

絮 凝 剂

絮凝沉淀法是一种水处理方法,应用最广泛、成本最低。此方法是指在废水中,加入一定量的絮凝剂,使其进行物理化学反应,达到水体净化的目的。目前国内外既经济又简便的水处理技术是提高水质处理效率,其关键问题之一是絮凝剂的选择。

1 无机絮凝剂

1.1 无机絮凝剂的分类和性质

无机絮凝剂按金属盐可分为铝盐系及铁盐系两大类;铝盐以硫酸铝、氯化铝为主,铁盐以硫酸铁、氯化铁为主。后来在传统的铝盐和铁盐的基础上发展合成出聚合硫酸铝、聚合硫酸铁等新型的水处理剂,它的出现不仅降低了处理成本,而且提高了功效。这类絮凝剂中存在多羟基络离子,以 OH^- 为架桥形成多核络离子,从而变成了巨大的无机高分子化合物,相对分子质量高达 1×10^5 。无机聚合物絮凝剂之所以比其他无机絮凝剂能力高、絮凝效果好,其根本原因就在于它能提供大量的如上所述的络合离子,能够强烈吸附胶体微粒,通过粘附、架桥和交联作用,从而促使胶体凝聚。同时还发生物理化学变化,中和胶体微粒及悬浮物表面的电荷,降低了Zeta电位,使胶体粒子由原来的相斥变成相吸,破坏了胶团的稳定性,促使胶体微粒相互碰撞,从而形成絮状混凝沉淀,而且沉淀的表面积可达 $(200-1000)\text{m}^2/\text{g}$,极具吸附能力。也就是说,聚合物既有吸附脱稳作用,又可发挥黏附、桥联以及卷扫絮凝作用。

1.2 改性的单阳离子无机絮凝剂

除常用的聚铝、聚铁外,还有聚活性硅胶及其改性品,如聚硅铝(铁)、聚磷铝(铁)。改性的目的是引入某些高电荷离子以提高电荷的中和能力,引入羟基、磷酸根等以增加配位络合能力,从而改变絮凝效果,其可能的原因是:某些阴离子或阳离子可以改变聚合物的形态结构及分布,或者是两种以上聚合物之间具有协同增效作用。

近年来国内相继研制出复合型无机絮凝剂和复合型无机高分子絮凝剂。聚硅酸絮凝剂

(PSAA)由于制备方法简便,原料来源广泛,成本低,是一种新型的无机高分子絮凝剂,对油田稠油采出水的处理具有更强的除油能力,故具有极大的开发价值及广泛的应用前景。聚硅酸硫酸铁(PFSS)絮凝剂,发现高度聚合的硅酸与金属离子一起可产生良好的混凝效果。将金属离子引到聚硅酸中,得到的混凝剂其平均分子质量高达 2×10^5 ,有可能在水处理中部分取代有机合成高分子絮凝剂。聚磷氯化铁(PPFC)中 PO_4^{3-} -高价阴离子与 Fe^{3+} 有较强的亲和力,对 Fe^{3+} 的水解溶液有较大的影响,能够参与 Fe^{3+} 的络合反应并能在铁原子之间架桥,形成多核络合物;对水中带负电的硅藻土胶体的电中和吸附架桥作用增强,同时由于 PO_4^{3-} 的参与使矾花的体积、密度增加,絮凝效果提高。聚磷氯化铝(PPAC)也是基于磷酸根对聚合铝(PAC)的强增聚作用,在聚合铝中引入适量的磷酸盐,通过磷酸根的增聚作用,使得PPAC产生了新一类高电荷的带磷酸根的多核中间络合物。聚硅酸铁(PSF)它不仅能很好地处理低温低浊水,而且比硫酸铁的絮凝效果有明显的优越性,如用量少,投料范围宽,矾花形成时间短且形态粗大易于沉降,可缩短水样在处理系统中的停留时间等,因而提高了系统的处理能力,对处理水的pH值基本无影响。

1.3 改性的多阳离子无机絮凝剂

聚合硫酸氯化铁铝(PAFCS)在饮用水及污水处理中,有着比明矾更好的效果;在含油废水及印染废水中PAFCS比PAC的效果均优,且脱色能力也优;絮凝物比重大,絮凝速度快,易过滤,出水率高;其原料均来源于工业废渣,成本较低,适合工业水处理。铝铁共聚复合絮凝剂也属这类产品,它的生产原料氯化铝和氯化铁均是廉价的传统无机絮凝剂,来源广,生产工艺简单,有利于开发应用。铝盐和铁盐的共聚物不同于两种盐的混合物,它是一种更有效地综合了PAC和 FeCl_3 的优点,增强了去浊效果的絮凝剂。

随着人们对水处理认识的不断提高,残留铝对生物体产生的毒害作用倍受人们的关注,如何减少二次污染的问题已经越来越引起重视。国内现有生产方法制得的饮用水中铝含量比原水一般高1-2倍。饮用水中残留铝等含量高,原因可能是絮凝过程不完善,导致部分铝以氢

氧化铝的微细颗粒存在于水中。采用强化絮凝净化法, 改善絮凝反应条件, 延长慢速絮凝时间等可有效地降低铝等含量。考虑到无机絮凝剂具有一定的腐蚀性和毒性对人类健康和生态环境会产生不利影响, 人们研制开发出了有机高分子絮凝剂。

2 有机高分子絮凝剂

有机高分子絮凝剂出现于20世纪50年代, 它们应用前途广阔, 发展非常迅速。已用于给水净化, 水/油体系破乳, 含油废水处理, 废水再资源化及污泥脱水等方面; 还可用作油田开发过程的泥浆处理剂, 选择性堵水剂, 注水增稠剂, 纺织印染过程的柔软剂, 静电防止剂及通用的杀菌、消毒剂等。

2.1 有机高分子絮凝剂种类和性质

有机高分子絮凝剂有天然高分子和合成高分子两大类。从化学结构上可以分为以下3种类型: (1)聚胺型-低分子量阳离子型电解质; (2)季铵型-分子量变化范围大, 并具有较高的阳离子性; (3)丙烯酰胺的共聚物-分子量较高, 可以几十万到几百万、几千万, 均以乳状或粉状的剂型出售, 使用上较不方便, 但絮凝性能好。根据含有不同的官能团离解后粒子的带电情况可以分为阳离子型、阴离子型、非离子型3大类。有机高分子絮凝剂大分子中可以带-COO⁻、-NH⁺、-SO₃⁻、-OH等亲水基团, 具有链状、环状等多种结构。因其活性基团多, 分子量高, 具有用量少, 浮渣产量少, 絮凝能力强, 絮体容易分离, 除油及除悬浮物效果好等特点, 在处理炼油废水, 其它工业废水, 高悬浮物废水及固液分离中阳离子型絮凝剂有着广泛的用途。特别是丙烯酰胺系列有机高分子絮凝剂以其分子量高, 絮凝架桥能力强而显示出在水处理中的优越性。

2.2 非离子型有机高分子絮凝剂

非离子型有机高分子絮凝剂主要是聚丙烯酰胺。它由丙烯酰胺聚合而得。

2.3 阴离子型有机高分子絮凝剂

(1)阴离子型有机高分子絮凝剂主要有聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸钙以及聚丙烯酰

胺的加碱水解物等聚合物。

(2) 丙烯酰胺和苯乙烯磺酸盐、木质磺酸盐、丙烯酸、甲基丙烯酸等共聚物。

2.4 阳离子型有机高分子絮凝剂

2.4.1 季铵化的聚丙烯酰胺

季铵化的聚丙烯酰胺阳离子均是将 $-NH_2$ 经过羟甲基化和季铵化而得, 可以分为聚丙烯酰胺阳离子化和阳离子化丙烯酰胺聚合。

(1) 由聚丙烯酰胺季铵化

聚丙烯酰胺(PAM)先与甲醛水溶液反应, 酰胺基部分羟甲基化, 其次与仲胺反应进行烷胺基化, 然后与盐酸或胺基化试剂反应使叔胺季铵化。

(2) 由季铵化的丙烯酰胺聚合

在碱性条件下, 先由丙烯酰胺与甲醛水溶液反应, 然后与二甲胺反应, 冷却后加盐酸季铵化。产物经蒸发浓缩、过滤, 得季铵化丙烯酰胺单体。

2.4.2 聚丙烯酰胺的阳离子衍生物

这类产品多是由丙烯酰胺与阳离子单体共聚合得到的。

2.5 两性聚丙烯酰胺聚合物

以部分水解聚丙烯酰胺加入适量甲醛和二甲胺, 通过曼尼兹反应合成出具有羧基和胺甲基的两性型聚丙烯酰胺絮凝剂。

2.6 丙烯酰胺接枝共聚物

因为淀粉价廉来源丰富, 其本身也是高分子化合物, 它具有亲水的刚性链, 以这种刚性链为骨架, 接上柔性的聚丙烯酰胺支链, 这种刚柔相济的网状大分子除了保持原聚丙烯酰胺的功能之外, 还具有某些更为优异的性能。

由于大多数有机高分子絮凝剂本身或其水解、降解产物有毒, 且合成用丙烯酰胺单体有毒, 能麻醉人的中枢神经, 应用领域受到一定限制, 迫使絮凝剂向廉价实用、无毒高效的方

向发展。

3 微生物絮凝剂

3.1 微生物絮凝剂概述

国外微生物絮凝剂的商业化生产始于20世纪90年代,因不存在二次污染,使用方便,应用前景诱人。如红平红球菌及由此制成的NOC-1是目前发现的最佳微生物絮凝剂,具有很强的絮凝活性,广泛用于畜产废水、膨化污泥、有色废水的处理。我国微生物絮凝剂的制品尚未见报导。

微生物絮凝剂主要包括利用微生物细胞壁提取物的絮凝剂,利用微生物细胞壁代谢产物的絮凝剂、直接利用微生物细胞的絮凝剂和克隆技术所获得的絮凝剂。微生物产生的絮凝剂物质为糖蛋白、粘多糖、蛋白质、纤维素、DNA等高分子化合物,相对分子质量在105以上。

微生物絮凝剂是利用生物技术,从微生物体或其分泌物提取、纯化而获得的一种安全、高效,且能自然降解的新型水处理剂。由于微生物絮凝剂可以克服无机高分子和合成有机高分子絮凝剂本身固有的缺陷,最终实现无污染排放,因此微生物絮凝剂的研究正成为当今世界絮凝剂方面研究的重要课题。

3.2 微生物絮凝剂的种类和性质

微生物絮凝剂的研究者早就发现,一些微生物如酵母、细菌等有细胞絮凝现象,但一直未对其产生重视,仅是作为细胞富集的一种方法。近十几年来,细胞絮凝技术才作为一种简单、经济的生物产品分离技术在连续发酵及产品分离中得到广泛的应用。微生物絮凝剂是一类由微生物产生的具有絮凝功能的高分子有机物。主要有糖蛋白、粘多糖、纤维素和核酸等。从其来源看,也属于天然有机高分子絮凝剂,因此它具有天然有机高分子絮凝剂的一切优点。同时,微生物絮凝剂的研究工作已由提纯、改性进入到利用生物技术培育、筛选优良的菌种,以较低的成本获得高效的絮凝剂的研究,因此其研究范围已超越了传统的天然有机

高分子絮凝剂的研究范畴。具有分泌絮凝剂能力的微生物称为絮凝剂产生菌。最早的絮凝剂产生菌是Butterfield从活性污泥中筛选得到。1976年, Nakamura j.等人从霉菌、细菌、放线菌、酵母菌等菌种中, 筛选出19种具有絮凝能力的微生物, 其中以酱油曲霉(*Aspergillus souae*)AJ7002产生的絮凝剂效果最好。1985年, Takagi H等人研究了拟青霉素(*Paecilomyces* sp.l-1)微生物产生的絮凝剂PF101。PF101对枯草杆菌、大肠杆菌、啤酒酵母、红细胞、活性污泥、纤维素粉、活性炭、硅藻土、氧化铝等有良好的絮凝效果。1986年, Kurane等人利用红平红球菌 (*Rhodococcuserythropolis*)研制成功微生物絮凝剂NOC-1, 对大肠杆菌、酵母、泥浆水、河水、粉煤灰水、活性碳粉水、膨胀污泥、纸浆废水等均有极好的絮凝和脱色效果, 是目前发现的最好的微生物絮凝剂。

絮凝剂的分子质量、分子结构与形状及其所带基团对絮凝剂的活性都有影响。一般来讲, 分子量越大, 絮凝活性越高; 线性分子絮凝活性高, 分子带支链或交联越多, 絮凝性越差; 絮凝剂产生菌处于培养后期, 细胞表面疏水性增强, 产生的絮凝剂活性也越高。处理水体中胶体离子的表面结构与电荷对絮凝效果也有影响。一些报道指出, 水体中的阳离子, 特别是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的存在能有效降低胶体表面负电荷, 促进“架桥”形成。另外, 高浓度 Ca^{2+} 的存在还能保护絮凝剂不受降解酶的作用。微生物絮凝剂絮凝范围广、絮凝活性高, 而且作用条件粗放, 大多不受离子强度、pH值及温度的影响, 因此可以广泛应用于污水和工业废水处理中。微生物絮凝剂高效、安全、不污染环境的优点, 在医药、食品加工、生物产品分离等领域也有巨大的潜在应用价值。

4 结 语

纵观絮凝剂的现状可以看出, 絮凝剂的品种繁多, 从低分子到高分子, 从单一型到复合型, 总的趋势是向廉价实用、无毒高效的方向发展。无机絮凝剂价格便宜, 但对人类健康和生态环境会产生不利影响; 有机高分子絮凝剂虽然用量少, 浮渣产量少, 絮凝能力强, 絮体容易分离, 除油及除悬浮物效果好, 但这类高聚物的残余单体具有“三致”效应(致畸、致

癌、致突变), 因而使其应用范围受到限制; 微生物絮凝剂因不存在二次污染, 使用方便, 应用前景诱人。微生物絮凝剂将可能在未来取代或部分取代传统的无机高分子和合成有机高分子絮凝剂。微生物絮凝剂的研制和应用方兴未艾, 其特性和优势为水处理技术的发展展示了一个广阔的前景。

-