

PPC 强化混凝除蓝藻除色度效果及致因研究

陈 卫¹ 李圭白² 邹浩春³

(1.河海大学环境科学与工程学院 江苏 南京 210098 ;2.哈尔滨工业大学市政环境工程学院 黑龙江 哈尔滨 150090 ;
3.无锡市自来水总公司 江苏 无锡 214031)

摘要 :用高锰酸盐复合药剂对太湖水除蓝藻除色度的试验结果表明 ,其强化混凝作用使得除蓝藻除色度的效果显著 ,并强化了后续过滤处理的效果 .在此基础上 ,探讨了高锰酸盐复合药剂强化混凝的致因 ,认为高锰酸盐复合药剂强化混凝可有效去除蓝藻和色度 ,是其核心组分高锰酸钾的主体作用与复合成分在水中协同作用的共同结果 ,即新生态水合二氧化锰的作用、蓝藻有机胶质层与有机物涂层的破坏、杀藻灭活、难溶化合物的吸附共沉作用以及阳、阴离子对混凝过程中 pH 值平衡的作用等 .

关键词 :PPC 蓝藻 强化混凝 致因

中图分类号 :TU991.2 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-198X(2006)02-0140-04

强化混凝技术是针对受污染水源的污染特征 ,改善和优化常规的混凝条件与方式 ,以达到增强除浊、除藻、除污染物质等效果 ,保证给水处理出水水质的有效措施之一 .本文应用高锰酸盐复合药剂(PPC)对太湖富营养化源水进行除蓝藻、除色度的试验研究 ,以探讨 PPC 强化混凝除蓝藻、除色度的致因 .

1 PPC 强化混凝除蓝藻除色度研究

太湖五里湖湖区富营养化较为严重 ,水流流速缓 ,水体交换量小 ,以氮和磷为代表的营养元素富集较多 .藻类数量最多时达 20 亿个/L ,以蓝藻为优势藻种 ,蓝藻水华高发期在每年的 5 ~ 10 月 ,气温通常在 30℃ 左右 .在以蓝藻水华为主要污染表征的水体中 ,藻类表面在 pH 值为 2.5 ~ 11.5 的范围内都有负电性 .由于水质成分复杂 ,藻类或黏附于黏土颗粒 ,或与其他污染物成分共依共存时 ,都会使 ζ 电位表现不一 .蓝藻胶质层的重要成分是黏多聚物 ,其生命代谢活动使大量聚糖类释放到水体中 ,而被浮游动物分解代谢产物中的高分子物质(主要包括肽、有机酸等)不易被继续降解 ,会使水产生色和味 .

1.1 试验水样与试验方法

强化混凝试验的湖水取自五里湖 ,水色黄绿略带浑浊 ,浊度为 14 ~ 24 NTU ,藻含量为 0.25 亿 ~ 0.79 亿个/L ,以铜绿微囊藻和水华微囊藻为优势藻种 ,色度为 45 ~ 60 度 ,水温为 24 ~ 30℃ ,pH 值为 7.3 ~ 7.7 .

在六联搅拌机上进行烧杯试验 .混凝剂采用聚合氯化铝(PAC) .混合和絮凝的转速与时间分别控制在 300 r/min ,1 min 和 40 r/min ,10 min ,静置 15 min .采用显微镜血球板计数法测定藻类含量 .PAC 与 PPC 投加时间间隔 1 min .分别测定沉后水浊度、沉后水含藻量以及经滤纸过滤的滤后水含藻量 .

试验检验指标为沉后水浊度、沉后藻类去除率以及滤后水藻类去除率、滤后水色度去除率 .

1.2 试验结果与讨论

对取自五里湖的原水进行强化混凝除藻试验^[1] .原水中藻含量为 0.69 亿个/L ,pH 值为 7.3 ,水温 29℃ ,浊度 17 NTU .试验结果见图 1(a) (b) .由图 1(a)可见 ,单纯投加 PAC 与投加 PAC 和 PPC(先投加 PAC 后投加 PPC)的情况对比 ,PPC 投加量在 0.5 ~ 1.0 mg/L 时 ,沉后水浊度有了明显改善 ,且使得 PAC 的最佳投加量减少 .当 PPC 投加量再增加时 ,沉后水浊度并没有进一步降低 .图 1(b)显示 ,投加 PPC 后 ,藻类的去除效果特别显著 ,当投加量 PAC 为 40 mg/L ,PPC 为 1.0 mg/L 时 ,沉后水藻类去除率高达 97% .镜检可观察到藻体迅速收缩 ,活性降低 .

滤后水藻类去除率试验结果见图 1(c)(d)。由图可见,单纯投加 PAC 40 mg/L 时,滤后水藻类去除率为 29%,比沉后水藻类去除率(22%)提高 7%;当投加 PAC 30 mg/L,PPC 1.0 mg/L 强化混凝后,滤后水藻类去除率高达 98% 以上,比沉后水藻类去除率(81%)提高 17%。图 1(d)显示出 PPC 的强化混凝作用可使藻类更易去除,且可大幅度降低 PAC 的投加量。

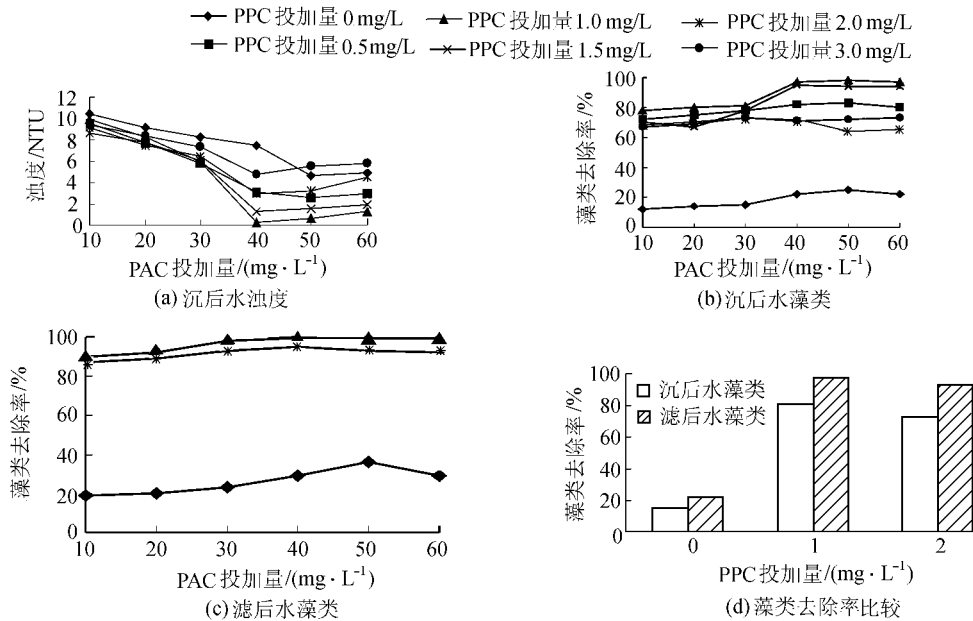


图 1 PPC 强化混凝除藻试验结果

Fig.1 Effect of enhanced-coagulation with PPC on algae removal

对取自五里湖原水进行强化混凝除色度试验,结果^[2]见图 2。原水浊度为 24 NTU,水温 21℃,pH 值 7.5,色度 50 度。由图 2(a)可见,单纯投加 PAC 时,沉后水色度去除率随 PAC 投加量的增加而提高,去除率在 36%~52% 之间。当投加 PPC 后,色度去除率明显提高。PPC 仅投加 1 mg/L 时,色度去除率在 60%~74% 之间;当 PPC 投加量为 3 mg/L 时,色度去除率显著,达到 71%~81%。与单纯投加 PAC 比较,色度去除率平均提高 32%。

由图 2(b)可见,投加 PPC 的滤后水色度去除率又有提高。与单纯投加 PAC 相比,当 PPC 投加量为 3 mg/L 时,在沉后水色度去除率的基础上,滤后水色度去除率又平均提高了 8%,而单纯投加 PAC 的滤后水色度去除率变化很小,即除色在向水中投加混凝剂后的最初几分钟内完成,其后的絮凝、沉淀和过滤过程并不能进一步去除色度物质。

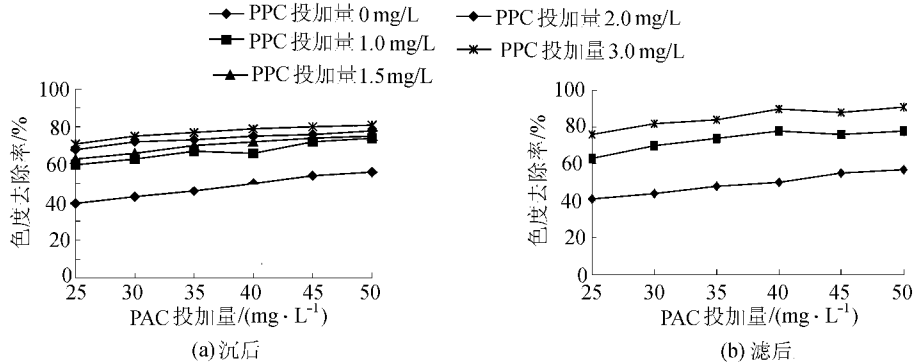


图 2 PPC 强化混凝除色度试验结果

Fig.2 Effect of enhanced-coagulation with PPC on chroma removal

2 PPC 强化混凝除蓝藻除色度致因探讨

2.1 破坏蓝藻有机胶质感

蓝藻在其生长过程中分泌出的酸性多糖有机物质在体外形成的有机胶质感属阴离子型聚合物。这些有

机物所带的电荷与水中浑浊物颗粒表面电荷同性,有机物所带的羟基可以以共价键和氢键的形式附着在浑浊物颗粒的表面,这种聚集是静电斥力作用和行为类似于阴离子型聚电解质的藻类有机物在颗粒之间形成的架桥作用下完成的^[3]。在未加混凝剂的含藻水中,藻类有机物与浑浊物颗粒表面黏附,并随着藻类浓度的增高,其分泌的有机物浓度相应增高,增加了浑浊物颗粒的负电荷,阻碍了其脱稳。

高锰酸钾用作杀藻剂——控制水库和冷却水中藻类的研究在20世纪60年代就有报道。高锰酸钾的有效投加量与藻类浓度有关,杀藻活性与其强氧化性有关。较多文献^[4-6]说明,用高锰酸钾可以使浮游生物失去活性。在PPC对含藻水处理的研究^[1,7]中,镜检观察到藻类迅速收缩,活性降低,说明PPC破坏了蓝藻的有机胶质层,使氧化剂易于透过细胞壁扩散,进而破坏细胞内的酶系统,使藻类的生命活动受到抑制而死亡。

PPC与混凝剂 $Al_2(SO_4)_3$ 配合使用的强化混凝试验结果表明^[5],在原水中投加PPC后,PPC的氧化作用将覆盖在浑浊物颗粒表面的有机物氧化降解,破坏了有机物等对混凝作用的干扰和阻碍。此时再加入混凝剂,其带正电荷的羟基络合物与浑浊物颗粒表面负电荷及有机阴离子聚合物架桥黏结,使浑浊物颗粒凝聚和絮凝。同时,在混凝过程中,湖水的pH值降低,有利于PPC核心组分高锰酸钾氧化能力的提高。PPC中其他组分的协同作用,如一些阳离子和阴离子对混凝过程中pH值变化的平衡作用,保证了混凝效果。

2.2 新生态水合二氧化锰的作用

PPC核心成分 $KMnO_4$ 在水的氧化还原过程中,产生新生态固相——水合二氧化锰,其特点^[8]为:在水中可形成较大分子聚合物,具有较长的分子链、表面配位性以及巨大的比表面积,并且表面含有丰富的羟基,有利于吸附水中有机物。结合试验结果,分析其促进强化混凝作用如下。

a. 增加水中颗粒浓度。颗粒的絮凝速率决定于碰撞速率。假定颗粒形状尺寸均匀一致,根据Fick定律和Stokes-Einstein公式,单位体积中的颗粒在异向絮凝中的碰撞速率符合:

$$N_p = 8KTn^2/3\nu\rho \quad (1)$$

式中: N_p ——颗粒在异向絮凝中的碰撞速率; n ——颗粒浓度; K ——波尔兹曼常数; T ——水的绝对温度; ν ——水的运动黏度; ρ ——水的密度。

由式(1)可知,在水温一定的条件下,颗粒的絮凝速率与颗粒浓度的平方成正比。

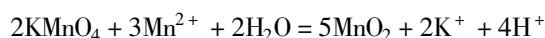
湖水浊度较低,通常需加大混凝剂投加量和助凝剂配合,以增强混凝效果。本文试验结果中,与单纯投加混凝剂相比,投加PPC后,其核心组分 $KMnO_4$ 产生的新生态水合二氧化锰均匀分散在水中,使单位体积水中的颗粒浓度增加,促使粒子之间的碰撞速率增加,有利于混凝。

b. 强化吸附和架桥作用。水合二氧化锰的巨大比表面积,使其具有很强的吸附能力。Lalezary^[9]对 $KMnO_4$ 去除产生臭味的土味素等物质的研究表明, $KMnO_4$ 氧化产物——二氧化锰的吸附能力起主要作用。Petruserski等^[10]用高分辨扫描电镜观察了高锰酸钾对藻类变化的作用,发现高锰酸钾反应后产生的二氧化锰吸附于藻类表面,明显改变了藻类的表面特性,增加了藻类比重,有利于藻类的沉淀和过滤去除,同时还观察到,水合二氧化锰与水中细小纤维有机基质、藻类及其分泌的生化聚合物、细小浑浊物颗粒等通过吸附和架桥作用聚集在一起,强化了混凝作用。

PPC与PAC配合使用的试验表明,先投加PAC后投加PPC可以得到更佳的混凝效果。水合二氧化锰的吸附和架桥作用可以解释为:向水中投加PAC中和了颗粒表面的负电荷,再向水中投加PPC,新生成的水合二氧化锰便以其较大聚合度和较长分子链在有机物和颗粒物之间起吸附和架桥作用,吸附水中有机物或浑浊物颗粒,或通过吸附浑浊物颗粒表面的有机物而吸附浑浊物颗粒,显著促进了絮体增大,有利于去除沉降。

c. 新生态二氧化锰聚合物的助滤作用。新生态二氧化锰聚合物由于具有较大的聚合度和较长的分子链,所以只需少量投加,助滤作用就非常显著。事实上,新生态二氧化锰聚合物在发挥助凝作用的同时,一方面,聚合物与藻体有机胶质层物质发生化学键合作用,使其在过滤过程中被去除;另一方面,聚合物促进了过滤层对有机污染物质微粒的截留作用和接触絮凝作用,使过滤过程对去除污染仍有明显效果。图1(c)(d)和图2(b)反映出,当PAC与PPC配合使用时,沉后水再经过滤处理,仍有明显的除藻除色效果。

在湖泊和水库中,由于底部经常处于厌氧状态,铁、锰被还原溶出,所以水中常含有 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 。当投加PPC后, $KMnO_4$ 能迅速将 Mn^{2+} 氧化,生成 MnO_2 :



大量生成的新生态二氧化锰有利于助凝和助滤。

2.3 难溶化合物吸附共沉作用

投加 PPC 后 ,可破坏水中一些金属离子的有机络合物 ,使金属离子释放出来 ,并在水解过程中形成难溶的氢氧化物 .难溶化合物与水中杂质粒子黏附 ,并生成絮团 ,易于共沉去除 .另外 ,形成的难溶氢氧化锰也改善了混凝的效果 .

2.4 PPC 除色度成因

水的色度由大分子有机物产生 ,这种大分子有机物在水中具有胶体性质 ,带负电 ,所以本文讨论的强化混凝致因如水合二氧化锰的吸附和架桥作用、接触絮凝助凝和难溶化合物的吸附共沉等作用均可以解释强化混凝对除色除臭的贡献 .研究表明^[5] ,PPC 很好地解决了通常除色度和混凝对 pH 值不同要求的矛盾 ,即除色度要求较低的 pH 值条件 ,而 pH 值较低对混凝不利 .PPC 的投加 ,使在较高的 pH 值条件下对色度的去除获得了较好的效果 .除此以外 ,还有高锰酸钾复合药剂中其他组分的协同作用 ,如一些阳离子和阴离子对混凝过程中 pH 值平衡的作用 ,保证了混凝效果 ,对后续过滤处理也有强化作用 .

3 结 语

应用 PPC 对太湖水除蓝藻、除色的试验结果表明 ,PPC 的强化混凝作用使得除蓝藻除色度的效果显著 ,并强化了后续过滤处理的效果 .对其成因分析表明 ,强化混凝作用是高锰酸盐复合药剂核心组分高锰酸钾的主体作用与复合成分在水中协同作用的共同结果 ,即新生态水合二氧化锰的作用、蓝藻有机胶质层与有机物涂层的破坏、杀藻灭活作用、难溶化合物的吸附共沉作用 ,以及复合成分中阳离子和阴离子对混凝过程中 pH 值平衡的作用等 .在应用中 ,针对原水水质污染特征 ,正确确定药剂组合和投加顺序尤为重要 .

参考文献 :

[1] 陈卫 李圭白 邹浩春 .高锰酸钾复合药剂去除太湖蓝藻的试验研究 [J]. 哈尔滨建筑大学学报 ,2001 34(3) :72-74 .
[2] 陈卫 李圭白 邹浩春 等 .高锰酸钾复合药剂去除色度的试验研究 [J]. 哈尔滨建筑大学学报 ,2001 34(6) :67-69 .
[3] BEMNHARDT H ,CLASEN J .Flocculation of micro-organisms[J]. J Water SRT-Aque ,1991 40(2) :76-77 .
[4] 石颖 .湖泊、水库水混凝处理及其投药自控应用研究 [D]. 哈尔滨 哈尔滨工业大学 ,1999 .
[5] SUKENIK A ,TELTC H ,WACHS A W . Effect of oxidation on microalgae flocculation[J]. Water Res ,1987 21(5) :533-539 .
[6] 马军 石颖 陈忠林 等 .高锰酸盐复合药剂预氧化与预氯化除藻效能对比研究 [J]. 给水排水 ,2000 26(9) :25-27 .
[7] 陈卫 .高锰酸钾复合药剂强化混凝去除太湖蓝藻等污染物质研究 [D]. 哈尔滨 哈尔滨工业大学 ,2001 .
[8] 丛丽 .新生态二氧化锰净水作用研究 [D]. 哈尔滨 哈尔滨工业大学 ,2002 .
[9] LALEZARY S . Oxidation of five earthy-musty taste and odor compounds[J]. J AWWA ,1986 78(3) :62-63 .
[10] PETRUSERSKI B ,BREEMEN A N V ,ALAEVTS G , et al . Effect of permanganate pretreatment and coagulation with dual coagulants on algae removal in direct filtration[J]. J Water SRT-Aque ,1996 45(5) :316-317 .

Effect of enhanced-coagulation with PPC on blue-green algae
and chroma removal and its causation

CHEN Wei¹ , LI Gui-bai² , ZOU Hao-chun³

(1. College of Environmental Science and Engineering , Hohai University , Nanjing 210098 , China ;
2. School of Municipal Environment and Engineering , Harbin Institute of Technology , Harbin 150090 , China ;
3. Wuxi Water Supply Co. , Wuxi 214031 , China)

Abstract :Experimental study indicates that enhanced-coagulation with potassium permanganate composite (PPC) can effectively remove blue-green algae and chroma from the Taihu Lake , and it can also enhance the effect of later filtering process . Furthermore , the mechanism of enhanced-coagulation with PPC was discussed . It is concluded that the action of the core component of PPC and cooperative actions of its composite components in water are the main reasons for the effect of enhanced-coagulation , the factors including the function of hydration of manganese dioxide , destruction of gluey layer of blue-green algae , algae killing and activity elimination , adsorption and sediment of slightly soluble compounds , the functions of positive and negative ions in pH value balance , etc .

Key words :PPC ; blue-green algae ; enhanced-coagulation ; causation