第 23 卷 第 3 期 环 境 化 学 Vol. 23, No. 3
2004 年 5 月 ENVIRONMENTAL CHEMISTRY May 2004

壳聚糖絮凝剂对聚合氯化铝的助凝作用*

刘之杰 余 刚** 刘满红***
(清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京, 100084)

摘 要 以壳聚糖絮凝剂作为聚合氯化铝 (PAC) 的助凝剂, 絮凝处理颐和园昆明湖湖水, 考察了 PAC 在壳聚糖助凝作用下对浊度和有机物的去除效果, 以及水中残留铝浓度的变化. 结果表明, 壳聚糖对 PAC 的助凝作用显著, PAC 中加入壳聚糖絮凝剂后, 浊度和有机物去除率均明显提高.

关键词 壳聚糖, 聚合氯化铝, 助凝, 地表水.

聚合氯化铝 (PAC) 具有沉降速度快、絮凝性能好、适用性强等优点, 广泛地应用于饮用水的净化处理, 但对水中微量有机物的去除效果一般, 且出水中存在残留铝.

本文研究了壳聚糖作为助凝剂对 PAC 处理地表水的影响, 考察了对浊度、TOC 和 UV_{254}的去除效果以及出水中残留铝的浓度.

1 实验方法

壳聚糖絮凝剂由湖北省仙桃市水质稳定剂厂生产, 脱乙酰度 93 %, 粘度 350mPa·s, 平均分子量 9.4×10^5u, 按参考文献 [1] 方法配制一定浓度的壳聚糖溶液备用.

地表水取自颐和园昆明湖, 浊度 4.43—15.5NTU, TOC 为 4.42—6.35mg·l^{-1}, UV_{254} 为 0.039—0.063cm^{-1}, pH 值 8.1—8.5, $CaCO_3$ 碱度 114—119mg·l^{-1}, Al 浓度 48.3—62.5μg·l^{-1}, TDS 为 147.7—180.2mg·l^{-1}, 电导率 308.0—373.1μs·cm^{-1}, 盐度 0.2‰

试验在室温下进行, 于快速 (200r·min^{-1}) 搅拌下向水中加入一定量的絮凝剂, 继续搅拌 2min, 再慢速 (70r·min^{-1}) 搅拌 15min, 静置沉降 30min, 在液面下 3cm 处取样, 测定水样的剩余浊度, 经 0.45μm 微孔滤膜过滤后, 测定 TOC 值和 254nm 处的紫外吸收值 (以下称 UV_{254}), 采用文献 [2] 方法测定 0.45μm 滤膜过滤前后水中的残留铝浓度.

2 壳聚糖对 PAC 去除浊度的助凝作用

图 1 为在壳聚糖的助凝作用下 PAC 对地表水浊度的去除情况. 从图 1 可知, 随着壳聚糖投加量的增加, 浊度的去除率显著增加, 并且在 PAC 投加量为 2mg·l^{-1}和 5mg·l^{-1}时, 壳聚糖对 PAC 的助凝作用表现得仍然比较明显. 当 PAC 投加量为 20mg·l^{-1}时, 浊度去除率为 96.7 %, 加入 0.5mg·l^{-1}壳聚糖后浊度去除率为 97.4 %, 加入 1mg·l^{-1}壳聚糖后, 去除率仅仅升至 97.9 %. PAC 投加量为 10mg·l^{-1}的情况也大致如此. 由此可见,

2003 年 8 月 20 日收稿.
* 国家自然科学基金重点资助项目 (50238020). ** 通讯联系人. *** 访问学者 (云南民族学院化学系).

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在 PAC 投加量为 10mg·l^{-1}以上时, 随着 PAC 和壳聚糖投加量的增加, 壳聚糖的助凝作用逐渐变得不再明显, 这是由于在 PAC 逐渐达到它的最佳投加量时, 尽管加入壳聚糖后的絮凝效果仍然稍有改善, 但其助凝作用却大大减弱了. 对于地表水中的浊度而言, PAC 投加量一般不超过 10mg·l^{-1}时, 壳聚糖的助凝作用还是相当明显的.

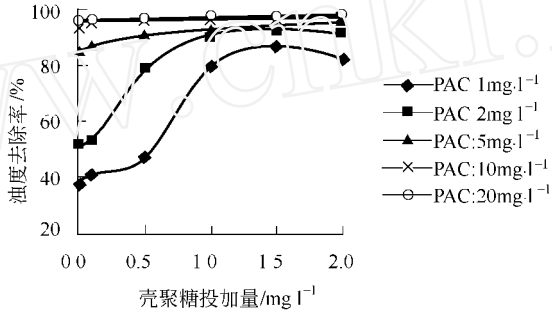

图 1　壳聚糖对 PAC 去除地表水中浊度的助凝作用

Fig. 1　Removal of turbidity from thesurface water by PAC with the aid of chitosan flocculants

壳聚糖分子具有长链型结构, 其分子链上的许多游离 —NH_2 具有孤对电子, 使氨基呈现弱碱性, 并能从溶液中结合一个氢质子, 从而使壳聚糖成为带正电荷的聚电解质. 天然水体中由于存在粘土细菌而成为负电性的胶体体系, 壳聚糖可同时起到电中和凝聚及粘结架桥的双重作用. PAC 投加到水中后的聚合形态 $Al_{13}O(OH)_{24}^{7+}$ 直接吸附在颗粒物的表面, 发挥强烈的电中和及粘结架桥作用[3]. PAC 与阳离子型有机高分子复合后, 所带的正电荷明显加强, 对颗粒物负电荷的中和能力显著提高[4], 而两种絮凝剂复合使用时, 对水中的污染物可发挥颗粒物间的架桥和网捕作用, 絮凝效能明显提高.

由图 1 可知, 在 1.0 —2.0mg·l^{-1}壳聚糖的助凝下, PAC 对浊度的去除效果较为理想; 而壳聚糖加入量为 1.5mg·l^{-1}时, 基本可以达到浊度的最佳去除率; 权衡经济成本与絮凝效果, 以壳聚糖投加量不超过 1.0mg·l^{-1}为宜.

3　壳聚糖对 PAC 去除有机物的助凝作用

图 2 为 PAC 在壳聚糖的助凝作用下对地表水中 TOC 的去除情况. 图 2 显示, 投加量为 1mg·l^{-1}的 PAC 在1.0mg·l^{-1}壳聚糖的助凝作用下, TOC 的去除率从 1 %提高到接近 10 %, 助凝效果明显; 当 PAC 投加量分别为 1mg·l^{-1}, 2mg·l^{-1}, 5mg·l^{-1}时, 随着壳聚糖投加量的增加, TOC 的去除率基本呈线性递增. 当 PAC 投加量分别为 10mg·l^{-1}, 20mg·l^{-1}, 40mg·l^{-1}时, 壳聚糖的助凝作用仍然明显, 但由于壳聚糖本身对 TOC 值具有一定的贡献[5], 使得壳聚糖剂量的增加不再对 TOC 的去除率有更大的影响, 相反它对 TOC 值的贡献却逐渐增大. 当壳聚糖自身对 TOC 贡献的数值超过因壳聚糖剂量的增加而去除的那部分 TOC 值时, 水中 TOC 的去除率则开始降低. 当 PAC 投加量为 80mg·l^{-1}时, 随着 PAC 投加量与最佳剂量的临近, 壳聚糖对 TOC 值的贡献也就愈加增大, 壳聚糖对 TOC 去除率的影响亦愈加不明显, 1.0mg·l^{-1}壳聚糖对 TOC 的去除率只增加了 3.4 %, 再增大壳聚糖的投加量, TOC 的去除率则呈下降趋势. PAC 投加量较高时, 壳

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

聚糖的助凝作用依然存在，这在 UV_{254}的去除率上有所体现.

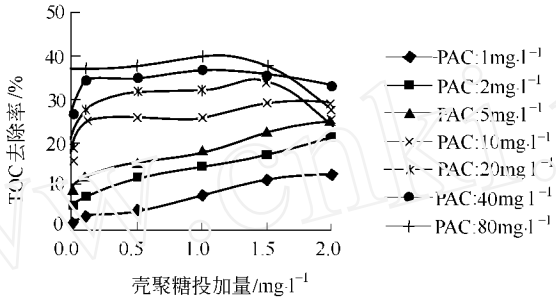

图 2 壳聚糖对 PAC 去除地表水中 TOC 的助凝作用

Fig. 2 Removal of TOC from the surface water by PAC with the aid of chitosan flocculants

同时考察了在壳聚糖助凝作用下，PAC 对地表水中 UV_{254}的去除情况，其结果与 TOC 大致相同. 高分子絮凝剂对溶解性和胶体态的天然有机物的去除，一般认为是由于电中和、吸附架桥及形成难溶的腐殖酸盐沉淀的作用[6]，壳聚糖与 PAC 复合使用，强化了对溶解性天然有机物的絮凝作用.

4 壳聚糖对 PAC 絮凝出水中残留铝浓度的影响

壳聚糖絮凝剂对残留铝的去除如图 3 所示. 从图 3 可知，PAC 投加量为 5mg·l⁻¹时，絮凝出水中过滤前后的残留铝浓度分别为 121.5μg·l⁻¹和 104.9μg·l⁻¹；与 1.0mg·l⁻¹壳聚糖复合使用后，过滤前后残留铝浓度分别降至 95.1μg·l⁻¹和 56.9μg·l⁻¹，降低了 22 %和 46 %. 使用壳聚糖助凝 PAC，可以降低水中残留铝的浓度.

壳聚糖与金属离子一般以三种形式发生结合：离子交换、吸附和螯合，对残留铝的去除主要在于发生螯合反应的缘故. 壳聚糖可将分子结构中 $-NH_2$ 基和 $-OH$ 基的孤对电子提供给含空 d 轨道的金属离子（碱金属和碱土金属离子以及铵离子除外），孤对电子的亲核进攻使得金属离子螯合成不溶性的金属螯合聚合物，从溶液中分离出来. 图 3 中，残留铝的浓度随壳聚糖剂量的增加而降低，这是由于壳聚糖用量的增加使参与反应的基团数目增加，从而去除率也随之增大.

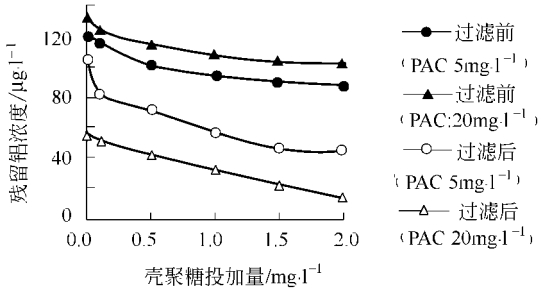

图 3 壳聚糖絮凝剂对残留铝的去除

Fig. 3 Removal of residual Al from the treated water by chitosan flocculants

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

综上所述, 壳聚糖絮凝剂可以较好地用作 PAC 处理地表水的助凝剂, 对浊度和 TOC 的去除率均高于单独使用 PAC, 并能降低水中残留铝的浓度.

参 考 文 献

[1] Chihpin Huang, Shuchuan Chen, Jill Ruhsing Pan, Optimal Condition for Modification of Chitosan: a Biopolymer for Coagulation of Colloidal Particles. *Water Research*, 2000, **34** (3): 1057—1062

[2] 田秀君, 张葆宗, 聚合氯化铝混凝处理水中残余铝测定方法的研究. 工业水处理, 1995, **15** (2): 23—26

[3] 汤鸿霄, 栾兆坤, 聚合氯化铝与传统混凝剂的凝聚-絮凝行为差异. 环境化学, 1997, **16** (6): 497—505

[4] 石宝友, 汤鸿霄, 聚合氯化铝与有机高分子复合絮凝剂的电荷特性及其絮凝作用. 环境化学, 1999, **18** (4): 302—308

[5] Torgeir Saltnes, Eikebrokk B, Hallvard Ø, Coagulation Optimization for NOM Removal by Direct Filtration in Clay Aggregate Filters. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 2002, **51** (2): 125—134

[6] Stephen J Randtke, Organic Contaminant Removal by Coagulation and Related Process Combinations. *JAWWA*, 1988, **80** (5): 40—56

CHITOSAN FLOCCULANT ENHANCES THE FLOCCULATION OF SURFACE WATER BY POLYMERIC ALUMINUM CHLORIDE

LIU Zhi-jie　　*YU Gang*　　*LIU Man-hong*

(Department of Environmental and Engineering, State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Tsinghua University, Beijing, 100084)

ABSTRACT

Flocculant chitosan was used to enhance the flocculation treatment of the surface water from Kunming lake in Summer palace, Beijing by polymeric aluminum chloride (PAC). The improvement of removal efficiency of turbidity and TOC indicated that chitosan could enhance the flocculation treatment by PAC significantly. In the mean time, flocculant chitosan caused less residual aluminum in the effluent.

Keywords: chitosan, polymeric aluminum chloride, coagulation, surface water.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net