

复合混凝剂强化混凝去除原水中 *N*-亚硝基二甲胺机理

田 田, OLUBUNMI M OLUKOWI, 张跃军*

(南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以长江原水为模拟对象、聚合氯化铝 (PAC) 为混凝剂、PAC/聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDMDAAC) 为复合混凝剂, 采用混凝处理 (混凝剂处理) 和强化混凝处理 (复合混凝剂处理) 含氮消毒副产物 *N*-亚硝基二甲胺 (NDMA) 和主要水质参数代表性污染物的各种模拟原水, 对比了处理后模拟原水中水质参数 [浊度、化学需氧量 (COD_{Mn})、有机胺含量和氨氮含量] 和 NDMA 去除率的相关性。结合水质参数代表性污染物的微观结构、官能团性质和混凝机理的分析, 推测了 NDMA 的去除机理。结果表明, 各类模拟原水经过混凝和强化混凝处理后, 随着混凝剂或复合混凝剂投加量的增加, 水质参数和 NDMA 去除率均先增加后稳定或略减少; 单组分模拟原水 [含有 NDMA 和 4 种模拟污染物 (硅藻土、腐植酸钠、二甲胺盐酸盐、硝酸铵, 下同) 中的 1 种] 的 NDMA 最大去除率 (5.88%~15.65% 和 6.48%~16.90%, 前者混凝, 后者强化混凝, 下同) 均高于只含有 NDMA 的空白模拟原水 (4.31% 和 4.88%), 多组分模拟原水 (含有 NDMA 和 4 种模拟污染物) 的 NDMA 最大去除率最高 (39.15% 和 42.04%); 4 种污染物对 NDMA 形成不同程度的吸附; 混凝剂和复合混凝剂产生的电中和、吸附架桥等作用可去除游离的和被污染物吸附的 NDMA; 污染物的吸附及协同吸附作用和复合混凝剂的强化混凝作用, 显著强化了对 NDMA 的去除。

关键词: 强化混凝; 复合混凝剂; 水质参数; 污染物; *N*-亚硝基二甲胺; 去除机理; 水处理技术

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 05-1138-08

Removal mechanism of *N*-nitrosodimethylamine from raw water by enhanced coagulation of composite coagulant

TIAN Tian, OLUBUNMI M OLUKOWI, ZHANG Yuejun*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China)

Abstract: Taking raw water of Yangtze River as simulated object, polyaluminum chloride (PAC) as coagulant, and PAC/polydimethyldiallylammonium chloride (PDMDAAC) as composite coagulant, the simulated raw water containing nitrogen disinfection by-product *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) and the representative pollutants of main water quality parameters was used for coagulation treatment (coagulant treatment) and enhanced coagulation treatment (composite coagulant treatment), and the correlation between water quality parameters [turbidity, chemical oxygen demand (COD_{Mn}), organic amine and ammonia nitrogen] and the NDMA removal rate in the simulated raw water after treatment was compared. The removal mechanism of NDMA was speculated based on the microstructure, and analysis on the functional group properties as well as coagulation mechanism of pollutants representing water quality parameters. The results showed that the water quality parameters and NDMA removal rate of various simulated raw water increased first and then stabilized or slightly decreased with the dosage increase of coagulant or composite coagulant after coagulation and enhanced coagulation treatment. The maximum

收稿日期: 2024-05-09; 定用日期: 2024-05-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240377

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21377054)

作者简介: 田 田 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 1047803562@qq.com。联系人: 张跃军 (1959—), 男, 教授, E-mail: zhyuejun@mail.njust.edu.cn。

removal rate of NDMA (5.88%~15.65% and 6.48%~16.90%, the former to coagulation treatment, the latter to enhanced coagulation treatment, the same below) of one-component simulated raw water [containing NDMA and one of four simulated pollutants (diatomite, sodium humate, dimethylamine hydrochloride and ammonium nitrate)] was higher than that of blank simulated raw water containing only NDMA (4.31% and 4.88%). The maximum removal rate of NDMA reached the highest (39.15% and 42.04%) in multi-component simulated raw water (containing NDMA and the four simulated pollutants). The four pollutants adsorbed NDMA to different degrees. The electric neutralization and adsorption bridging effects generated by coagulants and composite coagulants could remove free NDMA and adsorbed NDMA by pollutants. The adsorption and synergistic adsorption of pollutants and the enhanced coagulation of composite coagulants significantly enhanced the removal of NDMA.

Key words: enhanced coagulation; composite coagulants; water quality parameters; pollutants; *N*-nitrosodimethylamine; removal mechanism; water treatment technology

消毒副产物是指各类水处理厂在处理水中污染物时, 因投加消毒剂而产生的或水体中本身存在的物质, 主要为含卤、含氮类消毒副产物。*N*-亚硝基二甲胺 (NDMA) 是最具代表性的小分子含氮类消毒副产物, 具有极强的致癌致畸性, 广泛存在于工农业生产过程和日常生活中。加拿大安大略省和美国加利福尼亚州分别在 1992 年和 1998 年规定饮用水中 NDMA 的标准限值为 9 和 10 ng/L^[1]; 2022 年, 中国将生活饮用水中 NDMA 的标准限值定为 100 ng/L^[2]。

目前, 国内外研究报道的去除水体中 NDMA 的方法主要有紫外光解法^[3]、金属还原法^[4]、膜处理法^[5-6]和吸附法^[7]等, 对 NDMA 的去除率分别可达 94%、99%、92%和 66.7%。但由于所用设备和运行成本高, 且去除过程中 NDMA 有再生成的可能等, 文献报道的绝大部分研究是在实验室条件下完成的, 且未涉及对自然水体中痕量 (ng/L 量级) NDMA 的去除, 至今鲜见可规模性工业应用的相关报道。混凝法是最常见的传统原水处理制饮用水的工艺方法, 其对纯净水体中 100 ng/L 量级 NDMA 的去除率仅约 10%^[8]。聚合氯化铝/聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PAC/PDMDAAC, 简称 PAC/PDM) 作为复合混凝剂, 在中国已有广泛的应用, 其在混凝脱浊、杀菌除藻等方面具有良好的效果^[9-11]。近年来, 也有采用复合混凝剂强化混凝工艺去除 NDMA 的报道。2018 年, 范丽娟^[12]采用无预加氯氧化、加 PAC/PDM 强化混凝处理 NDMA 质量浓度 42 ng/L 的长江水, NDMA 去除率达 30%。2020 年, 奚一伦^[13]采用 PAC/PDM 复合混凝剂强化混凝处理春季长江原水 (NDMA 质量浓度 25 ng/L), NDMA 去除率最高可达 25.9%, 同时发现浊度和 NDMA 去除率之间存在一定的相关性, 由此对 NDMA 去除机理进行了初步推测。2021 年, 周志远^[14]采用 PAC/PDM 复合混凝剂处理秋季长江原水 (NDMA 质量浓度 297.88 ng/L), 控制余浊为 2 NTU (NTU 为散射浊度单位)

的条件下, NDMA 的最大去除率达 54.61%, 耦合过滤处理后, NDMA 去除率提升至 95.01%; 对夏季长江水 (NDMA 质量浓度 367.75 ng/L), 控制余浊为 1.0~1.5 NTU 的条件下, NDMA 的最大去除率达 81.82%。并进一步发现部分水质参数与 NDMA 去除率的变化规律也具有正相关性, 由此推测 NDMA 的去除机理为: 水中的悬浮颗粒可能存在吸附部分 NDMA 的能力, 复合混凝剂通过强化混凝能够去除水体中的悬浮颗粒, 进而强化去除了被其吸附的 NDMA。此研究在采用强化混凝法去除 NDMA 的效能上获得了突破性进展, 具有良好的工业应用前景, 并进入初步推广阶段。但对于去除 NDMA 的机理解释, 至今尚停留在基于常规混凝及吸附理论所作的推测性阶段, 未作更深一步的研究。

本文以长江原水为模拟对象, 拟采用含有 NDMA 和主要水质参数代表性污染物的各种模拟原水, 对其进行处理 (PAC 为混凝剂) 和强化混凝处理 (PAC/PDM 为复合混凝剂), 通过考察水质参数和 NDMA 去除率随混凝剂投加量的变化规律进行相关性分析, 结合对污染物微观结构、表面官能团特征性质和混凝机理的分析, 探究污染物与 NDMA 间存在的吸附作用及其强弱程度和作用的协同性, 以及混凝和强化混凝在处理原水过程中对 NDMA 的去除作用, 以期对已有机理认识进行实验验证。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PAC (以 Al_2O_3 计质量分数为 30.0%), 河南科泰净水材料有限公司; NDMA (质量分数 99.0%), 上海安谱实验科技有限公司; 硅藻土, 化学纯, 南京姜华化玻有限公司; 腐植酸钠, 化学纯, 天津希恩思生物科技有限公司; 硝酸铵, 分析纯, 上海科昌精细化学品公司; 二甲胺盐酸盐 (质量分数 99.0%), 上海迈瑞尔有限公司; PDM (特征黏度 1.53 dL/g),

自制^[15]；去离子水（NDMA 含量为 6.71 ng/L，用于配制各类模拟原水），自制。

QZ201 型散射式浊度仪，苏州青安仪器有限公司；TA6-II 型六联程控搅拌器，武汉恒岭有限公司；WFZ UV-2000 型紫外-可见分光光度计，尤尼柯（上海）仪器有限公司；Agilent 1260 型高效液相色谱仪（HPLC），美国 Agilent 公司；JS94J 型微电泳仪，上海中晨数字技术设备有限公司；Regulus 8100 型超高分辨场发射扫描电子显微镜（SEM），日本 Hitachi 公司；Quorum SC7620 溅射镀膜仪，英国 Quorum 公司。

1.2 方法

1.2.1 模拟原水配制

依据长江水（南京段）不同季节水质调研和用混凝方法去除 NDMA 的研究结果^[14]，选用夏季长江水（南京段，2022 年 7 月 16 日）作为模拟对象，其水质参数见表 1。

表 1 夏季长江水（南京段）原水水质参数

Table 1 Water quality parameters of Yangtze River water (Nanjing section) in summer

	浊度/ NTU	COD _{Mn} 含量/ (mg/L)	氨氮 含量/ (mg/L)	Zeta 电位/ mV	NDMA 含量/ (ng/L)
数值	23.9	2.15	0.24	-26.24	367.75

依据参考文献[12,16]，选用水质参数代表性污染物硅藻土（代表浊度）、腐植酸钠（代表 COD_{Mn}）、二甲胺盐酸盐〔代表 NDMA 的一种前体物二甲胺（DMA）〕、硝酸铵（代表氨氮），分别与 NDMA 同步加入到去离子水中，配制与所选模拟对象原水的水质参数和 NDMA 质量浓度等条件相近的含 NDMA 的空白模拟原水（记为空白-NDMA）、单组分模拟原水（分别记为浊度-NDMA、COD_{Mn}-NDMA、DMA-NDMA、氨氮-NDMA）、多组分模拟原水（含 4 种模拟污染物的混合物，记为混合-NDMA）。各类模拟原水水质参数和 NDMA 含量见表 2。

表 2 各类模拟原水水质参数和 NDMA 含量

Table 2 Simulated raw water quality parameters and NDMA content

模拟水样	水质参数	NDMA 含量/(ng/L)
空白-NDMA	—	303.78
浊度-NDMA	21.1 NTU	363.12
COD _{Mn} -NDMA	2.21 mg/L	352.60
DMA-NDMA	0.30 mg/L	312.19
氨氮-NDMA	0.30 mg/L	321.67
浊度	21.9 NTU	353.77
混合-NDMA	COD _{Mn} 含量	3.19 mg/L
	DMA 含量	0.30 mg/L
	氨氮含量	0.55 mg/L

注：“—”代表无。

1.2.2 混凝条件选择

PAC 无机混凝剂的配制：按照文献[14]方法，将 PAC 加入去离子水中，配成质量分数为 10.5%的 PAC 无机混凝剂（以 Al₂O₃ 计，国标法）。PAC/PDM 复合混凝剂的配制：使用自制的 PDM（特征黏度为 1.53 dL/g），按照 $m(\text{PAC}) : m(\text{PDM}) = 10 : 1$ 加入到质量分数为 10.5%的 PAC 无机混凝剂中充分混合，配成 PAC 质量分数为 10.0%~10.3%的 PAC/PDM 复合混凝剂。

混凝处理过程中条件的选择：按照文献[14]和实际水厂制水的混凝条件分为快速搅拌、慢速搅拌、沉淀和取样等过程。

1.2.3 混凝烧杯实验

使用六联程控搅拌器（两台）进行混凝处理。首先分别将 1 L 搅拌均匀的各类模拟原水水样加入到 1 组 6 个 1 L 烧杯中；接着取 PAC 混凝剂和 PAC/PDM 复合混凝剂按质量浓度梯度（0、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mg/L）加入到各烧杯中，设置混凝处理程序：在快速（300 r/min）搅拌 15 s 后自动加入一定量（分别为 0、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mg/L）混凝剂，继续快速搅拌 1 min，然后以中速（100 r/min）搅拌 2 min，再以慢速（30 r/min）搅拌 2 min，最后静置沉淀 30 min；在静置沉淀后的液面下 2 cm 处取样（每杯取样量>600 mL），测其水质参数，包括浊度、COD_{Mn} 含量、DMA 含量、Zeta 电位、氨氮含量、NDMA 含量等参数。

1.3 表征与测试

1.3.1 表征

SEM 测试：取微量的硅藻土和腐植酸钠直接粘到导电胶上，并使溅射镀膜仪喷金 45 s，镀金电流为 10 mA，随后使用 SEM 拍摄样品形貌，加速电压为 3.0 kV。

1.3.2 水质参数测定

浊度参照 GB/T 5750.4—2006《生活饮用水标准检验方法》进行测定，所用仪器要求入射光线波长为 860 nm，入射光光谱半宽度≤60 nm，测量角（ θ ，即入射光光轴与散射光方向的夹角）=90.0°±2.5°，光线在水样中的孔径角（ Ω_θ ）<30°；COD_{Mn} 含量参照 GB/T 5750.7—2006《生活饮用水标准检验方法》进行测定；氨氮含量参照 GB/T 5750.5—2006《生活饮用水标准检验方法》进行测定，波长为 420 nm；DMA 含量采用固相萃取-高效液相色谱分析（SPE-HPLC）法^[17]进行测定，波长为 434 nm；NDMA 含量采用 SPE-HPLC 法^[18]进行测定，采用椰子壳活性炭小柱进行萃取、高纯氮吹浓缩 1000 倍，NDMA 样品进样量为 20 μ L，色谱柱为 SnFireTMC₁₈ 柱（4.6 mm×150 mm，5 μ m），二极管阵列检测器，检测器波长 228 nm，流动相 $V(\text{甲醇}) : V(\text{水}) = 5 : 95$ ，柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ ，流速 1.00 mL/min；Zeta 电位参照 GB/T 32668—2016

《胶体颗粒 Zeta 电位分析》进行测定, 微型电泳仪工作电压 10 V。

1.4 处理效果评价

相关性评价: 通过对混凝和强化混凝处理后的水质参数与 NDMA 去除率的走势、去除率最大值和混凝剂最佳投加量这三项的相关性进行比较分析, 并以此为三原则进行水质参数与 NDMA 去除率相关性分析评价。评价分为相关性直观分析的结果和基于相关系数公式 (1) [19] 得到相关系数 (计算) 分析的结果。

$$r = \frac{\sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y})}{\sqrt{\sum (X - \bar{X})^2 \sum (Y - \bar{Y})^2}} \quad (1)$$

式中: r 为相关系数; X 为水质参数去除率, %; $\bar{X}$ 为水质参数去除率的平均值, %; Y 为 NDMA 去除率, %; $\bar{Y}$ 为 NDMA 去除率的平均值, %。

SEM 图用于考察污染物颗粒微观结构, 结合污染物分子结构和官能团偶极矩, 用于机理分析。

2 结果与讨论

2.1 混凝实验结果分析

2.1.1 空白模拟原水

图 1 为空白-NDMA 的混凝和强化混凝实验结果。

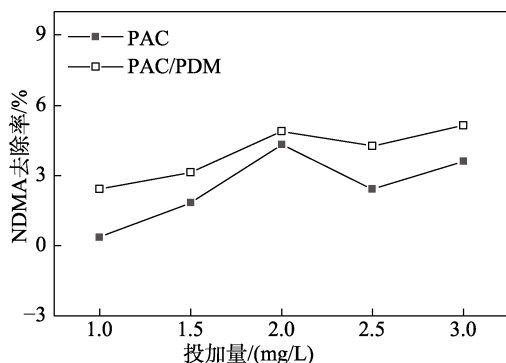


图 1 空白-NDMA 的混凝和强化混凝实验结果

Fig. 1 Results of coagulation and enhanced coagulation experiments with blank-NDMA

从图 1 可以看出, 混凝和强化混凝处理对空白-NDMA (NDMA 质量浓度 303.78 ng/L) 的 NDMA 均有去除效果, 随着混凝剂投加量的增加, NDMA 去除效果总体呈缓慢增强的趋势, 最大去除率分别为 4.31% 和 4.88%, 低于文献[8]中的 NDMA 去除率 10% (水样含 NDMA 质量浓度 100 μ g/L)。结果表明, 混凝和强化混凝对水体中含 ng/L 量级 NDMA 的去除率均较低, 强化混凝处理对 NDMA 的去除效果略优于混凝处理。

2.1.2 单组分模拟原水

图 2~5 为 4 种单组分模拟原水的混凝和强化混凝实验结果。

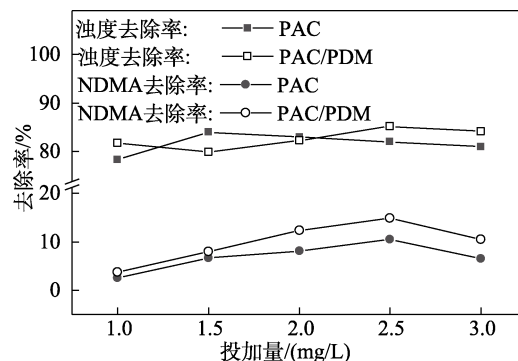


图 2 浊度-NDMA 的混凝和强化混凝实验结果

Fig. 2 Results of coagulation and enhanced coagulation experiments with turbidity-NDMA

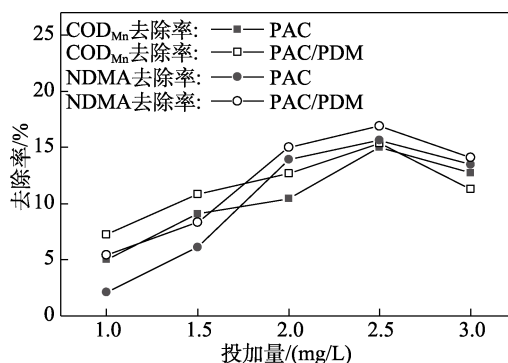


图 3 COD_{Mn}-NDMA 的混凝和强化混凝实验结果

Fig. 3 Results of coagulation and enhanced coagulation experiments with COD_{Mn}-NDMA

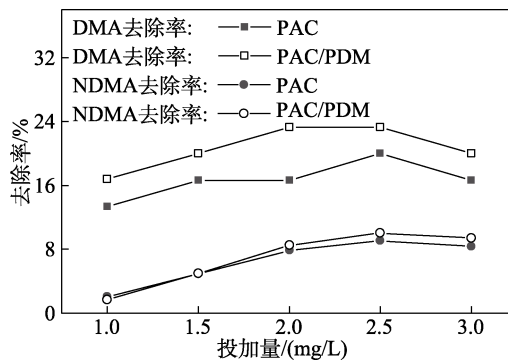


图 4 DMA-NDMA 的混凝和强化混凝实验结果

Fig. 4 Results of coagulation and enhanced coagulation experiments with DMA-NDMA

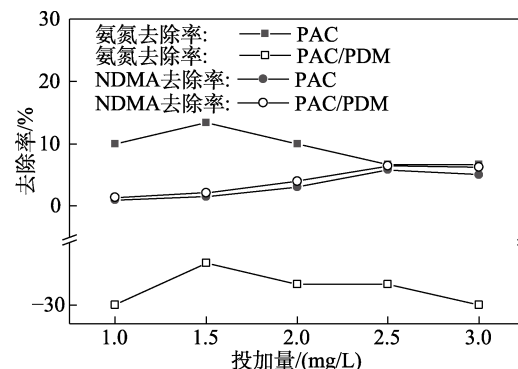


图 5 氨氮-NDMA 的混凝和强化混凝实验结果

Fig. 5 Results of coagulation and enhanced coagulation experiments with NH₃-N-NDMA

从图 2~5 可以看出, 经过对单组分模拟原水混凝处理后, 浊度-NDMA、COD_{Mn}-NDMA、DMA-NDMA、氨氮-NDMA 模拟原水的 NDMA 最大去除率分别为 10.48%、15.65%、9.04%、5.88%; 经强化混凝处理后, 浊度-NDMA、COD_{Mn}-NDMA、DMA-NDMA、氨氮-NDMA 模拟原水的 NDMA 最大去除率分别为 14.89%、16.90%、10.08%、6.48%。单组分模拟原水的 NDMA 最大去除率均高于空白-NDMA (4.31%和 4.88%)。说明模拟污染物的存在有利于混凝和强化混凝去除 NDMA。

从图 2~5 还可以看出, 随着混凝剂投加量的增加, 水质参数 (浊度、COD_{Mn} 含量、DMA 含量、氨氮含量) 和 NDMA 去除率变化趋势均为先增加后稳定或略减少, 除浊度和氨氮之外, 均在投加量为 2.5 mg/L 时去除率达到最大值。通过对水质参数和 NDMA 去除率最大值比较可以得出, 浊度-NDMA 模拟原水的浊度去除率最大值 (85.14%) 远大于 NDMA 去除率最大值 (14.89%), COD_{Mn}-NDMA 模拟原水的 COD_{Mn} 和 NDMA 去除率最大值 (15.38% 和 16.90%)、DMA-NDMA 模拟原水的 DMA 和 NDMA 去除率最大值 (23.33%和 10.08%) 均较为接近。氨氮-NDMA 模拟原水经混凝处理后氨氮去除率最大值 (13.33%) 远大于 NDMA 去除率最大值 (5.88%), 经强化混凝处理后氨氮去除率最大值 (-23.33%) 远小于 NDMA 去除率最大值 (6.48%)。表 3 为单组分模拟原水中水质参数与 NDMA 去除率相关性的直观分析结果和相关系数计算分析结果。

表 3 单组分模拟原水直观分析结果和相关系数计算分析结果

Table 3 One-component simulated raw water intuitive analysis results and correlation coefficient calculations of one-component simulated raw water

相关性分析		浊度	COD _{Mn}	DMA	氨氮
直观分析	PAC	较弱	较强	较强	极弱
	PAC/PDM	较弱	较强	较强	极弱
相关系数	PAC	0.6847	0.9248	0.8435	-0.8541
	PAC/PDM	0.6705	0.9139	0.8400	-0.1967

从表 3 可以看出, 两种方法相关性强弱比较顺序基本一致。按照模拟原水的水质参数得到相关性强弱排序为: COD_{Mn}>DMA>浊度>氨氮。

2.1.3 多组分模拟原水

图 6 为多组分模拟原水混凝和强化混凝实验结果。

从图 6 可以看出, 经混凝和强化混凝处理后, 混合-NDMA 模拟原水 (NDMA 质量浓度为 353.77 ng/L) 的 NDMA 最大去除率分别为 39.15%和 42.04%, 高于任何一种单组分模拟原水中 NDMA 的去除率。并

且当各模拟原水中 NDMA 质量浓度相差不大时 (分别为 363.12、352.60、312.19、321.67、353.77 ng/L), 混合-NDMA 的 NDMA 去除率与每一种单组分去除率的加和较为接近; 另外, 混合-NDMA 模拟原水的 NDMA 去除率最佳点 (39.15%、42.04%) 处, 其混凝剂投加量 (2.5 mg/L) 仅为单组分模拟原水混凝剂投加量之和 (10 mg/L) 的 1/4, 表明各模拟污染物之间对 NDMA 的去除存在协同作用。

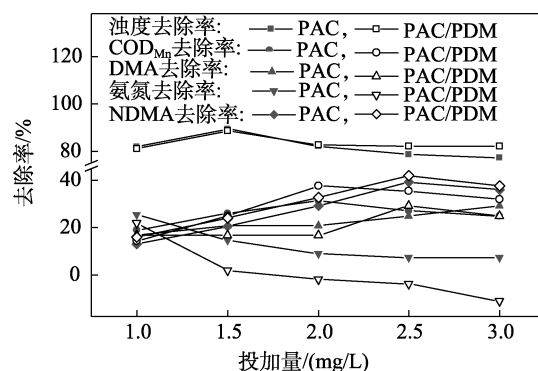


图 6 混合-NDMA 的混凝和强化混凝实验结果

Fig. 6 Results of coagulation and enhanced coagulation experiments with mixing-NDMA

从图 6 还可以看出, 随着混凝剂投加量的增加, 浊度、COD_{Mn}、DMA 和 NDMA 去除率变化趋势均为先增加后稳定或略减少, 而氨氮去除率呈现出逐渐下降的趋势; 浊度去除率最大值 (89.31%) 远大于 NDMA 去除率最大值 (42.04%, 下同), COD_{Mn} 去除率最大值 (37.68%) 与 NDMA 去除率最大值较为接近, DMA 去除率最大值 (29.16%) 和氨氮去除率最大值 (25.45%) 较小于 NDMA 去除率最大值; 通过对比浊度、COD_{Mn}、DMA、氨氮、NDMA 去除率最大值所在的最佳投加量可以看出, 除浊度和氨氮外, 最佳投加量均在 2.5 mg/L 附近。表 4 为混合-NDMA 模拟原水中水质参数与 NDMA 去除率相关性的直观分析结果和相关系数计算分析结果。

表 4 混合-NDMA 直观分析结果和相关系数计算分析结果
Table 4 Mixing-NDMA intuitive analysis results and correlation coefficient calculation results

相关性分析		浊度	COD _{Mn}	DMA	氨氮
直观分析	PAC	较弱	较强	较强	极弱
	PAC/PDM	较弱	较强	较强	极弱
相关系数	PAC	-0.6226	0.5964	0.8692	-0.9359
	PAC/PDM	-0.2015	0.8911	0.8220	-0.8755

从表 4 可以看出, 经混凝处理后, 按照模拟原水的水质参数得到相关性强弱排序为: DMA > COD_{Mn}>浊度>氨氮; 经强化混凝处理后, 按照模拟

原水的水质参数得到相关性强弱排序为: $\text{COD}_{\text{Mn}} > \text{DMA} > \text{浊度} > \text{氨氮}$ 。由此可见, 随着混凝强度的增强, 含有机物为主成分的腐植酸代表参数 COD_{Mn} 的去除相关性有增加, 导致相关性强弱排序也发生改变, 综合二者结果, 得到按照模拟原水的水质参数得到的相关性强弱排序为: $\text{COD}_{\text{Mn}} > \text{DMA} > \text{浊度} > \text{氨氮}$ 。

上述各类模拟原水混凝和强化混凝实验结果表明, 单组分模拟原水中 NDMA 的去除率均大于空白模拟原水中 NDMA 的去除率, 说明污染物的存在提高了 NDMA 的去除率; 水质参数与 NDMA 的去除率变化规律存在差异的相关性, 说明不同污染物的作用有别; 对单组分和多组分模拟原水中的 NDMA 去除率的比较分析说明, 4 类污染物之间对 NDMA 的去除存在协同作用。

2.2 Zeta 电位分析

图 7 为单组分和多组分模拟原水混凝和强化混凝实验后的 Zeta 电位测定结果。

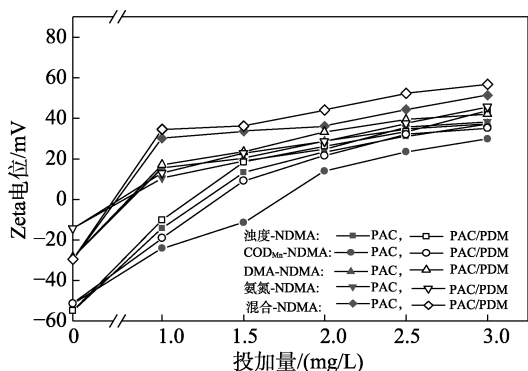


图 7 各类模拟原水混凝和强化混凝前后 Zeta 电位变化
Fig. 7 Zeta potential changes in various types of simulated raw water before and after coagulation and enhanced coagulation

从图 7 可以看出, 混凝处理前, 浊度-NDMA、 COD_{Mn} -NDMA、DMA-NDMA、氨氮-NDMA 模拟原水的 Zeta 电位 ($-54.97 \sim 14.32 \text{ mV}$) 均为负值, 当加入混凝剂后, Zeta 电位迅速增大。原因在于, 混凝剂带有大量正电荷, 与带负电的胶体颗粒发生中和反应形成大颗粒沉降, 小颗粒悬浮, 提高了 Zeta 电位; 随着混凝剂投加量的继续增加, 水体中过量的混凝剂使 Zeta 电位继续增大至正值。混合-NDMA 模拟原水的 Zeta 电位相对较小 (-29.00 mV), 这是由于 4 种污染物相互作用所致, 但随着混凝剂的加入, 其 Zeta 电位增大更为明显, 表明混合-NDMA 模拟原水中各污染物之间不仅存在对 NDMA 吸附的相互协同作用, 而且多组分污染物更容易与混凝剂作用形成絮体而被除去。

2.3 机理分析

2.3.1 模拟污染物的影响

2.3.1.1 微观形貌影响

图 8 为硅藻土的 SEM 图。可以看出, 硅藻土颗粒具有较大的孔隙, 颗粒外表面上存在一定量有序排列的微孔, 使其具有较大的比表面积和一定的孔体积^[20], 因而具有良好的吸附空间, 能够对小分子物质 (如 NDMA) 提供稳定吸附环境。这与空白-NDMA (图 1) 和浊度-NDMA (图 2) 模拟原水的 NDMA 去除率结果相吻合。

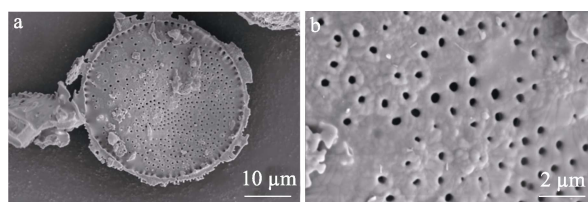


图 8 硅藻土在不同放大倍数下的 SEM 图
Fig. 8 SEM images of diatomite at different magnifications

图 9 为腐植酸钠的 SEM 图。从图 9 可以看出, 腐植酸钠表面呈现层状以及零碎的片状与颗粒状, 形状大小各异, 可以形成良好的吸附空间。与硅藻土表面单一硅羟基官能团比较, 腐植酸钠表面含有较多类型的极性官能团, 极性官能团之间相互吸引而使腐植酸钠内部形成空腔^[21], 拥有较大的比表面积, 这样的结构可能有利于小分子物质 (如 NDMA) 进入腐植酸钠内部^[22], 导致吸附更为牢固。这与空白-NDMA (图 1) 和 COD_{Mn} -NDMA (图 3) 模拟原水的 NDMA 去除率结果相吻合。

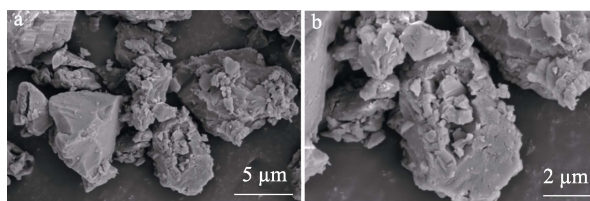


图 9 腐植酸钠不同放大倍数下的 SEM 图
Fig. 9 SEM images of sodium humate at different magnifications

二甲胺盐酸盐和硝酸铵在水体中均是小分子、离子结构, 其微观结构的复杂程度远不及腐植酸钠和硅藻土, 它们对可吸附物质的作用仅在单个分子之间, 吸附能力远远低于硅藻土和腐植酸钠, 这与空白-NDMA (图 1)、DMA-NDMA (图 4) 和氨氮-NDMA 模拟原水 (图 5) 的 NDMA 去除率结果相吻合。

2.3.1.2 污染物表面官能团影响

NDMA 分子的偶极矩为 $4.3 \text{ D}^{[23]}$ 。硅藻土在水体中时, 其表面处于部分水解状态, 因此具有独特的硅羟基结构^[24]; 腐植酸或其盐在水体中表面溶胀水解展现的官能团种类繁多^[21]; 二甲胺分子的主要

官能团为甲基与胺基；硝酸铵在水体中主要存在 NO_3^- 和 NH_4^+ 。比较它们的偶极矩（表 5）可以近似代表其表面极性。

从表 5 可以看出，腐植酸钠表面官能团的偶极矩较大（1.65~1.70 D），能与 NDMA 之间存在相对较多和较大的分子间作用力，从而有利于吸附 NDMA；虽然硅藻土上 SiOH 的偶极矩（1.45 D）小于羧基（1.70 D）和碳羟基（1.65 D）的偶极矩，但是由于其颗粒官能团密度大，吸附位点多，因此可以吸附较多的 NDMA；二甲胺与硝酸铵虽然官能团极性较弱，但也能吸附一小部分 NDMA，特别是二甲胺分子与 NDMA 分子结构相似，增加了吸附作用。

表 5 分子、官能团的偶极矩

Table 5 Dipole moment of molecule and functional groups

结构	偶极矩	结构	偶极矩
$\text{SiOH}^{[25]}$	1.45	$\text{C}-^+\text{CH}_3$	0.4
$\text{C}-^+\text{OH}$	1.65	$\text{C}-^+\text{OCH}_3$	1.3
$\text{C}-^+\text{OOH}$	1.70	$\text{C}-^+\text{NH}_2$	1.2~1.5
$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}^{[26]}$	1.15	$\text{NO}_3^{[27]}$	1.5

注：1 D=3.336×10⁻³⁰ C·m。

综合模拟污染物的微观结构和表面官能团性质可得出，污染物对 NDMA 的吸附作用强弱顺序为：腐植酸钠（ COD_{Mn} ）>硅藻土（浊度）>二甲胺（DMA）>硝酸铵（氨氮），总体较为相近。这与 4 种单组分和多组分模拟原水的 NDMA 去除率相关性大小排序结果存在差别，原因在于，NDMA 去除率大小及其变化规律不仅取决于吸附力的大小，还取决于被混凝剂电中和和架桥网捕的能力。

2.3.2 混凝剂的影响

混凝剂是加入水中能使水中胶体粒子和微小悬浮物聚集的天然或人工合成的物质，主要分为无机混凝剂、有机高分子混凝剂和复合混凝剂等。一方面，PAC 作为无机混凝剂，加入水体中形成单核络合离子 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ 和羟基聚合态 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$ 、 $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 等，这些铝离子的存在形式在水体中还可进一步演化，并带有大量的正电荷。根据文献[28]和空白-NDMA 的混凝实验结果（图 1）可以看出，空白-NDMA 中处于游离状态的 NDMA 很小一部分被无机混凝剂 PAC 胶体吸附而去除；而在单组分（图 2~5）和多组分模拟原水（图 6）中，PAC 则能与带负电荷的吸附了一定量 NDMA 的污染物悬浮胶体发生电中和、压缩双电层、架桥和网捕等作用，而将其分离除去。从图 7 的 DMA-NDMA 和氨氮-NDMA 模拟原水混凝前的 Zeta 电位（-28.55 和 -14.32 mV）结果可以看出，二甲胺和氨氮这类小分子和离子在水溶液中也存在带

负电的离子团，也能与加入的混凝剂发生吸附和电中和反应而被部分去除。由于污染物和 NDMA 之间存在吸附作用，通过关联表 3 和表 4 单组分和多组分模拟原水中水质参数与 NDMA 去除率变化规律的相关性可知，当污染物经混凝剂处理被不同程度地去除时，被污染物吸附的 NDMA 也随之被同步去除，这与图 1~6 各类模拟原水中随着混凝剂投加量（低投加量）的增加，水质参数和 NDMA 去除率也随之增加这一结果相吻合。

另一方面，对于相同的模拟原水，强化混凝处理后水质参数和 NDMA 去除效果略优于常规混凝处理后的去除效果，其原因在于，复合混凝剂是将两种或两种以上单一混凝剂联合搭配以实现混凝剂之间的优势互补，PAC/PDM 是常见的复合混凝剂的一种。尽管 PAC 与 PDM 只是充分的物理混合^[29-30]，不会因化学反应生成新的化合物，但是 PDM 作为一种阳离子高分子化合物，其正电荷密度较高，线型分子状态较大，可以大幅度强化 PAC 对悬浮胶体的电中和作用和架桥作用，使悬浮胶体去除效率迅速升高，这与图 7 实验结果相吻合，即同一模拟原水经同剂量 PAC/PDM 强化混凝处理后的 Zeta 电位均大于经 PAC 混凝处理后的 Zeta 电位。也就是说，PDM 的助凝作用使悬浮胶体间斥力进一步降低，不仅形成了更大、更密实的絮凝体而沉降，而且可以因高分子长链导致的大絮凝体沉降造成更多的悬浮物胶体形成共同沉淀，与此同时被污染物吸附的和少量游离的 NDMA 也随之被去除，这与图 1~6 结果相吻合，即各类模拟原水经复合混凝剂强化混凝处理后，水质参数和 NDMA 去除率均大于经无机混凝剂混凝处理后的水质参数和 NDMA 去除率。

3 结论

基于对强化混凝工艺方法去除 NDMA 的机理猜测，设计一系列模拟夏季长江原水，进行混凝和强化混凝实验研究，结论如下：

（1）各类模拟原水经过混凝和强化混凝分别处理后，单组分模拟原水（浊度-NDMA、 COD_{Mn} -NDMA、DMA-NDMA、氨氮-NDMA）的 NDMA 最大去除率（5.88%~15.65%和 6.48%~16.90%）均高于空白-NDMA 模拟原水的 NDMA 最大去除率（4.31%和 4.88%），混合-NDMA 模拟原水的 NDMA 最大去除率最高（39.15%和 42.04%）。随着混凝剂投加量的增加，水质参数和 NDMA 去除率均先增加后稳定或略减少，这与混凝工艺处理实际长江原水的过程中，水质参数和 NDMA 去除率的变化趋势基本一致。

（2）通过相关性分析的直观比较和相关系数计算

比较, 得到水质参数与 NDMA 去除率变化的相关性强弱按水质参数排序为 $\text{COD}_{\text{Mn}} > \text{DMA} > \text{浊度} > \text{氨氮}$ 。

(3) 结合对模拟污染物微观结构特征和官能团种类的极性分析, 得到混凝阶段 NDMA 去除机理新认识, 模拟污染物基于微观结构特征和官能团极性差异能够吸附不同量 NDMA; 加入混凝剂产生的电中和、吸附架桥等混凝和强化混凝作用, 可以同时去除游离的和被模拟污染物吸附的 NDMA 分子; 污染物的吸附及协同吸附作用和复合混凝剂的强化混凝作用, 显著强化了 NDMA 的混凝去除过程。

对微观难以直接观察和定量分析的 NDMA 去除机理, 本文基于已具有实用价值、可高效去除 NDMA 的原水强化混凝工艺过程, 经模拟原水实验的结果和分析, 获得了其机理的新认知, 同时还提供了一种研究方法。特别地, 所得水质参数和 NDMA 去除率变化相关性强弱顺序的规律, 可为强化混凝去除 NDMA 工艺方法在各种类型原水中的工程推广和应用提供理论基础和参考。

参考文献:

- [1] HRUDEY S E, BULL R J, COTRUVO J A, *et al.* Drinking water as a proportion of total human exposure to volatile *N*-nitrosamines[J]. *Risk Analysis*, 2013, 33(12): 2179-2208.
- [2] State Administration for Market Regulation, China National Standardization Administration. Standards for drinking water quality: GB 5749—2022[S]. Beijing: China Standard Press (中国标准出版社), 2022: 8-9.
- [3] FUJIOKA T, KODAMATANI H, MINH TRAN H D, *et al.* Degradation of *N*-nitrosamines and 1,4-dioxane using vacuum ultraviolet irradiation (UV254+185 nm or UV172 nm)[J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130326.
- [4] HAN Y, CHEN Z L, SHEN J M, *et al.* The role of Cu(II) in the reduction of *N*-nitrosodimethylamine with iron and zinc[J]. *Chemosphere*, 2017, 167: 171-177.
- [5] FUJIOKA T, ISHIDA K P, SHINTANI T, *et al.* High rejection reverse osmosis membrane for removal of *N*-nitrosamines and their precursors[J]. *Water Research*, 2018, 131: 45-51.
- [6] PLUMLEE M H, LÓPEZ-MESAS M, HEIDLBERGER A, *et al.* *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) removal by reverse osmosis and UV treatment and analysis via LC-MS/MS[J]. *Water Research*, 2008, 42(1): 347-355.
- [7] VAIDYA R, WILSON C A, SALAZAR-BENITES G, *et al.* Factors affecting removal of NDMA in an ozone-biofiltration process for water reuse[J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128333.
- [8] JINWOOK C, YEOMIN Y, MOONIL K, *et al.* Removal of radio *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from drinking water by coagulation and Powdered Activated Carbon (PAC) adsorption[J]. *ResearchGate*, 2009, 2(2): 49-55.
- [9] ZHANG Y J (张跃军), LI X X (李潇潇), ZHAO X L (赵晓蕾), *et al.* Studies of turbidity removal of winter Taihu Lake raw water at low temperature using composite coagulants of polyaluminum chlorid[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2008, 25(9): 908-913.
- [10] LI X X (李潇潇), ZHANG Y J (张跃军), ZHAO X L (赵晓蕾), *et al.* Experimental enlargement of enhanced coagulation process for treatment of low temperature winter Taihu raw water using PAC/PDMAAC composite coagulants[J]. *Journal of Basic Science and Engineering (应用基础与工程科学学报)*, 2016, 24(1): 157-167.
- [11] ZHANG Y J (张跃军), ZHAO X L (赵晓蕾), LI X X (李潇潇), *et al.* Treatment of low turbidity and low temperature raw water using composite coagulants of PDM-The treatment of low turbidity Yaojiang river raw water[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2007, 24(7): 696-700, 705.
- [12] FAN L J (范丽娟). Preliminary study on the formation of NDMA by enhanced coagulation using composite coagulant treating micro-polluted raw water[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2018.
- [13] XI Y L (奚一伦). Study on enhanced coagulation coupling filtration remove NDMA[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2020.
- [14] ZHOU Z Y (周志远). Study on removal of NDMA from Yangtze river water in autumn by PAC/PDM enhanced coagulation coupling filtration[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2021.
- [15] JIA X (贾旭). Synthesis process, polymerization reaction mechanism, and relationship between structure and properties of PDMDAAC[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2011.
- [16] LI X X (李潇潇). Studies on turbidity removal and mechanisms by enhanced coagulation using composite coagulants containing poly-dimethyldiallylammonium[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2012.
- [17] KARWEIK D H, MEYERS C H. Spectrophotometric determination of secondary amines[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(2): 319-320.
- [18] XIE Y (谢燕), TIAN T (田田), OLUBUNMI M O, *et al.* Study on detection of trace NDMA in raw water treatment by SPE-HPLC[J]. *Modern Chemical Research (当代化工研究)*, 2023(9): 63-65.
- [19] HE C X (何春雄), LONG W J (龙卫江), ZHU F F (朱锋峰). Probability and statistics[M]. Beijing: Higher Education Press (高等教育出版社), 2012: 79.
- [20] MA Y (马元). The structure, composition and their engineering implication of diatomite in Zhejiang[J]. *Journal of Railway Engineering Society (铁道工程学报)*, 2019, 36(12): 17-22.
- [21] LI Y H (李艳红), ZHUANG R (庄锐), ZHANG Z (张政), *et al.* Research on the structure, chemical composition and characterization of humic acid from lignite[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2015(8): 3147-3157.
- [22] DENG H W (邓华为), JIANG D H (蒋代华), HUANG X J (黄雪娟), *et al.* Adsorption characteristics and mechanisms of Se(IV) on humic acid[J]. *Soils (土壤)*, 2022, 54(4): 827-833.
- [23] DO MONTE S A, VENTURA E, DE ANDRADE R B, *et al.* Control of ionic properties of *N*-nitrosodimethylamine through hydrogen substitution by fluorine atoms[J]. *Structural Chemistry*, 2012, 23: 1193-1201.
- [24] AL-GHOUTI M, KHRAISHEH M, ALLEN S, *et al.* The removal of dyes from textile wastewater: A study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth[J]. *Journal of Environmental Management*, 2003, 69(3): 229-238.
- [25] MCCARTHY M, TAMASSIA F, WOON D E, *et al.* A laboratory and theoretical study of silicon hydroxide SiOH[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 129(18): 184301.
- [26] SKAARUP S, GRIFFIN L L, BOGGS J E. Ab initio calculation of structure and inversion in difluoramine and dimethylamine[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1976, 98(11): 3140-3143.
- [27] SALVADOR P, CURTIS J E, TOBIAS D J, *et al.* Polarizability of the nitrate anion and its solvation at the air/water interface[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5(17): 3752-3757.
- [28] MAO Y L (毛艳丽), ZHANG Y F (张延凤), LUO S T (罗世田), *et al.* Advances in flocculation mechanisms and research of water-treatment flocculants[J]. *Journal of Civil Engineering and Management (土木工程与管理学报)*, 2008, 25(2): 78-82.
- [29] DENG B (邓斌). Preliminary study on the formation regulation of NDMA from the reaction of PDMDAAC with chloramine[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2018.
- [30] QIAN W L (钱玮玲). The *N*-nitrosodimethylamine formation as a disinfection by-product during the enhanced coagulation treatment of micro-polluted waters[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2016.