

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.01.008

原水硬度对臭氧和高锰酸钾预氧化除藻效果的影响

王晓云^{1,2}, 蒋柱武^{1,2}, 付爱民³

(1. 福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350008; 2. 城镇给排水系统安全与节能工程技术中心, 福建 福州 350008; 3. 福建宁德核电有限公司, 福建 宁德 355200)

摘要: 为掌握原水硬度对除藻效果的影响,以绿藻为研究对象,在原水钙硬度为 50 ~ 300 mg/L 的环境下进行了臭氧和高锰酸钾的混凝除藻实验。混凝实验结果显示,不同的钙离子浓度均能显著提高臭氧和高锰酸钾的混凝除藻效果。当钙离子浓度较低时,臭氧预氧化—混凝除藻效果优于高锰酸钾预氧化—混凝;但当钙硬度 > 90 mg/L 时,高锰酸钾预氧化—混凝除藻效果则优于臭氧预氧化—混凝。水厂原水的 3 组平行实验数据也证明在高硬度环境下高锰酸钾预氧化—混凝除藻效果优于臭氧预氧化—混凝。

关键词: 原水硬度; 除藻; 臭氧预氧化; 高锰酸钾预氧化; 混凝; Zeta 电位

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 4602(2021)01 - 0046 - 05

Effect of Raw Water Hardness on Algae Removal by Ozone or Potassium Permanganate Preoxidation

WANG Xiao-yun^{1,2}, JIANG Zhu-wu^{1,2}, FU Ai-min³

(1. College of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350008, China; 2. Center for Safety and Energy Conservation Technology of Urban Water Supply and Drainage System, Fuzhou 350008, China; 3. Fujian Ningde Nuclear Power Company Limited, Ningde 355200, China)

Abstract: In order to understand the effect of raw water hardness on algae removal, green algae in raw water with different calcium hardness of 50 - 300 mg/L was removed by ozone preoxidation - coagulation or potassium permanganate preoxidation - coagulation. Coagulation tests showed that different concentrations of calcium ions could significantly enhance the algae removal efficiency by ozone preoxidation - coagulation and potassium permanganate preoxidation - coagulation. When the concentration of calcium ion was low, the algae removal efficiency of ozone preoxidation - coagulation was better than that of potassium permanganate preoxidation - coagulation. However, when the hardness of calcium was higher than 90 mg/L, the algae removal efficiency of potassium permanganate preoxidation - coagulation was better than that of ozone preoxidation - coagulation. Three sets of parallel test data of actual raw water in waterworks also proved that potassium permanganate preoxidation - coagulation had better algae removal efficiency than that of ozone preoxidation - coagulation in high hardness environment.

Key words: raw water hardness; algae removal; ozone preoxidation; potassium

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(51878171)

permanganate preoxidation; coagulation; Zeta potential

臭氧与高锰酸钾是水厂常用的除藻药剂。臭氧在氧化—混凝除藻、消毒副产物的控制及生物稳定性方面有良好的表现,特别是与生物活性炭工艺联合使用时^[1-4]。研究发现^[5],钙硬度/TOC 值及臭氧投加量会影响颗粒的稳定性,臭氧预氧化—混凝除藻的最佳条件是钙硬度/TOC 值 > 25 及臭氧投加量在 0.4 ~ 0.8 mgO₃/mgTOC。高锰酸盐及其复合药剂在预氧化除藻、降解有机物及助凝方面均有很好的效果,臭氧次之,而氯气和氯胺除藻效果较差^[5-6]。研究表明^[7],水体中钙离子和 pH 值对高锰酸钾预氧化除藻均有影响,由电子显微镜观察到生成的 MnO₂ 附着在藻体细胞外,增加了藻细胞的密度,增加了藻类絮体的沉降效果。可见,钙离子浓度对于臭氧和高锰酸钾预氧化除藻效果均有一定的影响。笔者利用钙硬度为 50 ~ 300 mg/L 的原水,通过混凝实验,探讨了臭氧和高锰酸钾预氧化除藻与钙硬度的关系。分别分析了钙硬度对臭氧预氧化—混凝和高锰酸钾预氧化—混凝除藻的影响,对比了在不同钙硬度环境下的混凝除藻效果,找到两种氧化剂预氧化—混凝除藻效果优劣的钙硬度分界点,并通过水厂原水混凝实验对研究结果进行验证。

1 实验内容与方法

1.1 原水水质

原水分为实验原水和水厂原水,实验原水是采用去离子水配制的藻液,并以不同钙硬度进行调配,以便研究钙硬度对臭氧和高锰酸钾预氧化除藻的影响。水厂原水用于验证研究结果的可靠性,其水质如下:温度为 16.6 ~ 31.3 °C、平均为 25.1 °C, pH 值为 7.9 ~ 8.7、平均为 8.2,浊度为 5.8 ~ 113 NTU、平均为 18.2 NTU, DO 为 5.7 ~ 11 mg/L、平均为 8.2 mg/L,总硬度为 190 ~ 273 mg/L、平均为 238 mg/L, TOC 为 0.5 ~ 4.5 mg/L、平均为 2.2 mg/L, UV₂₅₄ 为 0.012 ~ 0.044 cm⁻¹、平均为 0.025 cm⁻¹, 藻类为 3 744 ~ 16 426 个/mL、平均为 8 140 个/mL, NH₃-N 为 0.07 ~ 0.59 mg/L、平均为 0.21 mg/L, NO₂⁻-N 为 0.02 ~ 0.23 mg/L、平均为 0.09 mg/L, NO₃⁻-N 为 0.21 ~ 1.8 mg/L、平均为 0.94 mg/L, TP 为 0.04 ~ 0.31 mg/L、平均为 0.13 mg/L。

1.2 实验仪器与药剂

Zetasizer Nano Z 型 Zeta 电位分析仪, MS5 型哈

希多参数水质测定仪, SEM515 型扫描电子显微镜, CFS-1A 型臭氧发生器, CaCl₂ (纯度 ≥ 95%), NaHCO₃ (纯度 ≥ 95%), KMnO₄ (纯度 ≥ 99.7%), PAC (Al₂O₃, 纯度为 29% ~ 32%), 去离子水 (电导率 ≤ 3.20 μS/cm), 藻液 (自制)。

1.3 主要实验内容

绿藻培养:将绿藻母液注入调制好的 1 L 营养盐中,放置于培养箱中培养。培养箱为恒温光照箱,温度控制为 (26 ± 2) °C,光照时间为 16 h/d,光照强度为 (4 500 ± 100) lx,同时每天注入 (20 ± 5) mL 的 CO₂ 作为碳源供绿藻生长。

藻液的配制:纯藻培养 10 d,经离心分离 2 min,保留下层高浓度藻液。进行混凝实验时,根据所需钙硬度值分别加入 CaCl₂ 及 NaHCO₃ 进行调配。考虑到水厂原水硬度的基本情况,本研究中水样的钙硬度 (以 CaCO₃ 计) 设置在 50 ~ 300 mg/L 之间。

混凝实验:将水样放置于烧杯中,加入不同量的 PAC 使其浓度分别达到 5、10、20、30、40 mg/L,分别以 100 r/min 快速混合 2 min、30 r/min 慢速混合 10 min,静置 30 min,取液面下 5 cm 处水样测定藻体浓度。藻体细胞混凝时的表面 Zeta 电位,则于加入混凝剂快速混合 1 min 后,迅速取得水样进行测定。

1.4 主要实验方法

藻类浓度:小试研究采用的是纯藻,采用哈希多功能参数仪测定;水厂原水中藻类为混合物,以光学显微镜镜检方式测定。

藻体细胞 Zeta 电位:在不同的接触时间和硬度条件下,取 2 mL 藻液用 Zeta 电位分析仪测定绿藻细胞表面的 Zeta 电位,比较不同条件下绿藻体细胞 Zeta 电位的变化。

2 结果与分析

文献表明,用于预氧化除藻时臭氧用量一般为 1.0 mg/L^[3-4]、高锰酸钾用量一般为 1.5 mg/L^[8-9],具体根据水质情况会有所差异。

2.1 臭氧预氧化—混凝除藻

投加 1.0 mg/L 臭氧时,钙硬度对混凝除藻的影响见图 1。可以看出,钙离子有助于臭氧预氧化—混凝除藻,可以显著降低混凝剂用量。在钙硬度为 50 mg/L 时,要达到 99.5% 的藻类去除率,所需混凝剂量为 40 mg/L,但在钙硬度为 300 mg/L 的环境

下,要达到相同的藻类去除率,所需混凝剂量仅为 20 mg/L。可见,钙离子的存在可帮助臭氧预氧化—混凝除藻,并减少混凝剂用量。此外,藻细胞 Zeta 电位绝对值随混凝剂投量的增加而减小,在高钙硬度环境下藻体细胞 Zeta 电位绝对值变化趋势比低硬度时明显。可见,钙离子能降低藻细胞的 Zeta 电位绝对值,促进藻体脱稳,从而提高铝盐混凝效果。

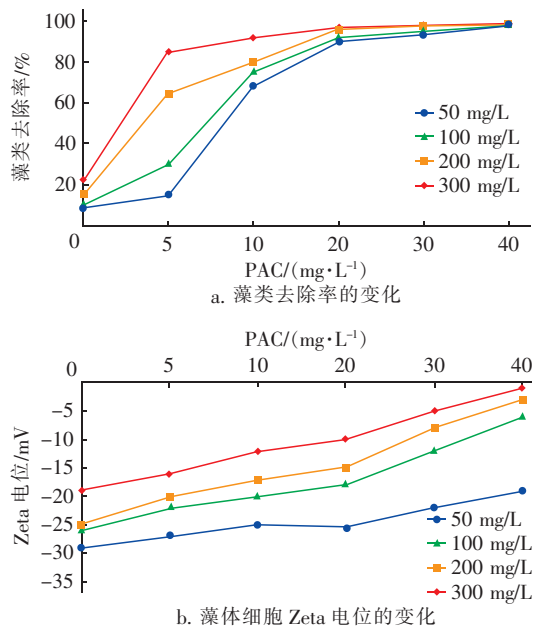
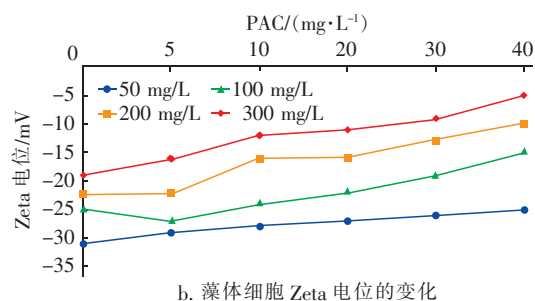
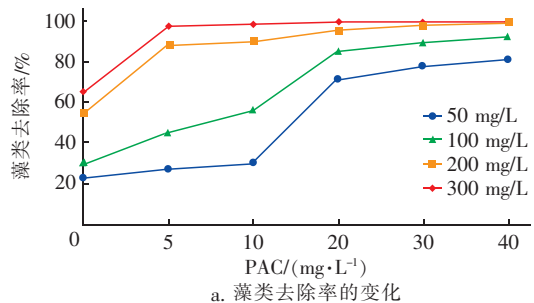


图1 钙硬度对臭氧预氧化—混凝除藻的影响

Fig.1 Effect of calcium hardness on algae removal by ozone preoxidation-coagulation

2.2 高锰酸钾预氧化—混凝除藻

投加 1.5 mg/L 高锰酸钾时,钙硬度对混凝除藻的影响见图 2。可以看出,钙离子浓度越高,高锰酸钾预氧化—混凝除藻效果越明显,而且铝盐投加量相对减少。此外,不同钙离子环境下藻体细胞 Zeta 电位绝对值均随着混凝剂投加量的增加而变小,且钙离子浓度越高,该变化趋势越明显,同样说明钙离子可以降低藻体细胞 Zeta 电位绝对值,促使藻体脱稳,从而提升高锰酸钾预氧化—混凝除藻效果。



b. 藻体细胞 Zeta 电位的变化

图2 钙硬度对高锰酸钾预氧化—混凝除藻的影响

Fig.2 Effect of calcium hardness on algae removal by potassium permanganate preoxidation-coagulation

2.3 混凝除藻效果比较

投加相同剂量的臭氧与高锰酸钾时,低硬度(50 mg/L,下同)与高硬度(300 mg/L,下同)环境下混凝除藻效果见图 3。可以看出,预氧化均能提高混凝除藻效果,当钙离子浓度较低时,臭氧的预氧化效果优于高锰酸钾;而当钙离子浓度较高时,高锰酸钾的预氧化效果则优于臭氧。同时发现,钙离子的存在能降低混凝剂的用量,而在钙离子与氧化剂同时存在的情况下,更可以大幅减少混凝剂用量。以钙硬度依次递增 10 mg/L 进行多次实验,发现高锰酸钾预氧化—混凝除藻效果优于臭氧预氧化—混凝除藻效果的原水硬度转变值在 90 mg/L 左右。

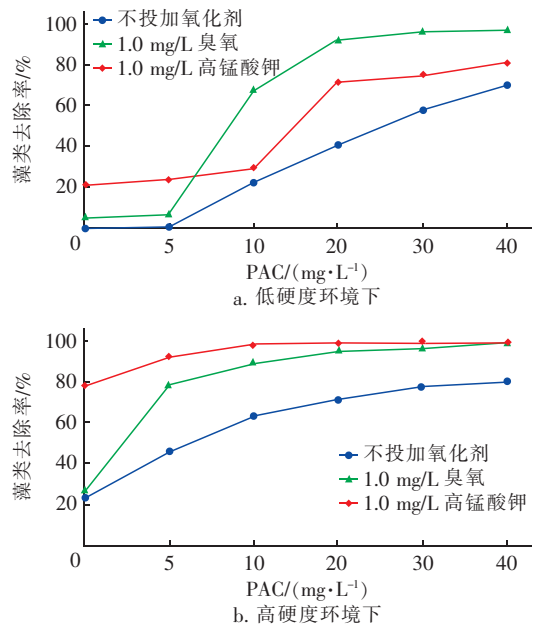


图3 低硬度与高硬度环境下预氧化—混凝除藻效果

Fig.3 Removal of algae by preoxidation-coagulation under low and high hardness

低硬度与高硬度环境下,当臭氧与高锰酸钾投

加量相同时,不同混凝剂投加量下的藻体细胞 Zeta 电位值见图 4。

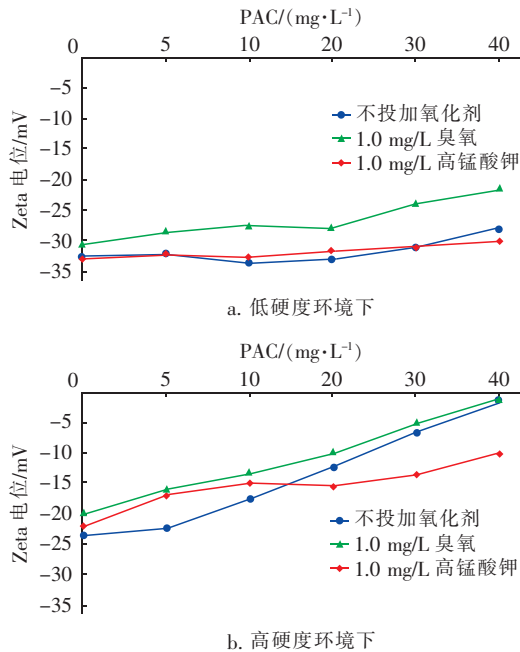


图4 低硬度与高硬度环境下预氧化后藻体细胞 Zeta 电位值的变化

Fig. 4 Change of Zeta potential of algae after preoxidation under low and high hardness

由图 4 可见,在未添加混凝剂且钙离子浓度较低时,经臭氧预氧化的藻体细胞 Zeta 电位绝对值较小,藻体稳定性下降,利于沉降;而当钙离子浓度较高时,藻体细胞 Zeta 电位绝对值比没有预氧化时更小。而添加混凝剂后却发现,随着混凝剂投加量的

表 1 水厂原水混凝除藻效果对比

Tab. 1 Comparison of algae removal efficiency with actual raw water

原水硬度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TOC/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氧化剂	原水藻类数/($\text{个} \cdot \text{mL}^{-1}$)	藻类去除率/%
238	2.2	1.0 mg/L 的 O_3	3 560	82.90
		1.0 mg/L 的 KMnO_4		91.25
245	3.1	2.0 mg/L 的 O_3	4 890	91.13
		1.0 mg/L 的 KMnO_4		97.32
257	3.9	3.0 mg/L 的 O_3	3 510	93.20
		1.0 mg/L 的 KMnO_4		96.18

3 结论

① 原水中存在钙离子使藻体细胞的 Zeta 电位绝对值减小,藻体稳定性降低,利于藻类去除,且钙离子浓度越高该现象越明显。混凝实验显示,不同的钙离子浓度均能显著提高臭氧和高锰酸钾的混凝除藻效果。

② 钙离子浓度较低时臭氧预氧化—混凝除藻

增加,高锰酸钾预氧化的藻体细胞的 Zeta 电位值变化趋势减缓,这种现象与高锰酸钾氧化生成 MnO_2 胶体有关^[7];而经臭氧预氧化的藻体细胞,其表面 Zeta 电位绝对值随混凝剂投加量增加而减小,藻体稳定性下降,混凝除藻效果提高。在高硬度环境下,虽然经臭氧预氧化后的藻体细胞 Zeta 电位绝对值比经高锰酸钾预氧化后的藻体细胞小,但总体来说,高锰酸钾在高硬度环境下仍有较好的混凝除藻效果,因为高锰酸钾氧化能促进胶体凝聚,且 MnO_2 吸附于藻体表面能够促进沉降^[7]。因此,高锰酸钾除藻机理不是以电中和为主,而是以吸附架桥和网捕卷扫为主;而臭氧除藻机理则以电中和为主。此外,由于钙离子结合了藻体释放出来的部分有机物,使混凝效果更好。同时,钙离子在藻体表面进行错合反应,降低藻体细胞的稳定性,也可以促进混凝除藻效果^[10]。

2.4 水厂原水混凝除藻

以取自水库的水厂原水进行预氧化—混凝除藻实验,臭氧投加量分别为 1.0、2.0、3.0 mg/L,高锰酸钾的投加量为 1.0 mg/L,结果见表 1。其中,臭氧预氧化—混凝除藻的钙硬度/TOC 值为 66 ~ 108 (>25),臭氧投量也满足 0.4 ~ 0.8 $\text{mgO}_3/\text{mgTOC}$ 的最佳条件。但对比发现,3 组数据均显示高锰酸钾预氧化—混凝除藻效果比臭氧预氧化—混凝除藻效果好。在原水硬度较高时,高锰酸钾预氧化—混凝除藻效果优于臭氧预氧化—混凝除藻。

效果优于高锰酸钾预氧化,但当钙离子浓度较高时高锰酸钾预氧化—混凝除藻效果则优于臭氧预氧化,二者除藻效果发生转变的钙硬度约为 90 mg/L ,该值可作为预氧化—混凝除藻氧化剂选择的一个考虑因素,但实际选用何种氧化剂需要一个综合评价结果。我国北方水硬度普遍高于南方,且大都在 90 mg/L 以上,因此对于大部分原水来说,高锰酸钾预

氧化优于臭氧预氧化除藻效果。

③ 3组水厂原水实验结果也验证了在较高钙硬度环境下高锰酸钾预氧化—混凝除藻效果优于臭氧预氧化。

参考文献:

- [1] 杜红,董文艺,李继,等. 臭氧活性炭深度处理工艺除藻效能研究[J]. 给水排水,2005,31(11):1-5.
DU Hong, DONG Wenyi, LI Ji, *et al.* Study on algae removal efficiency by ozone - GAC advanced treatment process[J]. Water & Wastewater Engineering, 2005, 31(11):1-5 (in Chinese).
- [2] 贾瑞宝,刘军,王珂,等. 气浮/微絮凝/臭氧/活性炭工艺除藻效果[J]. 中国给水排水,2003,19(10):47-48.
JIA Ruibao, LIU Jun, WANG Ke, *et al.* Effect of algae removal by using air flotation/microflocculation/ozone/activated carbon process [J]. China Water & Wastewater, 2003, 19(10):47-48 (in Chinese).
- [3] 王晓云,李启明,付爱民. 臭氧—生物活性炭净水工艺出水卤乙酸分布[J]. 给水排水,2019,45(7):11-16,31.
WANG Xiaoyun, LEE Kingming, FU Aimin. Distribution of haloacetic acids at ozone - biological activated carbon water treatment plant [J]. Water & Wastewater Engineering, 2019, 45(7):11-16, 31 (in Chinese).
- [4] 赵红,周俊波,赵振凤. 臭氧与二氧化氯工艺杀菌除藻效果的试验研究[J]. 给水排水,2011,37(S1):70-73.
ZHAO Hong, ZHOU Junbo, ZHAO Zhenfeng. Experimental study on germicidal efficacy of ozone and chlorine dioxide process [J]. Water & Wastewater Engineering, 2011, 37(S1):70-73 (in Chinese).
- [5] CHANG S D, SINGEN P C. The impact of ozonation on particle stability and the removal of TOC and THM precursors[J]. Journal AWWA, 1991, 83(3):71-79.
- [6] HI W, TAN W, WANG L, *et al.* Removal of *Microcystis aeruginosa* using cationic starch modified soils [J]. Water Research, 2016, 97:19-25.
- [7] CHEN J J, YEH H H. The mechanisms of potassium permanganate on algae removal [J]. Water Research, 2005, 39(18):4420-4428.
- [8] 张龙,乔俊莲,雷青. 高锰酸钾预氧化强化混凝去除绿藻的研究[J]. 环境科学学报,2013,33(1):73-78.
ZHANG Long, QIAO Junlian, LEI Qing. The study of green algae removal by potassium permanganate pre-oxidation enhanced coagulation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(1):73-78 (in Chinese).
- [9] 费霞丽. 高铁酸盐在线制备及其预氧化强化絮凝除藻的中试研究[J]. 给水排水,2017,43(6):45-48.
FEI Xiali. Pilot study on on-line preparation of ferrate and its application on pre-oxidation to enhance algae removal by flocculation [J]. Water & Wastewater Engineering, 2017, 43(6):45-48 (in Chinese).
- [10] GREGOR J, FENTON E, BROKENSHIRE G, *et al.* Fenton interactions of calcium and aluminium ions with alginate[J]. Water Research, 1996, 30(6):1319-1324.

作者简介:王晓云(1978-),女,河北保定人,硕士,副教授,主要从事饮用水水质研究。

E-mail:541981557@qq.com

收稿日期:2019-07-11

修回日期:2019-08-02

(编辑:刘贵春)

坚持节水优先,强化水资源管理