

PDADMAC 强化絮凝去除腐殖质类天然有机污染物的研究

田秉晖, 葛小鹏, 潘纲, 栾兆坤

(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: 以不同来源的腐殖质为典型有机污染物, 进行了聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDADMAC) 强化絮凝去除溶解性腐殖质的研究和机理讨论. 结果表明, 复合 PDADMAC 使絮凝剂投量减少了 60% 以上, 出水 DOC 和色度的去除率分别增加了 60% 和 90% 左右. 不同来源腐殖质的负电性对 PDADMAC 强化絮凝去除腐殖质的影响强于其疏水性的影响. 有机阳离子絮凝剂 PDADMAC 强化絮凝去除溶解性腐殖质的絮凝机理主要表现为专属吸附作用, 即在无机高分子絮凝剂 PAC 水解絮凝的过程中, 高正电性的 PDADMAC 吸附于 PAC 水解产物的表面上, 增强了其吸附电中和与专属吸附作用, 从而提高了其对溶解性腐殖质的去除率.

关键词: 强化絮凝; 腐殖质; 聚二甲基二烯丙基氯化铵

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)01-0092-06

Study on the Enhanced Flocculation of the Natural Humus by Polydiallyldimethylammonium Chloride

TIAN Bing-hui, GE Xiao-peng, PAN Gang, LUAN Zhao-kun

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Enhanced flocculation of natural dissolve humus by polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC) was studied and removal mechanism was discussed. The results show that using PDADMAC as the aid flocculants, the optimal flocculants dosage only was 40% of the tradition method. Removal of DOC and colour were increased to 60% and 90%. The results still show that anionic density of the humus has the more effect than its hydrophobic property on removal of humus by PDADMAC. Removal mechanism is “special adsorption action” in enhanced flocculation of humus by PDADMAC, namely, in the process of the hydrolysis flocculation of Poly(aluminium chloride) (PAC), cationic flocculants PDADMAC is adsorbed on the surface of the hydrolysate and increase the “adsorption electrostatic neutralization action” and “special adsorption action” of the hydrolysate, so that that removal of dissolve humus was obviously improved.

Key words: enhanced flocculation; humus; polydiallyldimethylammonium chloride

由于环境污染日趋加重, 水资源日益短缺, 以去除溶解性有机物污染物为目的的强化絮凝技术已经逐渐成为了研究热点. 强化絮凝一般是指在传统絮凝技术的基础上, 针对目前安全饮水净化过程中微污染有机物和水质回用处理过程中难降解有机污染物去除难的问题而发展起来的高效水处理单元技术. 其中, 为了保证饮水水质安全, 强化絮凝去除腐殖质类天然有机污染物是其最主要的研究内容^[1~3].

腐殖质类天然有机物是人们较为关注的一类污染物. 腐殖质的存在不仅影响水的色度、嗅和味等感官性指标, 而且是三卤甲烷 (THMs) 等氯消毒副产物的主要前驱物^[1,3]. 虽然去除腐殖质的方法还有化学氧化法、生物氧化法、活性炭吸附法等, 但这些方法对于难生物降解的溶解态腐殖酸的去除效果都不理想. 因此, 通过强化絮凝有效地去除这类有机物污染物是给水处理技术中重点研究方向之一^[4~6].

聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDADMAC) 是近年来快速发展起来的阳离子型有机高分子絮凝剂. PDADMAC 高效、安全无毒, 已成为国内外第 1 个可安全用于饮用水净化处理的有机高分子絮凝剂^[7~11]. 应用 PDADMAC 强化絮凝去除腐殖质类天然有机物的研究也逐渐展开^[5~8]. 但是, 目前的研究多是针对 PDADMAC 的聚合物结构、分子量、阳离子强度等对 SS、DOC 去除率的影响, 而对其絮凝过程中的微观去除机理和其他水处理技术指标研究较少, 尤其对腐殖质类天然有机物自身性质影响的研究更加缺乏.

本研究对 2 种不同来源腐殖质的化学结构和物理化学性质进行了表征, 就腐殖质絮凝去除效果对

收稿日期: 2006-01-17; 修订日期: 2006-07-13

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601011); 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2002CB412308)

作者简介: 田秉晖 (1970 ~), 男, 博士, 主要研究方向为环境水化学及水处理技术, E-mail: tbb-8@163.com

pH 值非常敏感的问题,在 2 种 pH 值(pH 为 5.0 和 7.0)的条件下,分别采用 PDADMAC,聚合氯化铝(PAC)和 PAC + PDADMAC 为絮凝剂进行了腐殖质絮凝实验.以腐殖质为典型有机污染物,进行了 PDADMAC 强化絮凝去除溶解性腐殖质的絮凝机理探讨.

1 材料与方法

1.1 絮凝实验材料

实验用水为超纯离子交换水(电阻率为 18 MΩ/cm),所用化学试剂均为分析纯,氮气为普通氮气.

试验采用 2 种不同来源及组成的腐殖酸样品,其中 1 种来自官厅水库水体沉积物(底泥),由本实验室依据国际腐殖质协会推荐的提取方法(IHSS)进行提取而得;另外 1 种为市售腐殖酸,产地天津,从煤中提取而得.

1.2 混凝试验

用 1.0 mol/L 的 HCl 溶液将腐殖酸溶液调至所需 pH 值,混凝水样体积为 1 000 mL.混凝操作条件为:快搅 200 r/min,2 min;慢搅 40 r/min,15 min;沉淀 10 min.当采用聚合氯化铝(PAC) + PDADMAC 作为絮凝剂时,投加絮凝剂的同时,投加一定量 NaOH 溶液,以保证水样的 pH 值控制在所需范围内.絮凝沉淀后采集絮凝体,用 Motic B2 SERIES 显微镜(日本 Watec 公司的 WAT-505EX CCD CAMERA)和天敏视频捕捉应用软件 SDK-2000(MIVNT 显微图象分析系统)进行絮体的分形分析.

1.3 腐殖酸分析方法

DOC 测定:静沉后,取样用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤,用 Phoenix8000 The UV-Persulfate TOC 分析仪分析总有机碳浓度,所测定值为水中残余溶解性有机物 DOC.色度:采用铂钴比色法.

1.4 腐殖酸在云母界面上的吸附条件实验

将一定量腐殖酸样品加入到一定量的由 0.005 mol/L CaCl₂ 和 100 mg/L NaN₃ 组成的混合液中,于磁力搅拌器上搅拌,缓慢加入 0.1 mol/L NaOH 溶液,调溶液 pH 值为 9 左右,使之慢慢溶解.第 2d 继续加入 NaOH 溶液,调节溶液 pH 值为 9 左右,将溶液搅拌过夜,静置 24 h,将上清液取出盛放在棕色瓶中.该溶液作为腐殖酸储备液于冰箱中(4℃下)保存备用.

将腐殖酸储备液经稀释分别配制成 10 mg/L 和 100 mg/L 腐殖酸溶液(含 0.005 mol/L CaCl₂ 和 100 mg/L NaN₃,且在 pH 为 8~9 的微碱性条件下),置于

50 mL 带塞磨口三角瓶中,加入新解理的天然云母片,室温下于摇床上振荡 60 h.取出云母片用去离子水漂洗,自然晾干后进行原子力显微镜(AFM)成象观察.

1.5 腐殖酸在云母界面上吸附实验样品的原子力显微镜观察

将云母片样品用双面胶粘在金属样品盘上,用美国 DI 仪器公司 Nanoscope III a Multimode 原子力显微镜,采用接触模式在大气环境下进行成象观察,所用探针为商用 V 型 Si₃N₄ 探针,微悬臂长度为 200 μm,力常数为 0.12 N·m⁻¹.所有图象均在恒力模式下获得.扫描器采用 E 型压电陶瓷扫描管,扫描参数如扫描尺度、Setpoint 值、扫描速率、增益参数等在成象过程中根据实际情况进行调节,并使探针针尖加载到样品上的作用力最小且能获得稳定扫描图象质量为依据,以防止因针尖压力过大造成样品损坏及扫描图象因假象的存在而失真等情况出现.每一实验条件经反复实验确认,每次制备 2 个平行样品,每一样品至少进行 3 次不同位置的 AFM 观测.存储后的图象经 Nanoscope Image Analysis 分析处理软件进行平滑处理后,进行形貌特征的截面分析(Section Analysis)与测量.

2 结果与分析

2.1 2 种不同来源腐殖酸的表征

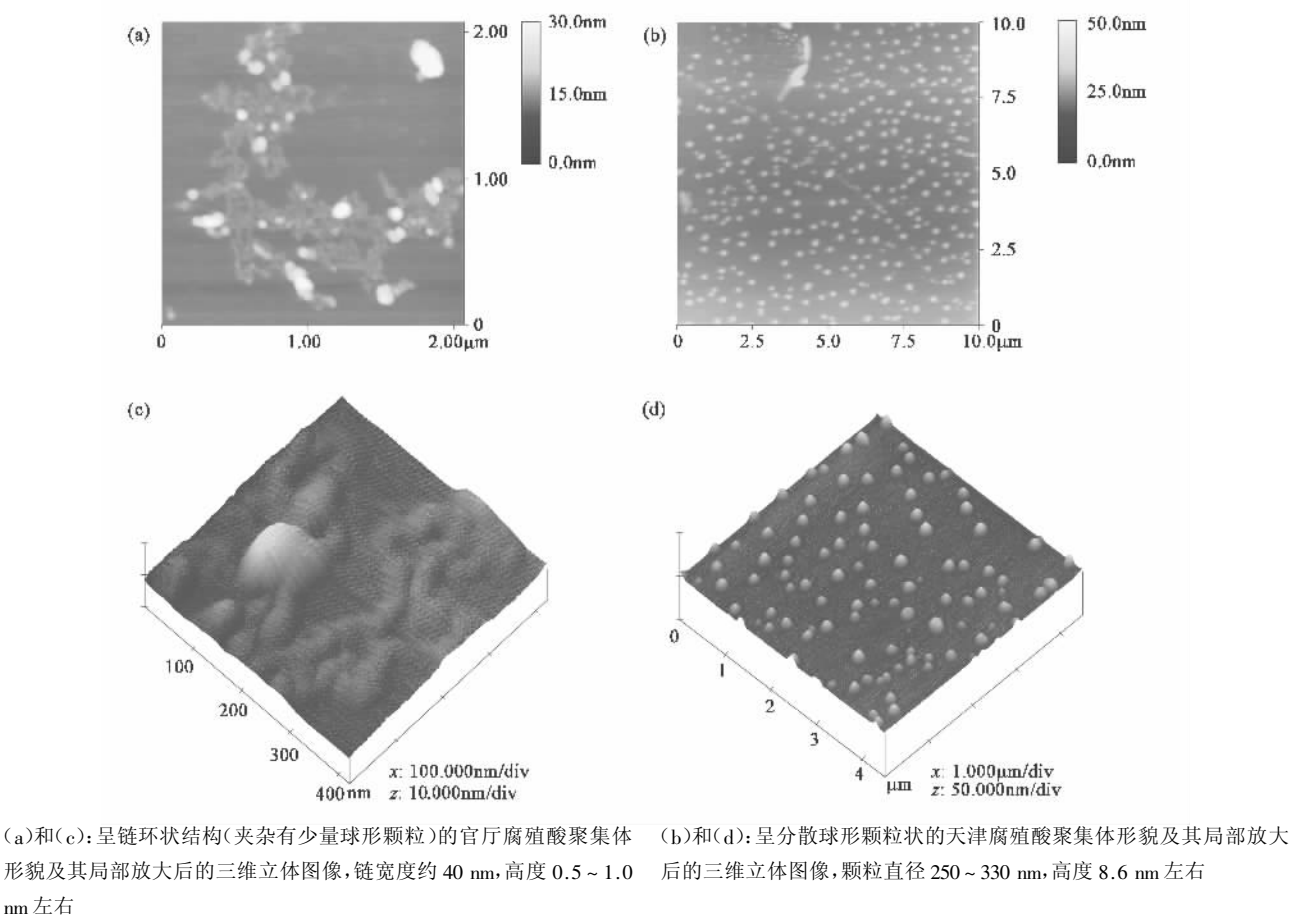
实验所用的 2 种腐殖质样品的基本理化性能的表征(C、H、O、N 元素分析、疏水系数和 CPMAS ¹³C NMR)如表 1 所示.由表 1 可以看出,2 种腐殖质的化学组成和物化性能具有明显的差别.官厅腐殖质的疏水系数(0.72)较低;脂肪族碳含量较高,为 55.9%,且具有较高的 N 含量(2.97 %),O/C 较大(0.79),H/C 大约等于 2,CPMAS ¹³C NMR 谱图在 δ = 171 处,化学位移处存在较强的羧基或胺碳峰.表明官厅腐殖质样品疏水性较小,并且极性脂肪族物质含有较高,含有大量带胺基的阳离子官能团和高电性羧基为主的阴离子官能团.而天津腐殖质样品的疏水系数较高,接近于 1;芳香族碳含量较高,为 41.1%;另外,其 N 含量极低(未检出),而 C 和 O 含量都很高(分别为 62.53% 和 32.34%),H/C 比接近 1,CPMAS ¹³C NMR 谱图中羧酸或胺碳(δ = 175)含量较低,醛、酮(羰基碳,δ = 204)含量则相对较高.表明天津腐殖质样品疏水性较大,且芳香族碳含量较高,没有阳离子官能团,而阴离子官能团也以低电性的醛、酮基为主.

表 1 2 种腐殖质的基本理化性能参数比较
Table 1 Parameters and characteristics of humus

样品名称	元素分析结果/%				CPMAS ¹³ C NMR 结果/%				疏水系数
	C	H	O	N	脂肪族碳 (δ : 0 ~ 100)	芳香族碳 (δ : 100 ~ 165)	羧基碳 (δ : 165 ~ 185)	醛、酮 (δ : 185 ~ 220)	
官厅腐殖酸	24.0	3.9	25.2	2.9	55.9	21.8	15.0	5.3	0.72
天津腐殖酸	62.5	4.8	32.3	无	41.1	41.1	2.5	12.4	0.92

图 1 给出了在较低浓度(10 mg/L)实验条件下官厅和天津 2 种腐殖质样品在云母表面上吸附聚集体的微观形貌图象.从图 1 可以看出,2 种腐殖质在微观结构形态上存在着明显的差异.官厅腐殖酸聚集体呈不规则的链环状结构形态,由平均宽度为 40 nm 左右、厚度约为 0.5 ~ 1 nm 的高分子链围成 1 个个长宽不一的细长闭环结构,并有颗粒状结构形态夹杂其中;而天津腐殖质的结构形态则相对比较单一,为致密的球形颗粒,直径从 250 ~ 330 nm,厚度 8.6 nm 左右.上述结果表明,官厅腐殖酸样品易于

以较分散的、较伸展的单个高分子多官能团、多吸附位地吸附于云母表面;而天津腐殖质样品以一种高度均匀分散的、致密球形的多个腐殖质高分子聚集体吸附于云母表面.上述结果的原因在于,2 种腐殖质化学组成和物理化学性质不同(见表 1).官厅腐殖质中含有较多的极性脂肪族物质和带两性电官能团,疏水性小,所以官厅腐殖质易形成分子链较伸展,分子间以少量官能团相连接的片层状结构,并通过较多的高电性官能团多吸附位吸附于云母表面.而天津腐殖质样品疏水性较大,芳香族碳含量较高,



0.005 mol/L CaCl₂ 及 100 mg/L NaN₃ 介质, pH 8 ~ 9, 吸附处理 60 h

图 1 低浓度条件下官厅和天津 2 种腐殖质样品在云母界面上的吸附形态原子力照片

Fig.1 Under low concentration condition, AFM images of the humic substances from Guanting lake and Tianjing soils on surface of the mices

没有阳离子官能团,且阴离子官能团低电性低,天津腐殖质分子易形成以疏水力紧密结合的致密多分子聚集体小球,高度均匀分散地吸附于云母表面.

2.2 PDADMAC 的絮凝试验

2.2.1 PDADMAC 为主絮凝剂絮凝去除溶解性腐殖质

分别以 3 种特性粘度(2.7, 1.4, 0.7)的 PDADMAC 作为絮凝剂,分别采用 1~10 mg/L 的投加量,对浓度范围是 1~20 mg/L 的上述 2 种不同来源腐殖质进行了絮凝实验, pH 为 3~10, NaNO₃ 或 CaCl₂ 浓度范围是 0.1~1.0 g/L. 上述絮凝体系在絮凝过程中均未有沉淀物析出. 放置 72 h 后,上述絮凝体系仍澄清透明,未见沉淀物析出. 实验结果表明,在天然水体中腐殖质的浓度范围内和 PDADMAC 的有效应用浓度范围内,PDADMAC 和腐殖质可能难以通过形成聚电解质络合物直接强化絮凝去除腐殖质.

2.2.2 PAC + PDADMAC 复合絮凝剂强化絮凝去除溶解性腐殖质

(1) pH 5.0 时的试验结果 从图 2 和图 3 可看出, pH=5.0 时,单独使用 PAC 为絮凝剂,对 2 种腐殖质的 DOC 和色度的去除率分别在 60% 和 90% 左右. 对于溶解性有机物而言,絮凝效果已经很好. 原因在于,腐殖质是两性聚电解质, pH=5.0 时,负电性减小,易于絮凝去除. 从图 2 和图 3 还可以看出,和单独使用 PAC 相比,复合 1 mg/L 的 PDADMAC,在低投量时,对 DOC 和色度的去除率提高较多,但是,在最佳投药范围只是略有增加. 原因在于,PDADMAC 为强正电聚电解质,可以通过改变 PAC 水解产物或絮体的正电性^[5,11],增加对腐殖质的去除率. 当投量不足时,更能发挥其优势. 从图 2 和图 3 还可以看出,在 pH=5.0 时,对于 2 种不同来源的腐殖质,絮凝效果也有不同. 官厅腐殖酸虽然疏水性小,溶解性好,但其带电基团多,在复合了 PDADMAC 后,官厅腐殖质去除率的增加量明显高于天津腐殖质. 原因在于,PDADMAC 为强正电聚电解质,对带负电基团多,尤其带有强电性羧酸基团的腐殖质去除率更高. 相对而言,腐殖质的疏水性对 PDADMAC 强化絮凝去除腐殖质的影响要弱于电性的影响.

在图 4 中, pH=5.0 时,对官厅腐殖质处理的絮体照片表明,单用 PAC,絮体细小,密实,分形维数为 1.78. 复合 PDADMAC 后,絮体直径增加数倍,但有一定空隙,分形维数为 1.56. 说明复合 PDADMAC

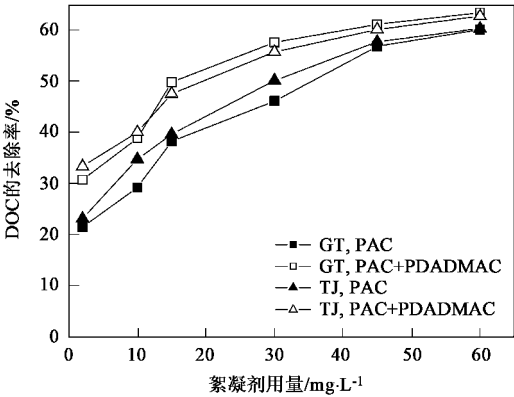


图2 pH 5.0 时 DOC 的去除率
Fig.2 DOC removal at pH 5.0

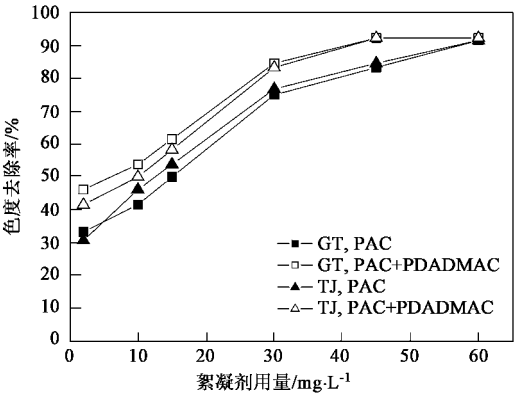


图3 pH 5.0 时色度的去除率
Fig.3 Colour removal at pH 5.0

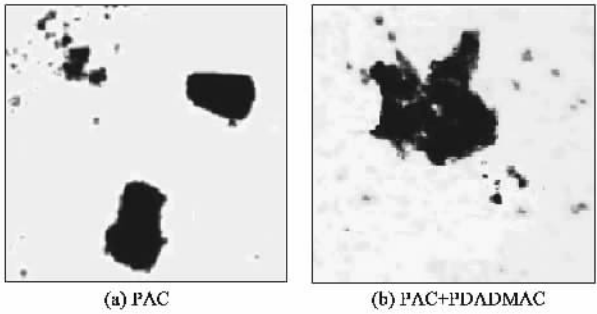


图4 pH 5.0 时对官厅腐殖酸处理的絮体照片
Fig.4 Images of the flocs of the Guanting humus at pH 5.0

后,充分发挥了 PDADMAC 的吸附架桥作用,絮凝效果增加.

(2) pH 7.0 时的试验结果 从图 5 和图 6 可以看出,在 pH=7.0,单独使用 PAC 为絮凝剂的条件 下,和 pH=5.0 的结果相比,最佳投药量增加了近 4 倍,而对 2 种腐殖质的 DOC 和色度的去除率也有下

降.原因在于,腐殖质是两性聚电解质,对水体的 pH 值非常敏感,当 pH 值增加,其负电性大大增加,水溶性和稳定性提高,腐殖质非常难以去除.而且,当 pH 值增加,PAC 进入网捕卷扫区域,对溶解性有机物的吸附减小.上述 2 种因素造成了去除效率的显著下降.从图 5 和图 6 还可看出,复合 PDADMAC 后,DOC 和色度的去除率都显著增加,尤其在 PAC 的低投药范围更加显著.原因在于,虽然 pH 值增加,腐殖质的负电官能团电离度增加,去除更难.但是,增强的负电官能团作用使其和 PDADMAC 作用更加强烈,复合 PDADMAC 的去除效果明显好于 pH = 5.0 时的.同时,PDADMAC 对腐殖质的色度的去除要远好于 DOC,原因在于,腐殖质的发色基团多是大分子的带电基团,PDADMAC 对其去除率大大高于其他基团.pH = 7.0 时,PDADMAC 对带有更多羧酸基官能团的官厅腐殖质的效果更好.

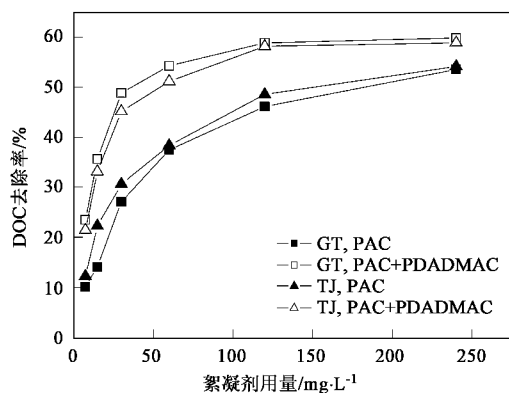


图 5 pH 7.0 时 DOC 的去除率

Fig.5 DOC removal at pH 7.0

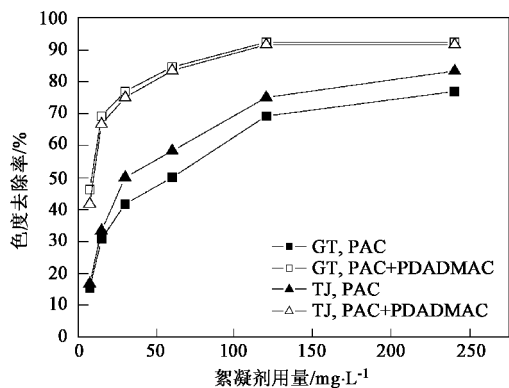


图 6 pH 7.0 时色度的去除率

Fig.6 Colour removal at pH 7.0

从图 7 可以看出, pH = 7.0 时,单用 PAC,絮体明显呈现出分枝状,细小,分形维数也下降至 1.62.

当复合 PDADMAC 后,絮体直径显著增加,但有较大空隙,分形维数为 1.42.

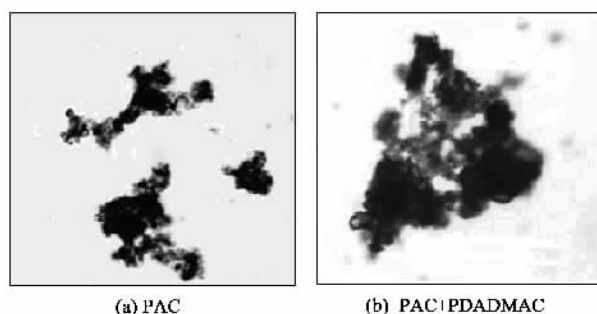


图 7 pH 7.0 时对官厅腐殖酸处理的絮体照片

Fig.7 Images of the flocs of the Guanting humus at pH 7.0

3 机理探讨

絮凝实验表明,PAC + PDADMAC 复合絮凝剂去除溶解性腐殖质的絮凝机理主要表现为:专属吸附作用,即在无机高分子絮凝剂 PAC 水解絮凝的过程中,高正电性的 PDADMAC 可以通过吸附在 PAC 水解产物或颗粒物的表面^[12],增强了其“吸附电中和”和专属吸附作用,从而提高了对溶解性腐殖质的去除率.

当 pH = 5.0 时,腐殖质负电性减小,可较好地直接吸附于 PAC 水解产物表面被去除,机理见图 8.

当 pH = 7.0 或弱碱性,腐殖质带有高负电荷,只用 PAC 去除率低.当复合 PDADMAC 后,PDADMAC 改性颗粒物表面,提高颗粒物的专属吸附作用,从而大大增加了腐殖质的去除率,机理如图 9.

4 结论

(1) 单独采用 PDADMAC 为絮凝剂,在天然水体中腐殖质的浓度范围内和 PDADMAC 的有效应用浓度范围内,PDADMAC 和腐殖质可能难以通过形成聚电解质络合物直接强化絮凝去除腐殖质.

(2) 以 PAC + PDADMAC 为絮凝剂, pH = 5.0 时,效率高,投量少. pH = 7.0 时,达到同样去除率,投药量增加 4 倍左右.使用 PAC + PDADMAC 复合絮凝剂,通过复合 PDADMAC,絮凝效果明显提高,投药减少 60% 以上,而且出水的 DOC、色度都明显降低.

(3) DOC 和色度的絮凝去除结果表明,腐殖质的化学性质和结构明显影响其去除率.以 PAC + PDADMAC 为絮凝剂,并非腐殖质的疏水性越高,去除率越高.而是带电官能团越多,负电性越强,去除效果越明显.而且使用复合絮凝剂 PAC + PDADMAC,在相同条件下,对色度的去除率远高于 DOC 的去除率.絮体图象表明,使用 PAC + PDADMAC

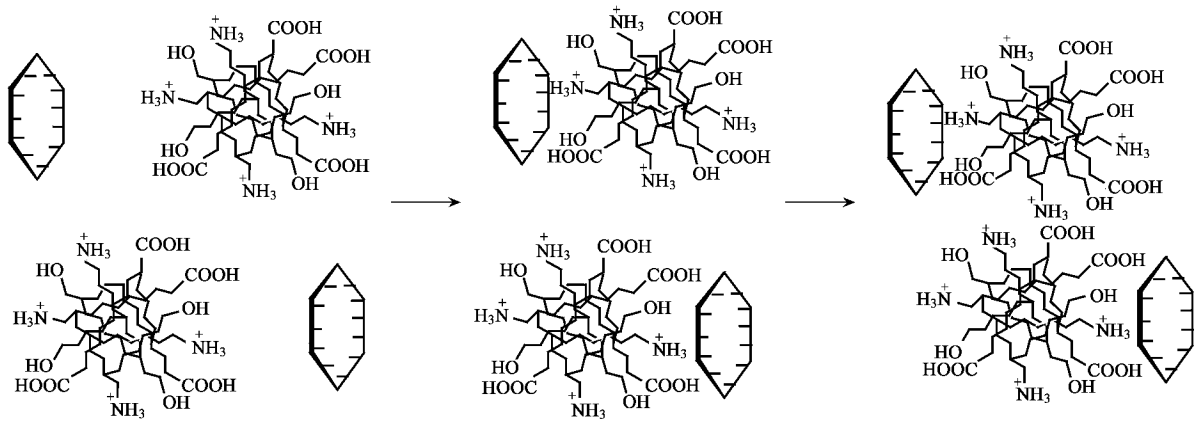


图 8 pH 5.0 时腐殖质的絮凝机理

Fig.8 Flocculation mechanism of removing the humus at pH 5.0

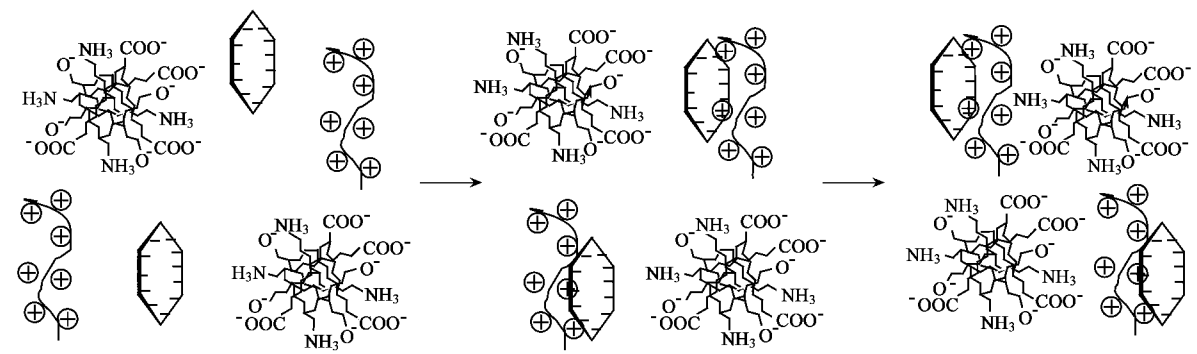


图 9 pH 7.0 时腐殖质的絮凝机理

Fig.9 Flocculation mechanism of removing the humus at pH 7.0

复合絮凝剂,絮体粒径大;通过分形理论分析,絮体的分形维数降低,为 1.4 ~ 1.78.

参考文献:

[1] James K E. Enhanced coagulation: Us requirements and a broader view [J]. Water Science and Technology, 1999, **40**: 63 ~ 70.

[2] 栾兆坤. 我国无机高分子絮凝剂产业发展现状与规划[J]. 工业水处理, 2000, **20**(11): 1 ~ 6.

[3] Rizzo L, Belgiorno V, Gallo M, *et al.* Removal of THM precursors from a high-alkaline surface water by enhanced coagulation and behaviour of THMFP toxicity on D. magna[J]. Desalination, 2005, **176**: 177 ~ 188.

[4] Cathalifaud G. Aluminium ions/organic molecules complexation: Formation constants and stoichiometry application to drinking water production[J]. Wat. Res., 1997, **31**: 689 ~ 698.

[5] Kam S K. The interaction of humic substances with cationic polyelectrolytes[J]. Water Research, 2001, **35**: 3557 ~ 3566.

[6] Torove L. Removal of natural organic matter (NOM) in drinking water treatment by coagulation-microfiltration using metal membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2004, **242**: 47 ~ 55.

[7] Wandrey C, Hernández-barajas J, Hunkeler D. Diallyldimethylammonium chloride and its polymer[J]. Advs. Polym. Sci., 1999, **145**: 82 ~ 123.

[8] Matsumoto A. Polymerization of multiallyl monomers[J]. Prog. Polym. Sci., 2001, **26**: 189 ~ 257.

[9] Tian B H, Luan Z K, Li M M. Low-temperature synthesis of allyl dimethylamine by selective heating under microwave irradiation used for water treatment[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2005, **73**: 328 ~ 333.

[10] 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.

[11] 田秉晖, 吴晓清, 栾兆坤, 等. 原子力显微镜分析聚二甲基二烯丙基铵盐的吸附和絮凝行为: 反离子的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(4): 709 ~ 714.

[12] Bolto B A. Soluble polymers in water purification[J]. Prog. Polym. Sci., 1995, **20**: 987 ~ 1041.