

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.15.011

气动混凝与锁磷剂联合控藻的效果

黄小龙^{1,2}, 陈文峰², 冯立辉², 胡红娟³, 刘剑彤³, 张航⁴

(1. 生态环境部长江流域生态环境监督管理局 生态环境监测与科学研究中心, 湖北 武汉 430010; 2. 中交第二航务工程局有限公司, 湖北 武汉 430040; 3. 中国科学院水生生物研究所, 湖北 武汉 430072; 4. 湖北省水利水电科学研究院 湖北省水利水电科技情报中心, 湖北 武汉 430070)

摘要: 通过室内实验和原位应用分析,评估了气动混凝技术及其与锁磷剂联合使用对藻类去除与控制的效果。结果表明,硅藻土能有效提升聚合氯化铝(PAC)对蓝藻的絮凝沉降效果;气动可代替机械搅拌用于水体藻类混凝沉降。曝气强度越高、时间越短,则除藻效果越好。当曝气量达到2 L/(L·min)、曝气时间为15 s时,对叶绿素a的去除率可以达到80%以上。原位应用结果显示,气动混凝与锁磷剂联合使用后水体中叶绿素a浓度持续下降,对叶绿素a的去除率最高可达97.7%。可见,气动混凝是快速去除水体中藻类的有效手段,与锁磷剂联合使用可达到长效控藻效果。

关键词: 气动混凝; 硅藻土; 锁磷剂; 藻类去除

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)15-0075-06

Performance of Pneumatic Coagulation Combined with Phoslock for Algae Control

HUANG Xiao-long^{1,2}, CHEN Wen-feng², FENG Li-hui², HU Hong-juan³,
LIU Jian-tong³, ZHANG Hang⁴

(1. Yangtze River Basin Ecological Environment Monitoring and Scientific Research Center, Yangtze River Basin Ecological Environment Supervision and Administration Bureau, Ministry of Ecological Environment, Wuhan 430010, China; 2. CCCC Second Harbor Engineering Co. Ltd., Wuhan 430040, China; 3. Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China; 4. Hubei Water Resources and Hydropower Science and Technology Information Center, Hubei Water Resources Research Institute, Wuhan 430070, China)

Abstract: This paper evaluated the algae removal and control performances of pneumatic coagulation combined with Phoslock through indoor experiments and in situ application analysis. Diatomite effectively improved the cyanobacteria flocculation and precipitation performance of polyaluminum chloride (PAC). Pneumatic mixing could replace mechanical agitation for algae coagulation and sedimentation in water. The higher aeration intensity and shorter aeration time could obtain a better algae removal performance. When the aeration rate reached 2 L/(L·min) and the aeration time was 15 s,

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(52070190); 国家自然科学基金长江水科学研究联合基金资助项目(U2240213)

通信作者: 胡红娟 E-mail: huhongjuan@ihb.ac.cn

the removal rate of chlorophyll a was more than 80%. The in situ application showed that the concentration of chlorophyll a in water decreased continuously after treated by the combination of pneumatic coagulation and Phoslock, and the removal rate of chlorophyll a was up to 97.7%. Therefore, pneumatic coagulation is an effective approach for rapid removal of algae from water, and its combination with Phoslock can achieve long-term algal control.

Key words: pneumatic coagulation; diatomite; Phoslock; algae removal

水体富营养化导致的蓝藻水华频发已成为我国乃至全球最严重的水环境问题之一^[1]。蓝藻水华暴发不仅会影响水体景观、生产及生态功能,而且藻细胞释放出的藻毒素会严重影响饮用水安全^[2]。絮凝沉降是一种有效、快速的除藻技术,采用黏土矿物、铝盐及壳聚糖等对水体藻类进行去除,已经得到了广泛研究^[3]。

铝盐(如硫酸铝、明矾、聚合氯化铝等)对水体中蓝藻有较好的絮凝效果,同时也可以有效钝化水体中的磷元素,从而控制内源污染负荷,因此得到了更广泛的关注^[4]。但过量的铝盐也会对水生生物产生不利影响,可能会导致藻体快速裂解,从而释放出胞内物质,加速藻毒素释放,引起二次污染^[5-6]。采用聚合氯化铝(PAC)与硅藻土复合,可有效提高藻类絮凝效果,并且能促进对水体中有机质的去除^[7]。絮凝需要在较快的时间内使絮凝剂与水充分混合,目前对混凝除藻的研究多基于室内实验,通过机械搅拌来实现。但机械搅拌混凝反应时间长,且对搅拌装置安装精度要求高,不能影响搭载船只的正常航行,故在富营养化水体原位治理中难以大范围应用。通过压缩气泡在上升过程中对水体的扰动、剪切所形成的涡流作为混凝反应的动力,促使颗粒碰撞,进而凝结成絮体,一般称为气动混凝^[8]。相关研究表明^[8-9],相较于传统机械搅拌,气动混凝具有反应时间短(可降低45%~55%)、应用灵活简单,以及能提升水中溶解氧含量等优点,非常适用于天然水体的原位净化,但对于气动混凝除藻还缺乏相关研究。此外,虽然铝盐絮凝沉淀能有效去除水体中累积的藻类及悬浮固体所含的磷元素,但由于底泥中磷元素的不断释放,加之絮凝剂投加量的限制,并不能持久控制藻类水华^[10]。

综上所述,利用铝盐进行原位除藻最关注的是其安全性、高效性及持久性。如何降低铝盐的使用量、提升水体原位混凝的可操作性,以及发挥持久

控藻作用是其广泛应用的关键。笔者基于室内实验,分析了投加硅藻土及气动混合替代机械搅拌对PAC絮凝除藻的效果及影响因素,并对气动混凝与锁磷剂在富营养化水体中藻类控制联合应用效果进行了评估,旨在为富营养化水体蓝藻水华应急处理与长效控制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用藻溶液:铜绿微囊藻藻种(FACHB-915)取自中国科学院水生生物研究所藻种库,采用BG11培养基,在25℃条件下培养。实验用水为CaCl₂、NaHCO₃和NaCl的混合溶液,浓度分别为0.5、1.0、15.0 mmol/L,以此模拟天然水体的离子强度。实验前将高浓度铜绿微囊藻和实验用水稀释成叶绿素a浓度为150~200 μg/L、浊度为15.4~20.9 NTU的实验用藻溶液。

1.2 实验方法

硅藻土强化混凝除藻:实验在六联磁力搅拌仪上进行,取1 L实验用藻溶液放于烧杯中,加入絮凝剂后以150 r/min搅拌1 min,静置30 min后采集水面下2/5处的水样进行测试。其中对照组PAC投加量分别为20、40、60、80 mg/L;实验组为PAC(20 mg/L)与硅藻土(20、40、60、80 mg/L)组合,PAC与吸附材料同时加入待处理藻溶液中。所有实验均设置3组平行。

气动对混凝和沉降效果影响实验:共设置3组PAC(20 mg/L)与硅藻土(40 mg/L)复合除藻实验,用于分析曝气时间和曝气强度对藻类絮凝及沉降效果的影响。实验A,对照组采用机械搅拌(150 r/min、1 min),实验组通过曝气泵曝气进行混合[2 L/(L·min), 1 min]代替搅拌,分别在静置15、30、60 min后取样分析。实验B,曝气[2 L/(L·min)]混合时间分别设置为0.25、0.5、1、2、4 min,静置30 min后取样分析。实验C,曝气强度分别设置为1、2、4、

6 L/(L·min),曝气1 min,静置30 min后取样分析。所有实验均设置3组平行。

气动混凝与锁磷剂联合应用分析:利用气动混凝联合锁磷剂对武汉市某景观湖泊富营养化水华问题进行了治理,治理前对湖泊主要外源污染——雨污合流箱涵进行了截流;其外源污染主要为湖区周边少量的地表径流汇入。该湖泊面积为13.5 hm²,水体平均深度为1.7 m。气动混凝除藻所用材料为PAC与硅藻土(1:3),投加量为80 mg/m²,投撒所用船只两侧布设两端密封的布孔管,布孔管位于水下30 cm处用于气动混合。随后投加锁磷剂,投加量为500 mg/m²。治理前(4月1日、4月7日)、治理中(4月8日—10日)及治理后(4月11日—5月21日)在湖面均匀布设5个点位,采集表层水样(水面下0.5 m)分析叶绿素a和TP等指标。监测期经历了4轮较强降雨与风浪,并在此后进行了补充采样(时间分别为4月12日、4月23日、5月7日及5月21日)。该湖泊治理前(4月1日)水体中总氮、总磷、氨氮、高锰酸盐指数(COD_{Mn})、叶绿素a平均浓度分别为4.60 mg/L、0.82 mg/L、0.202 mg/L、10.24 mg/L、133.44 μg/L;沉积物中全氮、总磷及烧失重分别为6.45 mg/kg、1.43 mg/kg、9.22%。

1.3 分析项目及方法

叶绿素a、NH₃-N和COD_{Mn}等水质指标的测定方法参照《水和废水监测分析方法》(第4版)。水体透明度(SD)采用塞氏盘现场测定,pH采用HACH多参数仪测定,浊度采用HACH浊度仪测定;沉积物有机质含量采用灼烧失重法测定,TN采用半微量凯氏定氮法测定,TP采用标准SMT法提取、钼锑抗分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 气动混凝除藻效果及影响因素分析

2.1.1 硅藻土强化PAC絮凝除藻效果

投加硅藻土对PAC除藻有较好的提升效果,反应体系中叶绿素a含量和浊度去除率与硅藻土的投加量成正比。仅投加20 mg/L的PAC时,水体中叶绿素a和浊度的去除率分别为67.8%和31.5%。当硅藻土投加量为20、40、60和80 mg/L时,叶绿素a去除率分别提升至83.2%、84.2%、85.0%和89.1%,浊度去除率分别提升至72.6%、77.2%、80.2%和84.9%。王林等^[11]也得到了类似结果,硅藻土具有

良好的助凝作用,有助于改善絮体的沉降性能、提高铜绿微囊藻的混凝去除效果。同时有研究表明^[12],投加硅藻土不仅能明显提高混凝效果,而且可以很大程度上降低水体中残留铝含量。由此可见,投加硅藻土是强化PAC絮凝除藻效果、降低铝盐潜在生态影响的有效手段。

2.1.2 气动代替搅拌对除藻效果的影响

通过对比机械搅拌和曝气混合对硅藻土强化PAC除藻效果的差异,分析气动代替机械搅拌进行原位混凝除藻的可行性,结果如图1所示。可知,相较于机械搅拌,曝气混合对除藻体系中叶绿素a的去除效果较差,但随着静置时间的延长,两种混合方式除藻效果的差异逐渐减小。在20 mg/L PAC与40 mg/L硅藻土组合混凝除藻体系中,当静置15 min时,机械搅拌和曝气混合对叶绿素a的去除率分别为70.9%和50.1%;当静置30 min时,去除率分别提高至80.0%和72.6%;当静置60 min时,去除率分别达到86.9%和78.1%,两者之间去除率的差异在10%以内。

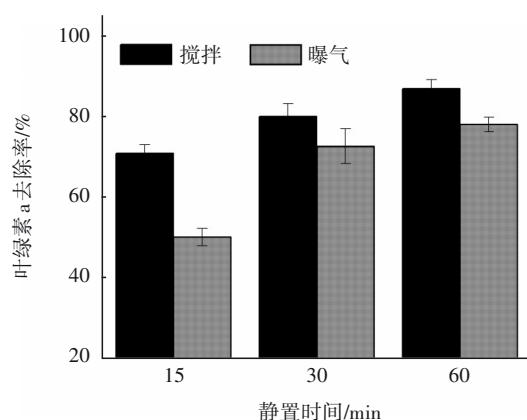


图1 搅拌与曝气混凝的除藻效果

Fig.1 Efficiency of algae removal by coagulation under mechanical or pneumatic stirring

不同静置时间下,反应体系中浊度的变化如图2所示。机械搅拌混凝所形成的絮体快速沉降,静置10 min后,反应体系中浊度由20.9 NTU降低至7.62 NTU;而曝气混凝所形成的絮体沉降相对较慢,静置45 min后,浊度才降低至7.87 NTU。由此可见,曝气对絮体沉降效率的影响是导致曝气混合除藻效率低于机械搅拌的主要原因之一。气动混凝过程中产生的微小气泡会裹挟在絮体内部影响絮体沉降效率,同时一部分疏水性颗粒物会黏附在

气泡表面并随气泡一同上升至水面,从而影响除浊效果^[11]。因此对于气动混凝除藻而言,优化参数来提高絮体的沉降性能是其应用的关键。

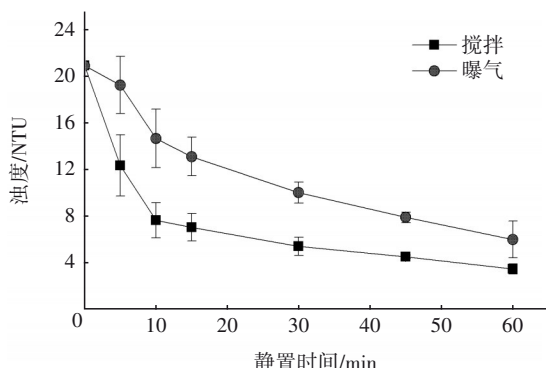


图2 搅拌与曝气混凝除藻体系中浊度的变化

Fig.2 Change of turbidity in algae removal system by coagulation under mechanical or pneumatic stirring

2.1.3 曝气时间与强度对除藻效果的影响

研究表明^[13],影响气动混凝效果的因素主要包含曝气强度、曝气时间、絮凝剂种类及投加量等。在曝气强度均为2 L/(L·min)条件下,当曝气时间为15 s、30 s、1 min、2 min和4 min时,静置30 min后相对应的叶绿素a去除率分别为81.8%、75.6%、54.1%、42.2%和47.5%。说明除藻效率与曝气时间成反比。当曝气时间均为1 min,曝气强度为1、2、4和6 L/(L·min)时,静置30 min后对叶绿素a的去除率分别为58.4%、64.1%、72.1%和74.9%。由此可见,除藻效率与曝气强度成正比。李树金等^[9]同样发现,当气动混凝强化处理城镇污染河水时,在一定充气量范围内,浊度去除率随着曝气量的增加而逐渐增大,但当曝气量过大时,去除率反而会降低。这有可能是因为,在一定曝气强度内,随着曝气强度的增加,气泡形成搅拌和凝结核吸附作用不断增强,有利于絮体的增大;但当曝气强度过大时,一方面气泡产生的水力剪切力可能会破坏絮体,另一方面絮体因裹挟过多的气泡而难以沉降,从而导致效率下降。李树金等^[9]的研究中充气量范围相差近30倍,本研究中曝气量仅相差6倍,还未达到气动混凝除藻曝气量最优值,这可能是导致两者研究结果差异的主要原因。此外,气泡大小对除藻效果也可能有很大影响,曝气气泡直径越小,气动混凝去除浊度的效果越好^[14],最佳曝气量与气泡直径是下一步气动混凝除藻研究的重点。

2.2 气动混凝与锁磷剂联合应用效果

锁磷剂(Phoslock)是一种镧改性黏土,因其具有高效、安全、固磷的作用而得到了广泛应用。但是锁磷剂主要作用于水体中溶解态磷,对颗粒磷的作用较小,且难以快速去除水体中大量增殖的藻类^[15]。因此有学者提出^[16-17],将“Floc”与“Lock”结合,用低剂量铝盐与锁磷剂联合使用以去除水体中各形态的磷及抑制沉积物中磷释放,从而达到长效控藻。基于前期研究,虽然气动混凝较机械搅拌的混凝除藻效果略有下降,但15 s的反应时间内就能达到80%以上的去除率,且气动方式便于操作,因此采用气动混凝与锁磷剂联合的方式对武汉市某富营养化景观湖泊进行了治理。结果显示,治理前湖泊水体中TP、叶绿素a分别高达0.200 mg/L和130.0 μg/L以上,属于典型水华状态。气动混凝与锁磷剂联合使用后,水体中TP、叶绿素a浓度显著下降(见图3),分别降至0.110 mg/L和25.09 μg/L,去除率分别达到45.0%和80.7%。联合使用23 d后(5月3日),湖泊水质达到最优,TP、叶绿素a浓度分别下降至0.056 mg/L、3.08 μg/L,去除率分别为72.0%、97.6%。由此可见,气动混凝与锁磷剂联合取得了较好的效果,是去除与控制富营养化水体中藻类的有效手段。

风浪扰动被认为是浅水湖泊沉积物再悬浮和内源磷释放最主要驱动因子之一,因此重点监测了降雨及风浪扰动对应用效果的影响。经过4轮大雨及强风(4月12日、4月23日、5月7日、5月21日)后,水体中叶绿素a和TP浓度均高于对应日期前的监测数据。特别是4月21日—23日连续的降雨与风浪扰动后,水体的总磷浓度达到应用后的最高值(0.158 mg/L),但随后水质逐渐恢复。第1轮强降雨及风浪扰动结束后连续的监测(4月13日—20日)显示,水体中叶绿素a和TP浓度逐渐降低至20.3 μg/L和0.110 mg/L,与治理完成时基本相当。第2轮强降雨及风浪扰动10 d后(5月3日),水体中叶绿素a和TP浓度逐渐降低至3.08 μg/L和0.056 mg/L,水质较治理完成时进一步提升。总体来看,风浪扰动对气动混凝与锁磷剂联合使用的效果有一定影响,但治理完成后水体中叶绿素a和TP浓度持续下降。刘新等^[18]发现,虽然风浪扰动对锁磷剂底泥磷钝化技术有影响,但是投加锁磷剂均可增强表层底泥抗风浪扰动的能力、降低风浪对钝化层的

侵蚀深度、减少上覆水体中悬浮物及可溶性活性磷(SRP)含量、提高惰性磷和钙磷的比例。

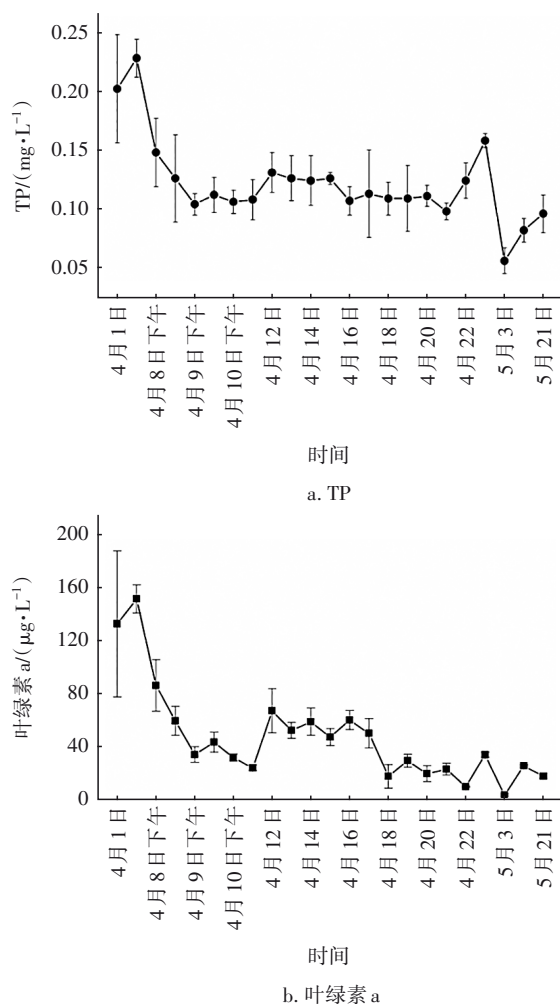


图3 气动混凝与锁磷剂联合应用前后TP和叶绿素a浓度的变化

Fig.3 Change of TP and chlorophyll a concentrations before and after combination of pneumatic coagulation and Phoslock

3 结论

投加硅藻土有助于提高PAC对铜绿微囊藻的混凝去除效果。当PAC投加量为20 mg/L、硅藻土投加量达到20 mg/L时,对叶绿素a的去除率提升至80%以上。气动混合可代替机械搅拌用于原位水体中藻类的混凝沉降。气动混凝除藻效果受曝气时间和曝气强度的影响明显,曝气时间越短、强度越大则除藻效果越好。气动混凝与锁磷剂联合应用是富营养化水体藻类快速去除与长效控制的有效手段,使用1个月后可对叶绿素a和总磷的去除率分别可达到90%和70%以上。

参考文献:

- [1] 肖永辉, 王志刚, 刘曙照. 水体富营养化及蓝藻水华预警模型研究进展[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(11):152-157,204.
XIAO Yonghui, WANG Zhigang, LIU Shuzhao. Progress on early warning model of water eutrophication and algal bloom [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(11):152-157,204(in Chinese).
- [2] PAERL H W, OTTEN T G. Harmful *Cyanobacterial* blooms: causes, consequences, and controls [J]. Microbial Ecology, 2013, 65(4):995-1010.
- [3] 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).
- [4] HUSER B J, EGEMOSE S, HARPER H, et al. Longevity and effectiveness of aluminum addition to reduce sediment phosphorus release and restore lake water quality [J]. Water Research, 2016, 97(15):122-132.
- [5] 姬娅婵, 魏小飞, 吴红飞, 等. 铝盐对沉水植物苦草生长的影响[J]. 水生态学杂志, 2013, 34(2):75-79.
JI Yachan, WEI Xiaofei, WU Hongfei, et al. The effect of aluminum on the growth of submerged macrophyte *Vallisnerianatans* [J]. Journal of Hydroecology, 2013, 34(2):75-79(in Chinese).
- [6] JANCULA D, MARSALEK B. Critical review of actually available chemical compounds for prevention and management of cyanobacterial blooms [J]. Chemosphere, 2011, 85(9):1415-1422.
- [7] 许小洁, 吴纯德, 董琪, 等. 联合硅藻土与PAC强化混凝处理含藻微污染原水[J]. 环境工程学报, 2011, 5(9):1979-1983.
XU Xiaojie, WU Chunde, DONG Qi, et al. Enhanced coagulation of slightly polluted algae-containing surface water with combination of PAC and diatomite [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(9):1979-1983(in Chinese).
- [8] 张海丰, 孙宝盛, 齐庚申. 压缩空气搅拌与机械搅拌混凝的比较[J]. 工业用水与废水, 2004, 35(5):51-53.
ZHANG Haifeng, SUN Baosheng, QI Gengshen. Comparisons between compressed air-agitated coagulation and mechanically-agitated coagulation [J].

- Industrial Water and Wastewater, 2004, 35(5): 51-53 (in Chinese).
- [9] 李树金, 王三反, 薛广雷. 气动絮凝强化处理城镇污染河水[J]. 环境工程学报, 2012, 6(5): 1629-1632.
LI Shujin, WANG Sanfan, XUE Guanglei. Enhanced treatment of polluted river water in cities and towns by pneumatic flocculation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(5): 1629-1632 (in Chinese).
- [10] NOYMA N P, DE MAGALHAES L, FURTAD L L, *et al.* Controlling cyanobacterial blooms through effective flocculation and sedimentation with combined use of flocculants and phosphorus adsorbing natural soil and modified clay[J]. Water Research, 2016, 97(15): 26-38.
- [11] 王林, 吴纯德, 倪木子, 等. 硅藻土强化混凝去除铜绿微囊藻的影响因素研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(1): 156-160.
WANG Lin, WU Chunde, NI Muzi, *et al.* Influencing factors of *Microcystis Aeruginosa* removal by enhanced coagulation with diatomite [J]. China Environmental Science, 2014, 34(1): 156-160 (in Chinese).
- [12] HU W H, WU C D. Enhanced coagulation for improving coagulation performance and reducing residual aluminum combining polyaluminum chloride with diatomite [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 23(1): 498-503.
- [13] 史蕊町. 气动絮凝研究及应用进展[J]. 当代化工研究, 2021(7): 150-151.
SHI Ruiting. Research and application progress of pneumatic flocculation [J]. Modern Chemical Research, 2021(7): 150-151 (in Chinese).
- [14] 姜应和, 陈昱. 气动絮凝反应模型试验[J]. 中国给水排水, 2002, 18(11): 41-42.
JIANG Yinghe, CHEN Yu. Model test on pneumatic flocculation reaction [J]. China Water & Wastewater, 2002, 18(11): 41-42 (in Chinese).
- [15] DITHMER L, NIELSEN U G, LURLING M, *et al.* Responses in sediment phosphorus and lanthanum concentrations and composition across 10 lakes following applications of lanthanum modified bentonite [J]. Water Research, 2016, 97(15): 101-110.
- [16] SADEGHI S, HUA G H, MIN K, *et al.* Synergistic effects of polyaluminum chloride and Phoslock on phosphate and cyanobacteria removal in eutrophic lake water [J]. AWWA Water Science, 2019, 1(5): e1157.
- [17] VAN OOSTERHOUT F, LURLING M. Effects of the novel 'Flock & Lock' lake restoration technique on Daphnia in Lake Rauwbraken (the Netherlands) [J]. Journal of Plankton Research, 2011, 33(2): 255-263.
- [18] 刘新, 王秀, 赵珍, 等. 风浪扰动对底泥内源磷钝化效果的影响[J]. 中国环境科学, 2017, 37(8): 3064-3071.
LIU Xin, WANG Xiu, ZHAO Zhen, *et al.* Effect of wind and wave disturbance on passivation of internal phosphorus in sediment [J]. China Environmental Science, 2017, 37(8): 3064-3071 (in Chinese).
- 作者简介: 黄小龙(1989-), 男, 湖北松滋人, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为污染生态学与水体生态修复。
E-mail: h.xl0210@163.com
收稿日期: 2021-10-11
修回日期: 2021-12-21

(编辑: 任莹莹)

坚持节约资源和保护环境的基本国策