

絮凝剂复配与复合型絮凝剂研究

朱艳彬^{1,2}, 马放¹, 杨基先¹, 李大鹏¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, zhuyanbin@tom.com;

2. 东华大学 环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 水处理混凝和絮凝过程中使用的药剂有凝聚剂、絮凝剂和助凝剂, 其种类繁多, 而新剂型的开发一直是絮凝工艺单元研究热点之一. 分析了胶体颗粒脱稳凝聚过程中, 凝聚剂、絮凝剂和助凝剂作用机理的差异, 从化学组成、相对分子质量、生产来源和官能团的性质等角度, 介绍了水处理工艺中常用混凝剂和絮凝剂的一般分类与典型代表物. 明确指出絮凝剂的复配与“复合型”絮凝剂二者不同的技术特点, 重点探讨了生物絮凝剂的复配使用与“复合型”生物絮凝剂的开发, 并介绍了包括生物复合絮凝剂的研制和生物絮凝剂的复配.

关键词: 絮凝剂; 水处理; 复配; 复合絮凝剂

中图分类号: X17

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)08-1254-05

Combination effect of flocculants for water treatment and development of compound flocculants

ZHU Yan-bin^{1,2}, MA Fang¹, YANG Ji-xian¹, LI Da-peng¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, zhuyanbin@tom.com; 2. School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: In the process of destabilization and aggregation of aquatic colloidal particles, different mechanisms of agglomerants, coagulants and flocculants were analyzed. Classification and representatives of coagulants and flocculants in water treatment were introduced from such aspects as chemical composition, molecular weight, production source and nature of functional groups. Different technical characteristics between combination effect of flocculants and compound flocculants were put forward. The properties and development of microbial compound flocculants and the combination effect between bioflocculant and other flocculants were investigated.

Key words: flocculants; water treatment; combination effect; compound flocculants

水体中发生的絮凝作用涵盖了胶体化学、高分子化学、电化学和流体力学领域的多种反应和变化, 絮凝过程是上述反应和变化的整体表现和结果. 严格从机理上区分, 水处理传统用语“混凝”实际包含混合、凝聚 (aggregation 或 agglomera-

tion) 和絮凝 (flocculation) 3 个连续作用, 分别代表混凝剂的分散扩散、电中和凝聚脱稳、絮凝及絮体形成等不同阶段^[1]. 水处理实践过程中, 以上作用几乎同时发生, 整个过程具有作用时间迅速、多种机理协同作用的特点, 很难机械地割裂开来加以划分, 通常统称为混凝 (coagulation) 或絮凝 (flocculation). 英文文献中 coagulation 和 flocculation 分别用于无机和有机絮凝剂的提法, 但在作用机理上难以分开而经常混用^[1].

1 混凝剂、絮凝剂与助凝剂

混凝和絮凝过程中使用的水处理剂有凝聚剂、絮凝剂和助凝剂等.

收稿日期: 2008-11-27.

基金项目: 国家 863 高技术研究发展计划资助项目 (2009AA062906); 国家自然科学基金青年项目 (50908039); 博士点基金新教师项目 (20070255019); 上海市重点学科建设项目 (B604).

作者简介: 朱艳彬 (1977—), 女, 博士, 讲师;
马放 (1963—), 男, 教授, 博士生导师.

1.1 混凝剂、凝聚剂和絮凝剂

一般有两种定义方法:

1) 根据水体中胶体颗粒脱稳凝聚过程的作用机理不同,将主要通过表面双电层压缩和电中和而使溶质、胶体或悬浮颗粒脱稳的药剂称为凝聚剂,这类药剂主要是无机类药剂;而将溶质、胶体或悬浮颗粒之间产生架桥作用以及在沉降过程中产生卷扫作用的药剂称为絮凝剂,这类药剂主要是高分子药剂,包括有机高分子药剂和无机高分子药剂。

凡是具有胶体脱稳与絮凝作用药剂一般称为混凝剂,而絮凝剂可视为混凝剂的一个分类。凝聚剂,除了起脱稳作用外,其水解产物往往还具有絮凝性能;专门的絮凝剂也可列入助凝剂类别,如聚丙烯酰胺等有机高分子絮凝剂。

2) 根据行业习惯统称,在废水处理过程中,将起凝聚作用的药剂统称为混凝剂(或凝聚剂),

絮凝剂(或助凝剂)则特指主要起架桥作用的有机高分子化合物;在水处理实际应用中,常将所用的药剂统称为絮凝剂。

1.2 助凝剂

助凝剂^[2]是絮凝处理中所投加的辅助药剂以提高絮凝效果。助凝剂主要有两大类,一类用于改善混凝条件,如调节 pH 值、预氯化、破坏干扰物质等;一类用于改善絮体结构,例如聚丙烯酰胺、粘土等,这类物质参与絮凝过程,起到提高絮体(floc)的强度、增强其比重、促进沉降以及优化污泥脱水性能等作用。助凝剂一般不具有凝聚作用,因为它不能降低胶粒的 Zeta 电位或起到吸附架桥作用。

2 混凝剂和絮凝剂分类

目前,水处理工艺中经常使用的混凝剂和絮凝剂的主要类别如表 1 所示。

表 1 混凝剂和絮凝剂的一般分类与典型代表物

分类	类型	典型代表物
无机混凝剂	无机低分子型	明矾(KA),硫酸铝(AS),硫酸铝(FS),三氯化铁(FC),活化硅酸(AS)
机复合 高分子絮凝剂	无机高分子阴离子型	聚合氯化铝(PAC),聚合硫酸铝(PAS),聚合磷酸铝(PAP), 聚合氯化铁(PFC),聚合硫酸铝(PFS),聚合磷酸铁(PFP)
	无机高分子阳离子型	聚合磷酸(P _{Si}),聚合硅酸(PS)
无机复合 高分子絮凝剂	无机高分子 阴离子复合型	聚合氯化铝铁(PAFS),聚合硫酸铝铁(PAFS), 聚合磷氯化铁(PPFS),聚硫氯化铝(PACS)
	无机高分子 阳离子复合型	聚合硅酸硫酸铁铝(PFASSi),聚合硅酸氯化铝(PACSi), 聚合硅酸硫酸铝(PASSi),聚合硅酸氯化铁(PFCSi),聚合硅酸硫酸铁(PFSSi)
有机高分子 絮凝剂	人工合成有机高分子型	聚丙烯酰胺(PAM),水解聚丙烯酰胺, 聚氧乙烯,乙烯吡啶共聚物
	天然有机高分子型	甲壳素,木质素,腐殖酸,动物胶
	天然改性有机高分子型	淀粉衍生物,甲壳素衍生物,木质素衍生物
生物源 絮凝剂	微生物絮凝剂	NOC-1,黄原胶
	生物复合絮凝剂	HITM02
	其他生物质絮凝剂	甲壳素,木质素,腐殖酸,动物胶
	改生物质絮凝剂	淀粉衍生物,甲壳素衍生物,木质素衍生物
助凝剂	天然矿物类	膨润土,硅藻土,沸石
	改性矿物类	改性膨润土,改性硅藻土,改性粉煤灰,矿化垃圾
	人工合成矿物类	人工合成沸石,活性炭
	其他	聚丙烯酰胺(PAM), CaO, Ca(OH) ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃

针对混凝剂和絮凝剂自身特性的不同,其分类方法很多^[3]:

1) 根据化学组成,可分为无机混凝剂和有机混凝剂。无机混凝剂主要是铝和铁的盐类及其水解聚合产物;有机混凝剂品种很多,主要是高分子

化合物。

2) 根据相对分子质量的高低,可分为低分子混凝剂和有机高分子絮凝剂。

3) 根据生产来源,可分为人工合成型、天然产物型和天然产物改性型。

4) 根据絮凝剂官能团的性质及官能团所带电荷的性质,可分为阳离子型、阴离子型和非离子型.某些天然有机高分子絮凝剂还有两性型,例如动物胶和蛋白质.

3 絮凝剂的复配与“复合型”絮凝剂

“复合”一词不是一个严格的科学定义,它不属于物理学、化学或者生物学范畴的专用词汇.絮凝剂“复配”或者“复合使用”是指两种或两种以上的絮凝剂商品在实际应用过程时,按照一定的投加顺序和方法混合(或是联合)使用的;“复合型”絮凝剂是指两种或两种以上具有絮凝作用的物质经生产、加工成产品后,作为一种商品可以直接得到的絮凝剂,它可以是单一成分构成的也可以是多种成分混合而得的.

马青山等认为在一个水溶液中,使用两种或两种以上的物质使其中的颗粒产生絮状沉淀时,

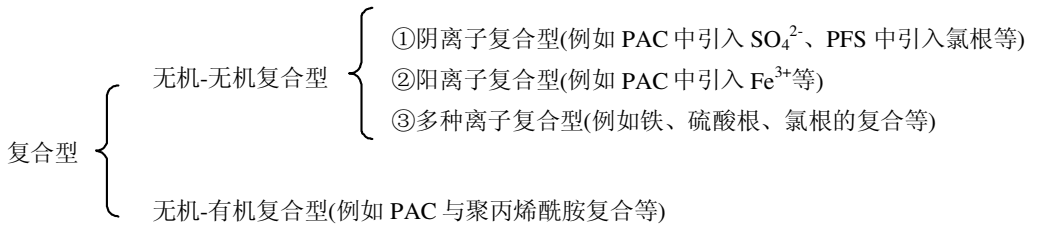


图 1 常用复合型絮凝剂

4 生物絮凝剂与生物复合絮凝剂

依靠微生物菌体生长或分泌产生的部分特殊高分子物质,能使液体中不易降解的固体悬浮颗粒、菌体细胞及胶体粒子等凝聚、脱稳及沉降,这一现象即“生物絮凝”^[12].利用生物技术,将这些高分子物质分离、提取可得到一种新型净水剂——生物絮凝剂(Microbial flocculant 简称 MBF 或 Bioflocculant 简称 BF)^[13-14].《水处理剂产品分类与命名》修订版 HG2762-2006 中首次出现独立的生物絮凝剂系列,代号 HN51.

生物絮凝剂化学本质上属于天然有机高分子絮凝剂.天然有机高分子絮凝剂可以是天然产物,或是天然产物为主,经接枝共聚等方法进行改性而产生的.已经开发的天然有机高分子絮凝剂如表 2 所示.

表 2 天然高分子絮凝剂的一般分类与典型代表物

类型	典型代表物
非离子型	多糖类(淀粉,甲壳素,纤维素等)
两性型	动物胶,蛋白质类
阴离子型	活性污泥,微生物菌体
阳离子型	非离子型接枝共聚改性物

所用的这两种或两种以上的物质可称作“复合絮凝剂”^[4].“复合絮凝剂”实际上指的是絮凝剂的复配使用.在水处理实践中,不同的絮凝剂有不同的应用对象和最适工况,单一品种絮凝剂的使用往往存在效果不理想,用量大或是操作条件受限等问题.因而,常视具体水质和水况的不同,采用两种或两种以上的絮凝剂搭配使用,利用其协同作用取得增效效应,可以降低投药量、增强抗冲击负荷能力,提高絮凝工艺单元的净水效果^[5-6].

近年来,无机高分子凝聚剂开发的重要方向之一为“复合型”絮凝剂^[7].目前,已经和正在开发的复合品种很多,包括:聚合氯化硫酸铁、聚合铝硅、聚合铝磷,聚合铝铁等^[8-11].“复合型”絮凝剂还包括无机-有机复合型絮凝剂,例如:改性淀粉絮凝剂、改性纤维素絮凝剂和改性壳聚糖絮凝剂等.常用复合型絮凝剂如图 1 所示.

4.1 生物絮凝剂的分类

可见,生物絮凝剂通常指来源于微生物的天然高分子絮凝剂.针对其不同的生物特性,可进行如下分类:

1) 根据来源不同,生物絮凝剂可分为 3 类^[15]:

①直接利用微生物细胞的絮凝剂 如某些细菌、霉菌、放线菌和酵母,它们大量存在于土壤、活性污泥和沉积物中.

②利用微生物细胞提取物的絮凝剂 如酵母细胞壁的葡聚糖、甘露聚糖、蛋白质和 N-乙酰葡萄糖胺等成分均可作为絮凝剂.

③利用微生物细胞代谢产物的絮凝剂 微生物细胞分泌到细胞外的代谢产物,主要是细菌的荚膜和粘液质,除水分外,其余主要成分为多糖及少量的多肽、蛋白质、脂类及其复合物.

2) 根据化学组成的不同,生物絮凝剂可分为 3 类:

①糖类物质 目前已发现的生物絮凝剂主要有效成分多数含有多糖类物质^[16].

②多肽、蛋白质和 DNA 类物质 根据文献报道,已知絮凝能力最好的生物絮凝剂 NOC-1 的

主要成分即为蛋白质,而且分子中含有较多的疏水氨基酸,包括丙氨酸、谷氨酸、甘氨酸、天冬氨酸等等,其最大相对分子质量为75万^[17]。

③脂类物质 目前发现的唯一的脂类絮凝剂是1994年Kurane从*Rhodococcus erythropolis* S-1的培养液中分离出来的生物絮凝剂。其分子中含有葡萄糖单霉菌酸酯(GM)、海藻糖单霉菌酸酯(TM)、海藻糖二霉菌酸酯(TDM)3种组分,霉菌酸碳链长度从C32到C40不等,其中以C34、C36和C38居多^[18]。

3) 根据在分散介质水中所带电荷的不同,生物絮凝剂可分为3类:

①两性型 蛋白质和多肽类大分子为两性电解质,该化学组成的生物絮凝剂一般为两性型。这是由于蛋白质和多肽类物质分子中既有碱性的氨基,又有酸性的羧基。在偏酸性介质中蛋白质能形成带正电荷的离子,在偏碱性介质中则形成带负电荷的离子。蛋白质分子中的氨基和羧基的数目并不完全相等,产生的正负离子数也不相等。

②非离子型 多糖类生物絮凝剂多属于非离子型絮凝剂。

③阴离子型 直接利用微生物细胞的絮凝剂,例如活性污泥,因为其等电点较低,离散在介质水中一般带有负电荷,属于阴离子型絮凝剂。

4.2 生物絮凝剂的开发

生物絮凝剂作为一种高效、无毒、无二次污染、具有生物可降解性和安全性的绿色水处理剂,代表了絮凝剂的重要研究方向之一。目前,生物絮凝剂研究多处于实验室水平,主要集中在产絮菌种的筛选及其产生絮凝剂的絮凝性能研究。生物絮凝剂发酵成本高是限制生物絮凝剂的工业化生产和大规模应用的瓶颈问题。

生物絮凝剂的制备方面,多利用糖或者农副产品作为生产原料,按照食品发酵和生物制药的思路制备生物絮凝剂,即采用单一菌种和高价值的培养基,成本偏高,且生物质能源转化率和利用率较低,制约了生物絮凝剂工业化生产和大规模应用。该瓶颈问题的解决需要从2个方面入手:一是利用微生物工程、代谢工程和遗传工程手段,大幅度提高生物絮凝剂产生菌的产絮能力;二是积极寻找廉价的原材料,大幅度降低生产成本。

微生物细胞及其分泌物普遍含有具有絮凝活性的高分子物质,因此,在自然界中有着丰富的高效产絮菌株菌种资源,开发潜力巨大。水处理絮凝及产生菌的遗传学研究成果大多来源于酵母菌。酿酒工业中对酵母自絮凝现象的研究已有百余年

的历史,近30年有百余篇论文集中报导了酿酒酵母絮凝性的分子遗传学工作^[19-20]。诱变育种、生物质融合和建立基因文库等技术在高产细菌菌株选育方面也做了诸多的工作^[21]。

豆饼、牛血、氨化的甘蔗渣和鸡毛等廉价原料或废料可以代替培养基中的氮源用于絮凝剂的生产,而且不影响生物絮凝剂的效果^[22]。日本学者Kurane等人利用有机废物作为廉价替代培养基,有效降低了絮凝剂NOC-1的生产成本,从而促进了其工业化应用^[23-24]。采用水产加工废水(例如鱼粉废水)、生物制氢废液、谷氨酸废水等高浓度有机无毒废水,补加碳源后生产生物絮凝剂,也是一条行得通的综合利用途径^[25-28]。

4.3 生物复合絮凝剂

哈尔滨工业大学环境生物技术重点实验室研发的HITMO2絮凝剂属于典型的生物复合絮凝剂,也称为复合型生物絮凝剂(Compound biofloculant, CBF)^[29]。HITMO2是以农业废弃物秸秆类纤维素为发酵原料,利用纤维素降解菌群和产絮菌菌群组成的复合型生物絮凝剂产生菌菌群,进行二段式发酵,实现纤维素糖化段与絮凝剂产生菌产絮段的耦合,生产高效絮凝剂,其关键步骤包括:①秸秆类纤维素原料预处理:采用物理-化学法联用技术对秸秆类纤维素进行预处理,加入营养盐进行配料,成为发酵生产初始物料;②第一段发酵:即纤维素高效糖化段,将高效纤维素降解菌群接入准备好的发酵物料中,完成纤维素的高效糖化过程;③第二段发酵:即糖化液制取生物絮凝剂段,将高效生物絮凝剂产生菌菌群接入纤维素糖化液中,制备得到HITMO2絮凝剂。

4.4 生物絮凝剂复配

当前水环境污染严重,生活污水、工业废水及微污染水源水水质日益复杂,对絮凝剂的需要也日趋多样。水处理过程中,不同种类絮凝剂复配使用成为强化絮凝(混凝)的有效手段之一。生物絮凝剂可以与无机絮凝剂氯化铁、氯化铝、硫酸铝等复配使用,在提高絮凝出水效果的同时,不仅能有效降低药剂的投加量,还能使出水残铝或残铁的含量大幅降低^[30-32]。一方面,用量少可使生物絮凝剂的使用成本降低;另一方面,无机药剂残留量的降低也提高了出水的生物安全性。

参考文献:

- [1] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝机理与絮凝剂[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006:1-2.
- [2] 梁为民. 凝聚与絮凝[M]. 北京: 冶金工业出版

- 社, 1987.
- [3] 马放, 杨基先, 金文标. 环境生物制剂的开发与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 206 - 229.
- [4] 马青山, 贾瑟, 孙丽珉. 絮凝化学和絮凝剂[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988: 2.
- [5] 王东升, 刘海龙, 晏明全, 等. 2006. 强化混凝与优化混凝: 必要性、研究进展和发展方向[J]. 环境科学学报, 2006, 26(4): 544 - 551.
- [6] EDZWALD J K, TOBIASON J E. Enhanced versus optimized multiple objective coagulation [C]//Chemical Water and Wastewater Treatment. New York: Sp Ringer, 1998: 113 - 124.
- [7] 汤鸿霄. 无机高分子复合絮凝剂的研制趋向[J]. 中国给水排水, 1999, 15(2): 1 - 4.
- [8] BERTSCH P M, PARKER D R. The Environmental Chemistry of Aluminum [M]. 2nd Edition. New York: Lewis Publishers, 1996: 117 - 168.
- [9] GAO B, YUE Q, MIAO J. Evaluation of polyaluminum ferric chloride (PAFC) as a composite coagulant for water and wastewater treatment[J]. Water Science & Technology, 2003, 47(1): 127 - 132.
- [10] BENSCHOTEN J E, EDZWALD J K. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts—I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride [J]. Water Research, 1990, 24(12): 1519 - 1526.
- [11] PARK K Y, KIM J K, JEONG J, et al. Production of poly(aluminum chloride) and sodium silicate from clay [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(7): 2646 - 2650.
- [12] RICHARD F. Exopolymer production and flocculation by *Zoogloea* MP6 [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1976, 31(4): 623 - 626.
- [13] KURANE R, TOMIZUKA N. Towards new - biomaterial produced by microorganism: Biofloculants and bioabsorbent [J]. Nippon Kagaku Kaishi, 1992(5): 445 - 463.
- [14] SALEHIZADEH H, VOSSOUGH M, ALEMZADEH I. Some investigations on biofloculant producing bacteria [J]. Biochemical Engineering Journal, 2000, 15: 39 - 44.
- [15] 马放, 李淑更, 金文标, 等. 微生物絮凝剂的研究现状及发展趋势[J]. 工业用水与废水, 2002, 33(1): 7 - 9.
- [16] KUMAR C G, JOO H S, CHOI J W, et al. Purification and characterization of an extracellular polysaccharide from *Haloalkalophilic Bacillus* sp. I - 450 [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2004, 34: 673 - 681.
- [17] TAKEDA M, KURANE R, KOIZUMI J I. A protein biofloculant produced by *Rhodococcus erythropolis* [J]. Agric Biol Chem, 1991, 55(10): 2263 - 2264.
- [18] KURANE R, TODEA K, TAKEDA K. Culture conditions for production of microbial flocculant by *Rhodococcus erythropolis* [J]. Agric Biol Chem, 1986, 50(9): 2039 - 2313.
- [19] TEUNISSEN A W, BERG van den J A, STEENSMA H Y. Localization of the dominant flocculation genes FLO5 and FLO8 of *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Yeast, 1995, 11(8): 735 - 745.
- [20] 程树培, 崔益斌, 杨柳燕. 高絮凝性微生物育种生物技术研究与应用进展[J]. 环境科学进展, 1995, 3(1): 65 - 69.
- [21] 常玉广, 马放, 郭静波, 等. 絮凝基因的克隆及其絮凝机理分析[J]. 环境科学, 2007, 28(12): 2849 - 2855.
- [22] 陈坚, 堵国成. 环境友好材料的生产与应用[M]. 北京: 化工出版社, 2002: 314 - 343.
- [23] KURANE R, TAZAWA R. Flocculating Agent NOC - 1 Manufacture with *Rhodococcus*: JP, 03 - 38203 [P]. 1991.
- [24] KURANE R, SUXUKI R, TAZAWA R. Flocculating Agent Manufacture with *Rhodococcus* or *Nocardia*: JP, 07 - 75561 [P]. 1995.
- [25] 徐斌, 田旸, 王竞, 等. 假单细菌 GX4 - 1 利用鱼粉废水产絮凝剂的研究[J]. 微生物学报, 2001, 28(3): 69 - 72.
- [26] 周旭, 王竞, 周集体, 等. 利用鱼粉废水生产微生物絮凝剂的性能研究[J]. 环境科学研究, 2003, 16(3): 31 - 34.
- [27] 董双石, 王爱杰, 任南琪, 等. 利用生物制氢废液制取絮凝剂及除污效能[J]. 中国给水排水, 2006, 22(1): 18 - 21.
- [28] 马放, 朱艳彬, 任南琪, 等. 利用谷氨酸发酵废水制取生物絮凝剂的方法: 中国, 200610010368. 1. [P]. 2007 - 02 - 14.
- [29] 马放, 刘俊良, 李淑更, 等. 复合型微生物絮凝剂的开发[J]. 中国给水排水, 2003, 19(4): 1 - 4.
- [30] 靳慧霞, 马放, 孟路, 等. 复合型微生物絮凝剂与化学絮凝剂的复配及其应用[J]. 化工进展, 2006, 25(1): 105 - 109.
- [31] 马放, 李大鹏, 郑丽娜, 等. 复合型生物絮凝剂与聚合氯化铝铁复配处理高藻水[J]. 中国给水排水, 2008, 24(3): 39 - 41.
- [32] 毛进, 聂麦茜, 吴燕, 等. 微生物絮凝剂与无机离子复配去除水中 SS 的研究[J]. 水处理技术, 2008, 34(5): 11 - 14.