



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202204032 中图分类号 X703 文献标识码 A

陈亮, 李守淳, 李莉莉, 等. PACI 和 CTS 对水华微囊藻混凝-过滤的影响[J]. 环境工程学报, 2022, 16(10): 3315-3324. [CHEN Liang, LI Shouchun, LI Lili, et al. Influence of PACI and CTS on the removal of *Microcystis flos-aquae* using coagulation-filtration[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(10): 3315-3324.]

PACI 和 CTS 对水华微囊藻混凝-过滤的影响

陈亮¹, 李守淳¹, 李莉莉^{2,3}, 于桐泊^{2,3}, 臧小苗², 张海阳², 张学治^{2,✉}

1. 江西师范大学生命科学学院, 南昌 330022; 2. 中国科学院水生生物研究所藻类生物学重点实验室, 武汉 430072; 3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 过滤去除水华蓝藻时易出现过滤材料堵塞, 混凝预处理可以改变水华蓝藻在过滤过程中的藻饼过滤特性, 从而提高过滤通量。混凝剂种类是影响混凝-过滤分离性能的重要因素。本研究利用聚合氯化铝 (PACI) 和壳聚糖 (CTS) 进行预混凝, 研究了 2 种混凝剂对絮体特性及过滤通量、出水水质和生物质品质的影响, 并进行了 2 种混凝剂优化剂量添加条件下的药剂成本分析。结果表明, 采用 PACI 和 CTS 在优化剂量下, 过滤通量从无预处理时的 $1\ 647\ \text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 分别提升到 $2\ 020\ \text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $5\ 816\ \text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, 通量下降率由 65.9% 分别降低到 23.2% 和 13.8%。两种不同混凝剂过滤性能的差异主要是由混凝形成的絮体大小和饼层阻力不同造成的。CTS、PACI 混凝预处理减小了饼层的过滤比阻力系数。在优化剂量条件下, CTS、PACI 混凝形成的饼层比阻力系数 R_{cs} 从无混凝剂时的 $4.49\times 10^8\ \text{m}\cdot\text{g}^{-1}$ 分别降低了 95% 和 24%, 达到了 $2.23\times 10^7\ \text{m}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $3.4\times 10^8\ \text{m}\cdot\text{g}^{-1}$ 。且 CTS 预处理形成饼层的比阻力系数是 PACI 预处理的 1/15, 因此, CTS 更有利于提高混凝效率。虽然 PACI 的成本低于 CTS, 但使用 PACI 会造成藻类生物质中铝残留, 因此考虑到生物质的资源化利用以及残余铝离子的回收成本, CTS 比 PACI 略有优势, 干生物质当量的药剂成本及残余铝离子的回收成本之和分别达到 $1\ 488\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$ 和 $1\ 530\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$ 。

关键词 水华微囊藻 (*Microcystis flos-aquae*); 聚合氯化铝 (PACI); 壳聚糖 (CTS); 混凝; 过滤

近年来, 随着湖泊富营养化程度的加剧, 大量蓝藻在水体季节性增殖, 导致水华蓝藻频发, 对生态环境造成了危害^[1-2]。目前常用的藻水分离的方法有化学分离^[3-4]和物理分离^[5-6]。

与沉降技术相比, 过滤技术由于藻水分离效果好、出水质量高和易于规模化放大应用等优势在物理分离方法中的应用日益受到关注^[7-8]。然而, 利用过滤技术分离水华蓝藻时易出现严重过滤堵塞, 难以保持持续较高的分离效率^[9]。藻细胞及其分泌物极易粘附在过滤介质表面或形成致密的藻饼层造成膜污染, 进而影响膜过滤性能^[10-12]。近年来, 有研究表明, 利用混凝预处理可以使胶体和微粒物失稳并聚集在一起, 改变其在过滤过程中的藻饼堆积形态, 进而减缓膜污染, 提高过滤性能^[13-16]。例如, RACAR 等^[13]单独使用氯化铁作为预处理混凝剂, 混凝-过滤处理化工废水, 结果发现混凝预处理可以有效缓解过滤通量下降, 使其通量下降率降低 4.2~19.2 倍。而 ZHANG 等^[17]用不同铝系混凝剂对含藻水混凝-过滤, 结果表明, 水样经混凝预处理后, 膜通量均有提高, 并且不同混凝剂的提高效果存在明显差异。因此混凝预处理不仅可以提高过滤通量, 而且不同混凝剂

收稿日期: 2022-04-06; 录用日期: 2022-08-18

基金项目: 国家重点研发计划中美国际合作项目 (2018YFE0110600) 资助

第一作者: 陈亮 (1996—), 男, 硕士研究生, 381871746@qq.com; ✉通信作者: 张学治 (1976—), 男, 研究员, zhangxuezhi@ihb.ac.cn

对于过滤效果的提高存在显著差异。

混凝剂种类是影响混凝-过滤性能的重要因素^[18]。聚丙烯酰胺 (PAM), 粘土/改性粘土, 聚合铁盐等均是使用较广泛的水处理剂, 与一般的无机絮凝剂相比, PAM 具有较大的分子质量, 能够通过网捕和吸附架桥作用聚合废水中的胶体颗粒及悬浮物, 并且所生成的絮团沉降性能优异, 但其存在投加成本高、药剂溶解性差等缺点^[19], 且 PAM 在水中也有残留风险。据王瑞等^[20]研究发现, 相对于 PACl, PAM 会增加出水的化学需氧量 (COD) 和氨氮含量, 影响水质。邱丽霞等^[21]通过改性粘土对球形棕囊藻的消除研究, 发现在所有实验浓度下使用粘土/改性粘土均会导致部分藻细胞死亡, 使胞内有机物释放到水体中, 在短时间内, 导致水体 DOC 含量明显升高。雷国元等^[22]的研究表明, 使用高浓度铁盐处理含藻水时, 出水会出现色度问题。聚合氯化铝 (polyaluminum chloride, PACl) 因其低廉的价格, 良好的处理性能常被用作水华爆发后应急处理的混凝剂^[23]。WANG 等^[24]用硫酸铝和聚合氯化铝处理富藻水体, 结果发现使用聚合氯化铝的处理成本更低且混凝后的絮体更紧实, 然而其在生物质中的残留也影响到微藻生物质的资源化利用。

近年来, 壳聚糖 (chitosan, CTS) 因其良好的生物降解性并且无毒无残留的优点, 使其在微藻收获中的应用也日益受到关注^[25]。冯辰辰等^[19]利用硫酸铝、氯化铁、氢氧化钠和壳聚糖对小球藻进行混凝沉降, 结果发现壳聚糖较其他混凝剂在更少用量下有更好的混凝效果。且 NAYAK 等^[26]对比了硫酸铝、硫酸铁和壳聚糖等混凝剂对小球藻生物质高效收获的影响, 结果发现壳聚糖有更优的处理效果。然而, PACl 和 CTS 混凝预处理如何影响水华微囊藻的过滤去除尚不明确。

本研究探究了 PACl 和 CTS 对水华微囊藻混凝-过滤分离特性的影响, 研究了 2 种混凝剂对絮体特性、过滤通量、出水水质和生物质品质的影响, 并对 2 种混凝剂在优化剂量下的药剂成本进行了分析, 以期对混凝-过滤去除水华蓝藻时混凝剂的选择以及混凝-过滤机制的探索提供参考。

1 材料方法

1.1 实验试剂和仪器

实验试剂主要有盐酸 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 分析纯)、氢氧化钠 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 分析纯)、聚合氯化铝 (98%; 麦克林) 和壳聚糖 (BR 500; 国药集团化学试剂有限公司)。

实验仪器包括 pH 计 (FE, METTLER TOLEDO, Switzerland)、六联搅拌机 (MY3000-2N/4N, MEIYU, China), 分析天平 (Mettler-Toledo analytical balance)、死端过滤装置 (HP4750, Sterlitech, USA)、四通道精密微流体控制压力泵 (FC-3P3-1V1-AS, 介观生物, 中国)。

1.2 水华蓝藻来源

本研究中使用的水华蓝藻于 2020 年 7 月在中国科学院地理与湖泊研究所太湖实验站附近水域采集, 利用干重法测得藻细胞浓度为 $0.72 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。镜检结果显示, 野外采集的水华蓝藻中 90% 以上的藻种均为水华微囊藻 (*Microcystis flos-aquae*)。

1.3 实验和分析方法

1) 混凝实验。混凝实验在梅宇六联搅拌仪上进行, 取 300 ml 水样于搅拌仪中, 投加混凝剂, 先快速搅拌 ($200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 1 min, 使混凝剂与藻液快速混合均匀。调节体系 pH 至 6.5 ± 0.2 后, 继续慢速搅拌 ($50 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 5 min, 使藻细胞在混凝剂的作用下碰撞絮凝, 增大絮体。其中, 混凝剂 PACl 的投加梯度设为 0、65、100、136、172 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 Al^{3+} 计) 生物质; 混凝剂 CTS 的投加梯度设为 0、4.6、6.9、9.2、12、14 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 CTS 计) 生物质。

2) 过滤实验。实验室过滤分离系统主要由程控仪 (跨膜压差设置为 34.5 kPa)、死端过滤器 (有效过滤面积为 14.6 cm^2)、电子天平和电脑构成。过滤材料为 $5 \mu\text{m}$ 孔径的尼龙膜。

过滤通量是指示过滤性能的重要指标, 高的过滤通量意味着高的过滤分离性能。根据式 (1) 计

算过滤通量。过滤通量下降率可以直观地反应过滤通量的变化,可根据式(2)计算。通过对饼层阻力的测量,研究藻类沉积对通量下降的影响。滤饼阻力根据式(3)计算。饼层比阻力系数(R_{cs} , $m \cdot g^{-1}$)是滤饼的一种固有特性,根据式(4)计算。

$$J = \frac{V}{At} \quad (1)$$

式中: J 为膜通量, $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$; V 为 t 时间内透过膜的滤液体积, L; A 为过滤有效膜面积, m^2 ; t 为过滤时间, h。

$$D = (1 - \frac{J_f}{J_i}) \times 100\% \quad (2)$$

式中: D 为通量下降率, %; J_i 和 J_f 分别是初始时和结束时的过滤通量, $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$ 。

$$R_c = \frac{TMP}{\mu J} - R_m \quad (3)$$

式中: R_c 和 R_m 分别为饼层阻力和膜阻力, m^{-1} ; TMP 为跨膜压差, Pa; μ 为藻液粘度系数, Pa·s。

$$R_{cs} = \frac{R_c A}{m} \quad (4)$$

式中: R_{cs} 为比阻力系数, $m \cdot g^{-1}$; m 为膜上生物质的打捞质量, g。

1.4 藻絮体特性分析

本实验采用分形维数和粒径分布来指示混凝后藻絮体的形态特征。根据分形几何理论,絮团颗粒的投影面积和最大长度之间存在如下关系:

$$A = \beta d^{D_f} \quad (5)$$

$$\ln A = D_f \ln d + \ln \beta \quad (6)$$

式中: D_f 为分形维数, A 为絮体的投影面积, d 为投影的最大长度, β 为比例常数。 D_f 与絮体的紧实性有关, D_f 值越大,絮体结构越紧实^[27]。

1.5 滤液及生物质中铝含量测定

滤液中的铝含量利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP MS, PE NexION300X, PekinElmer, USA)测定,检测限为 $0.10 \mu g \cdot L^{-1}$ 。生物质中的铝含量利用电感耦合等离子体-发射光谱仪(ICP-OES, OPTIMA 8000DV, PekinElmer, USA)测定,检测限为 $0.10 mg \cdot L^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PACl 和 CTS 的剂量对过滤通量的影响

图 1(a)、图 1(b)分别反映了水华微囊藻在不同 PACl 剂量下的混凝-过滤通量变化曲线以及通量下降率。如图 1(a)所示,过滤通量随过滤体积增加逐渐降低,不同 PACl 剂量下,通量下降趋势有所不同。适量的 PACl 剂量 ($100 mg \cdot g^{-1}$, $136 mg \cdot g^{-1}$)可以明显减缓过滤通量下降。由图 1(b)可见,当不投加 PACl 时,通量下降率达到 65.9%;经 PACl 预处理后,通量下降率先上升到 90.8%,然后下降到 23.2%,最后一直上升至 87.8%。所以,当 PACl 剂量为 $100 \sim 136 mg \cdot g^{-1}$ 时,通量下降率得到了明显的减缓。由此可知,在本实验条件下, PACl 最佳投加量为 $100 mg \cdot g^{-1}$ 。

电中和在混凝过程中起到重要作用,当 PACl 投加量 ($65 mg \cdot g^{-1}$)较少时,混凝效果较差,因此,未参与混凝的藻细胞和藻源型有机物(AOM)在过滤过程中可能造成膜堵塞,导致其过滤通量低于未投加药剂时的过滤通量;而 PACl 投加量较多时 ($172 mg \cdot g^{-1}$),过多的正电荷使藻细胞间斥力增加,无法聚集,导致体系中胶体颗粒物复稳^[28],混凝效果较差,且在过滤过程中,过多的 PACl 形成的铝胶体可能进一步增加膜堵塞,导致其过滤通量下降。CLARK 等^[29]也报道了在利用

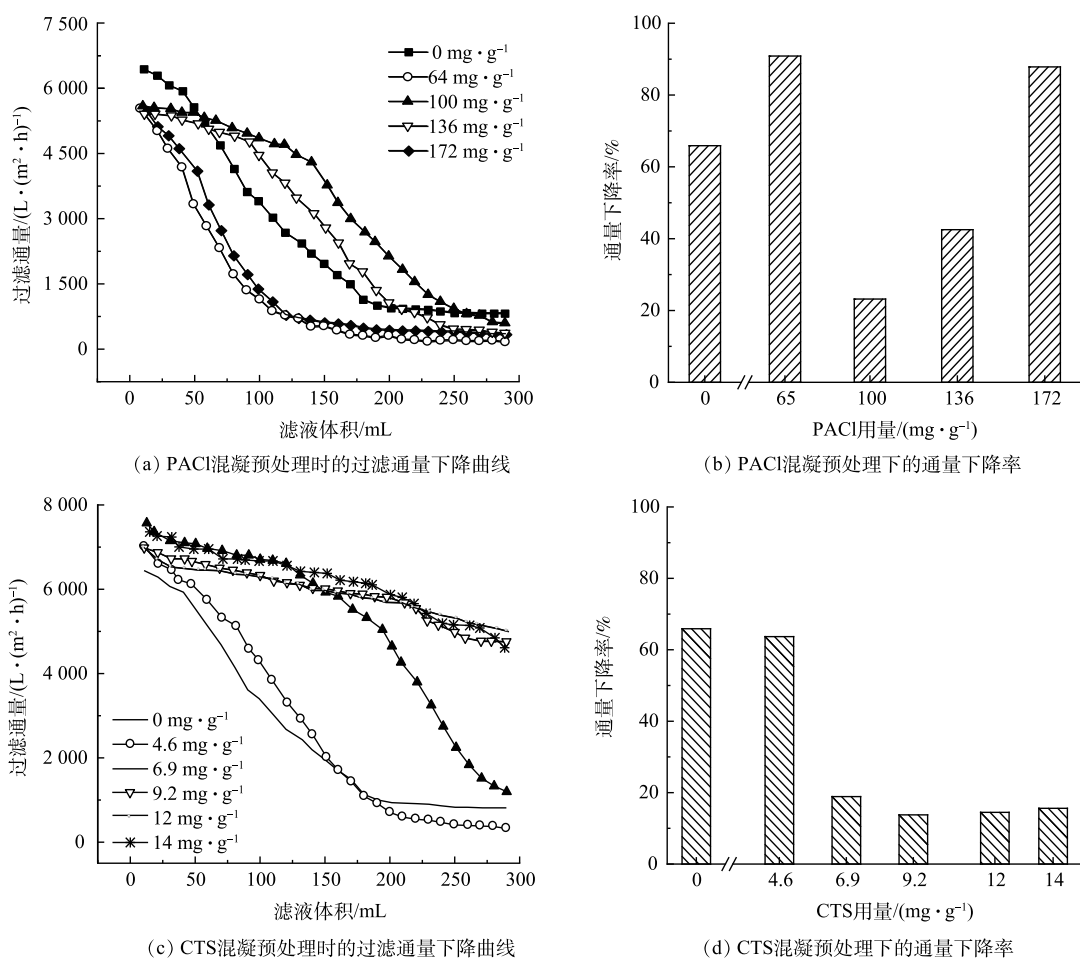


图1 PACl和CTS预处理对水华微囊藻过滤通量下降曲线及通量下降率的影响

Fig. 1 Influence of PACl and CTS pretreatment on filtration flux declining curve and flux declining rate of *Microcystis flos-aquae*

微滤或超滤进行水处理时, 与不混凝直接过滤相比, 过低或过高剂量的PACl易导致更大程度的膜污染。

图1(c)和图1(d)分别反映了水华微囊藻在不同CTS剂量下的混凝-过滤通量变化曲线以及通量下降率。由图1(c)可见, 采用CTS预混凝可以有效缓解过滤通量的下降, 且CTS剂量越高, 通量下降趋势逐渐变缓。与原液相比, CTS的投加量为 $6.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 过滤通量有了显著提高, 但在过滤中后期过滤通量有一定幅度的下降, 推测原因是, 此时药剂量仍不足, 不能完全凝聚所有藻细胞, 在提高药剂用量后, 过滤通量基本维持在一个相对较高的水平。图1(d)可以看出, 使用CTS作为混凝剂进行过滤预处理时, 当CTS剂量为 $6.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 通量下降率从63.7%下降到了18.9%。继续增加CTS剂量至 $9.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 通量下降率降至最低值13.8%。继续增加CTS剂量至 $12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 通量下降率依旧在20%以下, 和无CTS相比, 降低了50.3%。以上结果表明, 与PACl相比, CTS的加入能够更显著地降低通量下降。

图2(a)、图2(b)分别反映了PACl和CTS不同投加量对混凝-过滤过程中平均过滤通量的影响。如图2所示, 当PACl和CTS投加量均为 $0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 平均过滤通量为 $1647 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。当采用PACl进行预混凝时, 平均通量呈现先升高后下降的趋势, 当PACl投加量为 $100 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 有最大的平均过滤通量为 $2020 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。当采用CTS进行预混凝时, 随着CTS剂量增加至 $14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,

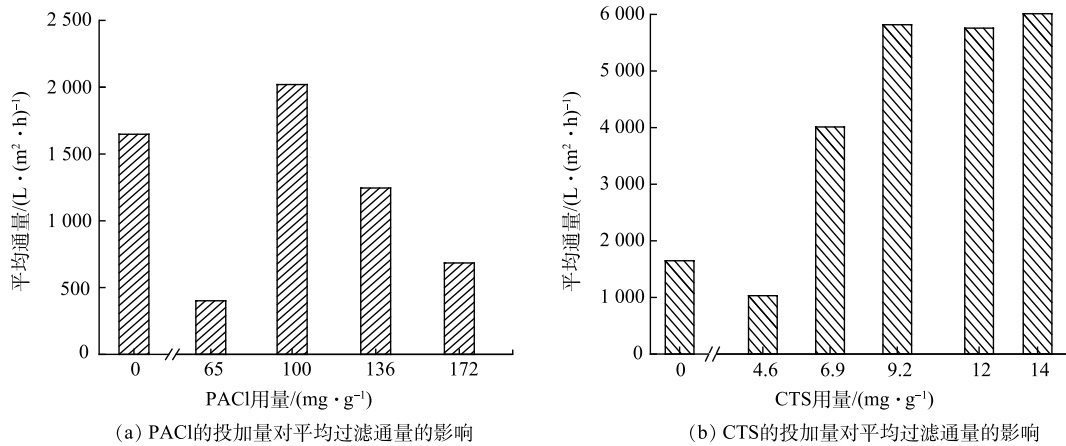


图 2 PACI 和 CTS 的投加量对平均过滤通量的影响

Fig. 2 Influence of PACI and CTS dosage on the average filtration flux

平均通量先增加后保持不变, 当 CTS 的剂量为 9.2 mg·g⁻¹ 时, 平均过滤通量达到了最高值 (5 816 L·(m²·h)⁻¹)。与投加 PACI 相比, CTS 作为预混凝剂会显著提高平均过滤通量, 当两者在最优投加剂量下, CTS 混凝预处理的藻液平均过滤通量为 PACI 的近 3 倍, 且 CTS 的药剂需求量明显低于 PACI。WANG 等^[15] 利用混凝-过滤技术处理腐殖酸溶液, 结果发现混凝后絮体特性的变化包括絮体大小、松散程度、粒径分布等对过滤性能的提高具有重要影响, 而不同种类的混凝剂形成的絮体特性不同, 所以絮体结构的差异可能导致了平均通量的不同。

WEI 等^[30-32] 利用微滤/超滤 (MF/UF) 对微藻进行过滤分离, 其通量为 50~150 L·(m²·h)⁻¹。与此相比, 本研究采用混凝-过滤分离水华蓝藻, 平均通量在 401~6 011 L·(m²·h)⁻¹。其通量提升的原因, 除了藻种本身的过滤特性的差异外, 采用 5 μm 的尼龙膜在无混凝剂条件下比 WEI 等的 MF/UF 的通量提升了 8 倍, 混凝预处理后的通量进一步提升了 3.5 倍。结果表明, 混凝预处理结合微孔过滤有可能解决水华藻类过滤通量低的技术瓶颈。

2.2 PACI 和 CTS 剂量对饼层比阻力系数的影响

为了进一步揭示 CTS、PACI 混凝预处理后过滤通量的影响, 本研究进一步分析了过滤滤饼的比阻力系数 R_{cs} 。 R_{cs} 是滤饼的一种固有特性, 其数值越大, 单位质量滤饼的阻力越大, 相应的过滤通量也越低。如图 3 所示, 在无混凝剂时, 微囊藻的 R_{cs} 为 4.49×10^8 m·g⁻¹。投加 CTS 时, 随着剂量的增加, R_{cs} 在逐渐降低, 这说明过滤所形成滤饼的通透性在逐渐增加; 投加 PACI 时, R_{cs} 先降低后增加, 这说明过滤所形成滤饼的通透性先增加然后又逐渐降低。当 CTS 剂量为 9.2 mg·g⁻¹, PACI 剂量为 100 mg·g⁻¹ 时, 二者的 R_{cs} 比无混凝剂时的 4.5×10^8 m·g⁻¹ 分别降低了 95% 和 24%, 达到 2.23×10^7 m·g⁻¹ 和 3.4×10^8 m·g⁻¹。不同剂量下 CTS 预混凝的 R_{cs} 的变化范围要小于 PACI, 意味着投加 CTS 形成的滤饼的通透性更稳定。WICAKSANA 等人^[33] 曾报道过堆积的小球藻细胞在被压缩时过滤阻力会增加。由此可见, 投加 PACI 产生的滤饼阻力会有较大的波动, 且更容易产生较大的过滤阻

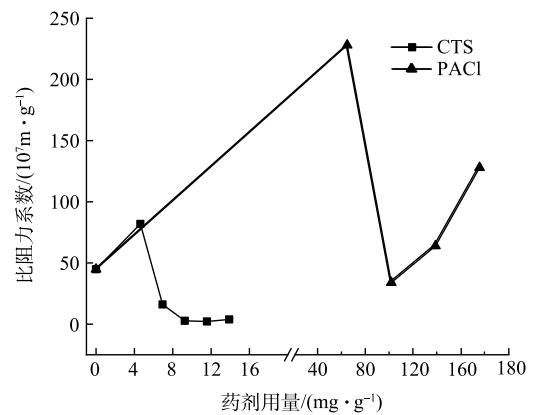


图 3 CTS 和 PACI 预混凝对饼层比阻力系数的影响

Fig. 3 Influence of CTS and PACI pre-mix on specific cake resistance

力,影响过滤的稳定性。

SRIPUI等^[34]在研究米酒微滤过程中粒径及其分布对比阻力系数的影响时,发现比阻力系数随着悬浮物粒径的增加而降低,尤其是悬浮物粒径大于45 μm时,滤饼比阻力系数降低的更加明显。LEE等^[35]的研究也发现在滤饼中40 μm的絮体比10 μm的絮体的比阻力系数更低,因为更小的絮体形成的滤饼更紧密,阻力更大。而微藻粒径在0.22~20 μm,所以可以通过混凝形成较大的絮体,减小比阻力系数,提高过滤效率。

2.3 CTS和PACl预处理形成的絮体特性及其对过滤饼层的影响

絮体特性是影响过滤性能的关键参数之一,为了进一步探讨不同混凝剂对水华微囊藻过滤饼层比阻力系数的影响,比较了最佳CTS投加量(9.2 mg·g⁻¹)和最佳PACl投加量(100 mg·g⁻¹)下形成的絮体粒径分布、絮体分形维数、饼层形貌特征及饼层面积。由图4(a)可知,CTS形成的絮体平均粒径为224 μm,PACl形成的絮体平均粒径为133 μm。图4(b)和图4(c)为过滤等体积(50 mL)的藻液时CTS预混凝及PACl预混凝形成的絮体饼层形貌和混凝过滤示意图,由图4(b)和图4(c)可知,CTS形成的絮体较大,在过滤时絮体呈单个状稀疏地分布于膜表面,因而具有较大的过滤通量。而PACl形成的絮体较小,过滤时均匀的分布于膜表面,导致过滤过程中饼层阻力随着藻液堆积量的增加而增加,由此导致PACl用作混凝剂时,饼层阻力高,平均通量低。使用Image-Pro Plus(IPP)处理图4(b)中膜上絮体饼层得到图4(d),其中深色部分为较厚实的絮体饼层面积,而浅色部分为未被饼层占据的过滤面积。由IPP处理计算可得,CTS和PACl饼层面积分别占了总面积的77%和95%。由此可见,CTS具有相对较大的未被饼层占据的过滤面积也是其通量更高的一个原因。

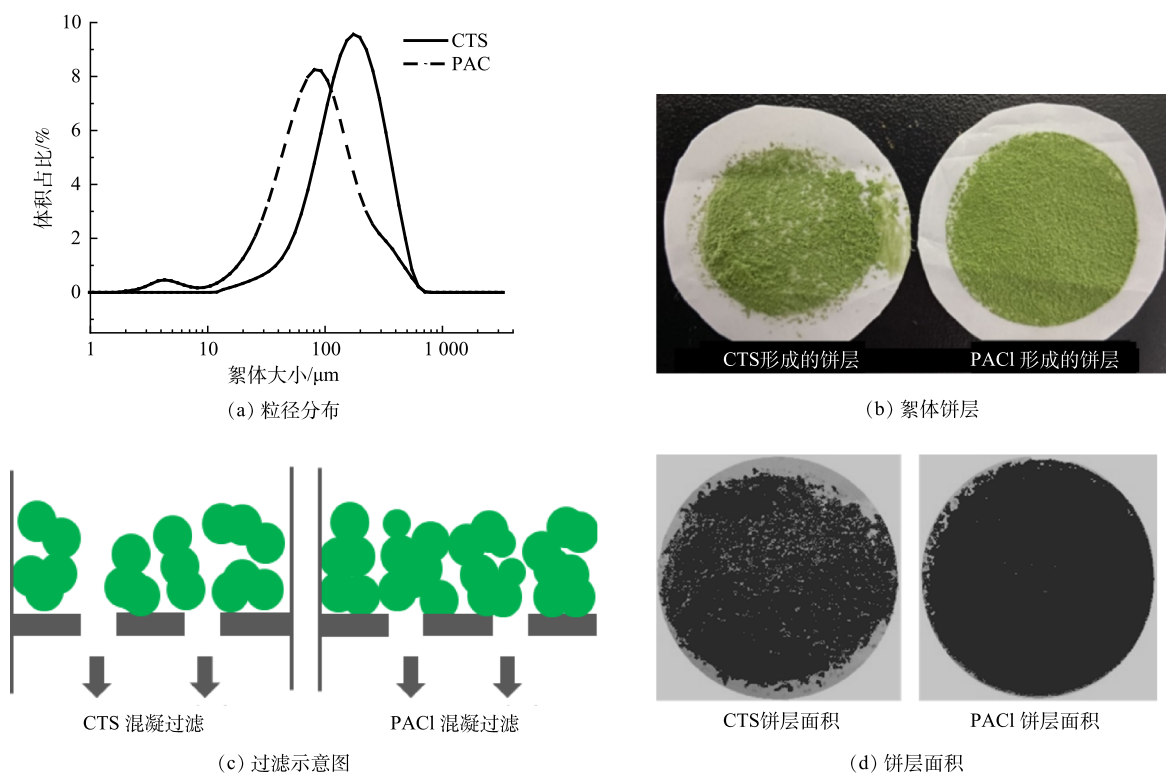


图4 最优剂量的CTS和PACl形成絮体的粒径分布、絮体饼层、过滤示意图及饼层面积

Fig. 4 The size distribution, floc cake, filtration diagram and cake area of floc formed at optimal dosage of CTS and PACl

2.4 CTS 和 PACl 混凝-过滤分离的生物物质中混凝剂残留

铝是一种人体非必需的金属元素, 研究发现铝对人体的发育和认知有毒性作用^[36], 而 PACl 是一种以铝离子为作用中心的无机高分子混凝剂, 其在使用后会残留在滤液和生物物质中。同时蓝藻生物物质资源化利用有巨大前景, 我国水华蓝藻的资源化主要聚焦在四个方面: 作为生物物质能源, 生物肥料、饲料, 微生物培养原料以及提取其生物活性物质^[37], 其中后 3 种对生物物质品质要求较高, 对铝含量有严格的要求, 因此有必要对混凝-过滤后滤液和生物物质中的铝含量进行检测。

在最佳 PACl 和 CTS 用量下滤液中铝残留质量浓度分别为 $(0.021\ 7\pm 0.02)\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(0.013\ 5\pm 0.000\ 4)\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 生物物质中的铝离子残留质量浓度分别为 $(10.9\pm 0.003)\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $(0.13\pm 0.032)\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此, 无论是投加 PACl 或是 CTS, 滤液中铝离子残留均处于较低水平(小于 $0.05\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 达到了《中国饮用水水质标准》(GB 5749-2006)中规定的铝含量小于等于 $0.2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的最低标准。由混凝-过滤后的生物物质中铝残留测定结果发现, PACl 中的铝离子绝大多数残留在生物物质中, 其含量 $(10.9\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 约为 CTS 形成生物物质中铝离子含量 $(0.13\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 的 84 倍。结果表明, 含有 PACl 的生物物质会降低蓝藻生物物质资源化利用的价值, 因此, 当蓝藻生物物质进行资源化利用时, 需对生物物质中的残留铝离子进行回收, 或选择像 CTS 这种不造成生物物质污染的混凝剂。

2.5 CTS 和 PACl 混凝-过滤去除水华蓝藻的药剂费用分析

在水华蓝藻处理过程中的成本很大一部分来自于药剂成本。为进一步评估 CTS 用于混凝-过滤去除水华蓝藻的经济性, 对 CTS 和 PACl 混凝-过滤过程中的药剂成本进行了分析和评估。在 PACl 和 CTS 最佳剂量下所需的药剂成本如表 1 所示。由表 1 可见, 在 PACl 剂量为 $100\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, CTS 为 $9.2\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 混凝药剂成本分别为 $380\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$ 和 $1\ 488\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$ 干藻。虽然 CTS 的药剂成本比 PACl 高出近 4 倍, 但使用 CTS 预混凝可以显著提高过滤通量, 提高设备处理效率, 从而有望进一步降低能耗成本^[38]。

表 1 混凝剂成本的比较

Table 1 Comparison of coagulant costs

混凝剂	混凝剂单价/(元·t ⁻¹)	混凝剂用量/(t·t ⁻¹)	混凝剂成本/(元·t ⁻¹)	生物物质净化成本/(元·t ⁻¹)	总成本/(元·t ⁻¹)
PACl	3 800	0.100	380	1 150	1 530
CTS	160 000	0.009	1 488	0	1 488

此外, 由 2.4 节结果可见, 投加 PACl 混凝-过滤后的生物物质中铝离子残留较多, 不利于蓝藻生物物质的资源化利用, 需将残留的铝进一步回收。前期的研究表明, 采用酸洗法可使铝在酸性条件下以铝离子形式溶出, 达到净化生物物质的目的, 微藻生物物质的净化成本约为 $1\ 150\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1}$ ^[39]。与使用 CTS 总成本 $(1\ 488\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1})$ 相比, PACl 的成本会稍高 $(1\ 530\ \text{元}\cdot\text{t}^{-1})$, 且 PACl 的回收会增加工艺的复杂性。因此, 从水华蓝藻控制及资源化利用的角度考虑, 选用无毒无害的壳聚糖, 可降低水华蓝藻混凝-过滤分离成本, 推动混凝-过滤技术在水华蓝藻控制中的应用。

CTS 的价格是其作为混凝-过滤预处理剂在藻水分离中应用的一个瓶颈^[40]。开发环境友好型的有机混凝剂, 如正电淀粉、生物混凝剂等是高效、低成本水华蓝藻去除的重要方向^[41-42]。另外, 还可将 CTS 打捞的蓝藻进行高值化资源化再利用, 获得更高的收益以补偿 CTS 成本。例如在水华生物物质鱼饲料原料加工技术中, 采用品质分级控制的方式, 将无毒素的新鲜水华蓝藻生物物质通过 CTS 混凝收获, 微波干燥后可作为鱼饲料原料。作为鱼饲料里的活性成分^[43], CTS 的添加有助于提升水华藻类生物物质的饲料原料价格, 从而有效克服 CTS 价格高用不起的瓶颈。除此之外, 藻水分离工艺中使用有机、无机复配混凝剂也是一种解决方案^[44]。据梁韩英等^[45]的研究发现 CTS 和 PACl 联合使用所需的药剂成本比单独使用 CTS 混凝时要低。ZHANG 等^[46]将高碱度、高粘度壳聚

糖与聚合氯化铝联合使用, 混凝沉淀低温低浊度水, 结果表明联合使用对浊度、DOC 和 UV₂₅₄ 的去除率达到 87%、63% 和 82%, 在取得较好混凝去除效果的同时也有利于铝残留量的控制。

3 结论

1) PACl、CTS 混凝预处理明显减缓了水华微囊藻过滤分离过程中通量下降的趋势。使用 100 mg·g⁻¹ 的 PACl 和 9.2 mg·g⁻¹ 的 CTS 混凝预处理时, 通量下降率从无预处理时的 65.9% 分别降低到 23.2% 和 13.8%; 平均通量从 1 647 L·(m²·h)⁻¹, 分别提升到 2 020 L·(m²·h)⁻¹ 和 5 816 L·(m²·h)⁻¹。

2) 相比 PACl, CTS 的过滤通量的提升更为显著, 其原因是 CTS 混凝形成的絮体更大, 从而形成了比阻力系数较小的疏松饼层。在最优投加剂量下, CTS 预处理的饼层比阻力系数为 2.2×10⁷ m·g⁻¹, 是 PACl 预处理的 1/15。

3) PACl 的药剂成本虽然低于 CTS, 但使用 PACl 会造成藻类生物质中铝残留。在优化剂量下, PACl 预处理混凝-过滤分离得到的蓝藻生物质中 Al 含量达到了 10.9 mg·g⁻¹, 是 CTS 预处理条件下的 84 倍。因此, 考虑到生物质的资源化利用以及残余铝离子的回收成本, CTS(1 488 元·t⁻¹) 比 PACl(1 530 元·t⁻¹) 略有优势。CTS 的成本有望通过水华生物质的资源化利用、CTS-PACl 复合型混凝剂等方式进一步降低。

参考文献

- [1] 董静, 李根保. 微囊藻群体形成影响因子及机理[J]. 水生生物学报, 2016, 40(2): 378-387.
- [2] CARMICHAEL W, BOYER G. Health imPAClTs from cyanobacteria harmful algae blooms: Implications for the North American Great Lakes[J]. *Harmful Algae*, 2016, 54: 194-212.
- [3] KONG Y, PENG Y, ZHANG Z, et al. Removal of *Microcystis aeruginosa* by ultrasound: Inactivation mechanism and release of algal organic matter[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 56: 447-457.
- [4] 徐祥云, 彭君, 和智坤. 改性原土去除滇池蓝藻[J]. *安徽农业科学*, 2013, 41(10): 4576-4577.
- [5] UMMALYMA S B, GNANSOUNOU E, SUKUMARAN R K, et al. Bioflocculation: An alternative strategy for harvesting of microalgae – An overview[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 242: 227-235.
- [6] BARROS A I, GONCALVES A L, SIMOES M, et al. Harvesting techniques applied to microalgae: A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015, 41: 1489-1500.
- [7] TRUTTMANN L, SU Y, LEE S, et al. Gravity-driven membrane (GDM) filtration of algae-polluted surface water[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 36: 101257.
- [8] ZHAO F, CHU H, YU Z, et al. The filtration and fouling performance of membranes with different pore sizes in algae harvesting[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 587: 87-93.
- [9] ZANG X, WANG L, XIAO J, et al. Harvesting colonial *Microcystis flos-aquae* using two-stage filtration: Influence of pre-filtration on harvesting performance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 245: 116736.
- [10] 吴晓甜, 陶益, 周灿炜, 等. 陶瓷膜过滤收获微藻的效能与膜污染特征[J]. *应用化工*, 2017, 46(06): 1027-1032.
- [11] ZHAO F, SU Y, TAN X, et al. Effect of temperature on extracellular organic matter (EOM) of *Chlorella pyrenoidosa* and effect of EOM on irreversible membrane fouling[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015, 136: 431-439.
- [12] RICKMAN M, PELLEGRINO J, DAVIS R. Fouling phenomena during membrane filtration of microalgae[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 423: 33-42.
- [13] RACAR M, DOLAR D, ŠPEHAR A, et al. Optimization of coagulation with ferric chloride as a pretreatment for fouling reduction during nanofiltration of rendering plant secondary effluent[J]. *Chemosphere*, 2017, 181: 485-491.
- [14] DENG L J, NGO H, GUO W S, et al. Pre-coagulation coupled with sponge-membrane filtration for organic matter removal and membrane fouling control during drinking water treatment[J]. *Water Research*, 2019, 157: 155-156.
- [15] WANG W Y, YUE Q Y, LI R H, et al. Optimization of coagulation pretreatment for alleviating ultrafiltration membrane fouling: The role of floc properties on Al species[J]. *Chemosphere*, 2018, 200: 86-92.
- [16] XU W, CHEN Y, LIANG H, et al. A comparison study of in-situ coagulation and magnetic ion exchange (MIEX) as pre-treatments for ultrafiltration: Evaluating effectiveness of organic matters removals and fouling mitigation[J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 633-641.
- [17] ZHANG D, XU H, WANG X, et al. Influence of coagulation process on the ultrafiltration performance-The roles of Al species and characteristics of algae-laden water[J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 183: 32-42.

- [18] YANG R, LI H, HUANG M, et al. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment[J]. *Water Research*, 2016, 95: 59-89.
- [19] 冯辰辰, 闫谨, 唐娜, 等. 五种絮凝剂采收小球藻的研究[J]. *应用化工*, 2020, 49(4): 904-908.
- [20] 王瑞, 杨福兴, 曲广森. 絮凝剂对活性污泥降解有机物及除磷的影响[J]. *水处理技术*, 2021, 47(2): 54-58.
- [21] 邱丽霞, 俞志明, 宋秀贤, 等. 改性粘土对球形棕囊藻的消除研究[J]. *海洋与湖沼*, 2019, 50(1): 100-105.
- [22] 雷国元, 邹有红, 耿志毅, 等. 铁盐类混凝剂去除水中藻类生物的研究[J]. *武汉科技大学学报*, 2003, 26(1): 35-38.
- [23] 陈思利, 邴永鑫, 常莎, 等. 除藻剂应急治理湖水蓝藻水华案例分析[J]. *中国农村水利水电*, 2019, 000(3): 20-23.
- [24] WANG Y, ZHUO S, LI N, et al. Influences of various aluminum coagulants on algae floc structure, strength and flotation effect[J]. *Procedia Environmental ences*, 2011, 8(1): 75-80.
- [25] Zemmouri H, Drouiche M, Sayeh A, et al. Coagulation flocculation test of Keddara's Water Dam using chitosan and sulfate aluminium[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 33: 254-260.
- [26] NAYAK M, RASHID N, SUH W I, et al. Performance evaluation of different cationic flocculants through pH modulation for efficient harvesting of *Chlorella* sp. HS2 and their imPACl on water reusability[J]. *Renewable Energy*, 2019, 136: 819-827.
- [27] YAO M, NAN J, CHEN T, et al. Influence of flocs breakage process on membrane fouling in coagulation/ultrafiltration process-Effect of additional coagulant of poly-aluminum chloride and polyacrylamide[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 491: 63-72.
- [28] 邵延林, 陈国木, 潘明照, 等. 聚合氯化铝去除浸出液中单宁酸的影响因素及机理[J]. *有色金属工程*, 2021, 11(6): 49-58.
- [29] HOWE K J, CLARK M M. Effect of coagulation pretreatment on membrane filtration performance[J]. *American Water Works Association*, 2006, 98(4): 133-146.
- [30] VILLACORTE L O, EKOWATIY, WINTERS H. MF/UF rejection and fouling potential of algal organic matter from bloom-forming marine and freshwater algae[J]. *Desalination*, 2015, 367: 1-10.
- [31] MO W, SOH L, WERBER J R, et al. Application of membrane dewatering for algal biofuel[J]. *Algal Research*, 2015, 11: 1-12.
- [32] WEI Z, WEN Z, ZHANG X, et al. Characterization of dissolved organic matters responsible for ultrafiltration membrane fouling in algal harvesting[J]. *Algal Research*, 2013, 2(3): 223-229.
- [33] WICAKSANA F, FANE A G, PONGPAIROJ P, et al. Microfiltration of algae (*Chlorella sorokiniana*): critical flux, fouling and transmission[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 387: 83-92.
- [34] SRIPUI J, PRADISTSUWANA C, KERR W L, et al. Effects of particle size and its distribution on specific cake resistance during rice wine microfiltration[J]. *Journal of Food Engineering*, 2011, 105(1): 73-78.
- [35] LEE S A, FANE A G, AMAL R, et al. The effect of floc size and structure on specific cake resistance and compressibility in dead-end microfiltration[J]. *Separation Science and Technology*, 2003, 38(4): 869-887.
- [36] WALTON J R. Evidence for participation of aluminum in neurofibrillary tangle formation and growth in Alzheimer's disease[J]. *Journal of Alzhmers Disease*, 2010, 22(1): 65-72.
- [37] 胡碧洋, 赵蕾, 周文静, 等. 我国水华蓝藻资源化研究现状、问题与对策[J]. *水生态学杂志*, 2012, 33: 138-143.
- [38] 缺少内容
- [39] WANG L, PAN B, GAO Y, et al. Efficient membrane microalgal harvesting: Pilot-scale performance and techno-economic analysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 218: 83-95. [39] YANG L, WANG L, ZHANG H, et al. A novel low cost microalgal harvesting technique with coagulant recovery and recycling[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 266: 343-348.
- [40] ZHU L D, LI Z H, ERKKI H, et al. Microalgae *Chlorella vulgaris* biomass harvesting by natural flocculant: effects on biomass sedimentation, spent medium recycling and lipid extraction[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2018, 11(01): 183.
- [41] NAZARI M T, RIGUETO C V T, REMPEL A, et al. Harvesting of *Spirulina platensis* using an eco-friendly fungal bioflocculant produced from agro-industrial by-products[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 322: 124525.
- [42] YANG Z, WU H, YUAN B, et al. Synthesis of amphoteric starch-based grafting flocculants for flocculation of both positively and negatively charged colloidal contaminants from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 244: 209-217.
- [43] 李丽鹃, 龚全, 权可艳, 等. 壳聚糖对黄颡鱼生长及非特异性免疫功能的影响[J]. *西南农业学报*, 2013, 26(6): 2614-2619.
- [44] MA C, HU W, PEIA H, et al. Enhancing integrated removal of *Microcystis aeruginosa* and adsorption of microcystins using chitosan-aluminum chloride combined coagulants: Effect of chemical dosing orders and coagulation mechanisms[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 490: 258-267.
- [45] 梁韩英, 程晓薇, 李俊鹏, 等. 壳聚糖联合聚合氯化铝强化混凝除藻的参数优化[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(6): 2568-2576.
- [46] ZHANG Z, JING R, HE S, et al. Coagulation of low temperature and low turbidity water: Adjusting basicity of polyaluminum chloride (PAC) and using chitosan as coagulant aid[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 206: 131-139.

(责任编辑: 曲娜)

Influence of PACl and CTS on the removal of *Microcystis flos-aquae* using coagulation-filtration

CHEN Liang¹, LI Shouchun¹, LI Lili^{2,3}, YU Tongbo^{2,3}, ZANG Xiaomiao², ZHANG Haiyang², ZHANG Xuezh^{2,*}

1. College of Life Sciences, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China; 2. Key Laboratory for Algal Biology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author, E-mail: zhangxuezh@ihb.ac.cn

Abstract Filter block occurs easily when cyanobacteria bloom is removed by filtration. Coagulation pretreatment changes the characteristics of algae cake during filtration separation process, and thus improves the filtration flux. The type of coagulant is an important factor affecting the performance of coagulation filtration separation. In this study, polyaluminum chloride (PACl) and chitosan (CTS) were used for pre-coagulation. The effects of two coagulants on floc characteristics, filtration flux, effluent quality and biomass quality were studied. The cost analysis of reagents at the optimum dosages of these two coagulants was performed. The results showed that coagulation pretreatment could significantly reduce the flux declining in the process of filtration separation of *Microcystis flos-aquae*. At the optimal dosages of PACl and CTS, the filtration flux increased from $1\ 647\ \text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ to $2\ 020\ \text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ and $5\ 816\ \text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, respectively, and the flux reduction rate decreased from 65.9% to 23.2% and 13.8%, respectively. The difference in filtration performance of these two coagulants were caused by the differences of flocs size and cake resistance after coagulation. CTS and PACl coagulation reduced the specific cake resistance dramatically. At the optimized dosages of CTS and PACl, the specific cake resistance (R_{cs}) reached $2.23\times 10^7\ \text{m}\cdot\text{g}^{-1}$ and $3.4\times 10^8\ \text{m}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, which were 95% and 24% lower than that without coagulant. The R_{cs} of cake formed after CST pre-coagulation was 1/15 that after PACl pre-coagulation, thus CST was more favorable for the improvement of coagulation efficiency. Although the cost of PACl was lower than that of CTS, PACl will cause the aluminum residues in the collected algal biomass. Therefore, considering the resource utilization of biomass and the recovery cost of residual aluminum, the total cost of CTS was still lower than PACl. The sum of chemical cost of dry biomass equivalent and recovery cost of residual aluminum ions reached $1\ 488\ \text{yuan}\cdot\text{t}^{-1}$ and $1\ 530\ \text{yuan}\cdot\text{t}^{-1}$, respectively.

Keywords *Microcystis flos-aqua*; polyaluminum chloride (PACl); chitosan (CTS); coagulation; filtration