

化学预氧化对饮用水源水藻类的控制效果

任 刚, 李明玉

(暨南大学环境工程系, 广东 广州 510632)

[摘 要] 对常规混凝沉淀工艺的处理效果和高锰酸盐复合药剂(PPC)、氯(Cl_2)、氯氨(NH_2Cl)和臭氧(O_3)预氧化除藻和除有机物效果进行了研究. 结果表明, 混凝除藻和除浊规律一致, 但与除有机物不一致, 传统混凝取得理想的除藻效果不经济. PPC在预氧化除藻、除有机物以及助凝中均表现了良好的性能, 30 mg/L的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝条件下2mg/L PPC即可有效提高藻类和有机物去除效果. O_3 其次, 而 Cl_2 和 NH_2Cl 预氧化除藻效果较差, 而且基本没有助凝效果.

[关键词] 预氧化; 藻类; 助凝; 高锰酸钾复合药剂; 臭氧

[中图分类号] TU991 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-9965(2008)05-0478-05

Control alga in surface water during high alga period by preoxidation

REN Gang, LI Ming-yu

(School of Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

[Abstract] In this study routine coagulation-settlement process, PPC, Cl_2 , NH_2Cl and O_3 preoxidation were adopted to remove alga. Results indicated that PPC showed satisfied characteristics in alga and organic matters removing and aid-coagulation. When the dosage of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ coagulation was 30mg/L, 2mg/L PPC additional could promote the removal efficiency of alga and organic matters. Another relative satisfied result could be achieved by O_3 preoxidation. But bad results were received when using oxidations of Cl_2 and NH_2Cl to remove alga. What was more, no aid-coagulation effects were received when these two oxidants applied.

[Key words] preoxidation; alga; aid-coagulation; potassium permanganate composite medication; ozone

由于氮磷等营养物质的大量排放, 南方很多地区自20世纪90年代以来夏季藻类爆发性生长, 在每年的7-9月份的高发期, 叶绿素含量常在20 $\mu\text{g/L}$ 以上, 最高可达70 $\mu\text{g/L}$, 藻类计数达 $5.5 \times 10^7/\text{L}$, 而现行的饮用水藻类危险上限为 $1.2 \times 10^6/\text{L}$. 藻类是消毒副产物的重要前体物. Graham等^[1]人发现藻细胞及其胞外分泌物在氯化过程中可产生三卤甲

烷、卤乙酸、卤乙腈等物质, 而Plumer^[2]认为高藻期间采用 Cl_2 消毒时饮用水中70%以上的DBPsFP来源于藻细胞, 目前藻类对DBPs的贡献大于腐殖酸和富里酸已为多数研究结果所公认. 此外藻类本身还可产生多种藻毒素, 对饮用水的安全性也造成很大影响, 我国最新的饮用水水质标准(GB5749—2005)中也将微囊藻毒素-LR列为非常规检验项目

[收稿日期] 2008-04-24

[基金项目] 国家自然科学基金(20676050); 广东省科技计划重大专项(2006A36802001)

[作者简介] 任 刚(1977-), 男, 讲师, 博士, 研究方向: 微污染地表水处理

(0.001 mg/L). 目前对高藻期藻类的去除还没有成熟方法,本研究采用高锰酸盐复合药剂(PPC)、氯(Cl₂)、氯氨(NH₂Cl)和臭氧(O₃)作为预氧化手段,对高藻期地表水进行处理,并对处理效果进行了系统对比评价.

1 实验方法及检测

1.1 实验方法

实验主要以小试静态实验为主. 静态混凝实验采用标准杯罐实验法,即采用搅拌桨尺寸为 25 mm × 75 mm、转速为 10 ~ 500 r/min 的六位变速定时搅拌机,参考卡萨特金基于搅拌水样所消耗功率与搅拌桨转速之间关系的公式估算操作参数^[3]:

$$W = 14.35 d^{4.38} n^{2.39} \rho^{0.69} \mu^{0.31} \quad (1)$$

式中 W 为搅拌功率(W), d 为桨板直径(m), n 为转速(r/s), ρ 为水的密度($1\,000\,kg/m^3$), μ 为水的动力黏度($N \cdot s/m^2$). 该式适用于雷诺数在 $10^2 \sim 5 \times 10^4$ 范围内. 实验中采用的操作参数如表 1 所示,沉淀时间为 15 min.

表 1 混凝实验操作参数

混合过程	絮凝过程
$n = 300\,r/min; T = 30\,s$	$n_1 = 150\,r/min; T_1 = 3\,min, G_1 = 165\,s^{-1}; G_1 T_1 = 3.0 \times 10^4$
$G = 420\,s^{-1}; GT = 1.3 \times 10^4$	$n_2 = 30\,r/min; T_2 = 10\,min, G_2 = 32\,s^{-1}; G_2 T_2 = 1.2 \times 10^4$

将一定量药剂投加到 1 000 mL 烧杯中,以 150 r/min 搅拌 15 min 完成预氧化过程,取混合均匀水样待测. 然后向各烧杯中同时投加一定量的 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $FeCl_3$ (纯度 80%,以 Fe 计)和聚合硫酸铝混凝剂,按照混凝操作参数沉淀后以虹吸法取上清液测定藻类、叶绿素-a、 UV_{254} 、浊度和残余氧化剂等参数,残余 PPC 以高锰酸钾吸光光度进行测定. 采用不投加 PPC 预氧化的混凝方式进行空白对比实验.

预氯化采用 $Ca(ClO)_2$ 溶液折合有效氯方法,操作步骤与 PPC 相同,残余氧化剂以硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)滴定确定. 氯氨预氧化采用氨水中投加 $Ca(ClO)_2$ 化学反应调节 pH 5.5 生成氯氨法,操作步骤与预氯化相同. 臭氧预氧化采用直接向水样中匀速缓慢通入一定量臭氧,以发生器单位时间产量计算臭氧投加量.

1.2 检测方法

藻类细胞计数采用平板计数法,叶绿素-a 含量测定采用 Lorenzen 提出的单色分光光度法,对于干扰

叶绿素-a 测定的脱镁叶绿素-a 进行了酸化、修正^[4]. TOC 采用 TOC-CPN 总有机碳分析仪,自动进行红外二氧化碳分析和对比计算;DOC 为 $0.4\,\mu m$ 滤膜过滤后,用总有机碳分析仪测定; UV_{254} 采用日本岛津公司 UV-2550 紫外可见分光光度计测定;浊度采用 HI93703 便携式浊度仪测定.

2 实验结果及讨论

2.1 传统混凝对高藻期藻类的去除效果

实验水样取自暨南大学明湖水并采用富集-浓缩和稀释调节源水藻细胞浓度,藻细胞浓度在 $2.5 \times 10^8/L$,叶绿素质量浓度 $85\,\mu g/L$,源水 pH 为 7.5 ~ 8.0,水温 $(20 \pm 2)\,^{\circ}C$,浊度为 15 NTU,TOC $9.25\,mg/L$, UV_{254} 为 0.21.

从图 1 可以看出,对于高藻期地表水 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $FeCl_3$ 和 PAM 对浊度最大去除率分别为 93%、83% 和 86%,相对应的最佳投药量分别为 60、30 和 80 mg/L. 而投药量在 80、40 和 80 mg/L 时可使 UV_{254} 达到最小值. 该剂量已接近目前多数水厂的最大投药量. 由图 2 可以看出,不同的混凝剂都有各自对应的最佳除藻投量,其中 $Al_2(SO_4)_3$ 为 60 mg/L, $FeCl_3$ 为 30 mg/L,聚合氯化铝为 80 mg/L. 藻类的电负性较低,相应地达到电性中和所需混凝剂量较高,此外多数藻类如颤藻、直链藻等由于形状排斥和表面存在分泌物,其混凝不遵守电中性机理,必须投加过多的混凝剂以产生网捕卷扫效应,才能有效去除水中藻类. 这一点也可以从 $Al_2(SO_4)_3$ 和聚合氯化铝投加量的相似性中反映出来. 除藻最佳混凝剂投量与除浊相同,但小于有机物去除对应最佳投药量,这说明混凝除藻和除浊基本一致,但与除有机物

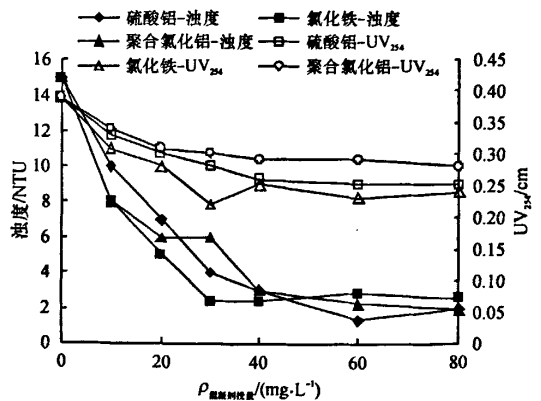


图 1 传统混凝对浊度、 UV_{254} 的去除效果

不一致,而且单靠传统混凝取得理想的除藻效果不经济.

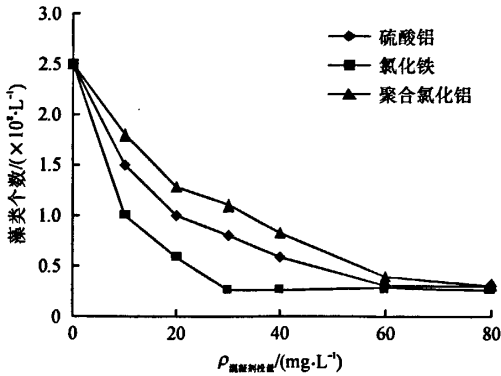


图2 传统混凝对藻类的去除效果

2.2 预氧化对藻类去除的影响

由图3可以看出,在不投加混凝剂条件下,随不同氧化剂剂量增加,藻细胞浓度呈减少趋势. 其中低投加量(≤ 4 mg/L)时各氧化剂对藻细胞去除率差别较小;随氧化剂量增大,对藻细胞去除率均出现不同程度的波动. 这是因为在较低投量下氧化剂可能首先与水中存在的某些不饱和有机物发生反应,

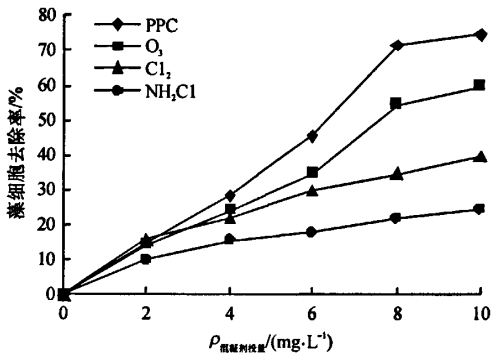
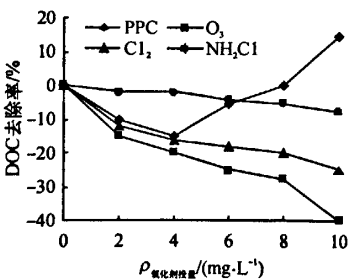
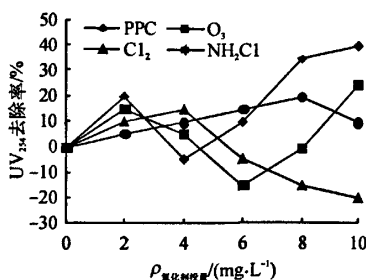


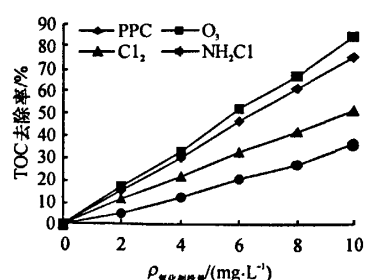
图3 预氧化对藻类去除的影响



a: DOC去除情况



b: UV₂₅₄去除情况



c: TOC去除情况

图4 预氧化对有机物指标的影响

而未直接破坏藻细胞;此外氧化过程中某些胞壁强度较小、易于被破坏的藻类细胞在较低氧化剂投加量下即被破坏,但某些胞壁强度较大、较难于破坏的(如硅藻等)对氧化条件要求较高,造成在低投量和高投量下氧化效果的差别. 从宏观上来看,PPC除藻效果优于Cl₂和O₃,经PPC氧化处理的水样,最高除藻率达75%左右,经O₃氧化处理的水样,最高除藻率为60%左右;而经氯化处理的含藻水样,最高除藻率为40%左右,NH₄Cl效果最差,最高除藻率仅为25%.

2.3 预氧化对有机物指标的影响

从图4可以看出本实验所采用的几种氧化剂,处理后DOC都出现不同程度上升的趋势,这与Plummer等^[5]和Sukenic等^[4]人研究结论一致. 其主要原因可能是氧化破坏了藻类细胞,并将胞内可溶性有机物质如EMOi(大黄素)或IOM(碘美拉酸)等释放到水中. 而相对于藻类细胞的破坏来说,释放出的藻类胞内物的氧化反应为次要反应,总的效果使DOC有所升高. 其中O₃氧化后水样DOC升高趋势最为明显,而氯氨即使在8 mg/L投量下也仅使DOC升高5%. 值得注意的是,PPC在较高投量(≥ 6 mg/L)下DOC出现明显下降趋势. 这可能是由于PPC或其生成的中间态物质对藻类胞内有机物有较强氧化作用,或者是由于新生态水合MnO₂的吸附作用提高了对有机物的去除效率.

UV₂₅₄主要反映了水中带共轭结构或含有芳环结构的不饱和有机物浓度. Cl₂投量较低(≤ 4 mg/L)时,预氯化可使源水的UV₂₅₄降低;但当Cl₂投量为6~10 mg/L时,预氯化使含藻水中UV₂₅₄大幅升高. 这表明低剂量的Cl₂不足以破坏藻细胞,而高剂量的Cl₂会严重破坏藻细胞并使不饱和有机物释放入水中. NH₄Cl氧化与其规律相似,但UV₂₅₄最低值出现在投药量为8 mg/L时. PPC投量较低(2 mg/L)

时可使 UV_{254} 有所降低,当投量增加到 4 mg/L 时, UV_{254} 又有所升高,当 PPC 投量继续增加时, UV_{254} 又有所降低,且随着投量的增加而降低。这可能是由于 PPC 较低投量下先与水中原有的不饱和有机物反应而未破坏藻细胞,当 PPC 投量增加到 2 mg/L 时,PPC 对藻细胞造成了破坏,将藻细胞内的不饱和有机物释放入水中,当 PPC 投量继续增大时,其又将释放出的有机物氧化掉一部分。 O_3 在低剂量 (2 mg/L) 时 UV_{254} 略有降低,继续增加 O_3 的投量 UV_{254} 呈线性增加趋势,直至 O_3 投量为 8 mg/L 左右时 UV_{254} 才不再增加。其可能原因与 PPC 类似。

对于 4 种氧化剂来说,随投加量的增大,总有机物指标 TOC 均近似呈线性下降趋势,说明氧化剂对水样中有机物总量有去除效果,去除率与氧化剂用量近似成正比关系,氧化剂预氧化为一级反应。其中 O_3 和 PPC 预氧化除 TOC 效果最为显著。

2.4 不同氧化剂预氧化助凝效果

参照多数水厂运行数据,试验混凝剂采用 30mg/L 的 $Al_2(SO_4)_3$ 。试验结果如图 5,PPC 和 O_3 预氧化可以明显提高混凝除藻效果,投量为 2 和 4 mg/L 时比单纯混凝时藻类最高去除率分别提高了 55% 和 35%,继续加大氧化剂投加量藻类去除率仅有不到 10% 的提高, O_3 投量超过 4 mg/L 时去除率有所下降。 PPC 和 O_3 在低投加量下即可达到良好的助凝效果。而预氯化化和氯氨预氧化没有明显助凝除藻效果,在投量 8 ~ 10 mg/L 范围内甚至出现除藻效率下降的情况,即要达到相同的除藻率,对混凝剂的需要量增加了,这与 Suenik 等^[6]的结果是一致的。

图 6 所示,PPC 和 O_3 在低氧化剂投加量 (2 和 4 mg/L) 时,DOC 比单纯混凝时分别降低了 39% 和 28%,相应的 UV_{254} 也明显下降。加大氧化剂投加量时 DOC 和 UV_{254} 去除率不再提高, O_3 在高投加量下 (6 mg/L) 甚至出现不如单纯混凝的情况。 Cl_2 和 NH_2Cl 在低投量下对混凝沉后水中 DOC 影响较小,投

量为 4 和 6 mg/L 时最高去除率分别为 12% 和 8%。氯和氯氨投量超过 6 和 8 mg/L 时 DOC 和 UV_{254} 去除率均出现明显下降。氯和氯氨对于高藻期的水源水无论是除藻还是除有机物,效果均不理想。从助凝角度出发,PPC、 O_3 、 Cl_2 、 NH_2Cl 最佳投加量分别为 2、4、6 和 8 mg/L。

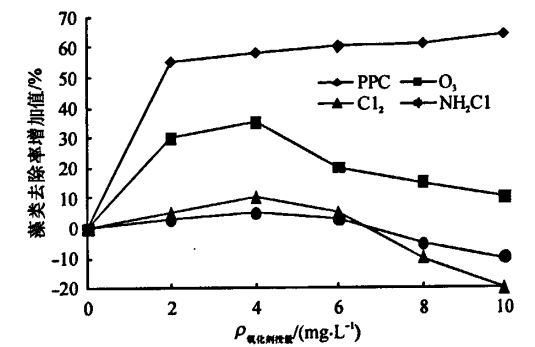


图5 预氧化助凝除藻效果

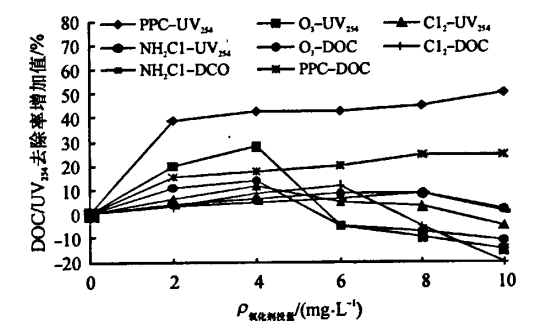


图6 预氧化助凝除有机物效果

2.5 氧化对水中有有机物种类/数量的影响

不同氧化剂预氧化后沉淀水样 GC/MS 分析数据整理如表 2、表 3 所示。其中传统混凝沉淀为 30 mg/L 硫酸铝混凝沉淀后的水样,预氧化数据均取自预氧化-混凝沉淀处理后的水样。

表2 GC/MS 半定量测定结果 %

分类	烃类	杂环	多环	醇酚	酮醛醚	酸酯	含氮	酰胺酯	总计
源水	4 304 785	257 415	1 085 472	2 864 163	1 213 211	22 829 291	719 930	1 875 365	35 149 632
传统混凝沉淀	3 652 632	124 565	721 564	2 065 321	853 312	16 532 210	479 514	1 466 556	25 895 674
PPC 预氧化	856 324	32 125	425 211	1 062 524	523 231	9 563 214	236 545	-	12 699 174
O ₃ 预氧化	1 135 650	42 153	315 655	1 495 523	432 215	12 255 434	365 455	656 566	16 698 651
Cl ₂ 预氧化	3 862 354	312 352	965 485	2 296 546	511 355	18 594 465	456 415	1 656 523	28 655 495
NH ₂ Cl 预氧化	3 162 316	256 894	651 165	2 346 516	321 112	17 955 567	638 446	1 546 332	26 878 348

表 3 GC/MS 定性测定结果(种类)

分类	烃类	杂环	多环	醇酚	酮醛醚	酸酯	含氮	酞酸酯	总计
源水	9	2	4	4	4	12	2	3	40
传统混凝沉淀	9	2	4	4	4	12	2	3	40
PPC 预氧化	4	1	2	3	3	5	1	—	19
O ₃ 预氧化	5	1	3	2	5	5	1	2	24
Cl ₂ 预氧化	9	3	5	4	6	9	2	3	41
NH ₂ Cl 预氧化	9	2	4	3	4	11	2	3	38

从表中数据可以看出,不同氧化剂氧化后水样有机物的种类和质量浓度均有所改变,PPC、O₃、Cl₂、NH₂Cl 投加量分别为 2、4、6 和 8 mg/L 时,从有机物种类的对比可以看出,PPC 预氧化效果最为明显,水中烃类、酸酯和酞酸酯类有机物数量和种类均呈大幅度下降,有机物种类总数减少了一半以上。而 Cl₂ 预氧化后杂环多环有机物种类反而有所增加,这可能是由于氧化剂将藻类细胞破坏,并与胞内有机物发生发应生成多环杂环物质所致。这也反映了 Cl₂ 不宜用作除藻预氧化剂。

3 结论

传统混凝条件下,高藻期地表水除藻最佳混凝剂投量与除浊相同,但小于有机物去除对应最佳投药量,这说明混凝除藻和除浊是一致的,但与除有机物不一致,而且单靠传统混凝取得理想的除藻效果不经济。

单纯预氧化除藻时,PPC 效果优于其他氧化剂。DOC 和 UV₂₅₄ 随氧化剂投量的增大出现波动,这是因为氧化作用造成藻类细胞的破坏,而 PPC 由于氧化性较强表现出良好的除 DOC、UV₂₅₄ 效果,但除 TOC 效果稍差于 O₃。

PPC 和 O₃ 在低投量下即可达到良好助凝效果,其中 PPC 投量为 2 mg/L、O₃ 为 4 mg/L。而 Cl₂、NH₂Cl 基本没有明显助凝效果。

综合氧化除藻、除有机物和助凝效果来说,对于高藻期地表水,PPC 为最佳预氧化药剂。常规 30 mg/L Al₂(SO₄)₃ 混凝条件下其投量仅需 2 mg/L 即可达到良好的除藻除有机物效果。

[参考文献]

[1] PLUMMER J D, EDIWARD J K. Effect of ozone on algae as precursors for trihalomethane and haloacetic acid production. *Environ Sci Technol*, 2001, 35 (18): 3661 - 3668.

[2] GRAHAMN J D, WARDLAW V E, PERRY R, et al. The significance of algae as trihalomethane precursors. *Water Sci Technol*, 1998, 37(2): 83 - 89.

[3] 任 刚,崔福义,等. 常规混凝沉淀工艺对阴离子表面活性剂的去除研究[J]. *给水排水*, 2004, 7(12): 1 - 6.

[4] CHEN Y M, LIU J C, JU Y H. Flotation removal of algae from water[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1998, 12: 49 - 55.

[5] PLUMMER J D, EDZWARD J K. Effects of chlorine and ozone on algal cell properties and removal of algae by coagulation[J]. *Water SRT - Aqua*, 2002, 51(6): 307 - 318.

[6] SUKENIK A, TELTCH B, WACHS A W, et al. Effect of oxidants on microalgal flocculation[J]. *Wat Res*, 1997, 21: 533 - 539.

[责任编辑:刘蔚绥]