

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.11.006

聚苯乙烯微塑料对自来水厂混凝絮体的影响

桑稳姣¹, 张文斌¹, 卢伟¹, 刘海燕², 杜敬³

(1. 武汉理工大学 建筑与土木工程学院, 湖北 武汉 430070; 2. 中国市政工程中南设计研究总院有限公司, 湖北 武汉 430010; 3. 武汉市城市排水发展有限公司, 湖北 武汉 430063)

摘要: 混凝是净水工艺中不可或缺的环节,而微塑料在原水中客观存在。以聚苯乙烯(PS)为例,分析了微塑料对混凝过程中浊度去除效果、絮体大小和分形维数的影响。结果表明,当混凝剂投加量为14 mg/L时,微塑料的存在导致浊度去除率降低了7.1%,絮体大小与分形维数也相应降低;当投加量增加至26 mg/L时,微塑料可使浊度去除率提高0.8%,达到95.2%,分形维数增大至1.587,絮体粒径无明显变化。说明在混凝剂投加量较低时,微塑料的存在对浊度去除效果、絮体粒径及分形维数有负面影响,但随着混凝剂投加量的继续提高,负面影响减弱,微塑料的存在甚至可以促进浊度去除和分形维数的提高。

关键词: 给水处理; 微塑料; 聚苯乙烯; 混凝; 浊度; 絮体大小; 分形维数

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)11-0032-06

Effects of Polystyrene Microplastics on Floccs Formed in Coagulation Process of Waterworks

SANG Wen-jiao¹, ZHANG Wen-bin¹, LU Wei¹, LIU Hai-yan², DU Jing³

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Central & Southern China Municipal Engineering Design and Research Institute Co. Ltd., Wuhan 430010, China; 3. Wuhan Urban Drainage Development Co. Ltd., Wuhan 430063, China)

Abstract: Coagulation is a necessary process in water treatment, and microplastics exist in water resource objectively. In this study, taking polystyrene (PS) as an example, the effects of microplastics on turbidity removal, floc size and fractal dimension during coagulation were analyzed. The experimental results indicated that when the dosage of coagulant was 14 mg/L, the presence of microplastics reduced the turbidity removal rate by 7.1%, and the floc size and fractal dimension also decreased accordingly; When the dosage increased to 26 mg/L, the presence of microplastics increased the turbidity removal rate by 0.8% to 95.2%, the fractal dimension increased to 1.587, and the floc size did not change significantly. It showed that the presence of microplastics had a negative impact on the turbidity removal rate, floc size and fractal dimension when the dosage of coagulant was low. However, as the dosage of coagulant continued to increase, the negative effects were weakened, on the contrary, the presence of microplastics

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51108360)

通信作者: 桑稳姣 E-mail: whlgdxswj@126.com

could promote turbidity removal and fractal dimension improvement with higher dosage of coagulant.

Key words: water treatment; microplastics; polystyrene; coagulation; turbidity; floc size; fractal dimension

塑料的生产和使用在给人类社会带来巨大便利的同时也产生了大量的塑料废料,大部分的塑料废料被遗弃在环境中,由于难降解而造成了严重的环境污染。当前,微塑料(MPs)已成为全球性的环境问题^[1]。

湖泊、河流等淡水环境是陆地向海洋生态系统输送MPs的主要途径,淡水环境中MPs带来的污染问题成为研究热点^[2]。Pivokonsky等人^[3]选取3座不同类型原水供应的自来水厂,对原水检测时均发现了MPs。另外,原水中MPs的含量与当地的人口密度有关。Pivokonsky等人^[4]在对分别位于乌赫拉瓦河流域上、下游的两座自来水厂的原水进行检测时发现,上游水厂的原水中MPs含量只有23个/L,下游水厂原水则达到1 296个/L。许龙等人^[5]检测江苏某自来水厂原水时,MPs含量高达5 652个/L。这些MPs可以通过水体进入食物链体系,在动物及人体内富集,对人类健康造成潜在风险,因此MPs已经成为水处理过程中不可忽视的一部分。

混凝主要是去除原水中尺寸在0.1~100 μm的有机和无机杂质,是自来水厂净水工艺中不可或缺的一环^[6]。Wang等人^[7]的研究结果表明,混凝工艺对MPs具有良好的去除效果,去除率为40.5%~54.5%。混凝剂种类也是MPs去除的影响因素之一,Zhou等人^[8]发现,相较于传统混凝剂三氯化铁,无机高分子混凝剂聚合氯化铝(PAC)对聚苯乙烯(PS)和聚丙烯的去除效果更好。当前,人们对自来水处理过程中MPs的关注以其去除效果为主,较少关注MPs的存在对净水过程中絮体特性及净水效果的影响。王月^[9]发现,MPs能增强絮体的抗破坏性,有利于颗粒聚集,但未对此过程中MPs的影响机理进行阐述。

PS是MPs中的常见种类,在淡水环境中普遍存在^[10],且密度与水接近,易在水中悬浮^[11]。为此,笔者向模拟原水中投加PS,通过考察混凝效果及絮体特性变化,探究MPs的存在对混凝过程的影响机理。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

聚苯乙烯(300目)购自东莞市中联塑化有限公司;聚合氯化铝(PAC)购自麦克林生化科技有限公司;高岭土、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)购自国药集团化学试剂有限公司,试验所用的化学试剂均为分析纯。

在1 L自来水中加入5 g高岭土,用磁力搅拌器搅拌12 h后静沉,取上部悬浊液作为高岭土储备液。试验中将高岭土储备液加入自来水中,调节浊度为(50±2) NTU,pH为8±0.2,作为原水;向原水中添加一定量的PS,超声10 min并搅拌,使PS在水中尽量均匀分散,由于PS易黏附在容器壁上,试验时可按照所设定PS含量的2~3倍进行投加^[9],参考Wang等人^[7]对原水中MPs含量的检测结果,设定PS投加量为10 000个/L,此时的原水浊度为(60±2) NTU,pH保持不变。

1.2 试验方法

取两种原水分别在相同条件下进行混凝试验。混凝过程设定如下:先以300 r/min快速搅拌2 min,并在快速搅拌1 min时加入混凝剂,再以50 r/min慢速搅拌20 min,之后静沉15 min,于液面下2~3 cm处取样测定浊度。

1.3 测定方法与表征

反应开始后,每隔1 min于烧杯(1 L)内采集絮体,通过OLYMPUSBX53显微摄像系统采集图像^[12],输入计算机后,运用专业图像分析软件Image Pro-plus分析絮体平均粒径与分形维数;快速搅拌结束时,用激光Zeta分析仪测定絮体Zeta电位;采用浊度仪(TDT-1型)测定水体浊度;在慢速搅拌阶段絮体生长平衡后,用玻璃管收集絮体15 mL,冷冻干燥并喷金后,采用扫描电子显微镜(SEM)观察絮体表面形貌。

2 结果与分析

2.1 微塑料对浊度去除和絮体Zeta电位的影响

颗粒表面的Zeta电位是造成胶体颗粒在水中维持分散悬浮状态的主要原因,通过降低胶体颗粒

表面的 Zeta 电位,让颗粒之间的排斥势能小于胶体布朗运动的动能,就可以使胶体颗粒失去稳定性而碰撞、聚集,形成较大粒径的絮体,从而降低原水浊度^[13]。图 1 为不同混凝剂投加量下两类原水的浊度去除率及絮体 Zeta 电位。

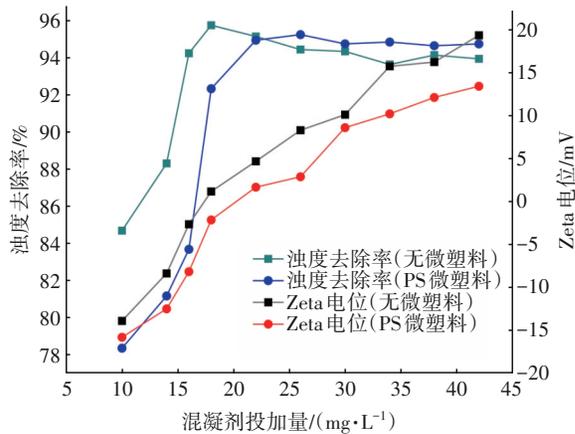


图 1 不同混凝剂投加量下浊度去除率和 Zeta 电位

Fig.1 Turbidity removal rate and Zeta potential with different coagulant dosages

两种条件下,随着混凝剂投加量的增加,浊度去除率先上升后下降。当混凝剂投加量 < 22 mg/L 时,PS 的存在明显降低了对浊度的去除效果;当投加量 > 22 mg/L 后,存在 PS 时的浊度去除效果稳定且优于没有 PS 的。同时还发现,当存在 PS 时絮体的 Zeta 电位相对较低,但其变化趋势与不含 PS 的基本一致。

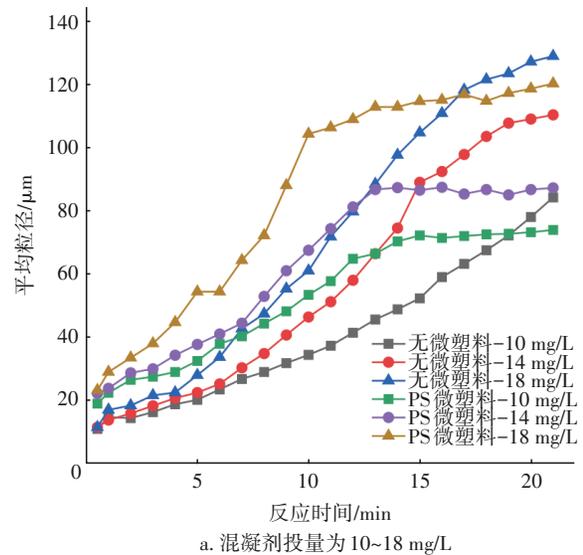
在原水中没有 PS 的条件下,当混凝剂投加量增加至 18 mg/L 时,絮体 Zeta 电位增至 0 mV 附近,电中和混凝机理占主导,颗粒之间的排斥势能随之减小,有助于颗粒之间相互碰撞^[14-15],有利于较大絮体的形成,此时获得最佳浊度去除效果,去除率为 95.7%。此后絮体 Zeta 电位随着混凝剂投加量的增加而持续上升,而浊度去除率略有下降。这可能是由于混凝剂的增加导致胶体颗粒被包裹而重新获得稳定,颗粒之间碰撞减少,浊度去除效果减弱,此后网捕卷扫作用占主导;另一方面,当混凝剂投加量继续增大时,絮体容易松散和破裂,也会导致浊度去除效果下降。

在原水中存在 PS 颗粒的条件下,当混凝剂投加量 < 22 mg/L 时,其浊度去除率稳步上升;当混凝剂投加量 > 22 mg/L 时,浊度去除率基本保持不变。由于 PS 表面带负电^[8],它的存在使得胶体颗粒表面负电

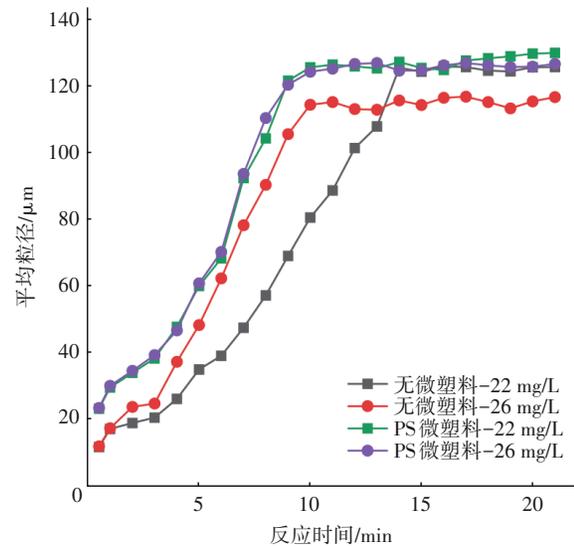
荷增多,降低了絮体的 Zeta 电位,直到混凝剂投加量达到 22 mg/L 时,絮体才能接近等电点。分析认为,在混凝剂投加量较低时,PS 与水中的胶体颗粒相互接触,使得颗粒表面电荷量增大,颗粒之间排斥势能增加,碰撞困难,增加了胶体“稳定性”,减弱了浊度去除效果。但 PS 的存在也在一定程度上增加了水中的颗粒物数量,所以在混凝剂投加量较大时,脱稳颗粒数量也有所增加,这有助于加大颗粒之间的碰撞几率,使得浊度去除效果变好。

2.2 微塑料对絮体成长过程的影响

不同混凝剂投量时 PS 对絮体成长的影响如图 2 所示。



a. 混凝剂投量为 10~18 mg/L



b. 混凝剂投量为 22~26 mg/L

图 2 不同混凝剂投加量下絮体平均粒径

Fig.2 Average size of flocs with different coagulant dosages

絮体的成长是颗粒物碰撞聚集逐渐变大,随后粒径大小趋于稳定的过程,根据絮体粒径曲线的变化趋势可判断混凝反应速率的快慢及絮体的生长状况。絮体平均粒径是反映絮体特性的重要指标之一,每一时刻的絮体平均粒径可用图片中全部絮体的当量圆直径的均值表征^[16]。

由图 2 可知,MPs 的存在可以有效缩短絮体进入稳定期的时间。当混凝剂投加量 < 22 mg/L 时,随着混凝剂投加量的增加,絮体进入稳定期的时间逐渐缩短。当混凝剂投加量为 10~18 mg/L 时,没有 PS 的原水,其絮体在 20 min 内并未达到稳定状态,平均粒径仍在变大,PS 的存在对絮体的形成影响较大,反应结束时有 PS 的絮体粒径要小于无 PS 时的絮体粒径。其中,混凝剂投加量为 14 mg/L 时,PS 对絮体粒径影响最大,随着反应时间的增加,絮体粒径逐渐变大;当反应时间超过 16 min 后,没有 PS 的絮体粒径的增长速率开始减缓,反应结束时絮体粒径达到 110 μm 。相同试验条件下有 PS 存在时,絮体在 12 min 时即可进入稳定状态,此后粒径基本保持不变,在反应结束时絮体平均粒径为 87 μm 。分析认为,水中的 PS 使得絮体 Zeta 电位增大,相应颗粒脱稳所需混凝剂量较大,在混凝剂投加量较低时,PS 的存在导致水中的脱稳颗粒减少,有效碰撞较少,形成的絮体粒径较小,进入稳定状态的时间提前,出水浊度相对较高。

由图 2(b) 可知,当混凝剂投加量为 22~26 mg/L 时,两类原水形成的絮体均能在絮凝反应结束之前达到稳定状态。混凝剂在水中快速水解,形成的正电荷高分子水解产物吸附在带负电荷动胶体表面形成脱稳颗粒^[17],混凝剂投加量越大,脱稳颗粒越多,有效碰撞增加,反应进行得更快。在混凝剂投加量为 26 mg/L 时,反应进行至 9 min 时,絮体即进入稳定状态。比较反应结束时的絮体平均粒径可以发现,在相同试验条件下,有 PS 存在的絮体粒径要大于无 PS 时的絮体粒径。

2.3 微塑料对絮体分形维数的影响

根据采集图片中絮体的投影面积和周长的关系确定絮体的周界分形维数,分形维数范围为 1~2,接近 1 时表示絮体结构松散,分支多,呈线形;接近 2 则表示絮体结构紧密,分支少,呈球形^[18]。研究表明,线形絮体相较于球形絮体在下沉过程中受到的外力更大,因此一般情况下分形维数越高的絮体越

容易沉降^[19]。不同混凝剂投加量下絮凝反应结束时絮体的分形维数如图 3 所示。

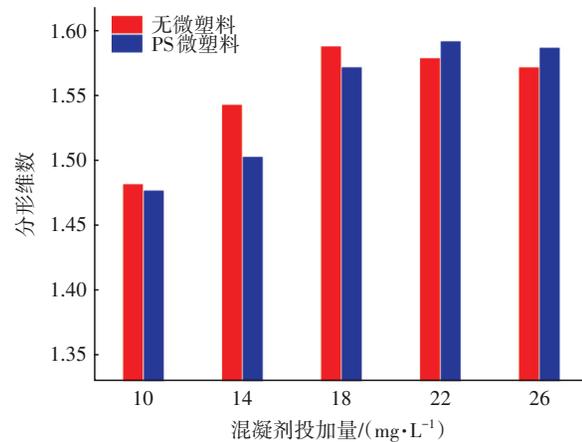


图 3 不同混凝剂投加量下絮凝反应结束时絮体的分形维数

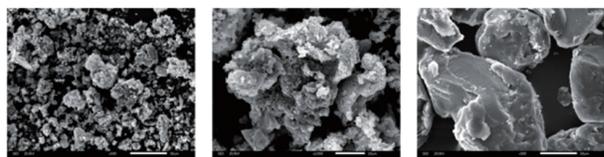
Fig.3 Fractal dimension of flocs at the end of flocculation reaction with different coagulant dosages

图 3 表明,有无微塑料的絮体分形维数均随着混凝剂投加量的增加呈现先增后减的变化趋势。当混凝剂投加量为 10~18 mg/L 时,絮体分形维数随混凝剂投加量的增加而迅速增大,但 PS 的存在使絮体分形维数变小,沉降性能变差。投药量继续增大至 22 mg/L 时,有 PS 时的絮体分形维数继续增大,而没有 PS 时的絮体分形维数减小。当混凝剂投加量为 26 mg/L 时,有 PS 的絮体分形维数要大于无 PS 的絮体,并且絮体的平均粒径与浊度去除率也大于无 PS 时的情况。说明在较高混凝剂投加量时,PS 不仅没有限制絮体的生长,反而促使形成更为密实的絮体,提高了絮体的沉降性能,这与王月^[9]的研究结果较为一致,在混凝过程中 MPs 可以较好地维持絮体的形态,有助于后续絮体沉降,进而提高浊度去除率。

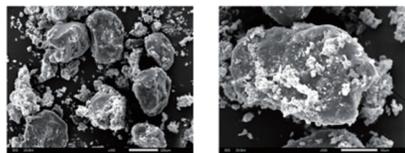
2.4 微塑料对絮体形貌的影响

为了考察 MPs 对混凝过程中絮体形貌的影响,采集含高岭土、PS、PS-高岭土的絮体,并进行 SEM 扫描分析,结果如图 4 所示。投加 PAC 后发生水解聚合作用,从而生成多核羟基络合物及高分子聚合物,促使水中胶体颗粒凝聚、絮凝^[20],形成高岭土絮体,见图 4(a)和(b)。通过对比图 4(c)和(e)可以发现,高岭土颗粒可与 PS 相互作用,较小粒径的高岭土颗粒可嵌入 PS 絮体表面形成 PS-高岭土絮体而共同沉降,产生共聚共沉效应,这表明 PS 在脱稳后可成为骨架吸附带负电的小粒径颗粒。相比于高

岭土絮体的多孔疏松结构,有MPs存在时的絮体结构更为紧密,获得更好的沉降性能。因此MPs的存在有助于提高浊度的去除效果。



a. 高岭土絮体($\times 500$) b. 高岭土絮体($\times 2\ 000$) c. PS絮体($\times 500$)



d. PS-高岭土絮体($\times 200$) e. PS-高岭土絮体($\times 500$)

图4 絮体的SEM表征

Fig.4 SEM diagram of flocs

3 结论

① 在混凝剂投加量较低时(10~18 mg/L),PS的存在会降低絮体Zeta电位,增强絮体的“稳定性”,阻碍颗粒碰撞,使絮体提前进入稳定状态,从而导致絮体粒径、分形维数及浊度去除率的降低。

② 当混凝剂投量较高时(22~26 mg/L),PS能增加水中颗粒物浓度,提高颗粒之间碰撞几率,PS脱稳后能成为絮体“骨架”,吸附带负电的较小颗粒。同时,形成的PS絮体结构更为规整、密实,在混凝过程中有助于絮体聚集、沉降及浊度的去除。

参考文献:

- [1] 吴君怡,张燕,李宁远,等. 中国水环境微塑料污染及水处理工艺对其去除效果[J]. 中国给水排水,2020,36(16):17-23.
WU Junyi, ZHANG Yan, LI Ningyuan, *et al.* Microplastic pollution in China water environment and the effect of water treatment process on microplastics removal[J]. China Water & Wastewater, 2020,36(16): 17-23(in Chinese).
- [2] CHRISTENSEN N D, WISINGER C E, MAYNARD L A, *et al.* Transport and characterization of microplastics in inland waterways [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 38: 101640.
- [3] PIVOKONSKY M, CERMAKOVA L, NOVOTNA K, *et al.* Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water [J]. Science of the Total Environment, 2018, 643:1644-1651.
- [4] PIVOKONSKY M, PIVOKONSKA L, NOVOTNA K, *et al.* Occurrence and fate of microplastics at two different drinking water treatment plants within a river catchment [J]. Science of the Total Environment, 2020, 741(10):140236.
- [5] 许龙,王志峰. 某水厂中微塑料的赋存及去除特性[J]. 净水技术,2020,39(7):109-113,120.
XU Long, WANG Zhifeng. Occurrence and removal of microplastics in a water treatment plant [J]. Water Purification Technology, 2020, 39(7): 109-113, 120 (in Chinese).
- [6] SAXENA K, BRIGHU U. Comparison of floc properties of coagulation systems: effect of particle concentration, scale and mode of flocculation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104311.
- [7] WANG Z F, LIN T, CHEN W. Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) [J]. Science of the Total Environment, 2019, 700:134520.
- [8] ZHOU G Y, WANG Q G, LI J, *et al.* Removal of polystyrene and polyethylene microplastics using PAC and FeCl₃ coagulation: performance and mechanism [J]. Science of the Total Environment, 2020, 752: 141837.
- [9] 王月. 混凝-沉淀工艺去除水中微塑料颗粒的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2020.
WANG Yue. Study on Treatment of Microplastics in Drinking Water by Coagulation-Sedimentation Process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020(in Chinese).
- [10] NAVA V, LEONI B. A critical review of interactions between microplastics, microalgae and aquatic ecosystem function [J]. Water Research, 2021, 188: 116476.
- [11] 耿凤. 微塑料在全球水体及沉积物中的分布及污染特征[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2020.
GENG Feng. Distribution and Characteristics of Microplastics Global Water and Sediments [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020(in Chinese).
- [12] 王广华,王晓昌,金鹏康. PAC为混凝剂时高岭土悬浊液的混凝条件及絮凝体形态学特征[J]. 给水排水,2007,33(11):143-145.
WANG Guanghua, WANG Xiaochang, JIN Pengkang. Coagulation conditions and morphological characteristics of flocs of kaolin suspension when PAC is the coagulant [J]. Water & Wastewater Engineering, 2007, 33

- (11): 143-145(in Chinese).
- [13] 邹青. 沉淀底泥强化混凝对絮体特性的影响研究 [D]. 长沙:湖南大学, 2017.
ZOU Qing. Study on the Effect of Enhanced Coagulation Based on Bottom Sludge on Properties of Flocs [D]. Changsha: Hunan University, 2017(in Chinese).
- [14] 邹青, 柯水洲, 朱佳, 等. 混凝剂投加量及污泥回流量对絮体破碎再絮凝的影响 [J]. 环境工程, 2018, 36(8):65-68.
ZOU Qing, KE Shuizhou, ZHU Jia, *et al.* Effect of coagulation and amount of sludge reflux on breakage and re-growth of flocs [J]. Environmental Engineering, 2018, 36(8): 65-68(in Chinese).
- [15] 吴志荣, 徐磊, 王彤. 有机羧酸对硫酸铝混凝絮体特性的影响分析 [J]. 中国给水排水, 2015, 31(1): 61-64.
WU Zhirong, XU Lei, WANG Tong. Effect of carboxylic acid on characteristics of flocs formed during coagulation using aluminum sulfate as coagulant [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(1): 61-64(in Chinese).
- [16] WANG Z B, NAN J, YAO M, *et al.* Effect of additional polyaluminum chloride and polyacrylamide on the evolution of floc characteristics during floc breakage and re-growth process [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 173:144-150.
- [17] YU W Z, GREGORY J, CAMPOS L C. Breakage and re-growth of flocs: effect of additional doses of coagulant species [J]. Water Research, 2011, 45(20): 6718-6724.
- [18] 孟倩, 南军, 宫奕波, 等. 混凝/吸附处理突发性重金属镉污染的效能及絮体形态特征分析 [J]. 给水排水, 2020, 46(S2):88-95.
MENG Qian, NAN Jun, GONG Yibo, *et al.* Study on treatment of accident cadmium pollution by coagulation/PAC adsorption and analysis of floc morphological characteristics [J]. Water & Wastewater Engineering, 2020, 46(S2): 88-95(in Chinese).
- [19] 钟润生, 张锡辉, 肖峰, 等. 絮体分形结构对沉淀速度影响研究 [J]. 环境科学, 2009, 30(8): 2353-2357.
ZHONG Runsheng, ZHANG Xihui, XIAO Feng, *et al.* Effects of fractal structure on settling velocities of flocs [J]. Environmental Science, 2009, 30(8): 2353-2357 (in Chinese).
- [20] 刘敏, 湛含辉, 戴玉春. 从铝形态转化角度分析 $AlCl_3$ 的混凝性能 [J]. 环境科学研究, 2009, 22(10): 1224-1230.
LIU Min, ZHAN Hanhui, DAI Yuchun. Coagulation property of aluminum chloride from the perspective of speciation conversion of aluminum [J]. Research of Environmental Sciences, 2009, 22(10): 1224-1230 (in Chinese).

作者简介:桑稳姣(1974-),女,湖北公安人,博士,副教授,主要从事水污染控制和污泥减量领域的教学和研究工作。

E-mail:whlgdxswj@126.com

收稿日期:2022-02-27

修回日期:2022-04-06

(编辑:李德强)

保护生态环境就是保护生产力

改善生态环境就是发展生产力