强化混凝—电气浮工艺除藻试验研究

徐力克　邓慧萍　史　俊

(同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海　200092)

摘要　采用强化混凝—电气浮联合工艺对三种主要水华藻类(铜绿微囊藻、水华鱼腥藻和水华束丝藻)进行处理,考查其工艺的可行性,并通过正交试验分析得出了最优反应条件。选取了 pH、混凝剂投加量、电流密度、混凝时间四个主要因素,设计了对三种水华藻类的强化混凝—电气浮工艺的正交试验方案。在试验因素范围内,对铜绿微囊藻、水华鱼腥藻和水华束丝藻的最大去除率分别达到 93.33%、96.3% 和 66.67%;混凝条件是藻类处理的关键条件;pH 为首要影响因素。

关键词　强化混凝　电气浮　除藻　正交试验

蓝藻水华的爆发是水体富营养化特征之一,形成蓝藻水华的藻类主要包括微囊藻(Microcystis)、鱼腥藻(Anabaena)、颤藻(Oscillatoria)和束丝藻(Aphanizomenon)等[1,2]。蓝藻水华对水体生态、城市生活等构成了严重危害和影响,主要表现在会造成水源水质恶化、水体生态破坏和社会问题。

混凝—气浮作为处理藻类的常规工艺,对藻类的去除效果显著[3],但常规溶气气浮法气泡直径大、浮选效率有限、表面负荷受处理量限制。电气浮法则通过电解产生氢气、氧气的微气泡,结合水中的污染物上浮到水面。其优点主要是产生氢气气泡直径一般为 10~ 20 μm,气泡均匀,表面负荷大,浮选效率优于压力气浮[4];根据法拉第定律可通过调节电流密度控制气泡发生量以适应处理负荷。

混凝—电气浮工艺在脱油处理中有广泛尝试,其维护费用、运行费用甚至低于溶气气浮法[4]。本工艺去除藻类是作为一种新的尝试,结合混凝高效除藻特性与气浮工艺,可模块化处理;占地小,无噪音污染,并可通过改良电极材料、优化组合等方式保留提升空间,通过最优化处理降低能耗。

本文选取典型水华藻类铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)、水华鱼腥藻(Anabaena flos-aquae)和水华束丝藻(Aphanizomenon flos-aquae)为研究对象,采用强化混凝—电气浮联合工艺去除目标藻类,最终通过正交试验得出最佳反应条件,为实际应用提供参考。

1　材料及方法

1.1　试验装置及材料

试验用藻均属于蓝藻门,购自中科院武汉水生生物研究所。采用 BG11 培养基,25 ℃下恒温培养。光照强度 2 000 lx,光暗比为 12∶12。所有试验用藻均取处于对数生长期的藻液。试验用水采用复旦大学微电子中心去离子水,试剂均为分析纯。电极材料为石墨,后续测定均扣除试剂、电极材料带来的影响底值。混凝后的藻液进入电气浮装置。

1.2　试验方法

1.2.1　藻类浓度测定

采用可见分光光度法测定水华鱼腥藻现存量,操作简单、耗时短;测定结果重现性好,误差小;测定时不破坏样品,特别适于连续监测。由于藻类浓度与悬浮液吸光度有着良好的线性关系[5],故采用分光光度法测定藻类浓度。铜绿微囊藻、水华鱼腥藻和水华束丝藻特征吸收波长分别为 684 nm、680 nm 和 665 nm,分光光度仪为 UV—2450/2550 (SHIMADZU, Japan)。试验中三种藻类吸光度值对应的藻液浓度均在预先测定的藻液浓度-吸光度标准曲线范围内,去除率计算根据换算关系直接采用吸光度值进行计算。

1.2.2　正交试验因素选择

针对混凝条件以及电气浮工艺因素综合选定 pH、电流密度 I、混凝剂投加量、混凝时间 t 为正交

水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07425-007);住房和城乡建设部研究开发项目(2009-K7-26)。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

试验因素(快搅为凝聚时间,慢搅为絮凝时间)。

pH:溶液 pH 是混凝过程中的重要因素,与混凝剂水解有密切关系。其影响气浮气泡大小与电解气浮工艺效率,中性时电气浮效率较低[4]。

电流密度 I:电流密度是电气浮工艺气泡发生量的主要指标,气泡发生量过少则影响气浮效果,过大则造成絮体破裂,不利于藻渣去除,制约工艺效果与能耗。

混凝剂投加量:混凝剂的选择与投加量是混凝效果的重要影响因素,试验采用聚氯化铝(PAC)作混凝剂。研究表明,PAC 对藻类的混凝效果较好[6]。

絮凝时间 t:絮凝时间对混凝效果很重要,同时需要考虑电气浮工艺对絮体的浮选效率问题,絮凝时间过短导致混凝不充分,絮体微小;过长则会对絮体产生破坏作用不利后续处理。

2 结果与讨论

2.1 铜绿微囊藻正交试验

根据单因素比较试验,pH 选为 7,8,9;电流密度选为 0.2 A,0.4 A,0.6 A;PAC 投加量选为 30 mg/L,40 mg/L,50 mg/L。为避免藻细胞破裂,快搅(凝聚)时间固定为 1 min,慢搅(絮凝)时间为 3 min,5 min,8 min,气浮时间 10 min。以此为参数进行正交试验,并确定各个因素的 3 个水平,正交表选用 $L_9(3^4)$,具体设计试验见表 1。

表 1 铜绿微囊藻正交试验设计

因素	pH	电流 I/A	PAC 投加量/mg/L	絮凝时间 t/min
	A	B	C	D
试验 1	7	0.4	50	3
试验 2	7	0.6	30	5
试验 3	7	0.2	40	8
试验 4	8	0.4	30	8
试验 5	8	0.6	40	3
试验 6	8	0.2	50	5
试验 7	9	0.4	40	5
试验 8	9	0.6	50	8
试验 9	9	0.2	30	3

2.1.1 试验结果

采用极差分析法对各因素(A,B,C,D)进行分析比较,得到分析结果见表 2。

由表 2 可知,混凝—电气浮工艺对铜绿微囊藻有着良好的去除效果,试验最优结果(pH= 7,PAC 投加量= 50 mg/L,I= 0.4 A,t= 3 min)的铜绿微囊藻去除率可达 93.33%,各因素作用重要程度为 pH> 混凝剂投加量> 电流密度> 絮凝时间。由正交分析得理论最优条件是 pH= 7,PAC 投加量= 50 mg/L,I= 0.2 A,t= 5 min,由于电流密度与絮凝时间影响微弱,认为在正交试验范围内已取得最好的处理结果。

表 2 铜绿微囊藻直观分析

因素	A	B	C	D	OD_{684} 去除率
试验 1	1	1	1	1	0.933 3
试验 2	1	2	2	2	0.925 9
试验 3	1	3	3	3	0.891 0
试验 4	2	1	2	3	0.833 3
试验 5	2	2	3	1	0.800 0
试验 6	2	3	1	2	0.851 9
试验 7	3	1	3	2	0.814 8
试验 8	3	2	1	3	0.865 4
试验 9	3	3	2	1	0.849 1
均值 1	0.917	0.861	0.884	0.861	
均值 2	0.828	0.864	0.869	0.864	
均值 3	0.843	0.865	0.835	0.863	
极差	0.089	0.004	0.049	0.003	

2.1.2 结果分析

由表 2 可知铜绿微囊藻的去除主要受 pH 与混凝剂投加量影响。这两个因素起主要作用说明在混凝—电气浮工艺固定气浮时间内仍然是混凝起关键作用,混凝效果好坏直接影响气浮效果乃至最终的去除效果。电流密度影响不大,表明电气浮气泡发生量不起主要作用,絮凝时间作用最弱表明絮凝一经完成絮体稳定,佐证了更长时间的气浮有助于去除的结论[7]。pH 中性有利表明中性条件下 PAC 多核水解产物与藻细胞有着良好的絮凝作用,且中性时气泡直径较小,结合铜绿微囊藻分散的粘质球形生理形态及多细胞群体的生物特性[8],可以认为该絮凝过程是压缩双电层作用与吸附电中和为主。PAC 投加量趋势也表明投加过少则不能充分发挥絮凝作用。

2.2 水华鱼腥藻正交试验

根据单因素比较试验,pH 选为 7,8,9;电流密度选为 0.4 A,0.8 A,1.2 A;PAC 投加量选为 30 mg/L,40 mg/L,50 mg/L,快搅(凝聚)时间固定为 1 min,慢搅(絮凝)时间为 3 min,5 min,8 min。以

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

此为参数进行正交试验，并确定各个因素的 3 个水平，正交表选用 $L_9(3^4)$，具体设计试验见表 3。

表 3　水华鱼腥藻正交试验设计

因素	pH	电流 I/A	PAC 投加量/mg/L	絮凝时间 t/min
	A	B	C	D
试验 1	7	0.4	30	3
试验 2	7	0.8	40	5
试验 3	7	1.2	50	8
试验 4	8	0.4	40	8
试验 5	8	0.8	50	3
试验 6	8	1.2	30	5
试验 7	9	0.4	50	5
试验 8	9	0.8	30	8
试验 9	9	1.2	40	3

2.2.1　试验结果

水华鱼腥藻正交试验结果见表 4。

表 4　水华鱼腥藻直观分析

因素	A	B	C	D	OD_{680}去除率
试验 1	1	1	1	1	0.849 5
试验 2	1	2	2	2	0.844 4
试验 3	1	3	3	3	0.764 7
试验 4	2	1	2	3	0.821 4
试验 5	2	2	3	1	0.937 5
试验 6	2	3	1	2	0.902 8
试验 7	3	1	3	2	0.931 0
试验 8	3	2	1	3	0.963 0
试验 9	3	3	2	1	0.848 5
均值 1	0.820	0.867	0.905	0.878	
均值 2	0.887	0.915	0.838	0.893	
均值 3	0.914	0.839	0.878	0.850	
极差	0.094	0.076	0.067	0.043	

由表 4 可知，混凝—电气浮工艺 OD_{680} 在最优条件下（pH = 9，PAC 投加量 = 30 mg/L，I = 0.8 A，t = 8 min）对水华鱼腥藻去除率可达 96.30%，去除效果略高于铜绿微囊藻，各因素作用重要程度为pH > 电流密度 > 混凝剂投加量 > 絮凝时间。由正交分析得理论最优条件（pH = 9，PAC 投加量 = 30 mg/L，I = 0.8 A，t = 8 min），恰在正交范围内，故不再另行验证试验结果。

2.2.2　结果分析

结果表明，去除水华鱼腥藻在碱性条件、较高电流以及投加较少混凝剂下有利。从藻细胞特性方面看，水华鱼腥藻多成丝状且连接在一起，因而可能以网捕卷扫为主的絮凝作用去除效果最显著。从混凝机理看，在碱性条件下 PAC 呈氢氧化物溶胶态且电气浮气泡较大，正说明水华鱼腥藻的混凝机理以网捕卷扫作用为主，其投加量过多反而造成气浮效果降低也表明投加过多混凝剂不利水华鱼腥藻丝状体的絮凝。此外，水华鱼腥藻电气浮作用较铜绿微囊藻电气浮影响程度有明显提高，而絮凝时间对去除效果影响程度相对最低。

2.3　水华束丝藻正交试验

根据单因素比较试验，pH 选为 7，8，9；电流密度选为 0.2 A，0.4 A，0.6 A；PAC 投加量选为 30 mg/L，40 mg/L，50 mg/L，快搅（凝聚）时间固定为 1 min，慢搅（絮凝）时间为 3 min，5 min，8 min。以此为试验参数进行正交试验，并确定各个因素的 3 个水平正交表选用 $L_9(3^4)$，具体设计试验见表 5。

表 5　水华束丝藻正交试验设计

因素	pH	电流 I/A	PAC 投加量/mg/L	絮凝时间 t/min
	A	B	C	D
试验 1	7	0.4	50	3
试验 2	7	0.6	30	5
试验 3	7	0.2	40	8
试验 4	8	0.4	50	8
试验 5	8	0.6	30	3
试验 6	8	0.2	40	5
试验 7	9	0.4	50	5
试验 8	9	0.6	30	8
试验 9	9	0.2	40	3

2.3.1　试验结果

水华束丝藻正交试验结果见表 6。

由表 6 可知，混凝—电气浮工艺对水华束丝藻去除效果远低于铜绿微囊藻和水华鱼腥藻，试验最优条件（pH = 8，PAC 投加量 = 30 mg/L，I = 0.6 A，t = 3 min）下 OD_{665} 去除率仅 66.67%，各因素作用重要程度为电流密度 > 混凝剂投加量 > 絮凝时间 > pH。由正交分析得理论最优条件（pH = 9，PAC 投加量 = 40 mg/L，I = 0.4 A，t = 5 min），试验得该条件下水华束丝藻去除率达 64.24%。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 6　水华束丝藻直观分析

因素	A	B	C	D	OD_{665}去除率
试验 1	1	1	1	1	0.523 8
试验 2	1	2	2	2	0.560 0
试验 3	1	3	3	3	0.500 0
试验 4	2	1	2	3	0.458 3
试验 5	2	2	3	1	0.666 7
试验 6	2	3	1	2	0.560 0
试验 7	3	1	3	2	0.666 6
试验 8	3	2	1	3	0.655 2
试验 9	3	3	2	1	0.353 5
均值 1	0.528	0.550	0.580	0.515	
均值 2	0.562	0.627	0.457	0.596	
均值 3	0.558	0.471	0.611	0.538	
极差	0.034	0.156	0.154	0.081	

2.3.2　试验分析

水华束丝藻也具有丝状结构,但藻丝比水华鱼腥藻更直,水体中常以束状相连成群体[8],结果表明其去除最优条件变化趋势与水华鱼腥藻相近,在较高电流情况下有利。但从 pH 因素影响最低看出,基于形态及生理因素,水华束丝藻的絮凝效果不如鱼腥藻;从其最佳需要电流值低于水华鱼腥藻电流可看出,其藻丝过长絮体强度不如水华鱼腥藻,更易发生断裂。综合而言对水华束丝藻,混凝工艺与气浮工艺均有重要影响,但去除效率不高。

2.4　比较分析

(1) 强化混凝—电气浮工艺对藻类去除效果差异显著,铜绿微囊藻和水华鱼腥藻最优去除率分别达到 93.33% 和 96.30%,而水华束丝藻仅 66.67%。pH 对铜绿微囊藻和水华鱼腥藻而言是最重要的因素。三种藻对水体 pH 要求及影响程度不同可能与混凝剂发挥作用机理与三种藻的生理形态及胞外分泌物特质有关,需要进一步试验研究。

(2) 电气浮工艺针对不同藻类发挥作用有着显著区别。铜绿微囊藻形成的絮体结构稳定,固定时间内提高气泡发生量没有明显提升或是降低去除效果,pH 中性时电气浮效率较低,改变电流去除率变化不明显;水华鱼腥藻存在最优气泡发生量,且在 pH 较高时电气浮效率较高,改变电流对去除效果有明显作用;水华束丝藻整体去除效果较低,pH 影响低,气浮工艺的影响相比前两种藻有明显增加。

(3) 对两种丝状藻的最优混凝剂投加量较低,而对球形藻的最优投加量较高,即表明针对优势藻种强化混凝试验可以有效提高混凝-气浮去除藻类的效果。

3　结论

(1) 铜绿微囊藻试验最优去除条件为 pH = 7, PAC 投加量 = 50 mg/L, I = 0.4 A, t = 3 min, 去除率 93.33%;水华鱼腥藻试验最优去除条件为 pH = 9, PAC 投加量 = 30 mg/L, I = 0.8 A, t = 8 min, 去除率 96.30%。水华束丝藻试验最优去除条件为 pH = 8, PAC 投加量 = 30 mg/L, I = 0.6 A, t = 3 min, 去除率 66.67%。

(2) 强化混凝—电气浮工艺是去除部分藻类的高效方法,高效去除中混凝起主导作用,混凝条件是去除藻类的关键因素。

(3) 两种丝状藻去除均是碱性有利,对铜绿微囊藻中性有利,这与混凝机理与气泡浮选机理有对应关系,须进一步试验解释说明。

参考文献

1　吕莹. 水华束丝藻胞外聚合物生物活性的研究: [学位论文]. 兰州: 西北师范大学, 2007

2　杨华. 巢湖和太湖微囊藻毒素的生态学研究: [学位论文]. 湖北: 中国科学院水生生物研究所, 2006

3　吴玉宝, 王启山, 王玉恒, 等. 混凝—气浮除藻工艺中各参数的优化. 中国给水排水, 2008, 24(2): 95~99

4　崔明玉. 电气浮处理特种废水的机理和实验研究: [学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2005

5　李士虎, 朱明. 分光光度法测定单胞藻数量初步研究. 淮海工学院学报(自然科学版), 2001, 10: 8~9

6　赵志伟, 李文明, 高晗, 等. 气浮工艺强化除藻中试试验研究. 沈阳大学学报, 2007, 19(2): 62~65

7　王玉恒, 王启山, 吴玉宝, 等. 絮凝方式对藻类絮体形态、强度及气浮的影响. 中国环境科学, 2008, 28(4): 355~359

8　赵立佳. 铜绿微囊藻水华模拟研究及微囊藻毒素测定方法的改进: [学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007

○ 通讯处: 200092 上海市杨浦区铁岭 28 弄 12 号 903-2 室
电话: 13818612484
E-mail: aircdre@163.com

收稿日期: 2010-03-05
修回日期: 2010-04-24

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net