

城市缓流河道颗粒物分布规律及混凝时间分析

付传奇^{1,2}, 孙力平^{1,2}, 王 栋^{1,2}, 张成若^{1,2}, 马笑云¹, 柴健越¹,
冉 铮¹

(1. 天津城建大学 环境与市政工程学院, 天津 300384; 2. 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384)

摘 要: 针对城市缓流河道的季节性色度和浊度增加现象,考察了水体颗粒污染物粒径分布的变化规律,分析了各级颗粒粒径与 COD 的关系,并进行了氧化试验,探讨了水体季节性色度和浊度增加的原因。结果表明,颗粒物的分布分为3个阶段:布朗运动对抗重力阶段(3月—5月),该阶段颗粒沉降,颗粒粒径分布较窄;颗粒聚集增长阶段(水体黑臭时段,6月—8月),该阶段颗粒聚集生长,粒径分布范围迅速增大;颗粒沉降阶段(9月以后),该阶段大颗粒沉降解体,小颗粒含量增加。同时发现,颗粒物之间能够相互聚集,大颗粒的形成以小颗粒为核心,有机物促使无机颗粒聚集生长,无机颗粒物粒径小于200 μm 。混凝可有效控制水体中颗粒物的聚集与增大,并可控制 TP 浓度,且最佳控制时间为5月,混凝剂投加量较其他时间可减少60%以上,该阶段 AlCl_3 投加量为3 mg/L,年内可使出水不再发生黑臭与富营养化现象。

关键词: 城市缓流水体; 颗粒形态; 聚集机理; 黑臭水体; 粒径分布; 混凝

中图分类号: TU992 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)23-0069-06

Distribution of Particles in Urban Slow-flowing River and Analysis of Coagulation Time

FU Chuan-qi^{1,2}, SUN Li-ping^{1,2}, WANG Dong^{1,2}, ZHANG Cheng-ruo^{1,2},
MA Xiao-yun¹, CHAI Jian-yue¹, RAN Zheng¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract: In view of the seasonal chroma and turbidity increase of urban slow-flowing river, the variation of particle size distribution was investigated, the relationship of particle size and COD was analyzed, the oxidation experiment was carried out, and the reasons for the seasonal chroma and turbidity increase of water bodies were discussed. The results showed that the distribution of particles could be divided into three stages: Brownian motion against gravity stage (March to May), in which the particles settled but the distribution of particle size was narrow; particle aggregation and growth stage, also known as water blacking period (June to August), in which particle aggregated and particle size distribution increased rapidly; particle sedimentation stage (after September), in which large particles settled down and disintegrated leading to the increase of small particles. It was also found that particles could be aggre-

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07106001)

通信作者: 孙力平 E-mail: slpyqs@vip.sina.com

gated with each other, and the formation of large particles was based on small particles. Organics promoted the aggregation and growth of inorganic particles, and the diameter of inorganic particles was less than 200 μm . Coagulation could effectively restrain the aggregation and growth of the particles in water and control TP concentration. May was the optimal control time, and the dosage of coagulant could be reduced by more than 60% compared with other time. In this stage, the dosage of AlCl_3 was 3 mg/L, no black-odor and eutrophication of the effluent occurred within the year.

Key words: urban slow-flowing river; particle morphology; aggregation mechanism; black-odor water; size distribution; coagulation

近年来,城市水体接纳了大量污水厂出水和径流雨水,使水体出现全年性或季节性黑臭^[1]。城市水体多为缓流水体,水质易恶化。颗粒物是水体中的主要污染物质,其表面具有大量的活性官能团,通过界面交换与界面效应使其与水体发黑现象产生了直接联系^[2]。同时,硅藻、蓝藻及放线菌等微生物易附着于颗粒物上,其生物代谢或细胞破裂释放出各类易检出臭味污染物,导致水体致臭^[3,4]。可见,颗粒物是致黑的主要污染物与致臭微生物的附着载体。粒径影响颗粒的比表面积,是颗粒物的重要属性,目前国内对颗粒物的研究多集中于其空间分布方面^[5,6]。混凝是水处理过程中重要的技术手段,采用混凝去除水体颗粒物以控制水体黑臭理论上可行,但采用混凝控制水体黑臭的研究还较少。

笔者以天津市缓流河道为研究对象,在分析颗粒粒径分布规律的基础上,揭示了颗粒物形态变化规律及机理,探究了河道水混凝的最佳时间,旨在为城市缓流水体的水污染防治工作提供参考。

1 研究区域与方法

1.1 研究区域概况与采样过程

研究区域的水体春季呈灰褐色,夏初至秋末呈棕绿色,为典型城市缓流和季节性黑臭水体。试验时间为2016年9月—2017年8月(2016年11月—

2017年2月为河道冰期,试验暂停)。研究区域平均水深为3.5 m,采样水深为上层水面以下0.5 m,水样采集装置为有机玻璃采水器。pH值、浊度、溶解氧(DO)、温度、透明度等指标现场测定。水样采集后,立即送往实验室,所有指标均当天测定。

1.2 监测分析方法

过滤试验采用混合系微孔滤膜,直径为50 mm,选用100、40、8、5、3、1.2、0.45、0.15 μm 各级孔径,采用SHB-IV双A型循环水式真空泵进行抽滤。为防止污染,使用的玻璃器材需提前置于铬洗液中浸泡2 h以上。各级滤膜过滤水样之前,预先抽滤300 mL超纯水,为防止滤膜渗出,过滤开始后先弃去50 mL初始滤液。颗粒粒径分布采用Malvern3000激光粒度仪进行分析。

TP采用过硫酸钾消解钼酸铵分光光度法测定,COD采用快速消解分光光度法测定,pH值、DO、温度采用WTW-Multiple便携式水质分析仪测定,浊度采用HACH2100Q型浊度计测定,透明度采用黑白盘法测定。

2 结果与讨论

2.1 研究区域水质

以每月中旬5 d的实测数据平均值为当月数据,研究区域具体水质见表1。

表1 研究区域水质情况

Tab.1 Water quality of study area

项 目	浊度/NTU	温度/℃	pH值	透明度/cm	溶解氧/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TP/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
2016年9月	25.60	19.4	8.01	56	6.44	1.44	110.24
2016年10月	11.70	12.5	7.92	64	6.03	2.07	97.45
2017年3月	5.83	11.5	7.80	78	7.25	1.11	30.44
2017年4月	9.06	18.6	6.70	80	7.08	0.77	70.73
2017年5月	5.08	20.6	7.00	82	5.37	2.72	81.65
2017年6月	50.70	28.5	8.56	57	0.05	1.82	135.20
2017年7月	11.30	32.1	8.75	70	8.75	1.43	91.68
2017年8月	16.33	27.1	7.46	62	8.98	2.72	105.20

对比《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002),由表1可知,采样点河道水质为劣V类。2016年9月—10月期间,研究区域水体温度降低,浊度、溶解氧与COD下降,透明度和TP浓度增加,总体水质转好。2017年3月—5月期间,河道水体温度逐渐上升,但此阶段浊度相对较低,水体透明度维持在78~82 cm之间。5月水体溶解氧含量下降,但仍达到了5.37 mg/L,TP与COD升高,此时水体的浊度最低,而TP浓度最高,该现象与贡丹燕等人^[6]得到的结果一致。6月水体温度迅速上升,透明度与TP浓度下降,pH值明显升高,COD显著增大,水体发生黑臭现象,实际观测到表层水体出现大量“绿色浮渣”,藻类大量繁殖,致使水体浊度急剧增大,水体呈藻华状态,同时溶解氧下降至0.05 mg/L,水体环境接近厌氧,7月、8月水体各项指标较6月有所好转。分析原因,可能是大量降雨稀释了河道水体。

2.2 颗粒粒径与时间分布特征

研究区域水体颗粒物中值粒径($d_{0.5}$)的变化如图1所示。

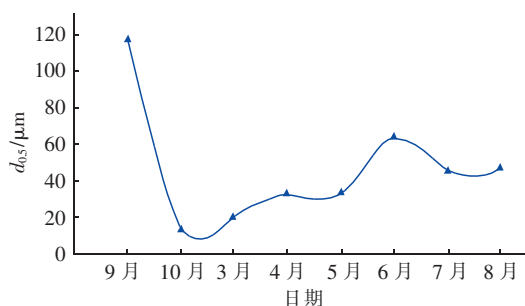


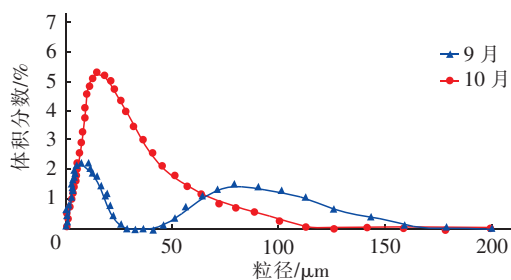
图1 研究区域水体 $d_{0.5}$ 的变化

Fig.1 Change of $d_{0.5}$ in study area

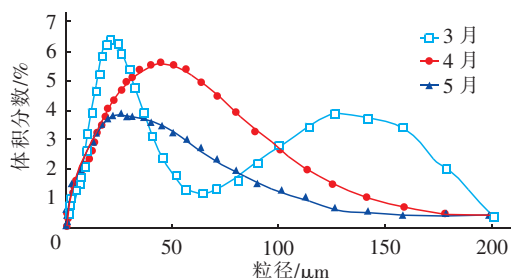
由图1可知, $d_{0.5}$ 从2016年9月开始先降后升,2017年5月—6月期间增长显著。监测期间,2016年9月的 $d_{0.5}$ 值最高,为116.6 μm ,2016年10月的 $d_{0.5}$ 值最低,为13.3 μm 。推测原因,从9月开始水体温度逐渐下降,微生物生长活动代谢减弱,并逐步分解衰亡,使得大颗粒沉降,粒径减小。3月—5月, $d_{0.5}$ 变化缓慢,仅从20.7 μm 增加到33.2 μm ;5月之后,颗粒 $d_{0.5}$ 迅速增大,6月达到63.3 μm ,而后6月—7月减小,8月与7月持平。受温度的影响,6月粒径增大,颗粒布朗运动加剧,同时藻类、微生物快速生长;而7月—8月期间, $d_{0.5}$ 受降雨影响,大量雨水径流进入河道,使得水体混合层深度增加,藻类

生长与颗粒聚集破坏了水体环境^[7],颗粒表面性质变化,部分大颗粒分解, $d_{0.5}$ 减小;大量降雨也使得8月水体温度降低,不利于颗粒聚集^[8]。

不同时间的水体颗粒物粒径分布结果如图2所示。从图2(a)可以看出,9月—10月,颗粒物分布由双峰逐渐变为峰值约为25 μm 的单峰,这两个月的粒径均小于200 μm ,分布区间变窄,大颗粒减少,而小颗粒的体积分数升高。这是由于9月—10月水温下降,造成大颗粒沉降,同时藻类及微生物等死亡,使颗粒分解,粒径减小,TP浓度升高。从图2(b)可以看出,3月—5月,水体总体表现为小颗粒沉降,颗粒粒径仍小于200 μm ,分布较窄。3月水体颗粒呈双峰分布可能是由于北方寒冷,冰冻期刚过,水温升高引起水体异重流,从而导致底泥扰动,4月颗粒粒径变为单峰分布且主要集中在小粒径范围内。4月—5月期间,小颗粒的体积分数下降,颗粒沉降,5月颗粒物粒径较小且呈单峰分布。从图2(c)可以看出,6月颗粒粒径分布显著增大且呈双峰状,颗粒分布变宽,粒径增加至750 μm ,大颗粒的体积分数明显增多,而较小峰值的颗粒与5月粒径分布相似、体积分数接近,表明6月颗粒与5月颗粒存在一定关联。从图2(d)可以看出,7月与8月的颗粒分布整体类似,但8月的分布曲线较7月略微向左移动,7月和8月的小颗粒粒径分布与6月的相似,而大颗粒的体积分数较6月明显下降,分析认为,7月和8月水体同样含有较大颗粒物,但降雨使其体积分数下降。



a. 2016年9月—10月



b. 2017年3月—5月

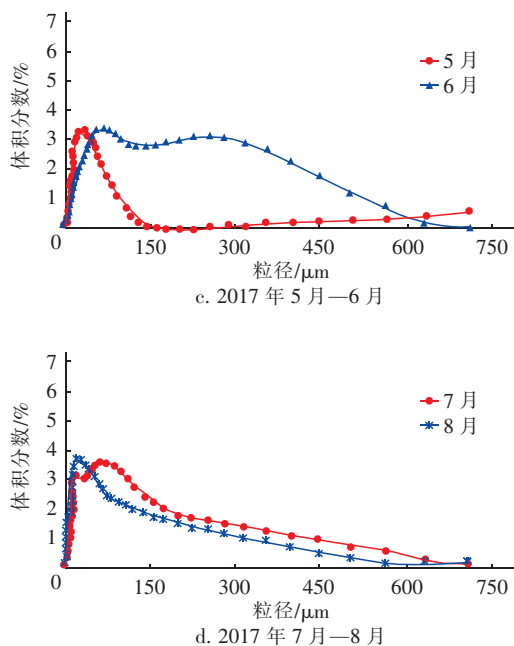


图2 研究区域不同月份的颗粒粒径分布

Fig. 2 Particles size distribution of study area in different months

对比文献[5]、[6],将上述颗粒粒径的变化分为3个阶段:第一阶段,3月—5月,颗粒浓度较低,粒径分布范围较窄,粒径体积分数较小,此阶段水体呈低温低浊状态,水体温度平均为15.7℃,浊度平均为9.39 NTU,影响水体颗粒物形态分布的主要因素为动力学稳定性,即布朗运动对抗重力,由于水体温度低,天然水体中颗粒布朗运动较缓,不足以抵抗重力,故而水中颗粒易于沉降,粒径分布范围较窄;第二阶段,6月—8月,该阶段颗粒聚集增大,粒径分布范围变大,体积分数升高,此阶段水体温度、浊度急剧升高,影响水体颗粒形态分布的主要因素为聚集稳定性,颗粒的布朗运动加剧,同时水温异重流使得底泥上浮,水体中微生物活动、繁殖速度加快,藻类及细菌开始在颗粒物表面附着,颗粒聚集增大,电性改变,从而使得憎水颗粒带电互斥,亲水颗粒碰撞聚集受水化膜阻碍,水体呈现黑臭;第三阶段,9月之后,该阶段大颗粒沉降,粒径分布变窄,而小颗粒体积分数升高,影响水中颗粒物形态分布的主要因素为温度,从9月开始,水体温度迅速降低,微生物代谢活动日趋缓慢,并且随着10月温度的进一步降低,水体中藻类及微生物逐渐衰亡,大颗粒沉降,微生物残体分解,从而导致颗粒粒径分布范围变窄,小颗粒体积分数升高。

2.3 颗粒粒径分布与COD的关系

试验结果表明,水体45.97%的COD存在于过0.15 μm滤膜后样品中,而粒径<0.15 μm的颗粒体积分数接近于零,表明该部分COD主要为溶解性有机物。而54.03%的COD能够随大于0.15 μm的颗粒物被截留。图3为6月份时研究区域水体中颗粒物粒径分布与COD的关系。可知,粒径>8 μm颗粒物的体积分数和COD占比均较高,其中粒径范围为>100、40~100和8~40 μm的颗粒体积分数分别为37.35%、25.41%和26.72%,这些颗粒物分别占总COD的19.23%、12.88%和7.11%。可以看出,较大颗粒粒径(>100 μm)的体积分数和占COD的比例最高,40~100 μm和8~40 μm颗粒的体积分数和COD占比逐渐减少。上述结果表明,有机物参与了颗粒物聚集、生长与沉降过程。

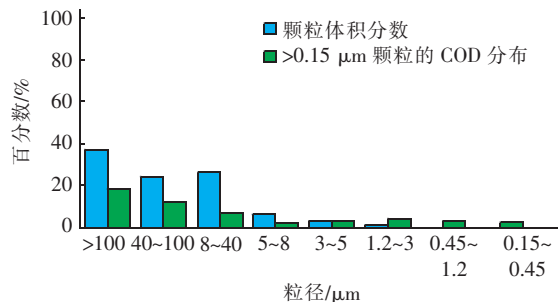


图3 颗粒粒径分布与COD的关系

Fig. 3 Relationship between particle size distribution and COD

2.4 颗粒聚集机理

通过投加KMnO₄氧化有机颗粒物,分析有机物与无机颗粒之间的相互作用关系,从而分析颗粒物的聚集与形成机理,图4为KMnO₄对颗粒物粒径分布的影响。可知,未投加KMnO₄前,6月河道水中颗粒物呈双峰分布,峰值颗粒粒径为50和250 μm,且二者体积分数接近。投加1 mg/L KMnO₄后,静置20 min,河道水中200~700 μm的较大颗粒物质体积分数急剧减小,同时小颗粒(<150 μm)体积分数升高,表明KMnO₄可以氧化大颗粒表面附着、包裹的有机物^[9],从而使得大颗粒降解为小颗粒。Qi等人^[10]指出,KMnO₄氧化剂投加量小于3.18 mg/L时,在氧化颗粒表面有机物的同时,能够维持藻类等生物颗粒物的完整性破坏小于10%。本试验中KMnO₄投量为1 mg/L,且6月河道水样氧化后颗粒粒径分布与5月类似,证明较大粒径(>200 μm)颗

粒由有机物裹挟小颗粒物($<200\ \mu\text{m}$)聚集生长而成。同时,以5月小颗粒物($<200\ \mu\text{m}$)为研究对象,分别向水样中投加0.8、0.9、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0 mg/L的 KMnO_4 后发现,颗粒粒径分布并无明显变化,而且主要分布在20~80 μm ,表明粒径 $<200\ \mu\text{m}$ 的颗粒物主要为无机颗粒物。

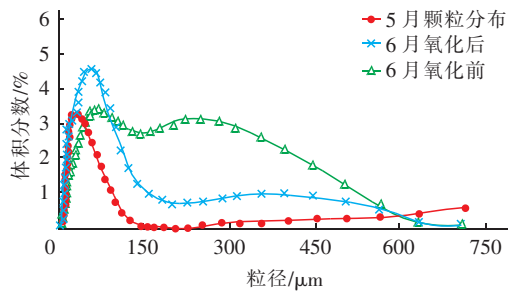


图4 KMnO_4 对颗粒粒径分布的影响

Fig. 4 Effect of KMnO_4 on particle size distribution

综上所述,水体中大颗粒物($>200\ \mu\text{m}$)由无机颗粒物($<200\ \mu\text{m}$)聚集生长而成,并且有机物和藻类等微生物附着于小颗粒物($<200\ \mu\text{m}$)表面,吸附及代谢活动改变了颗粒物表面特性,使其易于聚集。

2.5 最佳混凝时间

通过混凝试验(试验规模为50 L,混凝剂为 AlCl_3 ,投量为1 mg/L),筛选了年内混凝处理季节性黑臭水体的最适时间,对比了3月、5月、6月混凝剂投加量及处理效果。混凝参数:快速混合1 min、 G 值为 $700\ \text{s}^{-1}$,慢速絮凝15 min、 G 值为 $30\ \text{s}^{-1}$,静置30 min后取上清液检测相关指标。试验结果表明,当3月、5月、6月的混凝剂投加量分别为10、3和9 mg/L时,浊度去除率分别为54%、73%和69%,TP去除率分别为91%、94%和71%。可以看出,5月的混凝剂投加量最少,但是处理效果最佳。此外,分别将上述不同混凝剂投加时间的出水在露天环境下放置200、150、120 d,结果均未出现水体黑臭与富营养化现象。

水体颗粒物的聚集与演化如图5所示。可以看出,颗粒物作为营养盐的“源”与“汇”^[11],成为藻类等微生物的着生载体,附着于颗粒物上的藻类通过生命代谢产生有机物,可反馈作用于颗粒物,有机物使无机颗粒聚集生长,进而吸附更多的颗粒物与营养盐,使得藻类快速生长,水体呈现藻华与色度、浊度加重现象。混凝可同时去除水体中颗粒物与营养物,也可有效去除富营养化水体中的藻类^[12]。混凝

可去除颗粒物,使藻类失去能够快速附着的载体;混凝也可去除营养盐,从而限制水体藻类等微生物的生长;同时,混凝也能去除藻类,可从根本上控制水体的色度和浊度。混凝的最佳时间为5月,此时水体浊度相对较低,混凝剂投加量较少,相较于其他时间节点投药量可减少60%以上,且除磷效果较好,出水年内不再发生黑臭与富营养化现象。

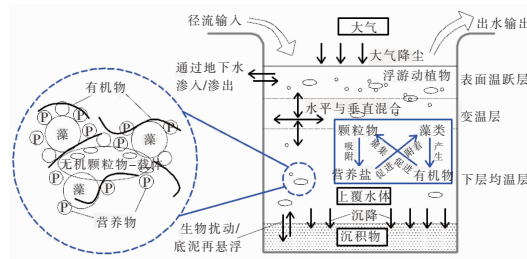


图5 水体颗粒物的聚集与演化

Fig. 5 Aggregation and evolution of particle in water

3 结论

① 城市缓流水体颗粒形态和分布情况呈阶段性变化,受温度影响显著,具体分为布朗运动对抗重力(3月—5月)、颗粒聚集生长(6月—8月)及颗粒沉降(9月以后)3个阶段,各阶段水质特征表现不同,影响颗粒形态分布的因素不一。

② 水体中的微生物、藻类等聚集生长均以水中核心无机颗粒物(粒径 $<200\ \mu\text{m}$)为载体,而其代谢产生的有机物在无机颗粒物表面的聚集使得颗粒物粒径增大为大颗粒(粒径 $>200\ \mu\text{m}$)。

③ 在颗粒物聚集生长的前段采用混凝处理河水,可在脱除营养盐限制水体藻类等微生物生长的同时去除核心载体颗粒物,从而有效控制水体浊度和色度的增加。混凝的最佳时间为5月,该阶段水体浊度较低,混凝剂投加量较其他时间的投加量减少60%以上,且 AlCl_3 投加量为3 mg/L时混凝效果较好,TP去除率为94%,年内出水不再发生黑臭与富营养化现象。

参考文献:

[1] 党宏斌,高军侠,郑宾国. 枯水期郑州市缓流水体水质动态监测评价及提升策略探讨[J]. 水资源与水工程学报,2016,27(5):87-92.

Dang Hongbin, Gao Junxia, Zheng Binguo. Water quality dynamic monitoring evaluation and upgrade strategy of slow-flow water in Zhengzhou City in dry season[J].

- Journal of Water Resources & Water Engineering, 2016, 27(5): 87–92 (in Chinese).
- [2] Oliveira D C, Lafon J M, Lima M D O. Distribution of trace metals and Pb isotopes in bottom sediments of the Murucupi River, North Brazil [J]. International Journal of Sediment Research, 2016, 31(3): 226–236.
- [3] 马晓雁, 李军, 李青松, 等. 杭州市水源中藻类衍生臭味污染及其释放特征[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2014, 48(5): 858–864.
Ma Xiaoyan, Li Jun, Li Qingsong, et al. Odorous contaminants in drinking water source of Hangzhou and releasing characters from algae [J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2014, 48(5): 858–864 (in Chinese).
- [4] 王旭, 王永刚, 孙长虹, 等. 城市黑臭水体形成机理与评价方法研究进展[J]. 应用生态学报, 2016, 27(4): 1331–1340.
Wang Xu, Wang Yonggang, Sun Changhong, et al. Formation mechanism and assessment method for urban black and odorous water body: A review [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2016, 27(4): 1331–1340 (in Chinese).
- [5] 张琨, 陈晓玲, 黄珏, 等. 鄱阳湖丰、枯水期悬浮体浓度及其粒径分布特征[J]. 华中师范大学学报: 自然科学版, 2014, 48(5): 743–750.
Zhang Li, Chen Xiaoling, Huang Jue, et al. The distribution pattern of the mass concentration and grain size of the suspended particulate matters of the Poyang Lake in wet and dry seasons [J]. Journal of Huazhong Normal University: Natural Sciences, 2014, 48(5): 743–750 (in Chinese).
- [6] 贡丹燕, 潘杨, 黄勇, 等. 富营养化城市景观水体表观污染下的悬浮颗粒物粒度分布特征[J]. 环境科学, 2016, 37(3): 970–979.
Gong Danyan, Pan Yang, Huang Yong, et al. Grain size distribution characteristics of suspended particulate matter as influenced by the apparent pollution in the eutrophic urban landscape water body [J]. Environmental Science, 2016, 37(3): 970–979 (in Chinese).
- [7] 刘心愿, 宋林旭, 纪道斌, 等. 降雨对蓝藻水华消退影响及其机制分析[J]. 环境科学, 2018, 39(2): 774–782.
Liu Xinyuan, Song Linxu, Ji Daobin, et al. Effect of the rainfall on extinction of *Cyanobacteria* bloom and its mechanism analysis [J]. Environmental Science, 2018, 39(2): 774–782 (in Chinese).
- [8] Wijesiri B, Egodawatta P, McGree J, et al. Understanding the uncertainty associated with particle-bound pollutant build-up and wash-off: A critical review [J]. Water Res, 2016, 101: 582–596.
- [9] Fang H W, Cui Z H, He G J, et al. Phosphorus adsorption onto clay minerals and iron oxide with consideration of heterogeneous particle morphology [J]. Sci Total Environ, 2017, 605/606: 357–367.
- [10] Qi J, Lan H C, Miao S Y, et al. KMnO_4 – $\text{Fe}(\text{II})$ pretreatment to enhance *Microcystis aeruginosa* removal by aluminum coagulation: Does it work after long distance transportation? [J]. Water Res, 2016, 88: 127–134.
- [11] 侯秀富. 水体颗粒物对淡水藻类生长的影响及其反馈作用[D]. 泉州: 华侨大学, 2013.
Hou Xiufu. Effects of Water Suspended Particulate Matter on the Growth of Freshwater Algae and Its Feedback Effect [D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2013 (in Chinese).
- [12] 孙永军, 吴卫杰, 肖雪峰, 等. 絮凝法去除水中藻类研究进展[J]. 化学研究与应用, 2017, 29(2): 153–159.
Sun Yongjun, Wu Weijie, Xiao Xuefeng, et al. Research progress on removal of algae in water by flocculation [J]. Chemical Research and Application, 2017, 29(2): 153–159 (in Chinese).



作者简介: 付传奇 (1993–), 男, 四川广安人, 硕士, 主要研究方向为污水深度处理与资源化。

E-mail: fuchuanqi2017@sina.com

收稿日期: 2018–05–18