

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201705029

# 壳聚糖促进气浮工艺处理低温低浊淮河原水

时玉龙<sup>1,2</sup>, 罗从伟<sup>1,2</sup>, 马军<sup>1,2</sup>, 潘芹<sup>3</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 环境学院, 哈尔滨 150090; 2. 城市水资源与水环境国家重点实验室  
(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090; 3. 淮南首创水务有限责任公司, 安徽 淮南 232003)

**摘要:** 为考察壳聚糖对常规混凝-气浮工艺除污效能的影响, 对壳聚糖分别用作助凝剂与微气泡表面改性剂时, 低温低浊淮河原水的气浮处理效果进行研究. 利用超滤膜及树脂吸附技术对水中的 NOM 进行分离, 并分析各 NOM 组分的 THMFP 和 HAAFP 及其去除情况. 结果表明: 壳聚糖作为助凝剂时, 气浮对 NOM 的去除表现出明显的选择性, 更偏向于高分子质量疏水性 NOM 的去除. 在溶气系统循环水中投加壳聚糖, 可以对微气泡进行表面改性. 循环水 pH 由 7.0 降低为 5.5 (小于壳聚糖 pKa), 促进了壳聚糖改性气浮对小分子亲水性 NOM 的去除, 且浮后水 Zeta 电位未见明显升高, 壳聚糖分子紧密的黏附在微气泡表面. 此外, THMFP 与 HAAFP 的去除率也得到提升. 壳聚糖微气泡改性技术为强化气浮去除 NOM 提供了新选择.

**关键词:** 微气泡改性; 壳聚糖; 气浮; 天然有机物; 消毒副产物

中图分类号: TU991.2

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2018)08-0027-06

## Dissolved air flotation process promoted by chitosan for treatment of low temperature and low turbidity of Huaihe River raw water

SHI Yulong<sup>1,2</sup>, LUO Congwei<sup>1,2</sup>, MA Jun<sup>1,2</sup>, PAN Qin<sup>3</sup>

(1. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China;  
3. Huainan Capital Water Co., Ltd., Huainan 232003, Anhui, China)

**Abstract:** The aim of this work is to investigate the effect of chitosan on improving the performance of the conventional coagulation-dissolved air flotation (DAF) process during the treatment of low temperature and low turbidity of Huaihe River water. Comparative tests using chitosan as coagulant aid or bubble surface modifier were conducted. NOM in samples was fractionated based on hydrophobicity and molecular weight. The trihalomethane and haloacetic acid formation potentials in each fraction and their removal efficiency were also evaluated. The results showed that when chitosan was used as a coagulant aid, DAF exhibited obvious selectivity in the removal of NOM fractions. The hydrophobic organic matters with high molecular weight were removed preferentially. A novel, functionalized bubble surface can be obtained in DAF by dosing chitosan in recycle water. Decreasing the pH of the recycle water from 7.0 to 5.5 (less than the pKa of chitosan) improved the removal of hydrophilic NOM fractions with low molecular weight by chitosan-modified bubbles. Most chitosan molecules were adhered onto the bubble surfaces and there was no obvious increase in the zeta potentials of the floated water. In addition, the enhanced reduction of trihalomethane and haloacetic acid precursors were also observed. Bubble surface modification provides an alternative approach for DAF to promote the removal of NOM from surface water.

**Keywords:** bubble surface modification; chitosan; dissolved air flotation; natural organic matter; disinfection by-products

气浮较沉淀工艺具有混凝剂投加量低、絮凝时间短、水力负荷高等优点, 在饮用水处理领域受到广泛关注<sup>[1]</sup>. 马军等<sup>[2]</sup>采用气浮工艺对沿淮某给水厂完成了升级改造. 气浮系统运行良好, 但对 NOM 等污染物的去除仍存在提升空间. 在常规地表水 pH

范围内, NOM 由于组分内酸性官能团的电离而带负电. 同时, 气液界面与液相主体氢键网络的构造性差异, 造成 OH<sup>-</sup> 在微气泡表面选择性积聚, 微气泡同样显负电性<sup>[3]</sup>. 因此, 要有效去除 NOM, 必须先削弱其与微气泡之间的静电斥力. 在常规气浮工艺中, 利用混凝预处理来降低 NOM 与悬浮颗粒物的负电荷密度, 以促进絮体尺寸的生长及后续与微气泡的碰撞、黏附<sup>[1]</sup>. 另一方面, 最新的研究表明可以对微气泡表面进行正电荷改性<sup>[4-5]</sup>.

Han 等<sup>[4]</sup>利用气浮-Al 电解系统中原位生成

收稿日期: 2017-05-05

基金项目: 国家自然科学基金(51378141); 城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金项目(HIT, 2016DX04)

作者简介: 时玉龙(1986—), 男, 博士研究生;

马军(1962—), 男, 博士生导师, 长江学者特聘教授

通信作者: 马军, majunhit@126.com

的  $Al^{3+}$  对微气泡实现了正电荷改性. Henderson 等<sup>[5-6]</sup>通过在溶气系统中投加阳离子聚合物制得表面带正电荷的微气泡,且改性后的微气泡对藻细胞有很好的分离效果.但是,目前将微气泡改性技术应用于实际水体处理的研究尚少见报道.本文主要研究了壳聚糖用作微气泡表面改性剂与助凝剂时,气浮工艺对低温、低浊淮河原水中不同 NOM 组分及 4 种三卤甲烷生成势 (four trihalomethanes formation potential, THM4FP) 与 5 种卤乙酸生成势 (five haloacetic acids formation potential, HAA5FP) 的去除情况,并对 NOM 与微气泡的相互作用机理进行了分析.

## 1 实验

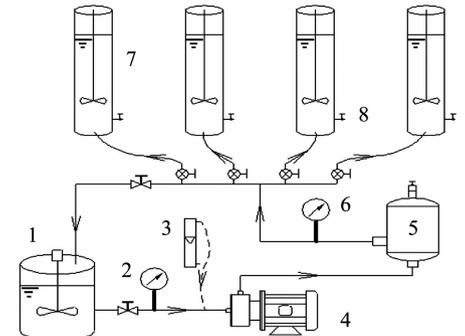
### 1.1 主要试剂

壳聚糖(脱乙酰度 87.8%,黏均摩尔质量  $5.11 \times 10^5$  g/mol)由济南海德贝海洋生物工程有限公司提供.称取 0.1 g 壳聚糖粉末溶解在 100 mL 0.025 mol/L HCl 中,搅拌 24 h 得到 0.1% (质量分数)的壳聚糖使用液;聚合氯化铝(PACl,  $Al_2O_3$  质量分数 30.5%)由巩义富源净水材料有限公司生产;聚乙烯硫酸钾(PVSK)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 分析标准品)、甲苯胺蓝(高级纯)购自 Aladdin 公司;甲基叔丁基醚与甲醇为色谱纯,氢氧化钠、盐酸、硫酸、硫酸钠为分析纯,购买自国药集团化学试剂有限公司.

### 1.2 实验装置与操作流程

气浮泵实验装置安放在淮南市沿淮某水厂.该装置主要由 4 个透明有机玻璃柱(6 L)、一台多相流泵(20FPD05, Nikuni)、一个不锈钢气液分离罐(8 L)和一个循环水箱(20 L)组成(见图 1).每个气浮柱内安装有叶片搅拌装置,并连接有定时调速器.水厂的砂滤后水作为溶气系统的循环水.微气泡具体的产生过程如图 1 所示,气浮泵运转时来自循环水箱的循环水在其入口侧形成射流,并产生负压抽吸效应,空气经转子流量计在气浮泵入口自然吸入.气浮泵前端安装有多级叶轮,每级叶轮的额定转速可达 2 900 r/min,高速旋转的叶轮可以瞬间将吸入的空气剪碎为微气泡.同时,高度弥散微气泡在泵内高压的作用下快速溶解在循环水中,形成空气饱和循环水.然后一部分空气饱和循环水经过安装在

气浮柱底部释放器的减压作用,将之前溶解的空气以微气泡的形式投加到待处理水样中,这部分进入到气浮柱内的循环水与待处理水样的体积比控制在 1:10,而剩余的空气饱和循环水则回到循环水箱中.此外,气浮泵后设有气液分离罐,在促进空气溶解的同时,将未完全溶解的空气从系统中排出,以避免可能出现的大尺寸气泡对气浮效果的影响.



1—循环水箱; 2—真空度表; 3—空气转子流量计; 4—气浮泵; 5—气液分离罐; 6—压力表; 7—气浮柱; 8—浮后水取样点

图 1 气浮泵系统流程

Fig. 1 Schematic diagram of DAF pump system

根据壳聚糖的功能不同,实验分别按照两种程序开展:1)壳聚糖用作微气泡正电荷改性药剂;首先将 4 L 淮河原水转移到气浮柱内,将一定体积的水厂滤后水注入循环水箱中,并使用 0.2 mol/L 的 HCl 溶液将滤后水 pH 调节到所需的数值 ( $(7 \pm 0.1)$  或  $(5.5 \pm 0.1)$ ).在气浮柱中投加混凝剂(PACl),然后立即开启混凝搅拌装置,500 r/min 转速快速搅拌 1 min,100 r/min 转速搅拌 5 min.在上述混凝工序进行的过程中,将壳聚糖使用液加入到循环水箱中,并搅拌均匀.开启气浮泵,溶气系统在 0.5 MPa 的压力下溶气 2 min.同时,混凝工序结束,微气泡通过释放器引入气浮柱内.最后混凝后的原水经过 15 min 的气浮分离,在采样点取浮后水样进行监测分析.2)壳聚糖用作助凝剂;壳聚糖的投加点转移到气浮柱中,并且先于 PACl 投加.在原水中投加壳聚糖后,500 r/min 转速搅拌 1 min 之后再投加 PACl,其他程序保持不变.

### 1.3 淮河原水水质

实验原水取自淮河,实验开展期间,自 2015 年 11 月—2016 年 1 月,淮河处于冬季枯水期,淮河原水表现出低温、低浊的特征.具体水质参数如表 1 所示.

表 1 淮河原水水质(2015.11—2016.1)

Tab. 1 Basic water quality parameters of Huaihe River water (Nov. 2015 – Jan. 2016)

pH	水温/ $^{\circ}C$	浊度度/NTU	$UV_{254}/cm^{-1}$	DOC/( $mg \cdot L^{-1}$ )	硬度/( $mmol \cdot L^{-1}$ )	碱度/( $mmol \cdot L^{-1}$ )
7.39 ~ 7.56	4.2 ~ 9.6	6.3 ~ 21.5	0.082 ~ 0.106	4.11 ~ 5.27	1.21 ~ 1.49	0.97 ~ 1.23

## 1.4 分析方法

UV<sub>254</sub> 选用哈希 DR5000 型分光光度计测定; DOC 采用岛津 TOC - V CPH 型 TOC 检测仪; 浑浊度采用哈希 2100P 浑浊度分析仪测定; 溶液 pH 选用雷磁 PHS - 3C 酸度计检测; 浮后水中剩余颗粒物的 Zeta 电位利用上海中晨 JS94H 型微电泳仪测定; 壳聚糖分子电荷密度采用胶体滴定法测定, 以甲苯胺蓝为指示剂, 滴定前 PVSU 用 CTAB 进行标定。

水样首先经过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜, 滤后水中的溶解性有机物 (DOM) 分别经过超滤膜与树脂吸附系统, 按分子质量与亲、疏水性分离为不同的组分。其中膜分离试验采用上海膜速 MSC300 型超滤器, 有效容积 300 mL, 内有磁力搅拌装置, 驱动压力为高纯氮气, 压力为 0.2 MPa。超滤膜为美国 Millipore 公司产品, 截留分子质量分别为 1 ku、3 ku、10 ku, 将水中有机物划分为 4 个分子质量区间: <1 ku, 1~3 ku, 3~10 ku 和 >10 ku。采用西格玛 Supelite™ DAX - 8 与 Amberlite® XAD - 4 树脂将水样中的 DOM 按照亲、疏水性的不同分离为 3 个组分, 即亲水性物质 (Hi)、过渡亲水性物质 (Hs) 和疏水性物质 (Ho)。详细的操作流程可参考文献 [7]。

THMFP 与 HAAFP 试验方法按照美国 APHA Standard Method 5710 (1998) 进行。4 种三卤甲烷 (THM4), 三氯甲烷 (TCM)、一溴二氯甲烷 (BDCM)、二溴一氯甲烷 (DBCM)、三溴甲烷 (TBM), 根据 USEPA Method 551.1 的方法测定。气相色谱为 Agilent 7890A (ECD 检测器, HP - 5 30 m × 0.32 mm 硅胶柱)。5 种卤乙酸 (HAA5), 一氯乙酸 (MCAA) 二氯乙酸 (DCAA)、三氯乙酸 (TCAA)、一溴乙酸 (MBAA)、二溴乙酸 (DBAA), 根据 USEPA Method 552.3 的方法测定, 样品进入 GC - ECD 检测器之前, 需先经过甲基叔丁基醚萃取及酸性甲醇衍生化。具体实验步骤与色谱条件可参考文献 [8]。所有水质指标重复检查 3 次, 平均误差控制在 ±5% 内。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对浑浊度与有机物的去除

淮河原水处于低温低浊时期, 具体水质参数: DOC 为 4.35 mg/L, UV<sub>254</sub> 为 0.86 cm<sup>-1</sup>, 浑浊度为 7.45 NTU, pH 为 7.52, 水温为 6.8 °C, 气浮对原水中污染物的去除情况如图 2 所示。与单独采用 PACl 混凝相比, 壳聚糖用作助凝剂或微气泡表面改性剂, 均明显提升了气浮对原水中 DOC 与浑浊度的去除效果 (见图 2(a))。由于在壳聚糖双混凝剂气浮体系中 (dual coagulant DAF, ducoDAF), 当溶气系统

循环水 pH 为 7.0 或 5.5 时, 壳聚糖的助凝效果接近, 因此, 图中只给出了 ducoDAF 在 pH 为 7.0 时对污染物的去除情况。与之相对, 降低循环水的 pH 可以明显促进壳聚糖改性气浮 (positive modification DAF, posiDAF) 对污染物的去除。以 DOC 为例, 壳聚糖与 PACl 投加比例为 0.2 ([CH]:[Al] = 0.2), 且循环水 pH 为 5.5 时, posiDAF 对 DOC 的平均去除率为 25.6%, 分别比 ducoDAF 和 posiDAF 在循环水 pH 为 7.0 时的去除率高出 6.1% 与 8.0%。

在 ducoDAF 中, 壳聚糖对致浊颗粒物的助凝效果显著, 浑浊度的最优去除率高达 86.2%。分析主要絮凝机理为吸附架桥<sup>[9]</sup>。而对于 posiDAF, 在循环水 pH 为 7.0 与 5.5 的情况下, 浑浊度的最优去除率分别为 83.6% 与 89.8%。3 种药剂投加方案对应的浮后水剩余浑浊度分别为 1.03、1.22 和 0.76 NTU。

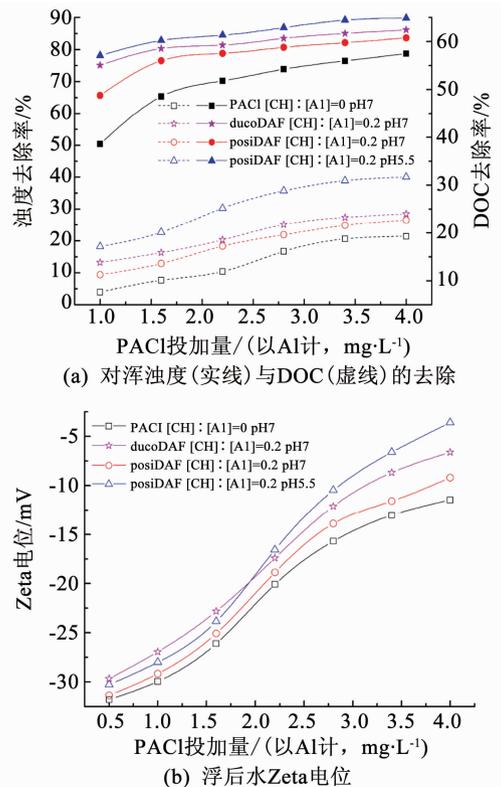


图 2 不同药剂投加方式时 DAF 运行影响

Fig. 2 Performance of DAF under different dosing schemes

在单独使用 PACl 混凝时, 随着 PACl 投量的增加, 浮后水剩余颗粒物 zeta 电位逐渐升高 (见图 2(b))。循环水 pH 为 7.0 时, 壳聚糖微气泡改性剂的引入并未对 posiDAF 浮后水 Zeta 电位产生明显的提升。循环水 pH 为 5.5, 且壳聚糖投加量 ≤ 1.6 mg/L 时, posiDAF 浮后水 Zeta 电位略低于 ducoDAF 在 pH 为 7.0 的 Zeta 电位, 之后伴随壳聚糖投加量的升高, 前者逐渐超过后者。原因可以归结为: 在壳聚糖投加量低时, 大多数壳聚糖分子黏附在

微气泡表面,壳聚糖在浮后水中的残余量及对 Zeta 电位的影响较小.随着壳聚糖投加量的增大,浮后水中残余壳聚糖的量有所上升,加之壳聚糖在 pH 为 5.5 时的正电荷密度要明显高于 pH 为 7.0 时,最终导致 posiDAF 在 pH 为 5.5 时的浮后水 Zeta 电位实现反超.但是 posiDAF 在循环水 pH 为 5.5,且壳聚糖投加量为 0.44 ~ 0.8 mg/L 时,浮后水 Zeta 电位的增幅维持在 3.51 ~ 7.85 mV 内.与 Rao 等<sup>[10]</sup>在利用正电荷改性微气泡对藻细胞进行分离的研究中所报导的浮后水稳态 Zeta 电位的增幅接近.这说明降低循环水 pH 对壳聚糖在微气泡表面的黏附效率影响有限,大多数壳聚糖分子仍紧密地黏附在微气泡表面,仅有少许残留在浮后水中.

此外,当循环水 pH 为 5.5 时,浮后水 pH 由原水初始值 7.52 降低为 7.03.酸性循环水的引入并未造成浮后水 pH 的明显变化.这主要归功于:一方面,淮河原水较高的酸碱缓冲强度;另一方面,实验过程中进入到气浮柱内的循环水水量较低,仅为原水水量的 10%.同时,在生产性气浮工艺中,溶气系统循环水也只占待处理水量的 8% ~ 12%.因此,与消耗大量酸碱对原水 pH 进行调节相比,对气浮溶气系统循环水进行酸度调节更具经济可行性.

## 2.2 对不同有机物组分的去除

淮河原水水质条件不变,壳聚糖与 PACl 投加量(以 Al 计)分别为 0.8 与 4 mg/L 时,ducoDAF 与 posiDAF 对不同 NOM 组分的去除如图 3 所示.原水中亲水性有机物(Hi)与低分子质量有机物(<3 ku)质量浓度分别为 1.7、2.9 mg/L,均在其各自的分离体系中处于主导地位.马军等<sup>[11]</sup>在 NOM 微气泡分离实验中指出,较亲水性有机物,疏水性的腐殖质类物质更容易黏附在微气泡表面.晏明全等<sup>[12]</sup>在常规混凝-气浮工艺对 NOM 去除实验中也得到了相似的结论.这一论断似乎也适用于本研究中的气浮工艺.

当壳聚糖用作助凝剂时,ducoDAF 对疏水性有机物(Ho)与中、高分子质量有机物(3 ~ 10 ku 和 >10 ku)的去除率要高于其他有机物组分.当循环水 pH 为 7.0 时,positDAF 对各有机物组分的去除仍遵循这一规律.然而在循环水 pH 由 7.0 减小为 5.5 后,positDAF 对小分子质量有机物(<3 ku)的去除率增加了 6.9%,对 Hi 及过渡亲水性有机物(Hs)的去除率也由 18.8% 提升到 28.4%.同时,positDAF 浮后水中大分子质量有机物(>10 ku)与 Ho 的质量浓度均达到最小值,分别为 0.2 与 0.6 mg/L.因此,循环水 pH 的降低,在保障大分子、疏水性 NOM 组分去除的同时,明显促进了 positDAF 对小分子、亲水性 NOM 组分的去除.关于不同 NOM 组分与微气

泡的相互作用机理将在 2.4 节进行详细讨论.

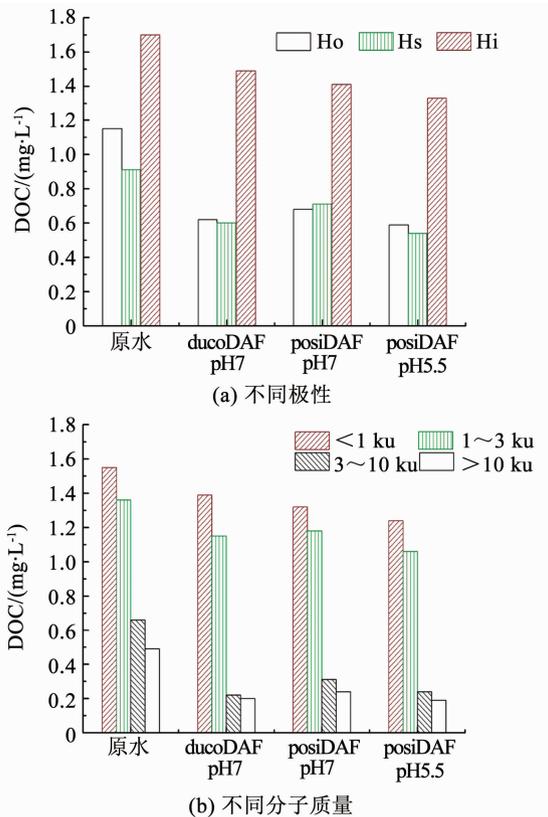


图 3 DAF 对溶解性有机物的去除

Fig. 3 Removal of DOM fractions by DAF

## 2.3 对 THM4FP 与 HAA5FP 的去除

为了进一步考察 posiDAF 在强化有机物去除方面的实际效果,对同一原水水质条件,不同药剂投加方案下,气浮对 THM4FP 与 HAA5FP 的去除情况进行了研究,其中壳聚糖与 PACl 投加量(以 Al 计)分别为 0.8 与 4 mg/L.如图 4(a)所示,原水中 THM4 前体物的质量浓度约为 225.6  $\mu\text{g/L}$ .当壳聚糖用作助凝剂时,ducoDAF 对其去除率为 31.4%.而在壳聚糖作为微气泡表面改性剂,循环水 pH 为 7.0 与 5.5 时,positDAF 对 THM4 前体物的去除率分别为 25.2% 与 35.6%.其中 TCM 前体物在原水 THM4FP 中占主导地位,约为 104.7  $\mu\text{g/L}$ .在 3 种药剂投加方案中,positDAF 在循环水 pH 为 5.5 时,对 TCM 前体物的去除率达到最高 37.5%.

当壳聚糖用作助凝剂时,ducoDAF 对 HAA5 前驱物的去除表现出明显的选择性.例如,作为 HAA5FP 最主要的两种成份,DCAA 与 TCAA 前体物的质量浓度分别为 86.8、67.9  $\mu\text{g/L}$ .ducoDAF 对 TCAA 的去除率约为 25.6%,而对 DCAA 的去除率却仅为 13.5%(见图 4(b)).造成这一结果的主要原因是 TCAA 与 DCAA 前体物的不同以及 ducoDAF 对它们的差异性去除.Croue 等<sup>[13]</sup>对比研究了亲、疏水性 NOM 组分的消毒副产物生成势,指出 DCAA

的前体物主要由亲水性有机物组成,而 TCAA 前体物则主要为疏水性腐殖质类物质. Hua 与 Reckhow<sup>[7]</sup>在之后的研究中也得到类似结论,发现 DCAA 与 TCAA 由不同的前驱物经过不同的反应途径生成,其中疏水性、大分子 NOM 在氯化反应过程中较易生成 TCAA,而亲水性、小分子有机物 (<0.5 ku)对 DCAA 的贡献最大.此外,通过之前 2.2 节的分析可知 ducoDAF 对疏水性 NOM 存在优先去除,这也最终表现为 ducoDAF 对 TCAA 生成势的优先控制.然而在 posiDAF 体系中,将循环水 pH 由 7.0 减小为 5.5,可以显著增加其对 DCAA 前体物的去除率,增幅达 16.3%. DCAA 与 TCAA 的去除率均达到最高的 26.7% 与 30.2%.同时,由于 DCAA 与 TCAA 为 HAA5 的主要组分, HAA5FP 的去除率也得到明显提升,由 pH 为 7.0 时的 15.6% 上升为 pH 为 5.5 时的 28.8%.此部分实验结果也进一步证实降低溶气系统循环水 pH,可以在保证 TCAA 前体物去除的基础上,促进 posiDAF 对 DCAA 前体物中小分子、亲水性有机物的强化去除.

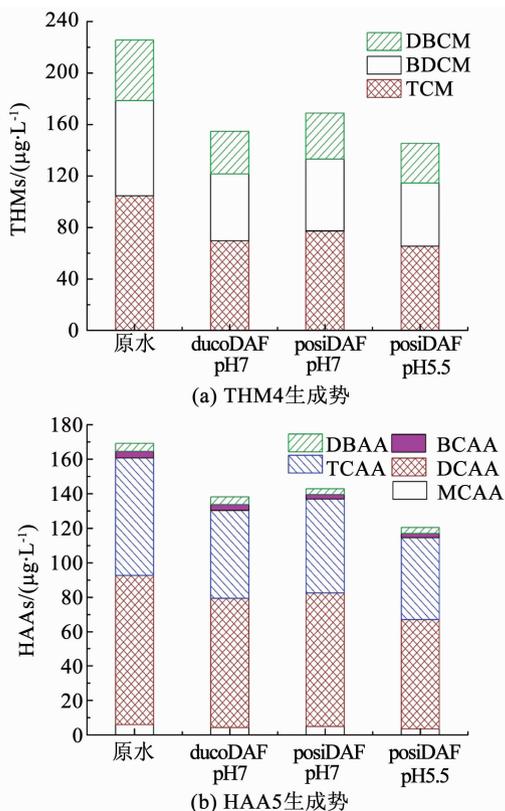


图 4 DAF 对 THM4 与 HAA5 生成势的去除

Fig. 4 Removal of THM4 and HAA5 formation potentials by DAF

## 2.4 NOM 去除机理分析

壳聚糖改性气浮在 NOM 去除过程中所表现出的对溶气系统循环水 pH 的依赖性,与 pH 对壳聚糖分子正电荷密度的影响密切相关.壳聚糖分子中氨基的 pKa 约为 6.3.壳聚糖分子主链上氨基的质子

化水平决定着壳聚糖的正电荷密度,也同样左右着壳聚糖改性微气泡的表面特性.如图 5 所示,pH 越低壳聚糖正电荷密度越高,当 pH 大于 5.5 时,随 pH 增加,壳聚糖分子的正电荷密度迅速减小,当 pH 为 8.2 时,其电荷密度接近为零.因此,壳聚糖投加在 pH 为 7.0 的循环水中,仅有一小部分氨基处于质子化状态,当循环水 pH 为 5.5 时,壳聚糖分子大部分氨基处于质子化状态( $-NH_3^+$ ).

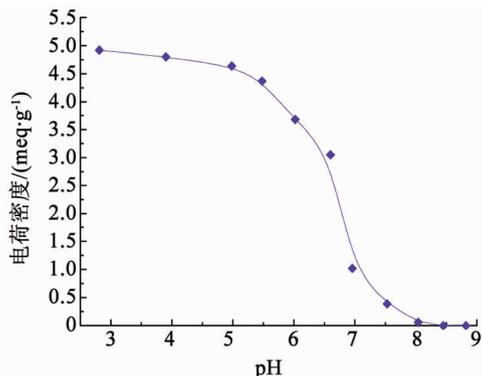


图 5 壳聚糖分子正电荷密度随 pH 的变化

Fig. 5 Variation of cationic charge density of chitosan molecule with pH values

微气泡改性气浮对 NOM 组分的差异性去除,表明各 NOM 组分在与微气泡相互作用时遵循不同的机理.在疏水力的作用下,中、高分子质量水平的疏水性有机物易于与微气泡结合<sup>[14]</sup>.在这一过程中微气泡表面的电荷性质并非决定性因素.尽管学术界对疏水力的具体特征了解并不透彻,但是无论通过理论分析,还是利用原子力显微镜直接进行测量,均证实了疏水力的存在<sup>[15]</sup>.而与疏水性有机物相比,亲水性有机物组分的气浮分离机理变得些许复杂.对于亲水酸性有机物,静电引力可能在其与微气泡相互作用的过程中起主导作用.在 posiDAF 中,当循环水 pH 由 7.0 调低为 5.5 时,附着在微气泡表面的壳聚糖分子正电荷密度明显升高,会促进带负电荷的亲水性有机物向微气泡表面的黏附.此外,有研究指出吸附在蒙脱石颗粒表面的小分子有机体会通过氢键作用与  $NH_4^+$  离子结合,并促进后者向蒙脱石表面的积聚<sup>[16]</sup>.而壳聚糖分子中包含大量质子化的  $-NH_3^+$ .同时,丰富的氢键供体与受体存在于微气泡表面的滑动层中<sup>[17]</sup>.基于此,可以推断氢键结合在壳聚糖改性微气泡对亲水性、小分子有机物的强化去除过程中也发挥了促进作用.广阔分子间氢键网络在亲水性有机物、壳聚糖分子及微气泡表面之间架设起牢固的纽带,使三者紧密地结合在一起.

## 3 结 论

1) 通过在气浮溶气系统中投加壳聚糖对微气

泡表面实现了正电荷改性. 循环水 pH 对壳聚糖改性气浮除污效果有直接影响. 当循环水 pH 为 5.5 时( < 壳聚糖 pKa), 壳聚糖改性气浮对低温、低浊淮河原水中污染物的去除要优于壳聚糖双混凝剂气浮.

2) 壳聚糖用作助凝剂时, 气浮对 Hi 的去除有限. 然而, 当壳聚糖用作微气泡改性剂时, 在溶气系统循环水 pH 由 7.0 减小为 5.5 后, 气浮对小分子质量 NOM( < 3 ku) 去除率增加了 6.9%, 同时 Hi 与 Hs 的去除率由 18.8% 升高为 28.4%. 此外, THMFP 与 HAAFP 的气浮分离效率也分别增加了约 10.4% 和 13.2%.

3) NOM 在与微气泡相互结合的过程中, 大分子、疏水性有机物主要由疏水力主导, 而小分子、亲水性有机物则受静电引力与氢键的共同作用. 壳聚糖微气泡改性技术为气浮工艺在饮用水处理过程中强化 NOM 的去除提供了新选择.

## 参考文献

- [1] EDZWALD J K. Dissolved air flotation and me[J]. *Water Research*, 2010, 44(7): 2077–2106. DOI:10.1016/j.watres.2009.12.040.
- [2] 鲁金凤, 杜智, 马军, 等. 高级氧化组合工艺协同净化微污染水的示范生产实验[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2017, 49(2): 20–25. LU Jingfeng, DU Zhi, MA Jun, et al. Demonstrative and productive experimental research on synergistic purification of the micro-polluted water by advanced oxidation combined process[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2017, 49(2): 20–25. DOI:10.11918/j.issn.0367.2017.02.004.
- [3] TAKAHASHI M. zeta potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(46): 21858–21864. DOI:10.1021/jp0445270.
- [4] HAN M Y, KIM M K, SHIN M S. Generation of a positively charged bubble and its possible mechanism of formation[J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology AQUA*, 2006, 55(7/8): 471–478. DOI:10.2166/aqua.2006.055.
- [5] HENDERSON R K, PARSONS S A, JEFFERSON B, et al. The potential for using bubble modification chemicals in dissolved air flotation for algae removal[J]. *Separation Science and Technology*, 2009, 44(9): 1923–1940. DOI:10.1080/01496390902955628.
- [6] YAP R K L, WHITTAKER M R, HENDERSON R K, et al. Hydrophobically-associating cationic polymers as micro-bubble surface modifiers in dissolved air flotation for cyanobacteria cell separation[J]. *Water Research*, 2014, 61: 253–262. DOI:10.1016/j.watres.2014.05.032.
- [7] HUA G, RECKHOW D A. Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(9): 3309–3315. DOI:10.1021/es062178c.
- [8] SHI Y L, YANG J, MA J, et al. Feasibility of bubble surface modification for natural organic matter removal from river water using dissolved air flotation[J]. *Frontier of Environmental Science & Engineering*, 2017, 11: 10. DOI:10.1007/s11783-017-0954-2.
- [9] 刘秉涛, 姜安玺, 李瑞涛. 给水絮凝处理中壳聚糖的助凝作用和机理[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2008, 40(12): 1945–1948. LIU Bingtao, JIANG Anxi, LI Ruitao. Effect and mechanism of chitosan coagulation aid in flocculation treatment of water supply[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2008, 40(12): 1945–1948.
- [10] RAO N R H, YAP R, HENDERSON R K, et al. Algae flotation using posiDAF: A comparison of polymers as bubble surface modifiers[C]//Proceeding of the 7th International Conference of Flotation in Water and Wastewater Systems. Toulouse, France, 2016: 168–175.
- [11] MA J, JIANG J, PANG S. Adsorptive fractionation of humic acid at air-water interfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(14): 4959–4964. DOI:10.1021/es070238o
- [12] YAN M, WANG D, YOU S, et al. Enhanced coagulation in a typical North-China water treatment plant[J]. *Water Research*, 2006, 40(19): 3621–3627. DOI:10.1016/j.watres.2006.05.044.
- [13] CROUE J P, VIOLLEAU D, LABOUYRIE L. Disinfection by-product formation potentials of hydrophobic and hydrophilic natural organic matter fractions: a comparison between a low-and a high-humic water[J]. *ACS Symposium Series*, 2000, 761: 139–153.
- [14] LENHART J J, SAIERS J E. Adsorption of natural organic matter to air-water interfaces during transport through unsaturated porous media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(1): 120–126. DOI:10.1021/es034409 a.
- [15] ISHIDA N. Direct measurement of hydrophobic particle-bubble interactions in aqueous solutions by atomic force microscopy: Effect of particle hydrophobicity[J]. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 300(3): 293–299. DOI:10.1016/j.colsurfa.2007.02.003.
- [16] ZHANG W, CHEN X, ZHOU J, et al. Influence of humic acid on interaction of ammonium and potassium ions on clay minerals[J]. *Soil Science Society of China*, 2013, 23(4): 493–502. DOI:10.1016/S1002-0160(13)60042-9.
- [17] BEATTIE J K, DJERDJEV A M, WARR G G. The surface of neat water is basic[J]. *Faraday Discussions*, 2009, 141: 31–39. DOI:10.1039/B805266B.

(编辑 刘 彤)