

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.01.007

紫外/过硫酸盐预氧化强化混凝同步除藻和三氯酚

邬长友

(中铁第四勘察设计院集团有限公司, 湖北 武汉 430063)

摘要: 以铜绿微囊藻和三氯酚(TCP)为研究对象,探究了紫外/过硫酸盐(UV/PS)预氧化强化混凝技术同步除藻和TCP的效果。结果表明,经过UV/PS预氧化强化混凝沉淀以后,对 OD_{680} 、Chl-a、浊度和TCP的去除率分别提高了66.2%、67.4%、51.7%和95.6%;UV/PS预氧化阶段最佳PS投加量为100 mg/L,最佳预氧化时间为10 min。机理分析发现,UV/PS预氧化可以破坏细胞的完整性,使藻细胞释放胞内有机物(IOM),并且能够进一步破坏核酸;同时,UV/PS预氧化还可以降低藻细胞表面的Zeta电位、改变细胞粒径,进而强化混凝除藻。

关键词: 紫外/过硫酸盐; 铜绿微囊藻; 三氯酚; 预氧化; 混凝

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)01-0045-04

UV/Persulfate Pre-oxidation Enhanced Coagulation for Simultaneous Removal of Algae and Trichlorophenol

WU Chang-you

(China Railway Siyuan Survey and Design Group Co. Ltd., Wuhan 430063, China)

Abstract: The effect of UV/persulfate (UV/PS) pre-oxidation enhanced coagulation process on simultaneous removal of *Microcystis aeruginosa* and trichlorophenol (TCP) was investigated. After UV/PS pre-oxidation enhanced coagulation and precipitation, the removal rate of OD_{680} , Chl-a, turbidity and TCP were increased by 66.2%, 67.4%, 51.7% and 95.6%. The optimal dosage of PS in the UV/PS pre-oxidation stage was 100 mg/L, and the optimal pre-oxidation time was 10 min. UV/PS pre-oxidation damaged the cell integrity which resulted in the release of intracellular organic matter (IOM) from algae, thus further destroyed the nucleic acid. In addition, UV/PS pre-oxidation also reduced the Zeta potential on the surface of algal cells, changed the cell size, and enhanced the removal of algal by coagulation.

Key words: UV/persulfate (UV/PS); *Microcystis aeruginosa*; trichlorophenol; pre-oxidation; coagulation

近年来,藻类水华问题日益严重,并且暴发藻类的水体通常受到一定富营养化污染,大多属于藻类和微量有机污染并存的水体^[1]。天然水体中藻细胞表面大多呈电负性,会导致混凝剂投加量增加、藻类和有机物混凝效果变差、去除效率降低等问题。大多数有机物可以被常规水处理工艺去除,而某些有机物(农药等)很难被常规水处理工艺去除,可长久存在于水环境中,毒性较大。天然水体中藻

类和有机物之间形成的复合污染对水环境产生了诸多不利影响,较高的藻密度和有机物浓度有利于藻类生物作用^[2]。因此,同步去除水源水中藻类和有机物、削弱复合污染具有重要意义。笔者基于紫外活化过硫酸盐高级氧化技术,开发了紫外活化过硫酸盐(UV/PS)预氧化强化混凝除藻的同时去除水体中微量有机物技术,并考察了同步去除铜绿微囊藻和三氯酚(TCP)的效果。

1 材料与方法

实验试剂:铜绿微囊藻、2,4,6-三氯苯酚、过硫酸钠(PS)、聚合氯化铝(PAC)、高氯酸钠、丙酮、碳酸镁、正己烷、甲基叔丁醚(MTBE)。

铜绿微囊藻的培养:采用改进后的BG-11培养基^[3]培养铜绿微囊藻,温度为 $(25\pm 1)^{\circ}\text{C}$,光的照度为2 000 lx,光照时间为12 h,手动摇晃1~2次/d。

实验分为UV/PS预氧化和PAC混凝两个阶段。UV/PS预氧化阶段,量取600 mL由铜绿微囊藻和TCP配制而成的微污染含藻水,放入预氧化装置中;反应前打开紫外灯预热15 min,紫外灯功率为4.68 mW/cm²;加入PS后开始计时,反应一定时间后取样。PAC混凝阶段,量取经预处理后的反应液500 mL至烧杯中,并将其置于六联搅拌机上,向烧杯中投加PAC混凝剂(投加量以Al计),开始混凝搅拌;混凝参数:在250 r/min下快搅1 min,然后在100 r/min下匀速搅3 min,最后在40 r/min下慢搅10 min;待混凝阶段结束后,静置沉淀20 min,取液面下2 cm处水样并加入过量亚硫酸钠,测定浊度、Chl-a、TCP、Zeta电位等指标。

OD₆₈₀采用紫外可见分光光度计测定;浊度采用浊度仪测定;TCP浓度采用气相色谱仪测定;pH采用pH测量仪测定;藻细胞粒径采用纳米粒度仪测定;藻细胞完整性采用流式细胞仪测定。

2 结果与分析

2.1 单独混凝对藻和三氯酚的去除效果

PAC单独混凝去除藻和三氯酚的效果见图1。

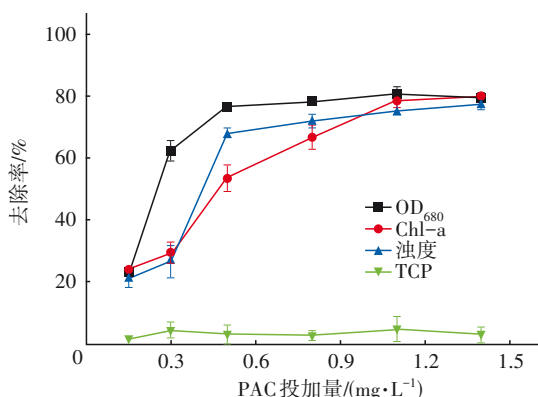


图1 PAC投加量对混凝去除藻和TCP效果的影响

Fig.1 Effect of PAC dosages on algae and TCP removal by coagulation

由图1可知,当PAC投加量为0.12~0.5 mg/L时,OD₆₈₀、Chl-a和浊度去除率均随着投量的增大而

显著增加;当PAC投加量为0.5~1.4 mg/L时,去除率增加不明显。相比于PAC投加量为0.12 mg/L,当PAC投加量为1.4 mg/L时,OD₆₈₀、Chl-a和浊度去除率分别增加了56.9%、56.1%和56.7%。然而,当PAC投加量由0.12 mg/L增加至1.4 mg/L过程中,TCP去除率无明显变化。可见,PAC混凝虽可高效去除水体中的藻类,但需要的混凝剂投量较高,此外PAC混凝对TCP几乎没有去除效果。

2.2 不同体系强化混凝去除藻和三氯酚的效果

当PAC投加量为0.12 mg/L时,采用单独PS、单独UV和UV/PS三种预氧化工艺与PAC混凝工艺联用,考察同步去除藻和TCP的效果,结果如图2所示。

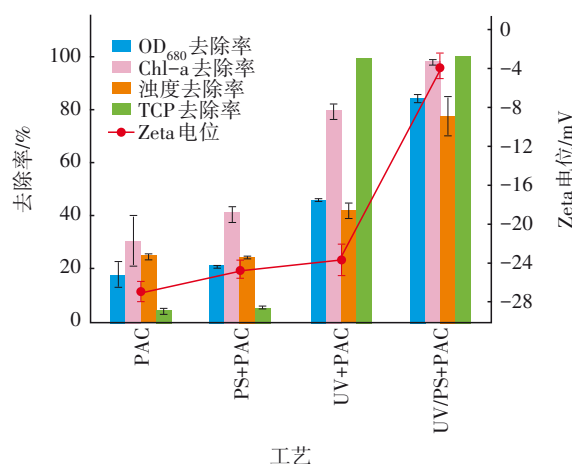


图2 不同预氧化工艺对混凝去除藻和TCP效果的影响
Fig.2 Effect of different pre-oxidation processes on algae and TCP removal by coagulation

由图2可知,单独PAC混凝工艺(对照组)对OD₆₈₀、Chl-a、浊度和TCP的去除率分别为17.6%、30.4%、24.3%和4.3%;当PS投加量为100 mg/L时,单独PS氧化预处理10 min仅可将Chl-a的去除率提升10%,而对其他3个指标影响较小;相比于对照组,采用UV辐照预处理10 min可将OD₆₈₀、Chl-a、浊度和TCP的去除率分别提高28.1%、48.9%、17.3%和95.1%。当PS投加量为100 mg/L、预氧化时间为10 min时UV/PS预氧化强化混凝工艺对OD₆₈₀、Chl-a、浊度和TCP的去除率最高,与对照组相比,去除率分别提高了66.2%、67.4%、51.7%和95.6%。可见,采用UV/PS预氧化强化混凝工艺同步去除藻和TCP的效果最好。分析Zeta电位的变化发现,采用单独PAC处理后,溶液的Zeta电位

为 -26.7 mV,采用单独PS或单独UV强化处理后,Zeta电位变化不明显。经过UV/PS预氧化后,Zeta电位显著增加至 -3.7 mV。说明UV/PS预氧化能够改变藻细胞表面所带的电荷数,降低电负性,进而强化混凝除藻效能。

2.3 过硫酸盐投加量的影响

过硫酸钠投加量对同步去除藻和TCP效果的影响如图3所示。当PS投加量由0增至 100 mg/L时,对 OD_{680} 、Chl-a、浊度和TCP的去除率分别提高了66.2%、67.4%、51.7%和95.6%,继续增大PS投加量至 140 mg/L后,去除率提高不明显;当PS投加量为 100 mg/L时,对 OD_{680} 、Chl-a、浊度和TCP的去除率分别为83.8%、96.5%、79.5%和99.9%。另外,当PS投加量从0增加至 100 mg/L时,Zeta电位由 -20 mV增加至 -7.2 mV。因此,后续实验中设定PS投加量为 100 mg/L。

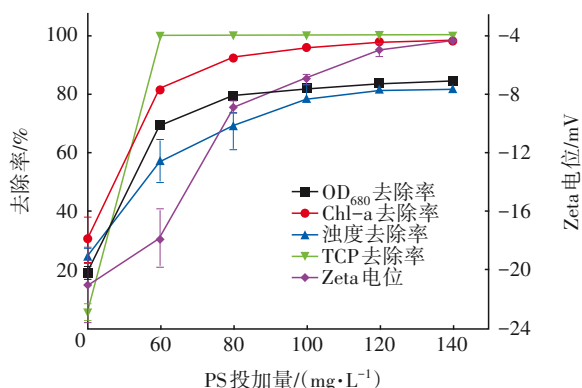


图3 PS投加量对去除藻和TCP效果的影响

Fig.3 Effect of PS dosages on algae and TCP removal

2.4 预氧化时间的影响

图4为预氧化时间对去除藻和TCP效果的影响。

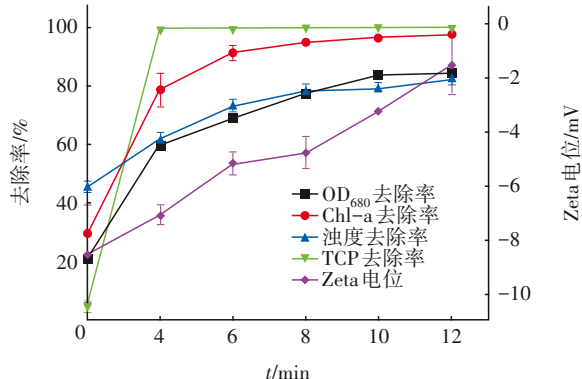


图4 预氧化时间对去除藻和TCP效果的影响

Fig.4 Effect of pre-oxidation time on algae and TCP removal

当预氧化时间由 4 min增加到 10 min时, OD_{680} 、Chl-a和浊度的去除率逐渐增加,而TCP去除率在预氧化时间为 4 min时已经达到了99.9%;当预氧化时间达到 10 min时,对 OD_{680} 、Chl-a和浊度的去除率分别为83.8%、96.5%和79.5%。相应地,Zeta电位从 -7.09 mV增至 -3.21 mV。继续增加预氧化时间至 12 min时, OD_{680} 、Chl-a、浊度和TCP的去除率均趋于稳定或略有下降。因此,在后续实验中将预氧化时间确定为 10 min。

2.5 UV/PS预氧化对藻细胞粒径的影响

图5为UV/PS预氧化对藻细胞粒径的影响。可知,初始藻细胞粒径主要分布在 $2\sim 8$ μ m之间,该结果与相关文献报道一致^[4]。原藻样藻细胞中值粒径(D_{50})为 3.580 μ m,经UV/PS预氧化 10 min后,藻细胞的中值粒径变小,为 2.669 μ m,同时还发现藻细胞粒径分布范围也变窄了。以上结果说明,UV/PS预氧化体系能够改变藻细胞的粒径,这可能是因为UV/PS体系产生的 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 致使藻细胞破损,或是使得附着在藻细胞表面的有机物脱落,进而导致藻细胞粒径和分布范围变小^[5]。

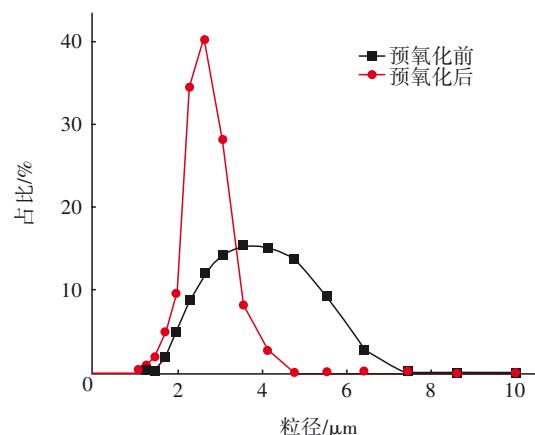


图5 UV/PS预氧化对藻细胞粒径的影响

Fig.5 Effect of UV/PS pre-oxidation process on particle size of algal cell

2.6 预氧化对铜绿微囊藻细胞完整性的影响

经不同预氧化工艺处理后藻细胞活性的变化如图6所示。其中DEAD(D)反映了破损藻细胞的荧光信号情况,LIVE(L)则反映了完整藻细胞的荧光信号情况。由图6(a)可知,D区域占比为8.04%,L区域占比为90.06%,说明原藻样中90%以上的铜绿微囊藻均具有完整性;采用单独PS预氧化后,绝大多数的藻细胞仍然没有破损,表明PS难以破坏铜

绿微囊藻的完整性;采用单独UV辐照后,D区域占比为99.03%,说明超过95%以上的藻细胞出现了破损;采用UV/PS预氧化后,L区域的占比为99.04%,而D区域的占比为0,D区域接收的绿色荧光来自被SYTOX染色的核酸^[6],说明细胞核酸未被染色,这可能是由于UV/PS体系产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 能快速破坏藻细胞的完整性,并进一步破坏了核酸。

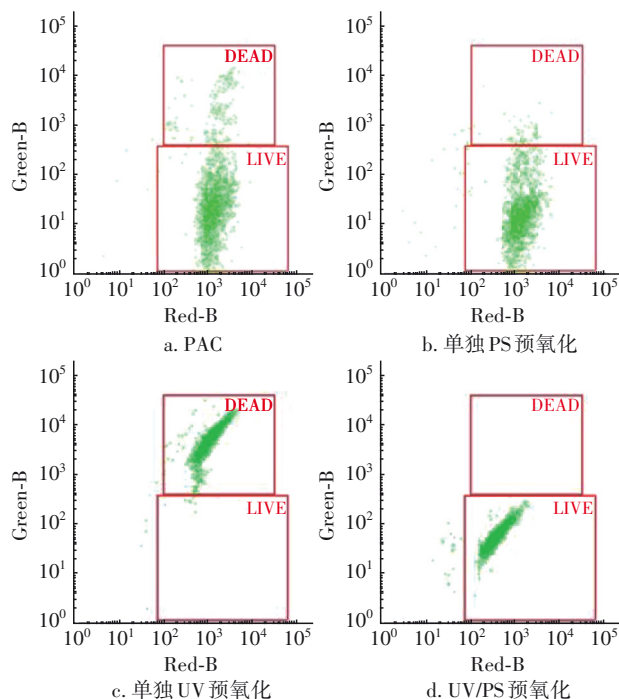


图6 不同预氧化工艺下藻细胞的流式细胞仪测定结果

Fig.6 Flow cytometry results of algae with different pre-oxidation processes

3 结论

① 单独PS预氧化对PAC混凝去除藻和TCP无明显强化效果,单独UV辐照和UV/PS预氧化对混凝有强化效果,其中经UV/PS预氧化强化混凝沉淀后, OD_{680} 、Chl-a、浊度和TCP的去除率分别提高了66.2%、67.4%、51.7%和95.6%,提升效果显著。

② UV/PS预氧化体系的最佳PS投加量和预氧化时间分别为100 mg/L和10 min。在此条件下,对 OD_{680} 、Chl-a、浊度和TCP的去除率分别为83.8%、96.5%、79.5%和99.9%。

③ 对TCP的去除主要发生在UV/PS预氧化阶段。同时,UV/PS预氧化通过紫外光辐照产生自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$)作用于藻细胞表面,改变了细胞特

性和表面Zeta电位,削弱了静电排斥,进而对PAC混凝产生强化作用。

参考文献:

- [1] 王娜,马军,王群. 不同源水的过滤堵塞及臭氧预氧化控制效果研究[J]. 中国给水排水,2011,27(5): 32-35.
WANG Na, MA Jun, WANG Qun. Clogging of filter by different source water and control effect of pre-ozonation [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(5): 32-35 (in Chinese).
- [2] 刘志泉. 水中铜绿微囊藻与硝基苯复合污染的特征和作用机制[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
LIU Zhiquan. Characteristic and Mechanism of the Combined Pollution of *Microcystis aeruginosa* and Nitrobenzene [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012 (in Chinese).
- [3] 方晶云. 蓝藻细胞及藻类有机物在氯化消毒中副产物的形成机理与控制[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2009.
FANG Jingyun. Formation and Control of Disinfection By-products in Chlorination of B-G Algae and Algal Organic Matter (AOM)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009(in Chinese).
- [4] WANG Z P, CHEN Y C, XIE P C, et al. Removal of *Microcystis aeruginosa* by UV-activated persulfate: performance and characteristics [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 300: 245-253.
- [5] XIE P C, MA J, FANG J Y, et al. Comparison of permanganate preoxidation and preozonation on algae containing water: cell integrity, characteristics, and chlorinated disinfection byproduct formation [J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(24): 14051-14061.
- [6] DALY R, HO L, BROOKES J. Effect of chlorination on *Microcystis aeruginosa* cell integrity and subsequent microcystin release and degradation [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(12): 4447-4453.

作者简介: 邹长友(1994-),男,安徽凤阳人,硕士,工程师,主要研究方向为饮用水安全保障技术、市政和铁路给水排水设计。

E-mail: changyouw_hust@163.com

收稿日期: 2020-06-22

修回日期: 2020-11-14

(编辑:任莹莹)