
YUE Z, MA D B. Development of research on coagulants in water treatment [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2008, 126(9) : 33-35.
- [5] 湛含辉,李小彬,戴财胜,等. 有机絮凝剂的混凝机理研究 [J]. *煤炭科学技术*, 2004, 32(1) : 35-37.
ZHAN H H, LI X B, DAI C S, et al. Research on coagulation flocculation mechanism of organic flocculant [J]. *Coal Science and Technology*, 2004, 32(1) : 32(1) : 35-37.
- [6] SILLANPAA M, NCIBI M C, MATILAINEN A, et al. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: a comprehensive review [J]. *Chemosphere*, 2019, 190 : 54-71.
- [7] HUANG X, ZHAO Y X, GAO B Y, et al. Polyacrylamide as coagulant aid with polytitanium sulfate in humic acid-kaolin water treatment: effect of dosage and dose method [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 64 : 173-179.
- [8] YAO M, NAN J, CHEN T, et al. Influence of flocs breakage process on membrane fouling in coagulation/ultrafiltration process: effect of additional coagulant of poly-aluminum chloride and polyacrylamide [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 491 : 63-72.
- [9] ZHU H C, ZHANG Y, YANG X G, et al. Polyacrylamide grafted cellulose as an eco-friendly flocculant; key factors optimization of flocculation to surfactant effluent [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 135 : 145-152.
- [10] 安东,顾斌,张涵,等. 饮用水处理中聚丙烯酰胺对氯胺消毒生成 NDMA 的贡献 [J]. *给水排水*, 2017, 43 : 41-43.
AN D, GU B, ZHANG H, et al. Contribution of polyacrylamide to formation of NDMA during chloramination in drinking water treatment [J]. *Water and Wastewater Engineering*, 2017, 43 : 41-43.
- [11] YANG Z L, GAO B Y, WANG Y, et al. The effect of additional poly-diallyl dimethyl ammonium-chloride on the speciation distribution of residual aluminum (Al) in a low DOC and high alkalinity reservoir water treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197 : 56-66.
- [12] 赵立志,杜国勇,冯英,等. 水处理中的无机混凝剂与有机絮凝剂的协同作用 [J]. *化工时刊*, 2005, 9(1) : 21-25.
ZHAO L Z, DU G Y, FENG Y, et al. Synergism of inorganic coagulation agents and organic flocculator in water processing [J]. *Chemical Industry Times*, 2005, 9(1) : 21-25.
- [13] 张善明,刘强,张善奎. 从海带中提取高粘度海藻酸钠 [J]. *食品工业科技*, 2002, 23(3) : 86-87.
- [14] LEE K Y, MOONEY D J. Alginate: properties and biomedical applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 37 (1) : 106-126.
- [15] HAGEN A, SKJAK B G, DOMISH M. Pharmacokinetics of sodium alginate in mice [J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1996, 4(Suppl 1) : 100.
- [16] 樊李红,杜予民,唐汝培,等. 海藻酸钠/水性聚氨酯共混膜的结构表征和性能测试 [J]. *分析科学学报*, 2002, 18 (6) : 441-444.
FAN L H, DU Y M, TANG R P, et al. Structure and properties of sodium alginate/waterborne polyurethane blend films [J]. *Journal of Analytical Science*, 2002, 18(6) : 441-444.
- [17] ZHAO S, GAO B Y, WANG Y. Influence of a new coagulant aid-enteromorpha extract on coagulation performance and floc characteristics of aluminum sulfate coagulant in kaolin-humic acid solution treatment [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2013, 417(20) : 161-169.
- [18] ZHAO S, GAO B Y, YUE Q Y, et al. Influence of enteromorpha polysaccharides on variation of coagulation behavior, flocs properties and membrane fouling in coagulation-ultrafiltration process [J]. *Journal of Hazardous Material*, 2015, 285 (21) : 294-303.
- [19] BI S, WANG C, CAO Q, et al. Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the "core-links" model and "cage-like" Keggin- Al_{13} model [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248(5/6) : 441-455.
- [20] 周勤,肖锦,朱云. 硫酸铝去除给水中腐殖酸机理研究 [J]. *工业水处理*, 2000, 20(5) : 18-20.
ZHOU Q, XIAO J, ZHU Y. The study of humic acids removal by aluminum sulfate [J]. *Industrial Water Treatment*, 2000, 20(5) : 18-20.
- [21] 金鹏康,王晓昌. 天然有机物的混凝特性研究 [J]. *西安建筑科技大学学报*, 2000, 32(2) : 155-159.
JIN P K, WANG X C. A study on the characteristics of coagulation of natural organic matters [J]. *Journal Xi' an University of Architecture & Technology*, 2000, 32 (2) : 155-159. ▷