

聚合铝盐混凝剂混凝除藻机理与强化除藻措施

雷国元, 张晓晴, 王丹鹭

(武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081)

摘要 针对微污染水处理中藻细胞的去除, 研究聚合氯化铝形态分布对混凝除藻效率的影响。结果表明, 混凝剂水解产物中, 中等聚合物含量影响混凝过程中藻细胞去除率。中等聚合物含量越大, 藻细胞去除率越高, 在一定条件下, 藻细胞去除率与中等聚合物含量线性相关, 混凝出水中残铝含量与单体和低聚物含量线性相关。对聚合氯化铝, 中等聚合物含量与碱化度线性相关。适量加聚磷酸根、硅酸根可以提高混凝除藻效率, 并能显著降低混凝出水中残铝含量, 所阐述的混凝除藻机理可以较好地解释实验现象。

关键词 微污染水, 水处理, 混凝剂, 藻细胞, 除藻机理

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2007)05-0050-05

The algae removal mechanism by polymerized aluminium salt coagulants and methods to improve algae removal

LEI Guo-yuan, ZHANG Xiao-qing, WANG Dan-si

(School of Resource & Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract The effect of species distributions of poly-aluminum chloride (PAC) on algae removal efficiencies was studied aiming at removing algae cell in the treatment of micro-polluted raw water. The results show that the percentage of middling polymers in hydrolysate of coagulants influences the algae removal efficiency, the more the percentage of middling polymers was, the more the efficiency was. The algae removal efficiency relates with percentage of middling polymers linearly, and residual aluminum concentration in the effluent of coagulation relates with the percentage of monomeric species and low polymers of coagulants linearly under given condition. The percentage of middling polymers relates with basicity linearly for PAC. The polymerization of phosphate and activated silicic acid with suitable amount may improve algae removal and decrease residual aluminum concentration in the effluent of coagulation notably. Above results provide new aspect for preparation of efficient coagulants aiming at algae removal.

Key words raw water of micro-pollution, water treatment, coagulant, algae cell, species distribution

我国许多饮用水水源地呈微污染状况, 水中藻类生物大量繁殖会产生藻毒素, 使水产生异味, 增加消毒副产物量^[1-2]。随着水质标准的逐渐提高, 微污染水处理是给水处理领域里一个重要课题。

我国绝大多数水厂都采用“混凝-过滤”工艺来处理源水, 研制与使用高效混凝剂除藻, 利用现有工艺流程来改善水质, 是技术经济上最有效的措施。

微污染水中藻细胞数量多、密度小、活性高, 比无机颗粒物难以去除。但是, 过去研制混凝剂时都是以无机颗粒物去除指标来表征其性能, 未涉及藻细胞、有机物的去除效果。强化混凝除藻, 混凝出水

中残铝浓度可能因混凝剂剂量增加而上升。所以, 本文针对微污染水处理中藻细胞的去除和混凝出水中残铝浓度的控制, 以聚合氯化铝为对象, 研究药剂形态分布、阴离子加聚对混凝的影响, 为微污染水处理药剂的开发提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 药剂制备

制备聚合氯化铝(PAC)步骤为: 配制浓度为 1 mol/L 的 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 储备液, 按配制浓度吸取 12.5 mL 的铝储备液于 500 mL 的烧杯中, 加入适量蒸

馏水,在强烈搅拌条件下(300 r/min)缓缓滴加浓度为1 mol/L的氢氧化钠溶液,滴加速度控制在0.5 mL/min,以避免局部生成沉淀,滴加碱量由所配药剂的碱化度 B 决定($B=[OH^-]/[Al^{3+}]$);反应完毕后,继续搅拌120 min,再定容成0.25 L,溶液的铝浓度为0.05 mol/L;室温熟化24 h后,置于冰箱内(4℃)保存待用。

阴离子加聚步骤为:按设定的碱化度滴加碱完毕后,在搅拌条件下,按照所配药剂的磷铝摩尔比($n_{P/Al}$)缓慢滴加一定量磷酸根(磷酸二氢钾)溶液(0.1 mol/L),滴加速度为0.5 mL/min,定容后即制备出聚磷氯化铝(PPAC)混凝剂。氯化铝溶液和活性硅酸溶液按照所配药剂的硅铝摩尔比($n_{Si/Al}$)在搅拌条件下混合,定容后即制备出聚硅氯化铝(PSAC)混凝剂。溶液的铝浓度均为0.05 mol/L。

1.2 药剂溶液形态分布测定

用Al-Ferron逐时络合比色法测定药剂溶液形态分布^[31],该方法是基于显色剂Ferron与铝水解聚合物反应速度的差异,将水解铝溶液中的各种形态划分为3类: M_a 表示自由离子、单体及低聚羟基物,实验中把在1 min内与Ferron发生反应的部分划分为 M_a ; M_b 表示中等聚合物,实验中把在120 min内与Ferron发生反应的部分划分为 M_b ; M_c 表示高聚物及溶胶,实验中把在120 min内不与Ferron发生反应的部分划分为 M_c 。一般认为 M_a 、 M_b 是混凝过程中的活性成分,其中 M_b 的絮凝能力最强; M_c 反映药剂的稳定性, M_c 含量高,稳定性差。溶液中3类形态的质量分数分别用 A_a 、 A_b 、 A_c 表示。

1.3 实验用水

用铜绿微囊藻模拟实际富营养化水中的藻类生物。用BG11培养基培养纯铜绿微囊藻。取对数期生长的藻液,按一定比例稀释到曝气后的自来水中(曝气24 h),自来水曝气是为了消除水中余氯对藻细胞活性的影响。水样的叶绿素a质量浓度为220~280 μg/L, pH值为8.6左右。考察碱化度对除藻效率的影响时,另用实际富营养化湖水进行平行实验。实际富营养化湖水取自武汉某湖,湖水中有胶球藻、小球藻、栅裂藻、月形藻、微囊藻等,主要是胶球藻和小球藻,叶绿素a质量浓度在50~280 μg/L,用其做实验可以较好地表征药剂在混凝过程中对微型藻的去除能力。

1.4 混凝实验

混凝实验在JJ-4六联电动搅拌器上进行,取1 L水样于烧杯中,投加混凝剂,先快速搅拌(300 r/min, 1 min),再慢速搅拌(60 r/min, 10 min),停止搅拌后静置20 min,取上清液测定叶绿素a浓度,以叶绿素去除率代表藻去除率。药剂剂量以每升原水添加的铝

离子毫摩尔数计,即mmol/L。

1.5 测定方法

叶绿素a质量浓度的测定方法见文献[4],浊度测定按照ISO.7027-1984规定进行,含藻水投加混凝剂后,快速搅拌5 s,立即取样用JS94G+型微电泳仪(上海中晨数字技术设备有限公司生产)测定藻细胞的Zeta电位,测定10次后取平均值作为测定结果。按照文献[5]方法测定水中残铝浓度。

2 结果与讨论

2.1 混凝剂形态分布的变化规律

2.1.1 碱化度对PAC形态分布的影响

碱化度对PAC形态分布的影响如图1所示,随着碱化度的增加, M_a 减少, M_b 增多, M_c 增加幅度不大。所以碱化度在2.0以内时,添加的羟基主要是促进铝多核羟基络合物的形成。 A_a 、 A_b 与碱化度 B 之间的回归公式分别为

$$A_a = -0.3255B + 0.8477 \quad R^2 = 0.9866$$
$$A_b = 0.3092B + 0.0616 \quad R^2 = 0.9905$$

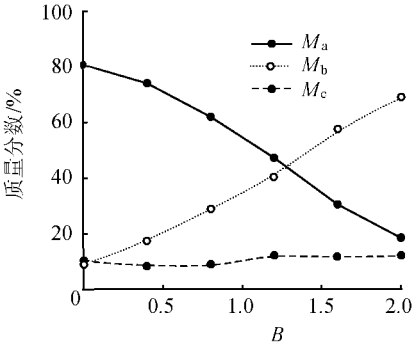


图1 碱化度对PAC形态分布的影响

2.1.2 阴离子加聚对PAC形态分布的影响

碱化度为1.6时,磷酸根加聚对PAC溶液形态分布的影响如图2所示,随着 $n_{P/Al}$ 的增加, M_a 、 M_b 减少, M_c 增多,说明磷酸根加聚后促使大分子量聚合物的形成。加碱时,金属离子首先与羟基离子络合形成各种络合物,磷酸根加入后,磷酸根上的氧原子将与这些络合物上的氢原子以氢键结合,形成分子量更大的无定形凝胶,所以 M_a 、 M_b 减少, M_c 增多。

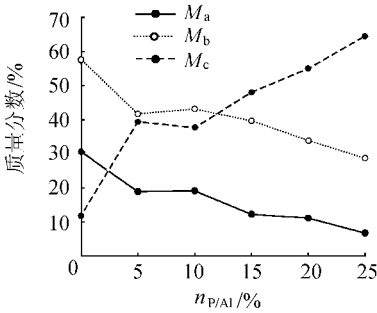


图2 磷酸根加聚对PAC形态分布的影响

温度较高时,加碱后再加聚活性硅酸 极少的活性硅酸也能使 PAC 出现沉淀。因此,在碱化度为 0 的情况下,分别制备不同 $n_{Si/Al}$ 的系列聚硅氯化铝 (PSAC) 溶液, $n_{Si/Al}$ 对 PSAC 溶液形态分布的影响如图 3 所示。随着 $n_{Si/Al}$ 增加, PSAC 溶液中成分 M_a 、 M_b 、 M_c 百分含量变化不大,说明活性硅酸并未与铝组分发生聚合而形成分子量较大的聚合物。

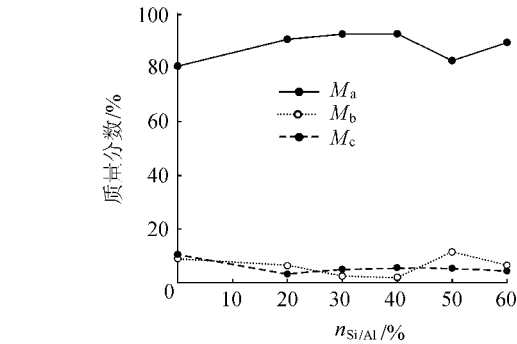


图 3 硅酸加聚对 PAC 形态分布的影响

2.2 混凝除藻实验

2.2.1 碱化度对 PAC 混凝除藻效率的影响

实验水样的 pH 值为 8.45,叶绿素 a 质量浓度为 280.36 $\mu\text{g/L}$;实际富营养化湖水的叶绿素质量浓度为 141.57 $\mu\text{g/L}$ 。PAC 浓度为 0.156 mmol/L,碱化度对藻去除率的影响如图 4 所示。藻去除率(R_c)与碱化度 B 、药剂的 M_b 百分含量(A_b)之间的回归公式分别为

$$\begin{aligned} \text{纯藻: } R_c(\%) &= 9.492B + 55.576, R^2 = 0.8883; \\ R_c(\%) &= 30.13A_b + 53.893, R^2 = 0.9404 \\ \text{实际水: } R_c(\%) &= 15.595B + 31.893, R^2 = 0.8883; \\ R_c(\%) &= 53.16A_b + 26.821, R^2 = 0.8019 \end{aligned}$$

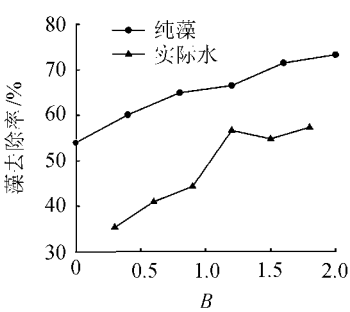


图 4 PAC 混凝除污效率与碱化度的关系

因此,无论是纯藻还是实际水,藻细胞去除率都与 A_b ,即铝多核羟基络合物百分含量线性相关。实际水中由于存在大量微型藻细胞,如最小胶球藻、小球藻等,去除率要低于纯藻,但 $R_c \sim B$ 直线的斜率比纯藻大。所以,对于微型藻细胞含量很高的源水,要特别注意使用高碱化度的聚合氯化铝。

2.2.2 阴离子加聚对 PAC 混凝除藻性能的影响

为了考察磷酸根加聚量对 PAC 混凝除藻性能的影响,用碱化度为 1.6, $n_{P/Al}$ 为 0、5%、10%、15%、

20%、25% 的系列 PPAC 溶液进行混凝除藻实验。水样的 pH 值为 8.45,叶绿素 a 质量浓度为 280.36 $\mu\text{g/L}$ 。 $n_{P/Al}$ 对混凝除藻效率的影响如图 5 所示。因此,适量加聚磷酸根有利于提高混凝除藻效率,适宜的 $n_{P/Al}$ 为 15%。

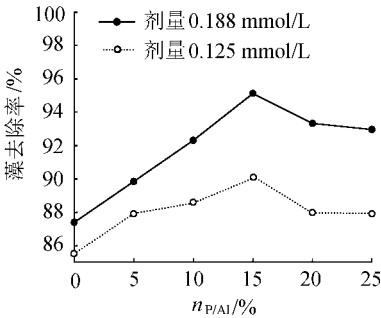


图 5 磷酸根加聚对 PAC 混凝效果的影响

为了考察硅酸根加聚量对 PAC 混凝除藻性能的影响,用碱化度为 0, $n_{Si/Al}$ 为 0、20%、30%、40%、50%、60% 的系列 PSAC 溶液进行混凝实验,实验水样 pH 值为 8.40,叶绿素 a 的质量浓度为 194.56 $\mu\text{g/L}$ 。 $n_{Si/Al}$ 对混凝除藻效率的影响如图 6 所示,除藻效率随 $n_{Si/Al}$ 上升而增加,适宜的 $n_{Si/Al}$ 为 50%。

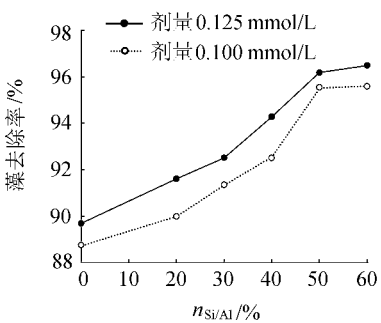


图 6 硅酸根加聚对 PAC 混凝效果的影响

2.3 混凝出水中残铝含量的影响因素

实验水样 pH 值为 8.26,叶绿素 a 质量浓度为 162.93 $\mu\text{g/L}$,用不同碱化度的系列 PAC 进行实验,碱化度对混凝出水中残铝浓度的影响如图 7 所示。随着碱化度增加,混凝出水中残铝浓度逐渐降低。混凝剂量越大,碱化度对残铝浓度的影响越明显。混凝时,磷酸根、硅酸根加聚对混凝出水中残铝浓度

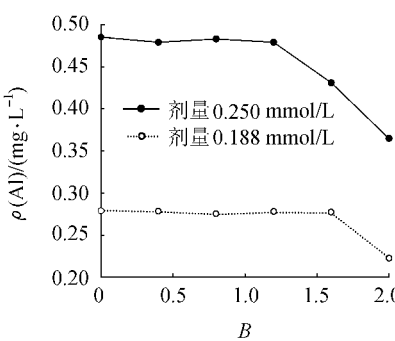


图 7 碱化度对 PAC 混凝出水中残铝含量的影响

的影响分别如图 8、9 所示, 适量加聚磷酸根、硅酸根有利于降低混凝出水中的残铝浓度。

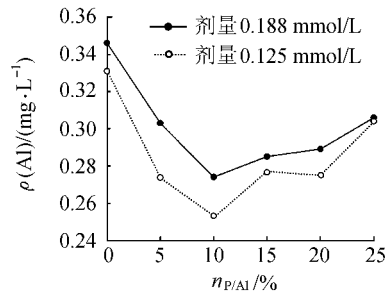


图 8 磷酸根加聚对混凝出水中残铝含量的影响

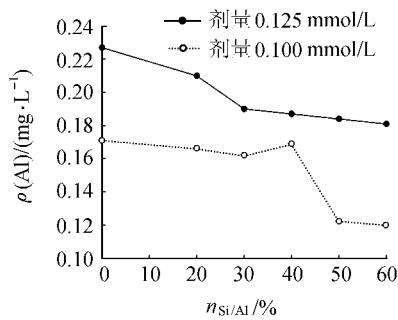


图 9 硅酸根加聚对混凝出水中残铝含量的影响

对照图 1 中 PAC 形态分布的变化规律, 可以看出, 只有 M_a 质量分数 (A_a) 随碱化度的变化与残铝浓度相似, 残铝浓度可能与 A_a 存在相关性。剂量为 0.250 mmol/L 时, 混凝出水中残铝浓度与相应的 A_a 进行回归, 回归方程为

$$\rho(Al) = 0.1627A_a + 0.3644 \quad R^2 = 0.7607$$

所以, PAC 混凝除藻时, 出水中残铝浓度与 PAC 溶液中 M_a 的质量分数 (A_a) 相关。阴离子加聚强化去除 M_a 的水解产物, 降低了残铝浓度与 A_a 的相关性, 所以随着 $n_{P/Al}$ 、 $n_{Si/Al}$ 的变化, 残铝浓度与 A_a 的变化规律相差较大。

2.4 混凝除藻机理分析

实验水样的 pH 值为 8.45, 叶绿素 a 质量浓度为 280.36 $\mu g/L$, 混凝剂浓度为 0.125 mmol/L, 藻细胞的 Zeta 电位和去除率随 $n_{P/Al}$ 的变化如图 10 所示。 $n_{P/Al}$ 较大的混凝剂, 聚合物的正电荷密度较小, 吸附聚合物的藻细胞, 其 Zeta 电位值较小。图 10 中 Zeta

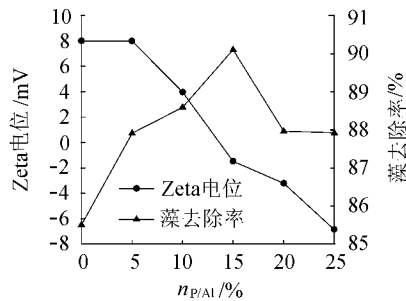


图 10 磷酸根加聚对藻细胞 Zeta 电位和藻去除率的影响

电位变化规律说明混凝剂加入后, 聚合物首先以吸附电中和方式吸附到藻细胞表面, 而不是首先转化为 $Al(OH)_3$ 絮体。所以, 聚合物吸附藻细胞, 是药剂组分与藻细胞作用的首要方式。

混凝除藻涉及压缩双电层、吸附电中和、吸附架桥、沉降网捕 4 种机制, 前两种机制均涉及聚合物正电荷密度, 正电荷密度高有利于除藻, 吸附架桥涉及聚合物正电荷密度和分子量, 沉降网捕涉及聚合物分子量。因此, 保持聚合物适当的分子尺寸和正电荷密度, 有利于提高混凝除藻效率。磷酸根加聚时, $n_{P/Al}$ 过大会降低聚合物的正电荷密度, 减弱聚合物对藻细胞的吸附电中和作用, 使藻去除率降低; $n_{P/Al}$ 过小时会降低聚合物数量和分子量, 减弱混凝过程中的架桥作用和网捕作用, 也降低藻去除率。活性硅酸加聚没有增加多核羟基络合物的含量, 混凝时活性硅酸中氧原子通过氢键与水解聚合物中氢原子结合可增加聚合物分子量, 从而强化吸附架桥和网捕作用, 增加藻去除率。过量加聚活性硅酸, 会降低混凝过程中聚合物的正电荷密度, 因此, 当 $n_{Si/Al}$ 大于 0.5 时, 藻去除率不再增加。

残铝含量与混凝剂中 M_a 质量分数相关。铝中等聚合物 (铝多核羟基络合物) 首先以吸附电中和方式与颗粒物发生作用, 其水解过程是受控的且速度较慢^[3], 这使聚合物有充分的机会与颗粒物发生吸附电中和作用, 并发挥架桥和网捕等多种作用机制, 形成的絮团大, 不易残留在水中。而 M_a 成分在混凝过程中水解速度极快, 并形成小尺寸凝胶物质, 容易残留在水中, 使混凝沉淀出水中残铝含量升高。其他研究也证实水中的残铝主要是以悬浮态存在的^[6-7]。因此, 药剂配制时提高聚铝的碱化度、加聚阴离子, 以减少 M_a 组分或增加絮体尺寸, 都可以降低混凝出水中的残铝浓度。加聚磷酸根时聚合磷酸根上的氧原子与水中单体或低聚物上的氢原子以氢键结合, 减少了 A_a 的值, 并增加絮团尺寸, 减少出水中残铝含量; 加聚活性硅酸, 虽然没有减少了 M_a 组分, 但是活性硅酸增加絮体尺寸, 也可降低出水中残铝含量。

3 结 论

a. 微污染水混凝处理中, 聚合氯化铝溶液的形态分布影响除藻效率和出水中残铝含量, 藻细胞去除率与混凝剂的中等聚合物质量分数之间存在相关性, 出水中残铝浓度与混凝剂的单体和低聚物的质量分数之间存在相关性。

b. 适量加聚磷酸根、硅酸根, 可以提高聚合氯化铝的混凝除藻效率, 并且降低混凝出水中残铝含量。

c. 混凝过程中, 聚合物首先以吸附电中和方式

吸附到藻细胞表面 ,聚合物的数量、分子量、聚合物中正电荷密度影响混凝剂的除藻效率 ,混凝剂制备时应综合考虑以上因素。

致谢 :此研究得到哈尔滨工业大学马军教授的支持与指导 ,特此致谢 !

参考文献 :

[1] POURIS S. A fatal microcystin in intoxication in haemodialysis nmit in caruan[J]. Brazil Lancet ,1998 ,35(2) 21-26.
[2] CHENG WEN-po ,YU Ruey-fang ,CHI Chen-hsun. Influence of eutrophication on the coagulation efficiency in reservoir water

(上接第 40 页)

由以上计算结果可见 ,南宁污水处理厂全部投产运行后 ,各功能区的水环境容量 ,除邕江饮用、工业用水区的 C_0 因不受南宁市的排污影响而不变外 ,其他功能区的增加值均为正值 ,而且最小增加量为 235 t/a。

6 结 语

由以上分析计算结果可知 ,南宁市污水处理厂投入运行后 ,排入邕江的 COD 和 NH_3-N 比投产前分别减少了 86.2% 和 98.2% ;邕江的 COD 和 NH_3-N 的环境容量分别增加了 1 786 t/a、479 t/a。总之 ,南

(上接第 46 页)

参考文献 :

[1] 国家环境保护总局 . 2005 年中国环境状况公报[R]. 北京 :国家环境保护总局 ,2006 :27.
[2] 董士平 ,熊剑娟 ,龚效忠 ,等 . 聚合硫酸铁混凝剂的毒性测定[J]. 工业水处理 ,198(4) :55.
[3] 何铁林 . 水处理化学品手册[K]. 北京 :化学工业出版社 ,2000 :82-83.

(上接第 49 页)

参考文献 :

[1] 刘凌 ,崔广柏 ,郝振纯 . 多氯联苯在土壤水环境中生物降解过程规律研究[J]. 水利学报 ,2000(6) 6-13.
[2] 吴文海 ,徐杰 . 多氯联苯降解方法研究进展[J]. 宁夏大学学报 :自然科学版 ,2001 ,22(2) 203-205.
[3] 贾凌云 ,付彦 ,杨凤林 . 生物降解多氯联苯的研究进展[J]. 现代化工 ,2002 ,22(增刊) 24-28.
[4] 吴春芳 ,吴星五 . 有机污染物的微生物处理研究进展[J]. 四川环境 ,2006 ,25(5) 71-80.
[5] 殷培杰 ,李培军 . 土壤和沉积物中多氯联苯污染的生物修复机理研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备 ,2005 ,6(1) :1-7.
[6] 张玉玲 ,张兰英 ,任何军 ,等 . 高产絮凝剂复合菌的基因

[J]. Chemospher ,2003 ,53(7) :773-778.
[3] 栾兆坤 ,汤鸿霄 . 聚合铝形态分布特征及转化规律[J]. 环境科学学报 ,1988 ,8(2) :146-155.
[4] 周群英 ,高廷耀 . 环境工程微生物学[M]. 北京 :高等教育出版社 ,2002 :324-326.
[5] 和彦苓 . 铭天青 S—溴化十六烷基三甲胺分光光度法测定水中钼[J]. 中国卫生检验杂志 ,2000 ,10(4) :431-432.
[6] 赵华章 ,杨宏伟 ,蒋展鹏 ,等 . 混凝沉淀过程中铝系混凝剂的形态转化规律[J]. 中国环境科学 ,2005 ,25(2) :183-187.
[7] 王志红 ,崔福义 . 混凝-沉淀工艺对残余铝去除的影响[J]. 水处理技术 ,2005 ,31(7) 69-72.

(收稿日期 2007-02-04 编辑 :高渭文)

宁市污水处理厂全部投入运行后 ,邕江的水质将得到明显的改善。

参考文献 :

[1] 方子云 . 水资源保护工作手册[K]. 南京 :河海大学出版社 ,1988 :435-436.
[2] 广西南宁市水利局 ,广西水文水资源南宁分局 . 邕江水域纳污能力分析计算[R]. 2005 :30-35.
[3] 袁弘任 ,魏开涓 ,吴国平 . 水资源保护管理基础[M]. 北京 :中国水利水电出版社 ,1996 :104-108.
[4] 广西壮族自治区水利厅 . 广西壮族自治区水功能区划研究[R]. 南宁 :广西壮族自治区水利厅 ,2002 :150-151.

(收稿日期 2006-03-21 编辑 :徐 娟)

[4] 张景宏 ,陆书凯 ,陈宗仁 . 用化学法处理屠宰污水的试验研究[J]. 工业水处理 ,1988 ,8(2) 39.
[5] 李亚峰 ,陈思荣 . 混凝沉淀法处理屠宰废水的试验研究[J]. 化工给排水设计 ,199(4) :15.
[6] 常青 . 水处理絮凝学[M]. 北京 :化学工业出版社 ,2003 :52-53.
[7] 王占生 ,刘文君 . 微污染水源饮用水处理[M]. 北京 :中国建筑工业出版社 ,1999 :57-58.

(收稿日期 2006-11-30 编辑 :高渭文)

分型及絮凝效果研究[J]. 中国给水排水 ,2006 ,22(11) :36-44.

[7] BLANCHARD M ,TEIL M J ,OLLIVON D ,et al. Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in urban effluents to wastewater treatment plants of the Paris area (France) [J]. Water Research ,2001 ,35(15) 3679-3687.
[8] 张景明 ,胡冠九 ,周春宏 ,等 . 多氯联苯的气相色谱/质谱/质谱(GC/MS/MS)法测定[J]. 中国环境监测 ,2003 ,19(3) 5-8.
[9] 杨琦 ,刘海珠 ,尚海涛 ,等 . 反硝化菌对萘的吸附实验研究[J]. 油气田地面工程 ,2006 ,25(3) 29.
[10] 房芳 ,张兰英 ,杨雪梅 ,等 . 双酚 A 高效降解菌的筛选与降解特性[J]. 吉林大学学报 :理学版 ,2005 ,43(6) :874-876.

(收稿日期 2006-09-13 编辑 :高渭文)