

PAFC-PDM 复合混凝剂强化混凝去除水库源水中的藻类

李明玉*,孙玉君,刘丽娟,潘倩,汪琳,任刚(暨南大学环境工程系,暨南大学水处理工程研究中心,广东广州 510630)

摘要: 将聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)与聚合氯化铝铁(PAFC)复合制备了新型复合混凝剂 PAFC-PDMAAC (PAFC-PDM), 对含藻的水库原水进行强化混凝处理研究。研究对比了 PAFC-PDM, PAFC 与预氯化工艺的除藻效果, 并对其混凝除藻机理进行了初步探讨。结果表明, 对于藻细胞数为 $7.98 \times 10^6 \sim 1.17 \times 10^7$ cells/L 和浊度为 2.56~3.59NTU 的水库原水, 当 PAFC-PDM 投加量为 1.0mg/L 时(以 Al_2O_3 计), 藻类和浊度的去除率分别达到 93.5% 和 81.7%, 显著优于 PAFC 的混凝处理效果; 对藻细胞进行扫描电镜和预氯化副产物分析表明, 预氯化杀藻除藻方法, 不仅破坏了藻细胞结构, 而且产生了三卤甲烷类氯化消毒副产物, 影响饮水水质; 采用 PAFC-PDM 强化混凝工艺除藻, 不破坏藻细胞, 无消毒副产物。

关键词: 强化混凝; 除藻; 聚合氯化铝铁; 聚二甲基二烯丙基氯化铵

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2014)07-1763-06

Removal of algae from reservoir resource water with a new composite coagulant of PAFC-PDM. LI Ming-yu*, SUN Yu-jun, LIU Li-juan, PAN Qian, WANG Lin, REN Gang (Department of Environmental Engineering, Jinan University, Water Treatment Engineering Research Center, Jinan University, Guangzhou 510630, China). *China Environment Science*, 2014,34(7): 1763~1768

Abstract: The new coagulant PAFC-PDM composed of polydimethyldiallyl ammonium chloride (PDMDAAC) and polyaluminum ferric chloride (PAFC) was used to investigate the effect of algae removal on the resource water. Experiments with prechlorination process to look into its effect on algae cell surface were also conducted. The results showed that the number of algal cells of $7.98 \times 10^6 \sim 1.17 \times 10^7$ cells/L and turbidity raw water reservoir for 2.56~3.59NTU, when PAFC-PDM dosing quantity is 1.0mg/L (Al_2O_3), algae and turbidity removal rate reached 93.5% and 81.7% respectively, significantly better than that of PAFC coagulation treatment effect; Scanning electron microscopy (sem) on the algal cells and pre chlorination by-products analysis showed that The latter not only destroyed the algal cell structure, but also produce trihalomethanes chlorination by-products, affected the water quality of drinking water. To remove the algae, the PAFC-PDM strengthening coagulation process does not destroy algal cells, and no disinfection by-products.

Key words: enhanced coagulation; algae-removal; polyaluminum ferric chloride; polydimethyldiallyl ammonium chloride

随着工农业的发展,大量有机或无机氮、磷进入湖泊、水库,引起水体富营养化和藻类繁殖。因水中藻细胞具有种类复杂,数量多,比重小,且带较高的负电荷(ξ 电位多在-40mV以上)^[1],稳定性高等特点,采用常规混凝剂聚合氯化铝(PAC)或聚合氯化铝铁(PAFC)进行混凝除藻处理时,藻类的絮凝沉淀效果较差,从而使沉淀池出水藻类和浊度较高。这不仅会导致后续处理单元砂滤池易于阻塞,降低滤池负荷,严重影响自来水厂的正常运行;同时,不同藻类的大量繁殖,还会释放出致嗅物质,导致水质

异味,使饮用水感官性能下降,影响供水安全和人体健康。另外,高浓度藻类也会导致有机物浓度增加,进一步降低混凝效果;而穿透滤池进入管网的藻类和营养物质作为微生物生长,繁殖的基质,也将引起配水管网的细菌再生长,造成二次污染^[2]。

收稿日期: 2013-10-30

基金项目: 广东省重大科技专项(2007A032400001,2008A030202010); 广东高校水处理材料产学研基地重大项目(cgzhd1004); 广州市科技支撑项目(2010Z1-E141)资助课题

* 责任作者, 教授, limingyu2000@163.com

当前,国内外除藻的研究,主要采用常规混凝剂进行混凝沉淀,生物预氧化和化学预氧化方法等^[3]。生物预氧化是利用生物接触氧化,生物滤池等处理单元,通过物降解,吸附和截留等作用去除藻类。该方法需改变水厂现有工艺,增建或改建水处理构筑物,增加投资和运行成本;化学预氧化采用强氧化剂,如臭氧,氯气,二氧化氯以及高锰酸钾可有效杀灭或破坏藻细胞,降低静电斥力,提高藻类的去除率,但氧化剂也对除藻有负面影响,它改变藻细胞渗透压,使细胞膜受损或破裂,造成胞内物质的外泄,向水体中释放出致嗅物质和其他胞内有机物,甚至释放藻毒素,对饮水安全和人体健康产生不良影响^[4]。混凝沉淀是在不改动水厂现有工艺条件下,对混凝剂种类,投加量,投加方式等运行工艺进行优化或改进,提高去除效率。混凝沉淀方法成本低,易实现,但对提高藻类去除效果有限。其主要原因是水中的藻类能分泌含氮物质和戊糖胶类物质组成的可溶性胞外有机物(EOM),当藻类浓度较高时,藻类分泌的糖酸和糖醛酸能与铁盐,铝盐形成配合或络合物胶体而不利于脱稳,使混凝过程的除藻效果不佳,且EOM作为消毒副产物前体物也已被证实^[5]。因此,研究安全与高效的除藻方法,保障供水水质和人体健康,已成为人们关注的热点。

PAFC是由铁离子和铝离子共聚形成的铝铁共聚无机高分子混凝剂,具有较好的混凝效果,但当其单独用于含藻类微污染原水时,混凝除藻效果最优时只能达到80%左右^[1]。聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAAC)属季铵盐阳离子型有机高分子絮凝剂,具有正电荷密度高,吸附架桥能力强的特点^[6]。将PAFC与PDMDAAC按一定比例复合,制备成无机-有机复合型高分子混凝剂PAFC-PDM,所得复合型混凝剂将会有更强的静电中和能力与更好的絮凝沉淀效果,并有望在含藻类的微污染原水净化处理中,通过强化混凝作用,取得良好的除藻效果。本研究将PDMDAAC与PAFC复配,制备了性能稳定的复合型混凝剂PAFC-PDM,对其强化混凝除藻效果及影响因素进行了考察,并与PAFC及预氯化除藻工艺进行了对比研究。这方面的研究尚鲜见报道。采用

PAFC-PDM强化混凝除藻,不仅获得了良好的除藻效果,且避免了预氯化带来的消毒副产物问题。该方法基于“混凝-沉淀-过滤-消毒”的传统工艺,为自来水厂含藻原水的净化处理,提供了重要的参考数据和指导作用。

1 材料与方法

1.1 实验水样

试验所用原水取自珠海市某水库,原水水质如表1所示。从光学显微镜观察,此水库水中的藻类较丰富,优势藻为小球藻,约占80%。

表1 原水的水质情况

Table 1 Water Quality of Resource Water

指标	最小值	最大值
浊度(NTU)	2.56	3.59
藻细胞密度(cells/L)	7.98×10 ⁶	1.17×10 ⁷

1.2 材料与仪器

1.2.1 主要材料 PAFC溶液(工业级,自制,Al₂O₃质量分数为10%,盐基度为85%);三氯化铁(分析纯);PDMDAAC溶液(自制,有效成分质量分数为40%);Lugol溶液,其他试剂均为分析纯。

1.2.2 主要仪器 ZR4-6型混凝搅拌机(深圳中润公司);HACH2100N浊度仪(美国哈希公司);MALVERN Zetasizer Nano-ZS(马尔文zeta电位测定仪);XL-30ESEM型扫描电子显微镜(荷兰飞利浦公司);CX-1Olympus光学显微镜(日本奥林巴斯公司);岛津气相色谱仪(日本岛津公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 PAFC-PDM复合混凝剂制备 将10mL1mol/L的三氯化铁溶液加入到三颈烧瓶中,开动搅拌器并加热,至温度升至60~80℃范围内时,再将90mL1mol/L的PAC溶液慢慢滴加到三颈烧瓶中,之后继续保温搅拌60~90min;待体系温度降至50~60℃时,再加入2.5g40%的PDMDAAC溶液,继续搅拌30min,即得到PAFC-PDM复合混凝剂,其中含Al₂O₃+Fe₂O₃总量约为5.0%,含PDMDAAC约为1.0%。

1.3.2 混凝实验 分别取 1L 水库水样,置于容积为 1L 的烧杯中,置于混凝搅拌机上,按照 300,180,80 和 40r/min 的搅拌速度,分别搅拌 1,2,3 和 4min,在快速搅拌 30s 后加入相应的药剂.搅拌结束后,再静置沉淀 10min,然后分别取上清液和沉淀物进行分析测定.在预氯化除藻试验中,先将一定浓度的氯水加入到水样中,搅拌一定时间后,再按照上述搅拌程序,进行混凝沉淀处理和分析.

1.4 分析方法

1.4.1 藻类浓度计数 用显微镜计数法测定藻细胞密度:取 500mL 水样加入 7.5mL Lugol 溶液^[7]固定后,放在避光处静置沉降 24h 后,用虹吸管抽掉上清液,余下沉淀物约 50mL,转入 50mL 比色管中.用纯水冲洗容器,冲洗液加到 50mL 的比色管中.吸取 0.1mL 样品注入藻类计数框中,用 CX-1 Olympus 光学显微镜进行计数,重复 2 次,取平均值.然后,按下式计算藻细胞密度.

$$N = n \times 10^3$$

式中: N 为每升水中藻的密度, cells/L; n 为计数所得藻细胞数.

1.4.2 水中三卤甲烷的测定 取 100mL 上清液,用 1.0mL 柠檬酸钠终止氯反应,用顶空气相色谱法测定水中三卤甲烷(THMs)含量^[8].

1.4.3 zeta 电位的测定 在水样中投加一定量的混凝剂,快速搅拌 2min 后取样,用马尔文 zeta 电位测定仪检测水样中微粒带电情况.

1.4.4 藻细胞 SEM 分析 将处理后的水样用戊二醛固定,终浓度为 2.5%,然后用浓度 30%,50%,70%,90%,95%,100% 酒精梯度脱水,每级 5~10min,经醋酸异戊酯置换酒精 2 次,每次 10min.用 CO₂ 临界点干燥,真空喷金,用扫描电镜观察分析^[7].

2 结果与讨论

2.1 混凝剂投加量对除藻去浊效果的影响

藻类去除率的高低是判定强化混凝方法除藻效果的一个重要指标.图 1 是在其他条件不变的情况下,2 种混凝剂的投加量变化对除藻及去浊的影响曲线.

由图 1 可见,PAFC-PDM 对水库水的除藻和去浊效果明显优于 PAFC.在投加量为 0.5mg/L

(以 Al₂O₃ 计,下同)时,PAFC-PDM 对原水的除藻率已达到 92.2%,而 PAFC 的除藻率仅为 47.9% [图 1(a)].随着两种混凝剂投加量的增加,除藻率均逐渐升高.对于去浊率而言,当 PAFC-PDM 和 PAFC 投加量均为 0.5mg/L 时,其去浊率分别为 58.2% 和 32.6%,去浊率也随混凝剂投加量的增大而升高.比较图 1 中的(a)和(b)知,去浊率与除藻率之间呈正相关性.这表明在低浊度含藻水库水中,浊度中由藻类产生的浊度占有很大比例,混凝沉淀去除藻类的同时,水中剩余的浊度随之降低.但因原水浊度很低(<3.59NTU),在相同药剂投加量下,除藻类高于去浊率.

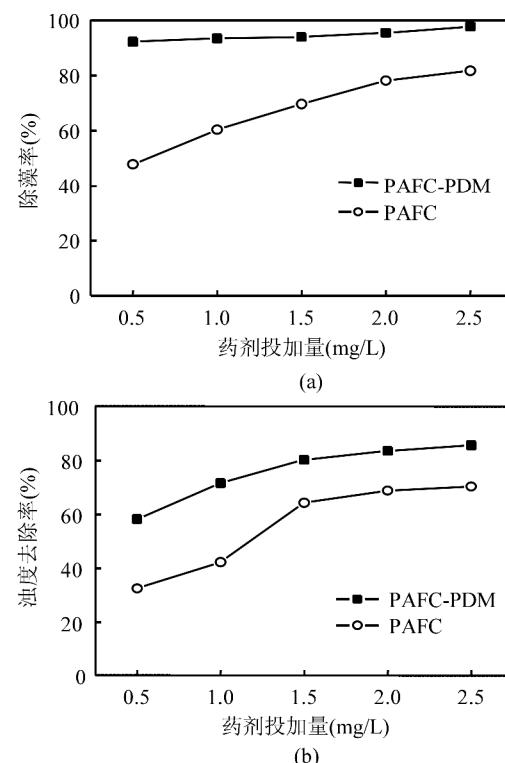


图 1 混凝剂投加量对除藻去浊效果的影响

Fig.1 Effect of coagulant dosages on algae and turbidity removal

混凝沉淀是常规水处理工艺除藻的重要途径之一,但因淡水藻类细胞形态多样,其数量,生长期,分泌物及所形成水体 pH 值特征等,都在不同程度上影响混凝剂的效果^[9].同时,由于藻细胞表面带较高负电荷,普通混凝剂 PFAC 对藻细胞负电荷中和能力不足,使得常规混凝除藻去浊效

果不佳。采用带高密度正电荷和高分子量的聚阳离子季铵盐 PDMDAAC 对 PFAC 进行改性后, 制得复合混凝剂 PAFC-PDM, 不仅具有较强的静电中和能力, 也有较好的絮凝沉淀效果。这是其具有良好强化混凝除藻和去浊效果的主要原因。观察实验现象知, 絮凝沉淀时, 与 PFAC 相比, 由 PAFC-PDM 形成的矾花大而密实, 沉淀速度快, 除藻效果好。

2.2 强化混凝与预氯化对消毒副产物产生量的影响

前期试验证实, 预氯化破坏藻体细胞, 将胞内物质释放出来, 而这些物质作为氯代消毒副产物的前体物, 对消毒副产物的产生有较大影响。图 2 是不同的处理工艺与消毒副产物产生量的关系曲线。

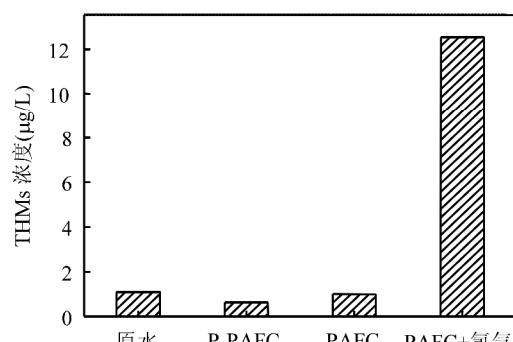


图 2 不同工艺对消毒副产物产生量的影响

Fig.2 Effect of different process on THMs

有效氯浓度: 2.5 mg/L, 停留时间: 30 min

从图 2 可知, 采用 PFAC 混凝处理后的水中, 三氯甲烷含量和原水基本相当, 用 PAFC-PDM

强化混凝处理后, 三氯甲烷含量有一定程度降低。而模拟水厂预氯化除藻工艺即采用“氯气+PAFC”处理后的水中, 三氯甲烷含量由原水中的 $1.10 \mu\text{g/L}$ 上升到 $12.53 \mu\text{g/L}$, 远高于不加氯的情况。可见, 采用 PAFC-PDM 强化混凝除藻, 不仅可以达到良好的除藻效果, 而且避免了消毒副产物的产生, 甚至对源水中原有的微量三氯甲烷还有一定的去除作用。可以预期, 采用高效复合混凝剂 PAFC-PDM 体对含藻水进行强化混凝处理, 可望从根本上解决供水企业在高藻期运行的难题。

2.3 强化混凝与预氯化对藻细胞形态的影响

本实验所用的水库水样中的优势藻种为小球藻。小球藻为单细胞, 通常是单生或多个细胞聚集成群, 细胞呈球形或椭圆形^[10]。图 3 是用不同处理工艺处理后藻细胞的光学照片, 由图 3 可见, 用 PAFC-PDM 与 PAFC 处理后的藻细胞保存完好, 藻体仍呈绿色; 而预氯化处理后藻体受到不同程度的破坏, 絮凝体呈灰黑色, 藻体颜色退却, 藻细胞间界面模糊。

图 4 是不同方法处理后的藻体在扫描电镜下的显微图片, 细胞放大倍数为 10000~30000 倍。从图 4 可以看出, 强化混凝处理后的水体中藻细胞是完整的, 藻体的细胞壁和细胞膜未受损伤; 而从图 4(D) 不难看出, 预氯化即“氯气+PAFC”处理方式破坏了藻体的表面结构, 藻体细胞壁断裂, 细胞膜遭到破坏, 胞内物质释放出来。Sukenik 等^[11]的试验结果也证实, 强氧化剂既氧化去除非细胞有机物, 又损坏细胞表面结构和胞内组分。

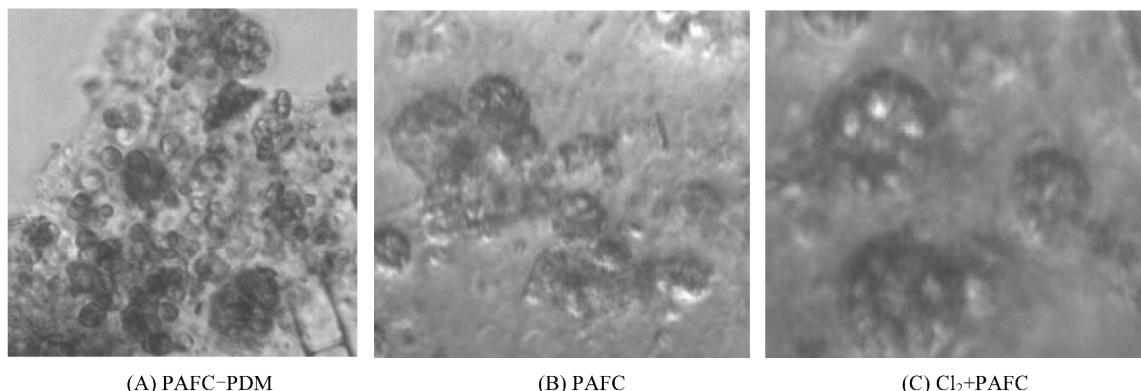


图 3 藻细胞光学图片

Fig.3 Optical micrographs of algae cell surface morphology with and without preoxidation.

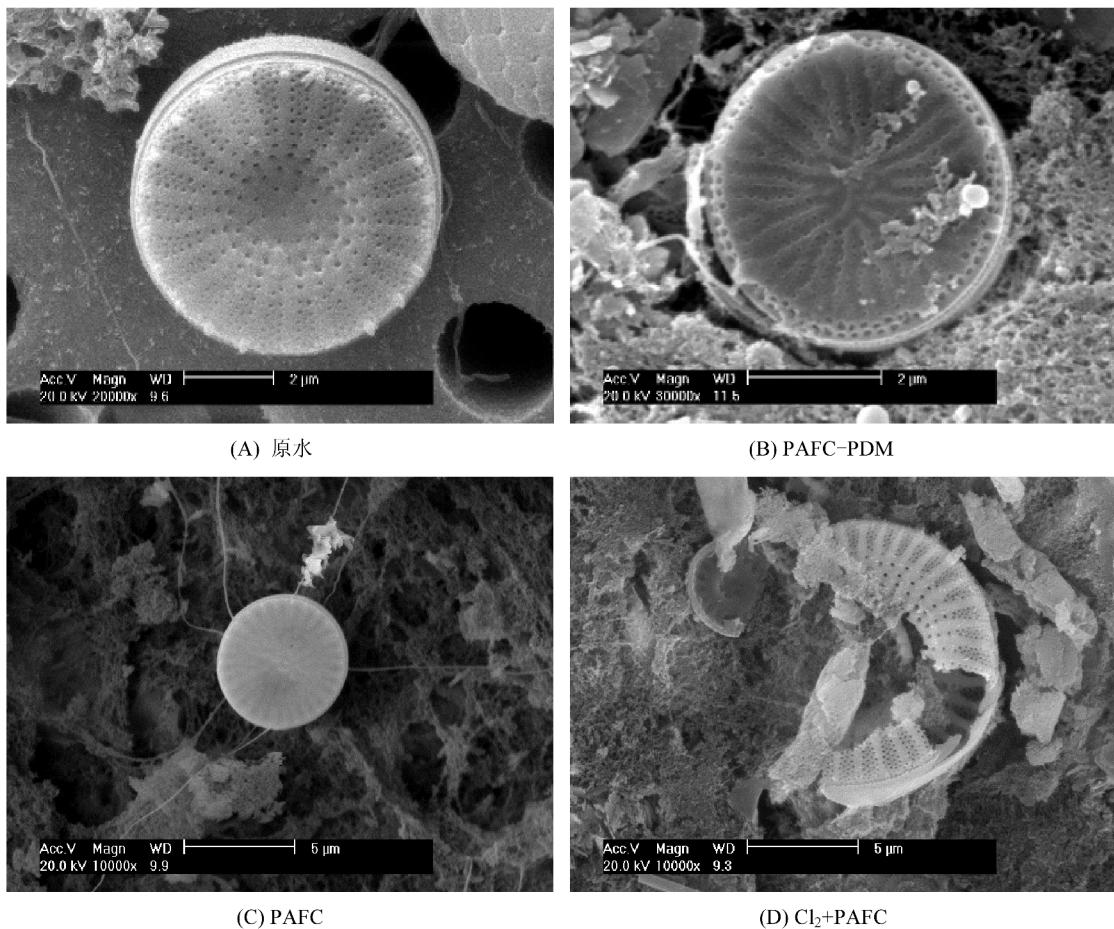


图 4 藻细胞电镜扫描图片

Fig.4 SEM micrographs of algae cell surface morphology with and without preoxidation

2.4 PAFC-PDM 强化混凝土特性探讨

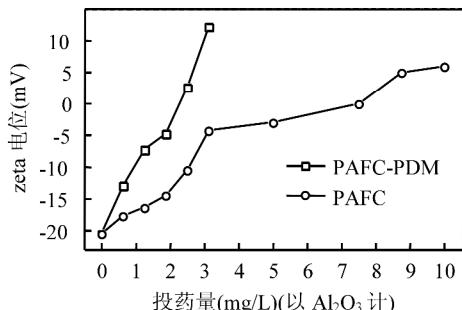


图 5 投药量对 zeta 电位的影响

Fig.5 Effect of coagulant dosages on zeta potential

淡水藻类种群众多,藻体的形态,数量,zeta 电位及细胞外泄物等对水中藻类的去除,都有不同程度的影响^[12].藻细胞表面积越大,表面负电荷越高,混凝处理时需要的混凝剂投加量也越大.图

5 是 PAFC-PDM 和 PFAC 两种混凝剂的投药量与水中藻细胞表面 zeta 电位之间关系曲线图。由图 5 可见,PAFC-PDM 对藻细胞表面负电荷的静电中和能力远强于 PAFC, 随 PAFC-PDM 投量的增加,zeta 电位快速升高。当 PAFC-PDM 投加量为 2.25mg/L 时, zeta 电位由 -20mV 改变为 0mV, 而此时对于 PAFC 而言, 则需投加量为 7.50mg/L, 且随着 PAFC 投加量的增加,zeta 电位变化缓慢。可见,PAFC-PDM 具有很强的静电中和能力与压缩双电层效果, 这是水中藻细胞之间发生良好凝聚, 絮凝效果的必要条件。而 PFAC 的静电中和能力相对较弱。这是 PAFC-PDM 除藻效果优于 PFAC 的原因之一。PAFC-PDM 的这一强化混凝除藻特性, 与 PAFC-PDM 中含有带高密度正电荷的 PDMDAAC 直接相关, PDMDAAC 的正电荷与 PFAC 的正电荷叠加, 相互促进, 使 PAFC-

PDM 表现出了优异的强化混凝特性.另外,用 PAFC-PDM 混凝处理的水中,藻类形成的絮凝体颗粒大,密实,沉降快,克服了用 PFAC 等无机混凝剂时,絮凝体细小,松散,难于沉降的问题.这除了与 PAFC-PDM 具有强静电中和能力外,而更重要的是因 PAFC-PDM 中含有 PDMAAC 高聚物,这一高聚物与 PFAC 水解产物协同,对水中脱稳凝聚的藻细胞等颗粒物表现出了很好的吸附,架桥,卷扫能力,形成了大颗粒密实的絮凝体,加快了沉降速度.

引起这一现象的原因可能是阳离子型聚合物对负电粒子的絮凝可以认为是“架桥”和“电中和”同时发挥了作用,带负电的悬浮粒子因静电作用吸附高聚物并通过表面电荷中和而使双电层受到压缩,从而使粒子间距离缩短.一方面,PDMAAC 具有线形高分子链结构,易在脱稳的藻细胞间架桥^[13],促进细小颗粒长大,提高除藻率.另一方面,PDM 带正电荷,与 PAFC 复配后正电荷相互叠加,复合混凝剂的电中和能力增强,使得药剂投加量很小时,藻细胞与胶体颗粒即已达到等电点.

3 结论

3.1 PAFC-PDM 对水库水的除藻和去浊效果,明显优于单独使用 PAFC.当 PAFC-PDM 投加量为 1.0mg/L 时,混凝沉淀后上清液浊度即已达到出厂水的要求;与 PAFC 相比,PAFC-PDM 的除藻率提高约 33%,浊度去除率提高约 25%.

3.2 PAFC-PDM 除藻去浊方法作为一种强化混凝技术,基于“混凝-沉淀-过滤-消毒”传统工艺,在“沉淀”单元将藻类去除.该方法无需新增构筑物即可达到良好的除藻效果,与预氯化杀藻除藻方法相比,PAFC-PDM 强化混凝是将藻细胞完整团聚去除,不破坏藻细胞,不产生消毒副产物.

3.3 新型复合混凝剂 PAFC-PDM 的强化混凝除藻特性,源于聚阳离子季铵盐 PDMAAC 絮凝剂与无机高分子 PFAC 混凝剂之间所带正电荷的叠加和相互促进或协同作用,使得 PAFC-PDM 具有优异的静电中和能力以及良好的吸附,架桥

等作用,从而表现出很好的除藻和去浊效果.

参考文献:

- [1] 李明玉,潘 倩,王丽燕,等.不同混凝剂对流溪河水样中藻类去除的对比 [J]. 中国环境科学, 2010,30(11):1484-1489.
- [2] 彭海清,谭章荣,高乃云,等.给水处理中藻类的去除 [J]. 中国给水排水, 2002,18(02):29-31.
- [3] Teixeira M R, Rosa M J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to Remove Cyanobacterial Cells of *Microcystis Aeruginosa*: Part I: The key operating conditions [J]. Separation and Purification Technology, 2006,52(1):84-94.
- [4] Plummer J D, Edzwald J K. Effect of ozone on algae as precursors for trihalomethane and haloacetic acid [J]. Environ. Sci. Technol., 2001, 35(18):3661-3668.
- [5] 方晶云,马 军,王立宁,等.臭氧预氧化对藻细胞及胞外分泌物消毒副产物生成势的影响 [J]. 环境科学, 2006,27(06):1127-1132.
- [6] 黄曼君,李明玉,任 刚,等.PFS-PDM 复合混凝剂对微污染河水的强化混凝处理 [J]. 中国环境科学, 2011,31(3):384-389.
- [7] Chen Jen-Jeng, Yeh Hsuan-Hsien. The mechanisms of potassium permanganate on algae removal [J]. Water Research, 2005,39(18):4420-4428.
- [8] 卫生部和国家标准化管理委员会.生活饮用水卫生标准 [M]. 北京:中国标准出版社, 2006,219-225.
- [9] 余国忠,刘 军,王占生.藻细胞特性对净水工艺的影响研究 [J]. 环境科学研究, 2000,(6):56-59.
- [10] 胡鸿钧,魏印心.中国淡水藻类 [M]. 北京:科学出版社, 2006, 602-624.
- [11] Sukenik A, Teltch B, Wachs A W, et al. Effect of oxidants on microalgal flocculation [J]. Water Research, 1987,21(5):533-539.
- [12] Rita Henderson, Simon A Parsons, Bruce Jefferson. The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae [J]. Water Research, 2008,42(8/9):1827-1845.
- [13] 赵晓蕾,张跃军,李潇潇,等.AS/PDM 复合混凝剂对冬季太湖原水除藻效果研究 [J]. 环境科学, 2009,30(4):1023-1028.

作者简介: 李明玉(1964-),男,河南卫辉人,教授,博士,主要从事水处理工程与技术,水处理材料研究与应用等方面的研究与开发工作.发表论文 100 余篇.