

技术总结

河北南部南水北调原水强化混凝效果及残余铝含量

李思敏^{1,2}, 崔妍琰^{1,2}, 唐锋兵^{1,2}

(1. 河北工程大学 河北省水污染控制与水生态修复技术创新中心, 河北 邯郸 056038;

2. 河北工程大学 能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038)

摘要: 采用浓度分别为 15、20、25 mg/L 的聚合氯化铝(PAC)联合硅藻土强化混凝处理河北南部南水北调水源水, 研究了对浊度、叶绿素 a、COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 的去除效果以及残余铝含量; 通过改变硅藻土与 PAC 的投加时间和顺序, 确定最佳混凝条件。结果表明: 单独投加 PAC 时, 其最佳投加量为 25 mg/L, 对浊度、叶绿素 a、COD_{Mn}、UV₂₅₄ 的去除率分别为 92%、86.7%、34%、30%; 同时投加 PAC 和吸附剂硅藻土时, 对叶绿素 a 的去除率有大幅度提高, 强化混凝处理南水北调水源水的最佳药剂组合为 15 mg/L 的 PAC 和 20 mg/L 硅藻土, 对浊度和叶绿素 a 的去除率均为 93%, 对 COD_{Mn} 及 UV₂₅₄ 的去除率分别达到 41.4% 和 37.9%, 残余铝含量降至 0.179 mg/L; 先投加 PAC 慢速搅拌 10 min 后再投加硅藻土进行混凝对各指标的去除率最高, 对浊度、叶绿素 a、COD_{Mn} 及 UV₂₅₄ 的去除率分别达到 94.4%、93%、41.8%、38.4%, 残余铝含量低至 0.176 mg/L。

关键词: 南水北调水源水; 强化混凝; 聚合氯化铝; 硅藻土; 残余铝; 叶绿素 a

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)03-0039-06

Enhanced Coagulation and Residual Aluminum Content of Source Water from South-to-North Water Diversion Project in Southern Hebei Province

LI Si-min^{1,2}, CUI Yan-yan^{1,2}, TANG Feng-bing^{1,2}

(1. Hebei Technology Innovation Center for Water Pollution Control and Water Ecological Remediation, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: The removal of turbidity, chlorophyll a, COD_{Mn}, and UV₂₅₄ by polyaluminium chloride (PAC) and diatomite was studied, using source water from the South-to-North Water Diversion Project in southern Hebei Province. The residual aluminum content was analyzed as well. PAC concentrations of 15 mg/L, 20 mg/L, and 25 mg/L were tested. The dosing time and order of diatomite and PAC were tested to achieve the best coagulation condition. The results showed that the optimal amount of PAC was 25 mg/L where used separately, and the removal rates of turbidity, chlorophyll a, COD_{Mn}, and UV₂₅₄ were 92%, 86.7%, 34%, and 30%, respectively. When PAC and diatomite was added together, the removal rate of chlorophyll a was substantially increased. The optimal dosages were 15 mg/L PAC and 20

基金项目: 国家水体污染防治与治理科技重大专项(2018ZX07110-002); 河北省重点研发计划项目(18273806D); 邯郸市科学技术研究与发展计划项目(1723209055)

通信作者: 唐锋兵 E-mail:tangfengbing@hebeu.edu.cn

mg/L diatomite, and the removal rates of turbidity, chlorophyll a, COD_{Mn}, and UV₂₅₄ reached 93%, 93%, 41.4%, and 37.9%, respectively. The residual aluminum content was reduced to 0.179 mg/L. The removal rate reached the highest level when diatomite was added after PAC was added and slowly stirred for 10 min, the removal rates of turbidity, chlorophyll a, COD_{Mn}, and UV₂₅₄ were 94.4%, 93%, 41.8%, and 38.4%, respectively. The residual aluminum content was as low as 0.176 mg/L.

Key words: source water from South-to-North Water Diversion Project; enhanced coagulation; polyaluminium chloride (PAC); diatomite; residual aluminum; chlorophyll a

由于每年春夏季节气温升高,南水北调水中藻类大量繁殖^[1],以南水北调水为水源的河北南部某市自来水厂在实际生产中出现了诸多问题,如混凝效果不佳、加药量显著增大、砂滤池过滤周期缩短、滤后水残余铝含量超标等。预氧化除藻一般采用高铁酸钾、臭氧、过氧化氢等强氧化剂,去除效果较好^[2-3],但预氧化对处理出水的安全性有一定影响,会产生藻毒素及胞内污染物,在出水前加氯消毒时生成三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)等消毒副产物^[4-6]。黏土也可以提高藻类去除率,但用量大、反应时间长,需改性处理^[7]。吸附剂如活性炭、硅藻土等,具有很高的吸附率,在水处理中经常使用^[8-9],是一种更安全有效的除藻方式。投加聚合氯化铝(PAC)容易使出水中铝含量超标,引发饮用水安全问题^[10-11]。基于此,笔者联合吸附剂硅藻土与PAC强化混凝处理河北南部南水北调水源水,研究其除藻及强化混凝效果,以降低混凝剂投加量及残余铝含量,并研究了吸附剂投加时间和顺序对强化混凝效果的影响,得到最佳混凝条件。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:聚合氯化铝(Al₂O₃含量为29.5%)、硅藻土、人造沸石、粉末活性炭、颗粒活性炭、高岭土、蒸馏水。

仪器:ZR4-6六联电动搅拌器、TL2300台式浊度仪、Fluoroquik叶绿素仪、TU-1901双光束紫外-可见分光光度计、T9-1磁力加热搅拌器、HH-8电热恒温水浴锅、GM-0.5B隔膜真空泵。

1.2 原水水质

原水取自河北南部某自来水厂,其水源水为春季南水北调水,具体水质参数如下:温度为(20±2)℃、pH值为8.0~8.2、浊度为2~4 NTU、叶绿素a为1.0~2.0 μg/L、COD_{Mn}为2~2.76 mg/L、UV₂₅₄为0.03 cm⁻¹。

1.3 试验方法

每次取1 L水样在六联搅拌器上进行混凝试验,如表1所示。吸附剂为硅藻土、人造沸石、粉末活性炭、颗粒活性炭和高岭土,投加硅藻土、粉末活性炭和高岭土时溶于纯水,用磁力搅拌器边搅拌边加入。试验中分析的出水水质均为混凝沉淀后上清液水质。

表1 混凝试验

Tab. 1 Coagulation test

项目	转速/(r·min ⁻¹)	只投加PAC时振荡时间/min	PAC联合吸附剂时振荡时间/min	操作
慢速混合	50	—	10	投加吸附剂
快速混合	200	2	2	投加PAC
慢速混合	50	10	10	—
沉淀	0	30	30	停止搅拌

1.4 分析项目及方法

浊度:HACH TL2300台式浊度仪;UV₂₅₄:先经0.45 μm水系滤膜抽滤,再用紫外分光光度法测定,平行重复3次,取平均值;COD_{Mn}:高锰酸盐指数法;叶绿素a:Fluoroquik叶绿素仪;铝:铬天青S分光光度法。

2 结果与分析

2.1 吸附剂联合PAC强化混凝效果

2.1.1 单独投加PAC的混凝效果

试验结果表明,当单独投加PAC时,随着PAC投加量的增加,对浊度、叶绿素a、COD_{Mn}和UV₂₅₄等指标的去除效果均有所提高,PAC投加量为25 mg/L时,对浊度、叶绿素a、COD_{Mn}、UV₂₅₄的去除率分别为92%、86.7%、34%、30%,此后随着PAC投加量的增大,各指标去除率增幅不大。此外,加药量偏大时,由于南水北调水的浊度低而不利于颗粒碰撞,形成的絮体很难完全沉降。当PAC投加量高于30 mg/L时对浊度、COD_{Mn}的去除率下降,说明PAC投加量过量,形成了胶体保护。当PAC投加量为35

mg/L时,对叶绿素a的去除率达到90%,说明增加混凝剂投加量可以提高叶绿素a的去除率,但这样又会影响整体的去除效果,因此需要寻找高效去除叶绿素a的方法。综合考虑,单独投加PAC时其最佳投加量为25 mg/L。

2.1.2 PAC联合吸附剂对叶绿素a的去除效果

在PAC投加量为25 mg/L时,几种吸附剂在不同投加量下对叶绿素a的去除率如图1所示。可以看出,对叶绿素a的去除率随着吸附剂投加量的增加呈现先上升后缓慢下降的趋势。投加粉末活性炭和硅藻土可以大幅提高叶绿素a的去除率,在投加量为15 mg/L时去除率达到最大,分别由不投加时的86.7%提高到96%和95.3%。投加颗粒活性炭、高岭土和人造沸石对叶绿素a的去除增效稍差,均在投加量为20 mg/L时达到最大去除率,分别为92%、91.5%和91%。粉末活性炭和硅藻土可以吸附更多的叶绿素a,继续增大吸附剂投加量时去除率缓慢下降,这是由于吸附剂投加过量影响了混凝效果,从而影响了对叶绿素a的去除。

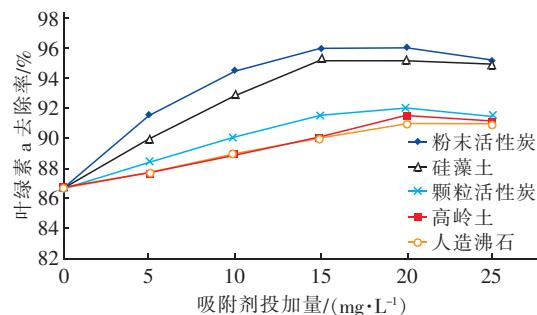


图1 不同吸附剂投加量下对叶绿素a的去除效果

Fig.1 Removal effect of chlorophyll a with different adsorbent dosages

2.1.3 吸附剂联合PAC除浊效果

对浊度的去除效果在一定程度上可以代表混凝效果,当PAC投加量为25 mg/L时,几种吸附剂在不同投加量下对浊度的去除效果如图2所示。可知,投加不同吸附剂对浊度的去除效果不同。投加硅藻土时浊度的去除率呈现先升高后缓慢下降的趋势,在硅藻土投加量为15 mg/L时对浊度的去除率达到95%,说明投加硅藻土联合PAC处理南水北调水可以强化混凝效果。投加人造沸石和颗粒活性炭时对浊度的去除率影响较小,在投加量为15 mg/L时对浊度的去除率最高,分别为93%和92.9%。投加粉末活性炭和高岭土时对浊度的去除率呈下降趋

势,这是由于粉末活性炭和高岭土的密度低,在絮凝时不易与矾花结合沉降,导致出水浊度升高。

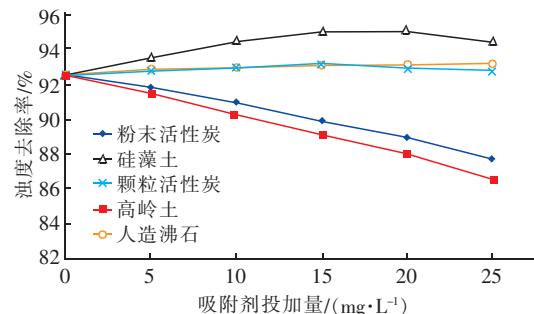


图2 不同吸附剂投加量下对浊度的去除效果

Fig.2 Removal effect of turbidity with different adsorbent dosages

2.2 硅藻土联合PAC强化混凝效果

在PAC投加量分别为15、20、25 mg/L条件下,投加0~30 mg/L的硅藻土,分析硅藻土联合PAC对浊度、COD_{Mn}、UV₂₅₄、叶绿素a的去除效果。

2.2.1 对浊度的去除效果

硅藻土联合PAC对浊度的去除效果见图3。

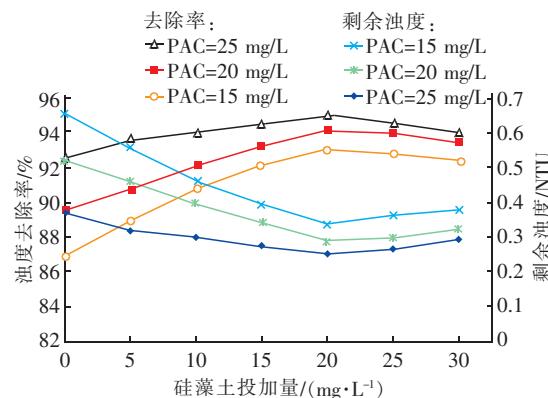


图3 硅藻土联合PAC对浊度的去除效果

Fig.3 Removal effect of turbidity by diatomite combined with PAC

由图3可以看出,当PAC投加量分别为15、20、25 mg/L时,对浊度的去除率随着硅藻土投加量的增加先上升后下降,均在硅藻土投加量为20 mg/L时达到最大去除率,分别为93%、94.2%、95%。当PAC投加量为15 mg/L时,对浊度的去除率增加幅度最大,由86.9%提高到93%;在硅藻土投加量为20 mg/L时,剩余浊度降为0.34 NTU。在投加PAC的同时投加硅藻土,提高了悬浮颗粒的碰撞机会,悬浮颗粒之间起到了良好的吸附架桥作用^[12]。当硅藻土投加量超过20 mg/L后,对浊度的去除率均下

降,说明此时硅藻土投加过量。

2.2.2 对有机物的去除效果

试验结果表明,在 PAC 投加量分别为 15、20、25 mg/L 时,随着硅藻土投加量的增加,对 COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 的去除率先增加后趋于平缓,均在硅藻土投加量为 20 mg/L 时去除率达到最大,对 COD_{Mn} 的去除率分别为 41.4%、43.2%、43.2%,对 UV₂₅₄ 的去除率分别为 37.9%、41.9%、44.8%。在 PAC 投加量为 15 mg/L、硅藻土投加量为 20 mg/L 时,COD_{Mn} 浓度降为 1.6 mg/L,远低于生活饮用水标准限值,说明投加硅藻土可以吸附去除一部分有机物。硅藻土联合 PAC 对有机物的去除分为两步:先是硅藻土吸附有机物,然后是吸附有机物的硅藻土与絮体共同絮凝沉降。因为硅藻土的吸附能力有限,故投加过量硅藻土后去除率不再提高。

2.2.3 对叶绿素 a 的去除效果

硅藻土联合 PAC 对叶绿素 a 的去除效果如图 4 所示。

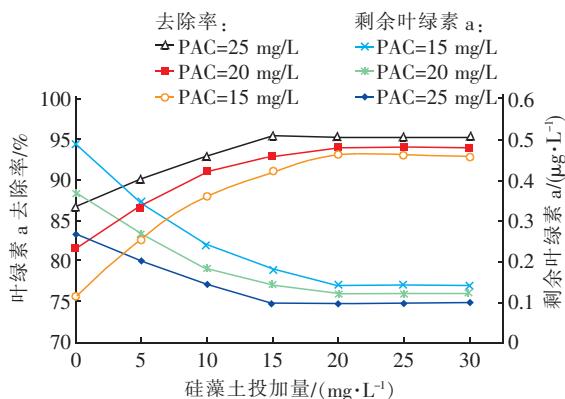


图 4 硅藻土联合 PAC 对叶绿素 a 的去除效果

Fig. 4 Removal effect of chlorophyll a by diatomite combined with PAC

由图 4 可以看出,在 PAC 投加量分别为 15、20、25 mg/L 时,随着硅藻土投加量的增加,对叶绿素 a 的去除率均有大幅提高,当硅藻土投加量超过 15 mg/L 时,对叶绿素 a 的去除率随硅藻土投加量增大而趋于稳定。PAC 投加量为 25 mg/L 条件下,硅藻土投加量为 15 mg/L 时,对叶绿素 a 的去除率达到最大值 95.3%。PAC 投加量分别为 20 mg/L 和 15 mg/L 条件下,均在硅藻土投加量为 20 mg/L 时对叶绿素 a 达到最大去除率,分别为 94% 和 93%,此时剩余叶绿素 a 浓度分别为 0.12 μg/L 和 0.14 μg/L。投加 PAC 的同时投加硅藻土可大幅提高对叶绿素 a

的去除率,这是因为硅藻土增强了混凝作用,可大量吸附藻类细胞,并增强了藻类细胞的凝聚,然后通过架桥网捕作用^[13]沉淀去除。

2.2.4 残余铝含量

不同硅藻土投加量下残余铝含量如表 2 所示。在 PAC 投加量分别为 25、20、15 mg/L 时,随着硅藻土投加量的增加,残余铝含量呈先下降后上升的趋势,残余铝含量均在硅藻土投加量为 20 mg/L 时降到最低。随着 PAC 投加量的减少,残留铝含量呈下降趋势。从表 2 还可以看出,在 PAC 投加量为 15 mg/L、硅藻土投加量为 20 mg/L 时残余铝含量最低,为 0.179 mg/L。从铝含量的降低来看,混凝剂的减少和硅藻土的投加都起到了一定的作用,因为 PAC 的水解产物主要为 Al(OH)₃,硅藻土可以吸附 Al(OH)₃ 与之絮凝并共同沉降,从而使铝含量降低。当硅藻土投加量超过 20 mg/L 时,继续投加硅藻土则残余铝含量上升,说明此时硅藻土投加过量使混凝沉淀效果变差。故药剂最佳组合为 15 mg/L 的 PAC 和 20 mg/L 硅藻土。

表 2 不同硅藻土投加量下残余铝含量变化

Tab. 2 Changes of residual aluminum with different diatomite dosages mg · L⁻¹

项 目	硅藻土投加量							
	0	5	10	15	20	25	30	
PAC	25	0.250	0.241	0.233	0.225	0.217	0.228	0.237
投加量	20	0.225	0.217	0.209	0.201	0.195	0.204	0.212
	15	0.207	0.200	0.193	0.187	0.179	0.189	0.198

2.3 硅藻土与 PAC 投加时间及顺序的影响

对硅藻土与 PAC 的投加时间及顺序分 3 种工况进行研究:工况 1 为先投加 15 mg/L 的 PAC 慢速搅拌 0~10 min 后再投加 20 mg/L 硅藻土快速搅拌 2 min,然后慢速搅拌 10 min,静置沉淀 30 min;工况 2 为先投加 20 mg/L 硅藻土慢速搅拌 0~10 min 后再投加 15 mg/L 的 PAC 快速搅拌 2 min,然后慢速搅拌 10 min,静置沉淀 30 min;工况 3 为同时投加 15 mg/L 的 PAC 与 20 mg/L 硅藻土(即工况 1 和工况 2 中的 0 min 时刻点)并快速搅拌 2 min,然后慢速搅拌 10 min,静置沉淀 30 min。

2.3.1 对混凝效果的影响

试验结果表明,随着投加时间的增加,对浊度、叶绿素 a、COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 等各个指标的去除率均先升高然后趋于稳定。0 min 时去除率最低,说明工况 3 的去除效果最差,无论是先投加 PAC 还是先投

加硅藻土,都比二者同时投加时去除效果好,且都在10 min时去除率最高。对于工况1和工况2,在0~2 min时工况2的去除率较高,在2~10 min时工况1的去除率更高,对浊度、叶绿素a、 COD_{Mn} 及 UV_{254} 的去除率分别为94.4%、93%、41.8%、38.4%。这是因为在2~10 min时,工况1出现大量矾花,硅藻土投加后吸附藻类的同时与矾花快速结合絮凝,沉淀效果更好;而在0~2 min时工况1还未形成矾花,但工况2先投加硅藻土起到了一定的吸附架桥作用,故该时间段工况2的去除效果较好。

2.3.2 对残余铝含量的影响

硅藻土与PAC投加时间及顺序对残余铝含量的影响如表3所示。

表3 硅藻土与PAC投加时间及顺序对残余铝含量的影响

Tab. 3 Effect of time and order of adding diatomite and

PAC on residual aluminum

投加时间/min	0	2	4	6	8	10
工况1 残余铝含量/(mg·L ⁻¹)	0.202	0.193	0.187	0.182	0.178	0.176
工况2 残余铝含量/(mg·L ⁻¹)	0.202	0.196	0.191	0.187	0.181	0.179

工况1和工况2的残余铝含量随搅拌时间的增加而逐渐减少,且都低于工况3(工况1和工况2的0 min时间段),说明无论是先投加PAC还是先投加硅藻土,都比二者同时投加的残余铝含量低。工况1与工况2都在投加时间为10 min时达到最低铝含量,但工况1的残余铝含量更低,为0.176 mg/L。在中性或偏碱性条件下,先投加PAC,水解产生了大量带正电的高聚合物和 Al(OH)_3 沉淀物,且硅藻土含硅羟基,具有一定的表面负电性,投加后立即与 Al(OH)_3 吸附使之絮凝沉淀,使得絮凝效果更好^[14~15]。

3 结论

① 单独投加PAC进行混凝,当PAC投加量为25 mg/L时,对浊度、 COD_{Mn} 、 UV_{254} 的去除率分别为92%、34%、30%,继续增加PAC投加量,对各指标的去除率增幅不大。单独投加PAC时最佳投加量为25 mg/L。

② 投加PAC的同时投加吸附剂,对叶绿素a的去除率有大幅提高。当PAC投加量为25 mg/L、粉末活性炭投加量为15 mg/L时,对叶绿素a的去除率最高为96%;但投加粉末性吸附剂(粉末活性

炭、高岭土)容易导致出水浊度增加。

③ 强化混凝处理南水北调水最佳药剂组合为15 mg/L的PAC和20 mg/L硅藻土,对浊度和叶绿素a的去除率均达到了93%,对 COD_{Mn} 及 UV_{254} 的去除率分别达到41.4%和37.9%,残余铝含量降为0.179 mg/L。投加硅藻土可以同时提高对浊度和藻类的去除率,有很好的强化混凝效果。

④ 无论是先投加PAC还是先投加硅藻土,都比二者同时投加的混凝效果好。在先投加PAC慢速搅拌10 min后再投加硅藻土,混凝效果最好,此时对浊度、叶绿素a、 COD_{Mn} 及 UV_{254} 的去除率分别为94.4%、93%、41.8%、38.4%,残余铝含量最低为0.176 mg/L。

参考文献:

- [1] 海涛,沙净,康雅. 南水北调通水后原水藻类变化对供水系统的影响[J]. 供水技术,2017,11(2):29~31,35.
Hai Tao, Sha Jing, Kang Ya. Effect of algae change on water supply system after the South to North Water Diversion Project[J]. Water Technology, 2017,11(2):29~31,35 (in Chinese).
- [2] Ma J, Liu W. Effectiveness and mechanism of potassium ferrate (VI) preoxidation for algae removal by coagulation[J]. Water Res, 2002,36(4):871~878.
- [3] Kim H C, Park S H, Noh J H, et al. Comparison of pre-oxidation between O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ for subsequent managed aquifer recharge using laboratory-scale columns [J]. J Hazard Mater, 2019,337:290~298.
- [4] 王立宁,方晶云,马军,等. 化学预氧化对藻类细胞结构的影响及其强化混凝除藻[J]. 东南大学学报:自然科学版,2005,35(z1):182~185.
Wang Lining, Fang Jingyun, Ma Jun, et al. Effect of pre-oxidation on algal cell morphology and algal removal by enhanced coagulation process[J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2005, 35 (z1): 182~185 (in Chinese).
- [5] Bai Y H, Hu W C, Jian Z Y, et al. Combining KMnO_4 pre-oxidation and bioaugmented sand filtration to simultaneously treat cyanobacterial bloom lake water and released Mn(II)[J]. Sep Purif Technol, 2019, 228: 115765.
- [6] Plummer J D, Edzwald J K. Effect of ozone on algae as precursors for trihalomethane and haloacetic acid production[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35 (18):

3661 – 3668.

- [7] 邹华,潘纲,陈灏. 壳聚糖改性粘土对水华优势藻铜绿微囊藻的絮凝去除[J]. 环境科学,2004,25(6):40 – 43.
Zou Hua, Pan Gang, Chen Hao. Flocculation and removal of water bloom cells *Microcystis aeruginosa* by chitosan-modified clays [J]. Environmental Science, 2004,25(6):40 – 43(in Chinese).
- [8] Demirbas O, Calimli M H, Kuyuldar E, et al. Equilibrium, kinetics, and thermodynamic of adsorption of enzymes on diatomite clay materials [J]. BioNanoScience,2019,9(2):474 – 482.
- [9] Liu Y T, Tian T. Fabrication of diatomite/silicalite-1 composites and their property for VOCs adsorption[J]. Materials,2019,12(4):551.
- [10] 崔晓春. 再生水中余铝对生物堵塞和生物膜形成的影响与作用机制[D]. 长春:东北师范大学,2017.
Cui Xiaochun. Effects and Mechanisms of Residual Al-coagulant in Reclaimed Wastewater on Bioclogging and Biofilm Formation [D]. Changchun: Northeast Normal University,2017(in Chinese).
- [11] 刘艳静,徐慧,焦茹媛,等. 原水有机物特性对混凝过程和出水余铝的影响研究[J]. 中国给水排水,2019,35(5):55 – 59.
Liu Yanjing, Xu Hui, Jiao Ruyuan, et al. Effects of characteristics of organic matter in source water on coagulation process and residual aluminum [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35 (5): 55 – 59 (in Chinese).
- [12] 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]. Sep Purif Technol,2018,206:131 – 139.

- [13] Wu C D, Xu X J, Liang J L, et al. Enhanced coagulation for treating slightly polluted algae-containing surface water combining polyaluminum chloride (PAC) with diatomite[J]. Desalination,2011,279(1):140 – 145.
- [14] Zhang P Y, Wu Z, Zhang G M, et al. Coagulation characteristics of polyaluminum chlorides PAC – Al₃₀ on humic acid removal from water[J]. Sep Purif Technol, 2008,63(3):642 – 647.
- [15] 曹亚锋. 硅藻土的改性及其在含铁废水处理中的应用[D]. 长沙:中南林业科技大学,2010.
Cao Yafeng. Modification of Diatomite and Its Application in the Treatment of Ferri Wastewater [D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology,2010(in Chinese).



作者简介:李思敏(1968 –),男,陕西乾县人,博士,教授,主要研究方向为水处理理论与技术。

E-mail:chylei@126.com

收稿日期:2019 – 09 – 12

大力推進水利薄弱環節建設, 提高防災減災能力