

孙楠 马立新 著

于水利 主审

严寒及寒冷地区凹凸棒土 饮用水净化技术



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

孙楠 马立新 著

于水利 主审

严寒及寒冷地区凹凸棒土 饮用水净化技术



中国水利水电出版社

www.waterpub.com.cn

· 北京 ·

内 容 提 要

本书以严寒与寒冷地区低温高色高氨氮水源水为研究对象,依据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的规范要求,针对水厂常规工艺处理效果不佳的问题,优选江苏盱眙凹凸棒土,分离提纯后,分别进行热改性、酸改性、有机改性、碱改性处理,基于改性土样的微观结构特征,运用界面配位—吸附—混凝理论与正交—响应面分析法,考察改性土样对色度、氨氮的低温去除效果,从反应动力学与物质转化等方面探索反应机理,确定最优改性方式。研发基于改性凹凸棒土的“载体絮凝—高效沉淀—预涂膜过滤”的脱色脱氨氮水处理工艺集成技术,探索新型高密度沉淀池与4A分子筛预涂膜过滤器的优化运行控制方式;研发高浓度凹凸棒土—MBR组合工艺,分析低温脱色脱氨氮的效果,考察高浓度凹凸棒土强化反应器内污泥混合液性能与减缓膜污染的机理,为拓展凹凸棒土应用领域以及严寒与寒冷地区饮用水安全保障技术提供可行的理论技术支撑。

本书适合从事饮用水处理的科研、设计与运行管理人员阅读,也可供高等院校市政工程、环境工程、水文水资源、农业水土工程及其他相关专业师生的教学、科研参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

严寒及寒冷地区凹凸棒土饮用水净化技术 / 孙楠,
马立新著. — 北京:中国水利水电出版社, 2016. 10
ISBN 978-7-5170-4847-3

I. ①严… II. ①孙… ②马… III. ①寒冷地区—饮
用水—净水 IV. ①TU991.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第258477号

书 名	严寒及寒冷地区凹凸棒土饮用水净化技术 YANHAN JI HANLENG DIQU AOTUBANGTU YINYONGSHUI JINGHUA JISHU
作 者	孙楠 马立新 著 于水利 主审
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京纪元彩艺印刷有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 13.5印张 320千字
版 次	2016年10月第1版 2016年10月第1次印刷
定 价	56.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

前言

近年,北方地区水资源与水环境危机已成为影响与制约北方经济社会发展的重要瓶颈,北方不同季节原水水质变化大,严寒与寒冷地区持续半年之久的低温期为处理工艺及构筑物的设计带来难题,成为水处理工程中亟待解决的关键问题,特别是《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的颁布,对饮用水处理工艺及其安全性提出了更高、更严的要求,应对水源污染、保障饮用水安全、控制饮用水健康风险已成为我国水环境研究领域所面临的重大科技问题。本书研究的低温高色高氨氮水源水在北方严寒与寒冷地区很具代表性,其高效净化技术、工程示范与推广对保障饮用水水质安全具有重要意义。

北方严寒与寒冷地区饮用水净化多采用强化混凝技术,主要通过混凝剂的优化筛选、剂量与混凝反应过程及反应条件的控制强化来实现。根据2011年国家住房与城乡建设部统计资料表明,我国城市供水总量基本稳定在500亿t/a,若按每吨水净水剂需求 $(5\sim 30)\times 10^{-6}\text{g}$ 计算,年需求量至少25万t;我国废污水排放总量已经达620亿t/a,以50%的废污水处理比例计算,其中30%采用混凝沉淀工艺,以每吨水 $200\times 10^{-6}\text{g}$ 的水处理剂用量计,年需要水处理剂186万t;而目前我国铝盐年产量大约为30万t,铁盐及其他水处理剂的年产量为20万t,尚存在136万t缺口,因此市场前景非常广阔。素有“千土之王”、“万用之土”之称的凹凸棒土是一种含水富镁硅酸盐黏土矿物,具有独特的层链状结构与较大的比表面积,是天然食品助剂级的纳米材料;近年来,国内外通过高温焙烧、酸活化处理、有机覆盖处理、钠铝盐处理等方法对凹凸棒土进行改性以提高其絮凝或吸附性能,并对改性凹凸棒土在各种污(废)水处理中的应用进行了大量探索,但在饮用水特别是低温高色高氨氮水源水处理的研究还鲜有报道;受技术等因素限制,我国凹凸棒土虽资源丰富,但一直未得到有效利用,绝大多数凹凸棒土低价出售至西欧国家,经济效益极低,如能将其开发成为一种天然、无毒无害、环保型材料,经过简单、低能耗的操作,用来制备新型高效水处理絮凝剂或吸附剂,将在安全饮用水与环境保护中发挥重要作用,并能取得巨大的经济效益。北方严寒与寒冷地区现有饮用水处理单元仍存在净化工艺与原水水质不配套、低温低浊水

处理效率低、高风险污染物未有效去除、处理过程中有毒有害副产物产生、难以满足四季水质处理要求等一系列问题,如开展针对性的关键技术与集成,将为北方水厂升级改造、优化调试、产业化推广提供指导。

基于上述研究背景,本书以北方严寒与寒冷地区低温高色高氨氮水源水为研究对象,以制备改性凹凸棒土絮凝剂(吸附剂)为核心,以建立“载体絮凝—高效沉淀—预涂膜过滤”集成化系统、设计高浓度凹凸棒土—MBR组合工艺为重点,以优化运行控制为目标,探求低温脱色脱氨氮效果与机制,以期拓展凹凸棒土的研究领域,为凹凸棒土低温水质净化技术提供理论依据,为寒地饮用水安全提供技术保障与可行方案,该研究成果的推广应用具有重要的学术价值。

全书共分为六章。第一章介绍了严寒及寒冷地区低温高色高氨氮水处理技术以及凹凸棒土净水技术的研究进展、存在问题以及研究趋势;第二章基于改性凹凸棒土的微观结构特征,运用界面配位—吸附—混凝理论,研究探讨适于低温脱色脱氨氮的凹凸棒土改性方式、优化条件与作用机理;第三章通过吸附等温线—动力学—热力学等理论,研究壳聚糖改性凹凸棒土(CPA)、提纯凹凸棒土(PA)低温脱色吸附性能,单质与共存溶液条件下碱改性凹凸棒土(4A分子筛)对色度、氨氮的吸附性能;第四章采用响应面分析法中心组合设计确定“回流污泥—CPA—”强化混凝的最优工艺条件,明确污泥回流、CPA投加后的低温脱色水处理效能与混凝机理;基于上述静态试验基础研究与理论分析,第五章研究基于改性凹凸棒土的“载体絮凝—高效沉淀—预涂膜过滤”组合工艺,明确各组合单元优化运行控制方式;第六章研究高浓度凹凸棒土—MBR组合工艺低温脱色脱氨氮的处理效果、污泥混合液性能以及膜污染规律。第一章、第三章由马立新撰写;第二章、第四章、第五章、第六章由孙楠撰写。

本书得以完成,首先要感谢导师同济大学(哈尔滨工业大学兼职)于水利教授多年来的教诲与鞭策;同时要感谢东北农业大学付强教授、张颖教授、哈尔滨工业大学时文歆教授的鼓励与悉心指导,感谢哈尔滨工业大学李慧敏老师在仪器使用、实验安排、实验条件准备上给予的无私帮助;感谢衣雪松、段英随等实验室同仁的点拨!在本书的编写过程中,参阅、借鉴和引用了许多关于凹凸棒土改性、低温水质净化技术的论文、专著、教材和其他相关资料,从中得到了很大的教益与启发,在此向各位学者谨致以诚挚的谢意。

本书的出版得到了国家“十二五”科技支撑计划项目(No. 2013BAJ12B01, No. 2013BAJ12B02)、黑龙江省教育厅科研基金(No. 12531034)、黑龙江省博

士后科学基金 (LBH—Z13025)、东北农业大学科研启动青年基金 (No. 2011QN211) 的联合资助。

本书是作者近五年相关研究工作的总结，是对严寒与寒冷地区凹凸棒土饮用水净化技术研究的一次大胆尝试，加之作者水平有限，书中难免存在疏漏与片面之处，恳请同行专家批评指正。

作者

2014 年 4 月于哈尔滨

目 录

前言

第一章 概论	1
第一节 严寒与寒冷地区水源水的特征与环境健康效应	1
一、严寒与寒冷地区界定	1
二、严寒与寒冷地区水源水特征	1
三、严寒与寒冷地区水源水环境健康效应	1
四、严寒与寒冷地区水源水净化影响因素	2
五、饮用水标准	2
第二节 严寒与寒冷地区高色水源水处理技术研究进展	3
一、低温混凝剂应用研究	3
二、低温强化混凝技术研究	7
三、低温膜集成技术研究	11
第三节 严寒与寒冷地区高氨氮水源水处理技术研究进展	12
一、物理方法	12
二、化学方法	15
三、生物脱氮法	15
第四节 凹凸棒土水质净化技术研究进展	16
一、腐殖酸吸附研究	16
二、氨氮吸附研究	17
三、合成沸石研究	17
第五节 严寒及寒冷地区水质净化技术研究趋势	17
一、低温高色水处理工艺方面	18
二、低温高色水处理净水药剂方面	18
三、低温高氨氮水处理工艺方面	18
四、低温高氨氮水处理药剂方面	18
参考文献	20
第二章 改性凹凸棒土的制备—表征—低温脱色脱氨氮效果与机理	30
第一节 试验程序设计与方法	30
一、水样选取与配制	30
二、凹凸棒土改性制备—表征—吸附—脱附试验步骤	32
三、基于表面络合模型的脱色脱氨氮吸附机理研究	38

第二节 凹凸棒原土优选	39
一、凹凸棒土与其他矿物质对比	39
二、最佳粒径确定	40
第三节 江苏盱眙凹凸棒原土的矿物学研究	41
一、组成成分	41
二、晶体结构	41
第四节 江苏盱眙凹凸棒原土的提纯	48
一、纯化工艺优化	49
二、纯化样品表征	51
三、PA-90 去除 HA 与 NH_4^+-N 的性能与机理	55
第五节 基于低温脱色脱氨氮的 PA-90 的改性研究	59
一、热改性	59
二、酸改性	63
三、壳聚糖有机改性	70
四、碱改性	73
第六节 本章小结	85
参考文献	86
 第三章 CPA 与 4A 分子筛低温脱色脱氨氮吸附性能研究	91
第一节 试验程序设计与方法	91
一、水样选取与配制	91
二、改性凹凸棒土吸附—脱附试验方法	91
三、吸附模型	93
第二节 改性凹凸棒土吸附性能研究	96
一、投加剂量的影响	96
二、pH 的影响	97
三、搅拌速度的影响	100
第三节 改性凹凸棒土的吸附等温线分析	100
一、CPA 对 HA 的吸附行为	100
二、4A 分子筛对 NH_4^+-N 与 HA 的吸附行为	102
第四节 改性凹凸棒土的吸附动力学分析	105
一、CPA 吸附 HA 动力学研究	105
二、4A 分子筛吸附 NH_4^+-N 、HA 动力学研究	107
第五节 改性凹凸棒土的吸附热力学分析	109
一、CPA 吸附 HA 的热力学研究	109
二、4A 分子筛吸附 NH_4^+-N 、HA 的热力学研究	111
第六节 改性凹凸棒土的再生研究	112
一、CPA 再生	112

二、4A 分子筛再生	112
第七节 综合效益分析	113
一、经济效益分析	113
二、社会环境效益分析	113
第八节 本章小结	115
参考文献	115
第四章 CPA 低温脱色强化混凝性能研究	118
第一节 试验程序设计与方法	119
一、水样选取与配制	119
二、试验主要试剂与装置	119
三、试验方法	120
第二节 低温高色水源水强化混凝的单因子试验研究	122
一、混凝剂优选与最佳投药量的确定	122
二、助凝剂优选与最佳投药量的确定	124
三、溶液 pH 值对强化混凝效果的影响	128
四、污泥回流量对强化混凝效果的影响	129
五、水力条件的优选	130
第三节 基于中心组合设计的回流污泥—PFA—CPA 强化混凝优化试验	131
一、中心组合设计	131
二、预测模型及其显著性与精度分析	132
三、响应曲面与等高线分析及其优化	133
第四节 回流污泥—PFA—CPA 强化混凝低温高色水效能与机制研究	136
一、Zeta 电位与混凝机理	136
二、絮体粒径分布	137
三、絮体沉降性能	141
四、絮体结构形态	142
五、DOM 去除机理与效果	142
六、色度对强化混凝效果的影响	144
七、温度对强化混凝效果的影响	145
第五节 本章小结	146
参考文献	147
第五章 载体絮凝—高效沉淀—预涂膜过滤组合工艺处理低温高色高氨氮水源水 研究	149
第一节 试验程序设计与方法	149
一、实际水源水样	149
二、试验装置与运行参数	149
三、试验方法	153

四、预涂膜操作参数计算	154
第二节 新型高密度沉淀池的调试运行及机理研究与控制优化	154
一、污泥回流变化规律与理论分析	154
二、泥层变化规律与排泥机制	160
三、药剂投加优化与净水效能	163
四、水力条件优化与进水特征影响	165
第三节 预涂膜滤器的调试运行及机理研究与控制优化	168
一、4A 分子筛动态膜制备条件优化	169
二、4A 分子筛动态膜清洗条件选定	173
第四节 新型高密度沉淀池—预涂膜过滤联合运行水处理效果与效益分析	174
一、运行效果分析	174
二、运行效益分析	176
第五节 本章小结	177
参考文献	177
第六章 HCPA—UF—MBR 组合工艺处理低温高色高氨氮水源水研究	179
第一节 试验程序设计与方法	179
一、试验装置与运行参数	179
二、污泥驯化与试验用水	181
三、分析项目与测定方法	181
第二节 HCPA—UF—MBR 与 UF—MBR 运行效果对比分析	183
一、有机物去除效果分析	183
二、无机氮去除效果分析	187
三、浊度去除效果分析	190
四、HCPA 的投加对反应器中温度的影响	190
第三节 HCPA 对 MBR 污泥混合液性能的影响	191
一、HCPA 对污泥混合液生物活性的影响	192
二、HCPA 对污泥混合液粒径分布的影响	193
三、HCPA 对污泥混合液 Zeta 电位的影响	194
四、HCPA 对有机物相对分子质量分布的影响	195
五、红外光谱分析	196
六、荧光光谱分析	199
第四节 膜污染及膜清洗	200
一、膜污染程度分析	200
二、膜清洗效果分析	201
三、膜污染表征分析	202
第五节 本章小结	204
参考文献	205

第一章 概 论

第一节 严寒与寒冷地区水源水的特征与环境健康效应

一、严寒与寒冷地区界定

严寒与寒冷地区是一个综合概念,国内外学术界尚未明确定义,通常从季节温度、降雪到霜冻时间、纬度、植被等角度界定。基于水源水的温度在空间分布上与气温大体一致,本研究采用《民用建筑热工设计规范》(GB 50176—93)、《严寒和寒冷地区居住建筑节能设计标准》(JGJ 26—2010)中气候区划的结果,其中,严寒地区的气候特征为累年最冷月平均温度 $\leq -10^{\circ}\text{C}$ 或日平均温度 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 的天数 $\geq 145\text{d}$,主要包括东北、内蒙古和新疆北部、西藏北部、青海等地区;寒冷地区的气候特征为最冷月平均温度 $0\sim 10^{\circ}\text{C}$ 或日平均温度 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 的天数 $90\sim 145\text{d}$,主要包括北京、天津、河北、山东、山西、宁夏、陕西大部、辽宁南部、甘肃中东部、新疆南部、河南、安徽、江苏北部以及西藏南部等地区。

二、严寒与寒冷地区水源水特征

严寒与寒冷地区水源水受地理位置、气候、地形水文、土壤类型、经济发展等因素影响,水质呈现出低温低浊高色高氨氮的明显特征:

(1) 冬季寒冷漫长,一般为4~6个月,自然气温低于 0°C ;江河水温 $0\sim 1^{\circ}\text{C}$,浊度 $5\sim 30\text{NTU}$;水库底部水温 $2\sim 4^{\circ}\text{C}$,浊度 $5\sim 10\text{NTU}$ 。

(2) 寒地土壤多为黑土、黑钙土和草垫土(即广义黑土,其富含有机质),地表径流常穿梭于山区与丘陵地区,侵蚀程度高,易造成流域泥沙与面源污染;寒地水库及河流汇水区多分布在农牧业重点省份,特别是广大农村的生活垃圾、畜禽粪便、作物秸秆等固体废弃物,生活污水,化肥农药,以及水土流失等因素使寒地面源污染日趋严重,大量致色污染物腐殖酸与氨氮进入水体,其浓度高出一般水体3~6倍。

(3) 面源污染冬季蓄积、春季释放;在冰封枯水期,河流流量明显减少,有机物降解速度缓慢、蓄积与迁移时间延长,同时冰层覆盖使有机物的光解能力明显降低,水体中溶解氧少,水生植物、低等的浮游生物尸体腐烂后不能及时降解,又形成新的腐殖酸,致使水体色度更加突出;冬季冰封水体底部缺氧形成还原环境,水体沉积物中的有机物在微生物的作用下被还原为氨氮,并释放至水中,使氨氮污染范围与强度不断增加。

三、严寒与寒冷地区水源水环境健康效应

(1) 致色有机物腐殖酸的环境效应与健康效应:腐殖酸具有离子交换、螯合、吸附、凝聚、胶溶等功能,其含量过高时,则会影响水体的色度、气味、口感;腐殖酸易与水中常规金属离子发生络合而降低水体的矿化度,不利于对人体必要元素Ca、Mg、Mn等的吸附;腐殖酸易与液氯、漂白粉、次氯酸钠等消毒剂反应产生消毒副产物(DPBs),对人类健康具有致癌、致畸、致突变的潜在危害性;腐殖酸干扰人体对无机元素的吸收与代谢

平衡,是大骨节病、黑脚病、克山病的诱因。在工艺运行过程中,腐殖酸易吸附在胶体与悬浮物(黏土、细菌、病毒、藻类等)的表面,增强颗粒物的负电性、稳定性和分散性,增加混凝剂用量,而这种条件下形成的矾花密度小、强度低(蓬松、易碎),沉淀效果差,从而增加滤池反冲洗次数、反冲洗水的耗水量;溶解性腐殖质浓度较高时,沉淀泥渣易腐化且难以脱水,清水池与配水管网也易造成二次污染。

(2) 氨氮的环境效应与健康效应:水体中通常以无机氮为主,包括氨氮(游离态 $\text{NH}_3\text{—N}$ 、铵盐态 $\text{NH}_4^+\text{—N}$)与硝态氮($\text{NO}_2^-\text{—N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{—N}$),其中 $\text{NO}_2^-\text{—N}$ 不稳定,易被还原为氨氮或氧化成硝酸盐氮,由环境中溶解氧确定。氨氮的危害表现如下:①氨氮进入水体后,容易成为生物的营养物质而诱发“富营养化”^[1,2],造成水生态系统的紊乱,危害鱼类及其他水生生物的生存。② $\text{NH}_3\text{—N}$ 与 $\text{NH}_4^+\text{—N}$ 之间存在化学平衡关系,随着温度与 pH 值的上升,平衡向 $\text{NH}_3\text{—N}$ 形式转移并以游离氮的形式存在,有刺激性气味,而且对鱼类及其他水生生物产生毒害作用。③氨氮在微生物的作用下发生硝化反应生成亚硝酸盐与硝酸盐,易使人体内正常的血红蛋白氧化成高铁血红蛋白,失去输送氧的能力,出现缺氧甚至窒息;亚硝酸盐及其衍生物亚硝胺对人体有强致癌作用,并能导致畸胎。④氨与氯气作用生成氯胺,影响氯化消毒处理的效果并增加水处理成本,氨也会与设备中的铜组分反应引起相关设备的腐蚀。

四、严寒与寒冷地区水源水净化影响因素

在饮用水净化处理中,寒地特有的低温低浊高色高氨氮水源水受以下因素影响较大:

(1) 低温的影响:低温时水解反应速度降低,生成的 CO_2 难以及时散出,导致水解不充分,使大量溶解气体吸附在絮体周围阻碍其沉降;低温时胶体 Zeta 电位高,胶体颗粒间排斥势能大,颗粒布朗运动动能比常温状态明显降低,黏滞系数增大,颗粒间碰撞机会减少,颗粒变得更加稳定且不易脱稳;低温时胶体溶剂化作用明显增强,颗粒周围水化膜相应增厚,此时颗粒表面黏附强度降低而不易凝聚,且水化膜内的水因黏度增大也会对颗粒间的结合强度产生影响,致使形成的颗粒密度小、强度低,絮体松散易破碎。

(2) 低浊的影响:低温低浊水中微粒尺寸小且粒径分布均匀,具有动力稳定性与凝聚稳定性;浊度越低,水中微粒数目越少,粒子间碰撞机会就少,絮凝反应就越慢,形成的絮体细小,难以沉淀,且过滤时易穿透滤层;即便提高搅拌强度可增大颗粒碰撞几率,但水力剪切造成絮体减小的现象仍无法避免。

(3) 高色的影响:致色天然有机物腐殖酸可吸附在胶体颗粒表面而形成有机保护膜,导致胶体表面电荷密度增加,阻碍胶体颗粒间进一步结合,从而对混凝效果产生一定程度的影响,需增加混凝剂投量;此外,有机保护膜易导致颗粒间双电层或空间位阻排斥,使低温低浊水逐渐形成相对稳定的物系,即便增加混凝剂投量,常规混凝沉淀技术对稳定低温低浊水的处理效果也不显著。

五、饮用水标准

2012 年 7 月 1 日实施《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),规定色度(铂色度单位) <15 度。

世界各国在水质标准中对氨氮的浓度有不同的规定,现以国际上三种较权威的水质标准为例:世界卫生组织(WHO)的《饮用水水质准则》要求饮用水的氨氮不大于

0.5mg/L; 欧盟 (EC) 的《饮用水水质指令》要求饮用水的氨氮不大于 0.05mg/L, 最高不得超过 0.5mg/L; 美国环保局 (USEPA) 的《美国饮用水水质标准》虽没有对氨氮提出直接要求, 但要求氨氮的转化物硝酸盐氮 ($\text{NO}_3^- - \text{N}$) 浓度 $< 1\text{mg/L}$ 。我国建设部 2005 年 6 月施行的《城市供水水质标准》(CJ/T 206—2005) 规定饮用水中氨氮浓度 $< 0.5\text{mg/L}$ 。

第二节 严寒与寒冷地区高色水源水处理技术研究进展

美国环保局 (USEPA) 将强化混凝、沉淀视为降低水中天然有机物 (NOM) 或消毒副产物 (D/DBPs) 前体物浓度的最佳方法。针对低温低浊高色水, 许多学者对强化混凝沉淀进行了深入的研究, 突出体现在: 深入认识水体有机物特性; 研究有机物去除规律, 建立去除模式, 总结去除机制; 综合利用有机物去除手段; 研究开发新型混凝剂及助凝剂; 开发新型高效混合絮凝反应器或设施。

一、低温混凝剂应用研究

目前混凝剂主要包括: 无机混凝剂、有机高分子混凝剂、微生物混凝剂以及复合混凝剂, 国内外学者主要从混凝剂的溶液化学与形态分布、絮凝机理、新产品开发、实际应用等方面对其进行研究, 但针对低温条件下混凝剂的研究仍为数不多, 现将研究进展情况表述如下。

(一) 无机混凝剂

1928 年, 自 Mattson 发现铝盐、铁盐水解产物的除浊脱色功效后, 硫酸铝 (AS)、氯化铝 (AC)、硫酸铁 (FS)、氯化铁 (FC) 被广泛应用于水处理中^[3], 但铝盐易产生残余铝, 铁盐对金属的腐蚀性较强, 且铁盐中的 Fe^{2+} 与水中有机物 (如腐殖酸) 反应生成水溶性污染物, 常使出水带有浅黄色。

1960 年以来, 无机高分子混凝剂聚合氯化铝 (PAC)、聚合氯化铁 (PFC)、聚合硫酸铁 (PFS)、聚合硫酸铝 (PAS) 被陆续研发合成, 它们不但比传统混凝剂的性能更优异, 而且比有机高分子混凝剂的价格更低廉, 尤其在低温高色水处理中发挥了重要的作用。目前, PAC 已占我国混凝剂实际用量的 80% 以上, Zouboulis^[4] (2008)、王慧娟^[5] (2011)、李新貌^[6] (2011)、梅丹^[7]⁷⁴ (2011)、陶润先^[8] (2011) 等研究人员先后对 PAC 与 AS 等低分子混凝剂进行优选, 并分别在低温低浊的新疆乌鲁木齐石墩子山水厂水源水、高锰酸钾预氧化和粉末活性炭预吸附处理后的微污染长江水、武汉长江水、滦河水中应用, 结果表明 PAC 对低温低浊高色水具有较好的混凝效果, 其投加量小, 絮凝体形成速度快且颗粒大而重, 反应沉淀时间短, 对原水水温及 pH 的适用范围广 (5~9), 且残余铝含量低^[9]。Wang 等^[10] (2011) 就 PFC 对腐殖酸的去除效果进行研究, 低温时 PFC 的水解与沉降速度减慢, 但其多核羟基络合物中间体的水解程度也相应降低, 持续时间较长, 因此低温状态下 PFC 比 FC 更有效果, 但由于 PFC 仍处于研究中, 工业化应用前景尚待评价。PFS^[11,12] 与 PAS 在低温低浊高色特殊环境条件下使用时, 存在一定程度的水解反应的不稳定性。

近年来, 国内外专家加大了对复合型无机高分子混凝剂研究开发的力度, 该混凝剂絮

凝效果较好,受温度影响小,且原料来源广泛、价格低廉、安全无毒,其在低温低浊水中的应用已成为国内外无机高分子混凝剂研究领域的热点之一。

(1) 聚硅酸类复合型:聚硅酸(活化硅酸)是聚合度较大的阴离子聚合物,对水中负电性胶体仅起架桥作用,在低温低浊水的处理过程中,常作为铝盐或铁盐混凝剂的助凝剂^[7],但聚硅酸产品性质不稳定,需现用现配,极大地限制了聚硅酸的应用范围与使用方便性。聚硅酸类复合型混凝剂即是在聚硅酸的基础上适当引入铝离子或铁离子而形成的带有一定正电荷的阳离子型聚合物,在对胶体的混凝过程中发挥电中和、吸附架桥及网捕三种功能,具有良好的絮凝效果。张东等^[13](2007)用聚硅硫酸铝(PASiS)混凝剂处理黄浦江冬季低温低浊水,该混凝剂投加量低,仅为硫酸铝用量的1/2,而浊度去除率却提高了50%。Fu等^[14](2009)研究制备了聚硅酸铁(PSF)混凝剂,在松花江低温低浊水处理应用中发现PSF仅需投加9mg/L,出水浊度即已降至0.5 NTU以下,且其对溶液pH值的适应范围大,能快速形成粗大矾花,沉降速度显著提高。Cheng等^[15]应用聚硅铝铁复合药剂对低温低浊水进行处理,聚硅铝铁保留了铁铝各自均聚的优点,具有较优的混凝性能,有一定的发展前途。目前对聚硅酸金属盐混凝剂的研究多偏重于实际应用,在铝(铁)与硅间的相互作用、形态特征、絮凝作用机理以及制备工艺等方面的研究仍未成体系,从而局限了此类混凝剂的发展。

(2) 复合铝铁:主要指聚合氯化铝铁、聚合硫酸铝铁,是自1980年开发研制的最具代表性的阳离子复合絮凝剂。它是一种以铝盐为主,铁盐为辅新型无机高分子混凝剂,Lan等^[16](2009)、Zhu等^[17,18](2011,2012)指出复合铝铁兼有一般铝盐、铁盐的水解、吸附特性以及其本身的独特的表面络合、表面水解及表面沉降的过程,有特异的机理模型和定量计算模式。复合铝铁可由铝盐、铁盐混合溶液加碱制备,或以工业废渣如粉煤灰、铝矾土、硫铁矿烧渣等为原料制备,后者成本低廉,以废治废,具有较高的经济与环境效益。李风亭等^[19](2004)复合氯醇聚氨制备了一种低温低浊水专用的新型多元聚合氯化铝铁。

(二) 合成有机高分子混凝剂

有机高分子混凝剂出现于20世纪50年代,包含合成高分子与天然高分子两大类。由于合成有机高分子混凝剂市场售价较高,且作为主混凝剂时难以通过形成聚电解质络合物去除腐殖质类天然有机物,国内外学者将其与无机混凝剂复合进行强化混凝,其中聚丙烯酰胺(PAM)应用最多,包括阳离子型、阴离子型、非离子型三种。夏远景等^[20](2008)应用PFS+阴离子型PAM、薛晓蓓等^[21](2010)应用PAC+阳离子型PAM、徐静等^[22](2010)应用PAC+PAM改性活化硅酸、王慧娟等^[23](2011)应用PAC+PAM(或活化硅酸)处理低温低浊高色度水发现PAM助凝效果明显,与单投无机混凝剂相比,具有用量少、污泥量少、不易受水中共存盐类与pH的影响、絮凝颗粒大、沉降速度快、污泥易于脱水等一系列的优点,还可降低30%~50%的混凝剂投加量,但其最大的缺陷是残余单体丙烯酰胺具有毒性,故使其应用受到较大程度制约。聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDM)是美国公共卫生署批准用于饮用水净化的人工合成的阳离子混凝剂,凭借其水溶性好、正电荷密度高、高效无毒、易于与无机盐类化合物复合互溶等优点,成为当前阳离子型有机高分子混凝剂的研究热点。张跃军等^[24](2010)采用不同质量分数的PDM分别

与聚合氯化铝 (PAC)、聚合硫酸铁 (PFS)、硫酸铝 (AS) 复合强化混凝处理宁波市冬季低温低浊北渡水; 李潇潇等^[25] (2011) 采用特征黏度系列化的 PDM 与 PFS 制得系列稳定型复合混凝剂用于冬季低温长江水强化混凝脱浊处理, 均取得了较好的效果。近年一些学者还制备了 PFC—PDM^[26]、PFS—PAA^[27]、PFAC—PDM^[28] 复合混凝剂, 可在低投量下对浊度与有机物保持高去除率, 生成更多的铁盐混凝剂有效形态 Fe_b , 在地表水处理过程中比传统混凝剂具有优势。无机—有机复合混凝剂的研制与开发给水工业、水污染治理与节水净化带来巨大改变; 无机—有机高分子混凝剂的形态分布、荷电情况与水解形态等特性研究是开发高效复合型高分子混凝剂的重要理论基础, 也是核心问题的关键所在。

(三) 天然有机高分子混凝剂

天然有机高分子混凝剂的分子量较低、电荷密度较小、易生物降解、絮凝效果差, 其使用远少于合成有机高分子混凝剂, 但是, 经改性后的天然有机高分子混凝剂具有选择性大、无毒、低廉等显著特点, 按其来源不同可分为淀粉衍生物、纤维素衍生物、甲壳素衍生物、植物胶改性产物等, 易于制成性能优良的絮凝剂, 但在低温水中的应用尚未见到报道。

淀粉类、纤维素类絮凝剂曾在 20 世纪 70~80 年代迅猛发展, 但因稳定性能较差, 其研究渐受冷落。甲壳素/壳聚糖类絮凝剂 (壳聚糖是甲壳素脱乙酰化超过 50% 的产物, 其结构如图 1-1 所示) 因具有多功能性、生物兼容性以及稳定性而成为 21 世纪绿色高科技新材料并被广泛研究。壳聚糖是直链型高分子多糖化合物, 含有氨基与羟基, 可发生水解、羟甲基化、磺化、氧化、络合、缩合等反应, 具有阳离子型聚电解质性质, 可直接作为絮凝剂与螯合吸附剂, 在微污染饮用水净化方面应用广泛^[29]。

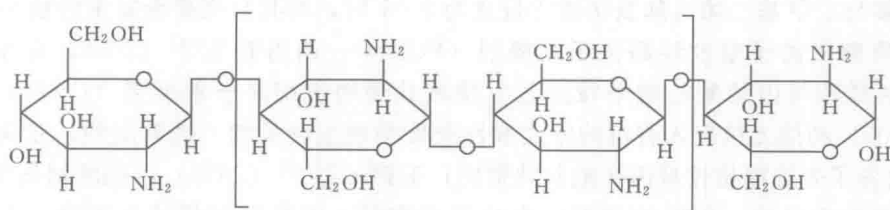


图 1-1 完全脱乙酰化壳聚糖的结构式

1. 壳聚糖作为絮凝剂

20 世纪 90 年代国外将壳聚糖与无机絮凝剂或矿物复配, 以提高饮用水中 NOM 与无机悬浮物的处理效果。Deans 等^[30] (1995) 将壳聚糖与聚硅酸、聚铝硅酸、氯化铁复合使用, 使出水浊度从 42NTU 下降至 4~8NTU, COD 从 206mg/L 下降至 84~88mg/L; Zeng 等^[31] (2008) 用壳聚糖、聚合氯化铝 (PAC) 与硅酸盐复配制成复合絮凝剂处理饮用水, 与单投 PAC 相比, Al^{3+} 、SS、COD 的去除率分别提高了 61.2%~85.5%、50%、1.8%~23.7%, 出水残留铝浓度降低, 同时药剂成本降低了 7%~34%; Fabris 等^[32] (2010) 试验发现, 使用壳聚糖可有效降低无机混凝剂的投加量与消毒剂 (如 Cl_2) 的用量; Zemouri 等^[33] (2012) 采用壳聚糖助凝 $Fe_2(SO_4)_3$ 处理 Keddara 水库低浊水, 试验表明仅需 0.2mg/L 的壳聚糖即可获得 97% 的浊度去除率, 有机物降至最低 ($UV_{254} = 0.02$), 残余铝也有所减少; 其原理是由于 SO_4^{2-} 的引入以及强烈的电中和作用使壳聚糖

分子链更卷曲,致使絮体变大且密实,故沉降速率快($<10\text{min}$),效果均优于 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、壳聚糖的单独投加,且低投量的壳聚糖对出水有机物贡献可忽略不计。

壳聚糖高分子絮凝剂本身的性质(如官能团、分子质量、投药量等)与外界条件(如水温、pH 值、盐度、污染物种类等)将影响絮凝效果的发挥,国外学者为解释这些现象相继进行了壳聚糖絮凝剂的机理研究。Guibal 课题组^[34](2006)研究发现壳聚糖是去除 NOM(主要指腐殖酸)的首选絮凝剂,可以同时发挥电中和(氨基质子化形成 NH_4^+ 使负电胶体脱稳形成絮体沉淀所致)与吸附架桥(相对分子质量大的壳聚糖架桥作用强,絮凝效果好)的双重作用,且其架桥能力与分子量均比无机絮凝剂高很多,不存在对进一步水解反应的不稳定性问题^[35]。壳聚糖分子量变化对腐殖酸絮凝效果几乎没有影响,这可能由于腐殖酸复杂结构限制了分子量变化所致。随着壳聚糖分子量减小,其对膨润土悬浮物絮凝效果降低,而对高岭土则无明显变化;Davikaran 与 Sivasankara^[36](2004)进一步发现了水体中痕量腐殖酸的存在还有助于高岭土的去除,且在 pH 值为 7.0~7.5 时去除效果最佳。低 pH 值条件下,壳聚糖与高岭土表面腐殖酸质子化程度大,表面同带正电产生斥力;高 pH 值条件下,壳聚糖溶解性降低,此时高岭土表面腐殖酸溶解至水中;pH 值过低或过高均不能使壳聚糖发挥其絮凝性能。近五年壳聚糖作为絮凝剂相继又被应用在去除水源中的砷^[37]、硒^[38]、氟^[39]、铀^[40]、藻类物质^[41],抑制水中微生物繁殖生长,杀菌^[42]等方面。

近年来,我国对壳聚糖的研究也日益增多,现综述如下。

(1) 高岭土悬浮液的处理:一些学者对壳聚糖进行改性,确定最优制备条件,以高岭土悬浊液为处理体系,探讨了壳聚糖复配与壳聚糖衍生物的絮凝性能;董怡华^[43](2006)在丙烯酰胺与二甲基二烯丙基氯化铵质量比为 2:1 时,将其与壳聚糖发生接枝共聚反应,合成了壳聚糖阳离子型改性高分子絮凝剂(PCAD);胡勇有等^[44](2008)采用壳聚糖 CTS、丙烯酰胺与丙烯酸乙酯季铵盐三元接枝共聚制备阳离子絮凝剂(CAS);田国鹏等^[45](2008)利用无机嵌入有机的方式改性壳聚糖制成壳聚糖—铁絮凝剂;张文轩等^[46](2010)制备了壳聚糖接枝聚丙烯酰胺共聚物;王锦涛等^[47](2010)以硝酸铈铵作为引发剂、丙烯酰胺为单体,用微波辐射法合成了壳聚糖—丙烯酰胺接枝共聚物;王香爱^[48](2011)以 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CTA)对壳聚糖(CTS)进行季铵化改性,制备了壳聚糖季铵盐(CTA—CTS),用其与聚合氯化铝(PAC)复配。

(2) 微污染水源水的处理:鉴于壳聚糖高生产成本,结合我国给水水质的实际状况,采用壳聚糖复配无机絮凝剂将成为未来的发展趋势。巴金华等^[49](2009)采用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 与壳聚糖复配;蒋明等^[50](2007)采用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 、聚合铝铁与壳聚糖复配,其中聚合铝铁—壳聚糖组合效果最佳,出水浊度、 UV_{254} 、 COD_{Mn} 的去除率分别为 97%、55%、44%,出水残留铝浓度小于检出限;王丽坤等^[51](2009)、张秀芝等^[52](2010)分析了壳聚糖助凝对 FeCl_3 絮体形态与强度的影响,试验表明壳聚糖与无机聚电解质复合可改善絮体质量,比低分子量的无机盐复合更能提高浊度与有机物的去除效果;夏德强等^[53](2011)采用复合絮凝剂聚合氯化铝—凹凸棒土(APAC)与壳聚糖(CTS)复配;刘秉涛等^[54](2008)应用壳聚糖助凝聚合氯化铝(PAC),该试验验证了汤鸿霄等^[55]的研究成果:PAC 与阳离子型有机高分子复合即可促进絮凝,而与阴离子型复合时药剂量

需达到某定值时才能产生效果。近年国内对藻类等的处理以及适合饮用水处理的壳聚糖改性絮凝剂的研发也初露头角。

2. 壳聚糖作为吸附剂

壳聚糖类吸附剂对水中腐殖酸有较好的去除效果，如表 1-1 所示，主要由于壳聚糖表面氨基与腐殖酸活性基团之间作用形成复合物所致。

表 1-1 文献中壳聚糖类吸附剂对腐殖酸的吸附性能

序号	吸附剂	等温线方程	动力学方程	pH 值	温度 /℃	平衡浓度 C_e / (mg/L)	投加量 / (g/L)	饱和吸附量 $q_{e-\max}$ / (mg/g)	参考文献
1	交联羧甲基壳聚糖	Langmuir	—	3.5	—	0~40	1	48 (30 目)	[56]
2	环氧氯丙烷交联壳聚糖微球	Freundlich	Pseudo-second-order	6	27±1	0~20	0.5	44.84 ($<250\mu\text{m}$)	[57]
3	硫酸化壳聚糖微球	Sips	Pseudo-second-order	6	27	0~30	1	377.40 ($<250\mu\text{m}$)	[58]
4	磁性壳聚糖	Freundlich	Pseudo-second-order	6	25	0~55	0.4	$\approx 20\sim 40$ (200~300nm)	[59]
5	壳聚糖负载颗粒活性炭	Langmuir	Pseudo-second-order	4	25	0~50	—	71.4	[60]

综上所述，壳聚糖因其独特的天然环保性、吸附有机污染物 COD 及色素的特效性以及作为配位体螯合金属粒子的络合性，使其在水处理领域得到越来越广泛的研究与应用，但将其用于低温低浊高色水源水中目前国内尚属空白，已成为当前壳聚糖在水处理应用中亟待解决的重要课题。

(四) 生物絮凝剂

生物絮凝剂是一种绿色絮凝剂，由于其安全有效的絮凝效果和易于降解等优点受到广泛关注。马放等^[61] (2003) 率先提出了复合型生物絮凝剂 (CBF) 的概念，即由活性污泥与土壤筛选分离出的放射根瘤菌 (*Rhizobium radiobacter*) 与球形芽孢杆菌 (*Bacillus spphaicus*) 混合发酵后制得的微生物絮凝剂，其主要成分为多聚糖 (90.6%) 与蛋白质 (9.3%)^[62]。孟路等^[63] (2009)、Bo 等^[64] (2011) 采用 CBF 复配 PAFC、AS 分别处理低温低浊大庆某水源水、高岭土—腐殖酸混合配制水，结果表明先投加阳离子絮凝剂后复配 CBF，使絮体的大小、强度得以提高，有效去除有机物与浊度。Li 等^[65] (2012) 利用地衣芽孢杆菌 X14 合成了一种新型的微生物絮凝剂 ZS-7，纯化后应用于低温饮用水处理中，较 PAC、PAM 更易发生电中和与吸附架桥作用，絮凝效果显著。

二、低温强化混凝技术研究

近几十年，我国围绕低温低浊高色水开展了诸多研究，常用的典型技术主要包括泥渣回流技术、气浮技术、微絮凝接触过滤技术、微涡旋混凝低脉动沉淀技术、活性砂絮凝技术、高梯度磁力分离技术、高密度沉淀池技术等。