

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.23.002

投加二氧化碳控制出厂水铝含量的生产性试验

陈德放¹, 李梅¹, 张华军¹, 马顺君¹, 高海燕¹, 谈巍¹, 王文喜²,
何坚²

(1. 上海浦东水务<集团>有限公司, 上海 201300; 2. 复旦大学 环境科学与工程系,
上海 200438)

摘要: 针对上海南汇自来水有限公司惠南水厂和航头水厂受青草沙水库季节性藻类生长影响, 出现原水 pH 值升高导致出厂水铝含量升高的问题, 开展了投加二氧化碳调节原水 pH 值控制余铝的生产性试验。结果表明: 投加二氧化碳调节原水 pH 值的控铝效果稳定, 出厂水铝含量可稳定在 0.1 mg/L 以内。其中, “气/液”投加装置的二氧化碳利用率为 94.3%, 二氧化碳投加量为 9.02 mg/L, PAC 投加量减少了 13.1 mg/L; “液/液”投加装置的二氧化碳利用率为 92.9%, 二氧化碳投加量为 8.47 mg/L, PAC 投加量减少了 17.9 mg/L, 有效降低了水厂投加加酸 PAC 调节原水 pH 值控铝的运行费用。

关键词: pH; 铝含量; 二氧化碳; 出厂水

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)23-0009-06

Controlling Aluminum Content in Finished Water of Waterworks by Dosing Carbon Dioxide

CHEN De-fang¹, LI Mei¹, ZHANG Hua-jun¹, MA Shun-jun¹, GAO Hai-yan¹,
TAN Wei¹, WANG Wen-xi², HE Jian²

(1. Shanghai Pudong Water Group, Shanghai 201300, China; 2. Department of Environment
Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200438, China)

Abstract: The Huinan Waterworks and Hangtong Waterworks in Shanghai City use Qingcaosha Reservoir as the water source. Due to the seasonal algae growth, the increase in the pH value of the raw water leads to an increase in the aluminum content in the finished water of waterworks. In order to control residual aluminum content, the production test of adding carbon dioxide to adjust the pH value was carried out. The results showed that the effect of controlling aluminum was stable when the pH value of raw water was adjusted by carbon dioxide, with the aluminum content in finished water kept less than 0.1 mg/L. In the experiment, the utilization rate of carbon dioxide in the “gas/liquid” dosing device reached 94.3% with a carbon dioxide dosage of 9.02 mg/L, and PAC dosage was reduced by 13.1 mg/L; meanwhile, the utilization rate of carbon dioxide in the “liquid/liquid” dosing device was 92.9% with a carbon dioxide dosage of 8.47 mg/L, and PAC dosage was reduced by 17.9 mg/L. This method can effectively reduce the operating cost of waterworks which applies acid-added PAC to adjust the pH value

of raw water to reduce aluminum content.

Key words: pH; aluminum content; carbon dioxide; finished water of waterworks

青草沙水库水源地在夏季易滋生藻类^[1],藻类的生长消耗了水中的碳酸根进而导致水体 pH 值升高。pH 值对水中铝的含量有很大影响,pH 值高时铝以溶解态 AlO_2^- 存在,pH 值低时则以溶解态 Al^{3+} 存在。原水 pH 值的变化会影响混凝剂的水解程度,进而降低混凝效果,同时也会影响水中溶解铝的含量。根据 2019 年 6 月—10 月上海南汇自来水有限公司对出厂水总铝含量和 pH 值关系的统计,随着出厂水 pH 值的升高,水中余铝含量逐渐增大,pH 值 >7.1 时铝含量将超过 0.1 mg/L 。水中铝的含量随着 pH 值升高而增大的原因是生成了较多溶解态的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$,导致水中残余铝量增多^[2]。

为了提高出厂水水质,南汇自来水公司提出了将出厂水总铝含量控制在 0.1 mg/L 以下的厂控标准,水厂采用了酸化混凝剂、投加盐酸或硫酸作为中和剂等方法来降低原水 pH 值,但存在应用成本较高、环保安全隐患及余铝控制不稳定等问题,因此亟需研发一种更加经济、环保、安全、稳定的新技术来控制原水 pH 值。投加二氧化碳调节 pH 值技术在水处理行业越来越受到关注,国内外二氧化碳在水处理中的应用主要体现在:软化水处理^[3]、代替部分酸性物质中和碱性废水以及工业循环冷却水处理。另外,二氧化碳中和技术也应用于食品、饮料、化学制药和纺织等行业^[4]。夏季水厂原水富营养化导致的藻类含量升高是中小型水厂面临的普遍性问题^[5-6],但国内自来水厂采用外加二氧化碳调节 pH 值控制出厂水中铝含量的生产性实践较少,因此,有必要开展有关生产性试验研究。考察了“气/液”(将二氧化碳气体直接加注到原水中)、“液/液”(二氧化碳与水充分混合形成碳酸后,以液体方式加入到原水中)两种二氧化碳投加方式的技术经济差异,以期为同类水厂的运行提供参考。

1 材料与方法

1.1 工艺流程

投加二氧化碳的生产性试验在上海南汇自来水有限公司下属的惠南水厂和航头水厂进行,两个水厂的原水均来自青草沙水库,设计供水规模分别为 $44 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 和 $24 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,采用常规制水工艺,混凝剂为聚氯化铝(PAC),工艺流程如图 1 所示。

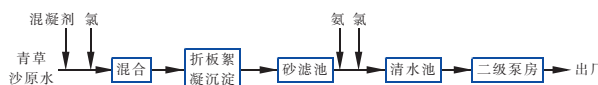


图 1 水厂工艺流程

Fig. 1 Flow chart of the waterworks

1.2 研究技术路线

水中的二氧化碳、碳酸盐和碳酸氢盐之间相互作用而构成一个复杂的可逆碳酸盐体系,系统中任何一种离子浓度的变化都将引起 pH 值的变化。而二氧化碳含量又受水温、有机物氧化分解、藻类光合作用和水生生物的呼吸作用等影响。水温升高,二氧化碳在水中的溶解度降低,水中二氧化碳的含量减少;水中有有机物氧化分解缓慢,产生的二氧化碳量变少;当藻类光合作用速率超过水生生物呼吸速率时,二氧化碳不断被消耗,水中二氧化碳的含量减少。二氧化碳含量的减少致使水中碳酸盐平衡被破坏,水中氢离子数目减少,因而水体 pH 值升高。

二氧化碳调节 pH 值技术的原理是将二氧化碳注入水中,补充因藻类光合作用而消耗的二氧化碳,增加水中的氢离子浓度,达到降低 pH 值的目的。据此制定如图 2 所示的研究技术路线。

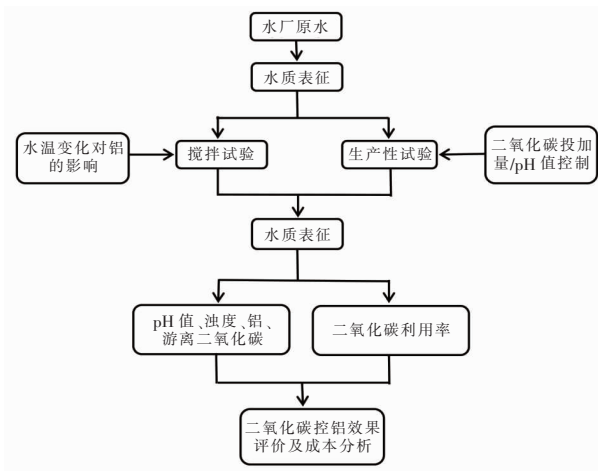


图 2 研究技术路线

Fig. 2 Research technical route

1.3 试验仪器及检测指标

pH 值、温度采用梅特勒-托利多 S220-K pH 仪测定,浊度采用 HACH EU5200 仪测定,铝含量采用 PE ICP-MS 仪按电感耦合等离子体质谱法测定,游离二氧化碳采用普兰德数字滴定器测定。

1.4 生产性试验

1.4.1 A系统“气/液”投加方式

A系统(以下称“惠南试验组”)利用惠南水厂生产线进行试验,设计水量为 $8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ，“气/液”投加装置设计 CO_2 投加量为 $0 \sim 50 \text{ kg/h}$,二氧化碳加注点为原水管前加氯之后,采用“气/液”投加方式,即在原水管道安装插入式气体喷嘴,利用液态二氧化碳汽化后产生的压力,经调压后向管道内直接注入二氧化碳气体(见图3)。

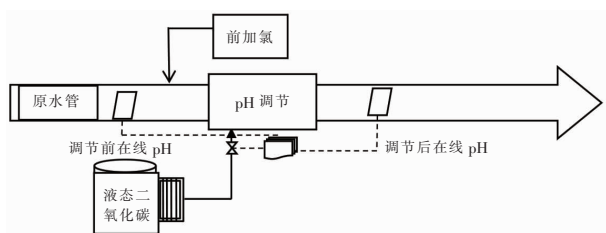


图3 “气/液”投加工艺流程

Fig.3 Flow chart of gas/liquid dosing process

1.4.2 B系统“液/液”投加方式

B系统利用航头水厂二期2[#]沉淀池(以下称“航头试验组”)进行试验,设计水量为 $6 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ，“液/液”投加装置设计 CO_2 投加量范围为 $0 \sim 50 \text{ kg/h}$,二氧化碳加注点为2[#]原水管的前加氯之前,并与二期1[#]沉淀池(以下称“航头加酸组”)进行比较。采用“液/液”投加方式,即先将二氧化碳气体溶解于水厂原水,再混配入原水主管(见图4)。图5为水厂现场 CO_2 投加生产性试验装置。

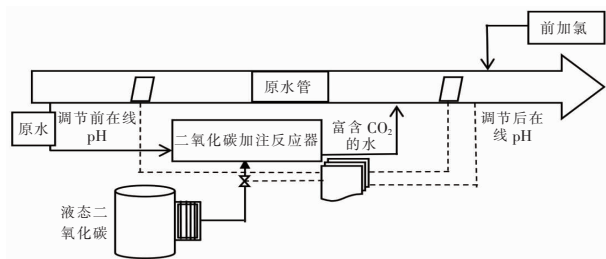


图4 “液/液”投加工艺流程

Fig.4 Flow chart of liquid/liquid dosing process



图5 CO_2 投加系统

Fig.5 Test device of CO_2 dosing system

1.5 二氧化碳利用率测算方法

原水中投加二氧化碳后,一部分溶解于水中,形成游离二氧化碳(CO_2 、 H_2CO_3),设定为A;一部分与原水中其他物质反应,设定为B;另一部分未被利用,以气体方式逸出,设定为C。水中二氧化碳利用率按照公式(1)进行计算。

$$\eta = \frac{A+B}{A+B+C} \times 100\% \quad (1)$$

游离二氧化碳A可通过酚酞指示剂滴定法测定,检验水中游离二氧化碳(CO_2 、 H_2CO_3)。B主要由两部分组成:①当原水pH值 >8.3 时,与水中碱度(CO_3^{2-} 、 HCO_3^-)反应消耗的二氧化碳,由经验公式 $B_1 = 0.88P_{\text{碱度}}$ 得出;②由于在投加二氧化碳前,原水中加了次氯酸钠,因此,二氧化碳与次氯酸钠进行了反应,即 $B_2 = \frac{44}{74.5} \cdot D$ (D为次氯酸钠浓度,mg/L)。总的二氧化碳投加量可通过气体质量流量计测得,其余 CO_2 和水中反应物质未计算在内,因此,A+B+C可由表读取。

2 结果与分析

2.1 二氧化碳调节pH值的应用分析

2.1.1 pH值、水温对铝指标的影响

利用惠南水厂2020年9月15日原水(浊度为6.01 NTU,pH值为8.23)进行试验:在水温为25、28℃时投加加酸PAC混凝剂(pH值为3.0),在9、15和20℃投加常规PAC混凝剂(pH值为4.0),投加量均为20、30、40、50、60、70 mg/L,结果如图6所示。

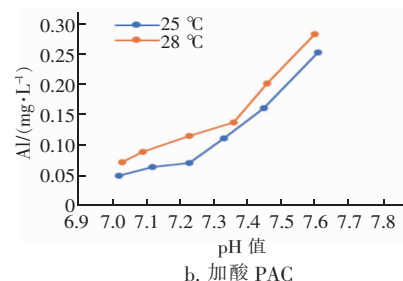
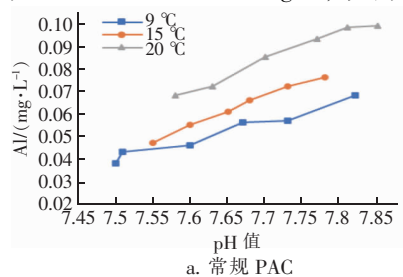


图6 出厂水铝与温度的关系

Fig.6 Relationship between Al and temperature in water

由于铝盐混凝剂在水解过程中吸热,不同的水温会影响铝盐的水解程度。为了表征水温对铝的影响,利用恒温培养箱将原水调至不同温度,并进行混凝搅拌试验,出水经 $0.45\ \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤去除浊度后,测定总铝指标。

试验中通过改变混凝剂投量来调节反应的 pH 值,聚合氯化铝投量越大,反应的 pH 值越低。由图 6 可知,在水温为 $9\ ^\circ\text{C}$ 、pH 值为 7.5 时,过膜后的总铝含量为 $0.038\ \text{mg/L}$,而当水温为 $28\ ^\circ\text{C}$ 、pH 值为 7.61 时,过膜后的总铝含量为 $0.283\ \text{mg/L}$,在相同或者相近的 pH 值条件下,原水温度越低,溶解性铝含量也越低。为了使出厂水中的总铝含量低于 $0.1\ \text{mg/L}$,二氧化碳调节 pH 值需针对原水水温变化设定不同的 pH 调节目标值,原水水温为 $20\ ^\circ\text{C}$ 时 pH 调节目标值为 7.7,原水水温为 $25\ ^\circ\text{C}$ 时 pH 调节目标值为 7.2。

2.1.2 二氧化碳投加量与 pH 值的对应关系

2020 年 10 月利用 A 系统“气/液”投加方式在惠南水厂开展了二氧化碳投加试验。当天原水 pH 值为 8.21,水温为 $24\ ^\circ\text{C}$,前加氯(以有效氯计)为 $0.56\ \text{mg/L}$,通过二氧化碳投加控制系统将 pH 值控制目标由 7.8 逐步调至 7.1,利用在线 pH 仪和科里奥利气体流量计观察不同 pH 值下二氧化碳的投加量变化,结果如图 7 所示。

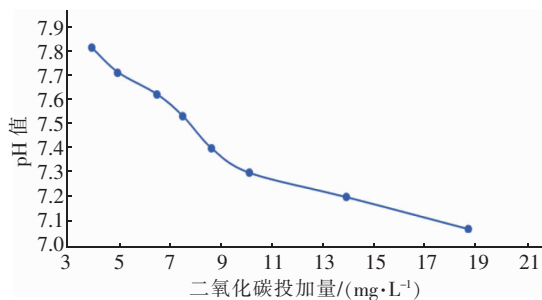


图 7 pH 控制值与二氧化碳投加量的关系

Fig. 7 Relationship between pH and carbon dioxide dosage

由图 7 可知,二氧化碳的投加量与 pH 值的下降有一定的关系。当 pH 值由 7.8 调至 7.4 时,二氧化碳投加增量约为 $4\ \text{mg/L}$;当 pH 值由 7.4 调至 7.1 时,二氧化碳投加增量约为 $10\ \text{mg/L}$,是前者的 2.5 倍。因此,当 pH 值控制目标在 7.4 以上时,投加二氧化碳比较经济。

2.1.3 pH 值的控制效果分析

2020 年 10 月 9 日—30 日航头水厂、惠南水厂

投加二氧化碳后的 pH 值控制目标为 7.4,通过在线 pH 仪日平均值得出 pH 值实际控制情况,期间原水 pH 值在 $8.0 \sim 8.7$ 附近波动,无论是“气/液”投加还是“液/液”投加组,在投加二氧化碳后日均 pH 值始终在 7.4 ± 0.1 附近波动,说明两种投加方式均能实现对 pH 值的准确、稳定控制(见图 8)。

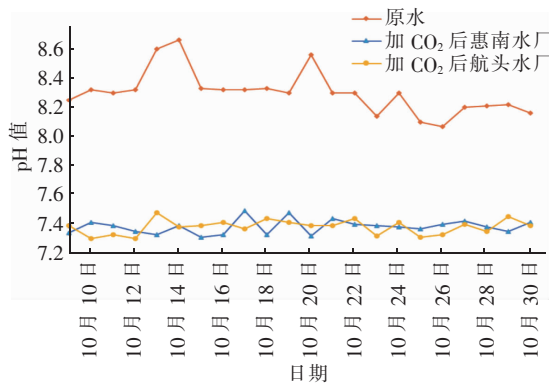


图 8 投加二氧化碳后的 pH 值变化

Fig. 8 pH after adding carbon dioxide

2.1.4 二氧化碳利用率

二氧化碳利用率是衡量二氧化碳投加效率的一项重要指标,它直接影响二氧化碳的投加成本以及控制效果。对 2020 年 9 月底—10 月底二氧化碳利用率的统计结果显示,“气/液”投加与“液/液”投加的二氧化碳利用率均在 $83\% \sim 99\%$ 之间波动,平均达到 93.6% ,说明二氧化碳利用率较高。其中,采用“气/液”投加的惠南水厂的利用率为 94.3% ,采用“液/液”投加的航头水厂的利用率为 92.9% ,即两种投加方式的二氧化碳利用率差别不大。

2.2 控铝效果分析

2.2.1 二氧化碳控铝效果

为了客观地反映二氧化碳调节 pH 值的控铝效果,采用加酸与投加二氧化碳的试验组进行比较。A 系统“气/液”投加组采用 pH 值为 4.3 左右的标准 PAC,加酸组投加 pH 值为 3.0 左右的加酸特制 PAC,二氧化碳投加试验组和加酸组滤后 pH 平均值均为 7.45,经滤池过滤后,检测出水中总铝含量,结果如图 9 所示。“气/液”投加试验组的平均浊度为 $0.06\ \text{NTU}$,加酸组的平均浊度为 $0.05\ \text{NTU}$,而试验组的滤后平均总铝含量为 $0.078\ \text{mg/L}$,加酸组为 $0.103\ \text{mg/L}$,后者较前者高 32.1% 。由此可见,投加二氧化碳的控铝效果更好。因此,在滤后 pH 值和浊度相近的情况下,二氧化碳投加技术可以更有

效、更稳定地控制余铝含量。

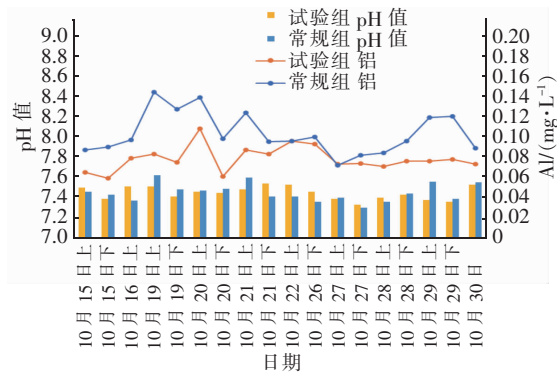


图9 加二氧化碳试验组与加酸组滤后水总铝量对比

Fig.9 Comparison of residual aluminum content after filtration between the carbon dioxide adding group and acid adding group

2.2.2 对 PAC 投加量的影响

PAC 的主要作用是降低浊度,但是为了控制出厂水中总铝的含量,PAC 还承担着调节原水 pH 值的作用,特别是在夏季藻类暴发导致原水 pH 值升高时,为了确保出水铝达标,要将 PAC 加酸使药剂 pH 值调至 3.0 左右,因此 PAC 的投加量较大。如图 10 所示,惠南水厂 2019 年夏季 7 月、8 月和 9 月的 PAC 平均投量分别为 56.9、57.8、57.8 mg/L,而冬季 12 月、1 月、2 月的 PAC 平均投量分别为 39.6、27.2、30.1 mg/L,在原水中藻类暴发的夏季 PAC 用量远高于冬季。

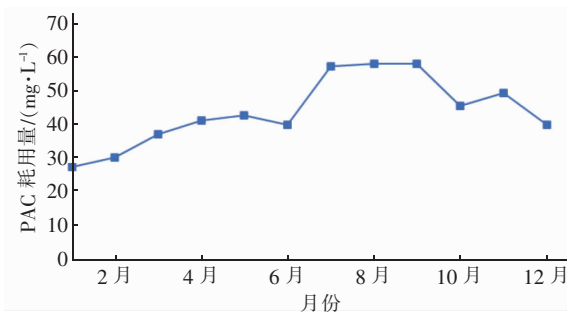


图10 惠南水厂 2019 年月平均 PAC 投量

Fig.10 Monthly average PAC dosage of the Huinan Waterworks in 2019

本次试验中,试验组二氧化碳起到调节 pH 值的作用,PAC 主要承担混凝去浊的作用。2020 年 10 月中下旬对惠南水厂二氧化碳投加试验组与加酸组的 PAC 投加量进行统计,试验组的 PAC 用量平均为 25 mg/L,加酸组平均为 39.2 mg/L(范围为 35 ~ 45 mg/L),说明采用二氧化碳投加技术后,在滤后

水浊度基本一致的情况下,二氧化碳投加试验组比加酸组的 PAC 耗用量降低了 36.2%,且对总铝指标的控制效果更好。

2.3 二氧化碳技术经济效益分析

比较 2020 年 9 月 21 日—10 月 30 日惠南水厂二氧化碳投加试验组(“气/液”投加方式)与常规加酸组(加酸 PAC 控铝方式)、航头水厂二氧化碳投加试验组(“液/液”投加方式,配备 1 台 15 kW 增压泵)与常规加酸组(加酸 PAC 控铝方式)的运行成本。“气/液”和“液/液”投加试验组的 CO₂ 平均投加量分别为 9.02、8.47 mg/L(试验阶段采用 5 m³ CO₂ 储罐,CO₂ 气体单价 1 600 元/t、正式投产后将采用 20 ~ 30 m³ CO₂ 储罐,CO₂ 气体单价降至 1 100 元/t);惠南水厂“气/液”投加试验组和加酸组的 PAC 平均投加量分别为 27.3、40.4 mg/L;航头水厂“液/液”投加试验组和加酸组的 PAC 平均投加量分别为 25、42.9 mg/L。两个水厂运行成本的比较见表 1。

表1 惠南和航头水厂两种工艺的运行成本对比

Tab.1 Comparison of operation cost between two processes in Huinan and Hangtou Waterworks

		元 · 1 000 m ⁻³	
项 目		惠南水厂	航头水厂
投加二 氧化碳	二氧化碳	14.4/9.9	13.6/9.3
	PAC 成本	27.3	25
	气罐租赁	1.3	1.3
	电费	—	4.5
	合计	43/38.5	44.4/40.1
投加加酸混凝剂		40.4	42.9
注: “/”前后分别为试验阶段和正式投产后的费用;液体 PAC 单价为 1 000 元/t。			

由表 1 可知,惠南水厂试验组的运行成本比传统加酸组高 2.6 元/1 000 m³,航头水厂试验组的运行成本比传统加酸组高 1.5 元/1 000 m³。然而,采用二氧化碳技术后出水铝含量可以稳定控制在 0.1 mg/L 以内,而常规加酸 PAC 工艺即便大幅提高混凝剂投加量,也无法确保出厂水铝含量稳定满足内控要求。同时,由于在大规模应用后 CO₂ 单价降至 1 100 元/t,惠南水厂投加二氧化碳的运行成本较常规加酸 PAC 工艺节约 1.9 元/1 000 m³,航头水厂节约 2.8 元/1 000 m³。

按照惠南水厂 2019 年 7 月—2020 年 6 月加酸液体 PAC 混凝剂平均用量 47 mg/L 测算,预计使用

二氧化碳后混凝剂用量可降至 30 mg/L,降幅为 36.2%。以该厂日均供水量为 $30 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 计算,全年减少混凝剂支出约 185 万元。同时,少加混凝剂后,因污泥减量还可节约污泥处置费约 20 万元。二氧化碳平均投加量按照 10 mg/L 计算,年增加二氧化碳支出约 120 万元,预计该厂每年可以节约制水成本约 85 万元。

3 结论与建议

① 采用二氧化碳投加技术能够很好且稳定地控制原水 pH 值,减少了原水 pH 值波动对净化效果的影响。

② 无论是“气/液”投加还是“液/液”投加,都能达到控制 pH 值和降低出水铝含量的效果,且二氧化碳利用率也基本接近,平均达到 93.6%。

③ 与采用加酸混凝剂调 pH 值相比,采用二氧化碳投加技术后,混凝剂的用量减少了约 36%,降低了混凝剂投加成本;同时,由于混凝剂投加量的降低,一方面有助于铝含量的下降,另一方面还减少了污泥的产生量。

④ 从单耗成本分析,“气/液”投加在电费成本方面更有优势,投加方式更为简单,不需要额外的耗能设备。

⑤ 从试验过程看,投加前后的在线 pH 仪数据直接参与对二氧化碳投加程序的控制,因此对在线 pH 仪的要求较高,需要经常进行维护以确保其准确性。

参考文献:

- [1] 马顺君,高海燕,卢明,等. 青草沙水库水富含藻类污泥的深度脱水技术研究[J]. 中国给水排水,2018,34(11):27-33.
MA Shunjun,GAO Haiyan,LU Ming,*et al.* Study on algal sludge deeply dewatering in a waterworks using Qingcaosha Reservoir as water source[J]. China Water & Wastewater,2018,34(11):27-33(in Chinese).
- [2] 刘海龙,任宇霞,焦茹媛,等. 具有氧化性能混凝剂的研发及对有机物的去除效果[J]. 中国给水排水,2019,35(5):42-47.
LIU Hailong,REN Yuxia,JIAO Ruyuan,*et al.* Development of oxidizing coagulant and its organic matter removal efficiency[J]. China Water & Wastewater,2019,35(5):42-47(in Chinese).
- [3] 陈景光,陆彬,卢彪,等. 海水淡化水经矿化调质后引入市政供水系统工程实例[J]. 中国给水排水,2020,36(6):78-82.
CHEN Jingguang,LU Bin,LU Biao,*et al.* A project of introducing desalinated water (after mineralization) into municipal water supply[J]. China Water & Wastewater,2020,36(6):78-82(in Chinese).
- [4] 柳洋,李志山. 二氧化碳在工业水处理中的应用概述[J]. 低温与特气,2016,34(5):8-10.
LIU Yang,LI Zhishan. Summary of the application of carbon dioxide in industrial water treatment[J]. Low Temperature and Specialty Gases,2016,34(5):8-10(in Chinese).
- [5] 钱静汝. 上海黄浦江水源切换长江青草沙水源过程中水库水质问题及解决方法研究[J]. 给水排水,2017,43(10):27-31.
QIAN Jingru. Water quality problems and solutions in the process of water source switching from Huangpu River to Qingcaosha Reservoir in Shanghai[J]. Water & Wastewater Engineering,2017,43(10):27-31(in Chinese).
- [6] 王旭晨,汪琳,徐凤州,等. 原水 pH 值升高导致出厂水余铝含量升高的应对措施[J]. 中国给水排水,2019,35(23):58-61.
WANG Xuchen,WANG Lin,XU Fengzhou,*et al.* Control of increase of residual aluminum in finished water caused by abnormal pH increase in raw water[J]. China Water & Wastewater,2019,35(23):58-61(in Chinese).

作者简介:陈德放(1973-),男,上海人,本科,高级工程师,主要从事制水生产管理工作。

E-mail:david_msj@163.com

收稿日期:2021-03-20

修回日期:2021-04-09

(编辑:李德强)