

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.19.011

负载高锰酸钾活性炭强化混凝除藻效能

李思敏^{1,2}, 碗莹^{1,2}, 唐锋兵^{1,2}, 陈伯俭^{1,2}, 成瑞雪^{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: 针对南水北调邯郸段原水水质夏季藻类增多的现象,通过烧杯试验对比研究了单独使用混凝剂、活性炭吸附和负载高锰酸钾活性炭吸附对叶绿素 a、浊度和 UV₂₅₄ 的去除效果。结果表明:负载高锰酸钾活性炭对原水中污染指标去除率高于单独使用混凝剂和活性炭吸附,当负载 0.4 g/L 高锰酸钾的活性炭投加量为 15 mg/L 时综合去除效果最优,此时对原水中叶绿素 a、浊度和 UV₂₅₄ 的平均去除率分别为 77%、92% 和 61%。活性炭负载高锰酸钾后可使其碘值及表面含氧官能团增加,从而起到强化混凝的作用。

关键词: 预处理; 南水北调; 负载高锰酸钾活性炭; 除藻

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)19-0067-06

Algae Removal Efficiency of Coagulation Enhanced by Activated Carbon Loaded with Potassium Permanganate

LI Si-min^{1,2}, WAN Ying^{1,2}, TANG Feng-bing^{1,2}, CHEN Bo-jian^{1,2}, CHENG Rui-xue^{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: In view of the phenomenon of algae overgrowth in raw water of Handan section of the South-to-North Water Transfer Project in summer, removal efficiencies of chlorophyll-a, turbidity and UV₂₅₄ by coagulant, activated carbon adsorption and activated carbon loaded with potassium permanganate adsorption were compared in a beaker test. The removal efficiency of raw water pollution index of activated carbon loaded with potassium permanganate was higher than that of coagulant or activated carbon adsorption. When dosage of activated carbon loaded with 0.4 g/L potassium permanganate was 15 mg/L, the best integrated removal effect was obtained, and the average removal rates of chlorophyll-a, turbidity and UV₂₅₄ in raw water were 77%, 92% and 61%, respectively. Activated carbon loaded with potassium permanganate can increase its iodine value and surface oxygen-containing functional groups, thus enhances the coagulation efficiency.

Key words: pretreatment; South-to-North Water Transfer; activated carbon loaded with potassium permanganate; algae removal

基金项目: 国家水体污染控制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

我国水资源分布南北方差异较大,随着南水北调中线工程的全线贯通,缓解了沿线多座城市的供水水源短缺问题^[1],但由于中线工程干渠沿途无遮挡物、光照充足,藻类在春夏季节大量繁殖带来诸多危害,不仅增加了原水的色度,同时还对水厂沉淀池及滤池的运行产生了不利影响^[2-4]。我国北方大部分水厂采用传统“混凝+沉淀+过滤+消毒”工艺,对浊度、色度去除效果较好,但去除藻类的效果不佳,因此研究经济有效的除藻方法尤为必要^[5-6]。

高锰酸盐预氧化与投加粉末活性炭被认为是降低水中微囊藻毒素和残余 Mn^{2+} 水平最有效的方法^[7],同时高锰酸钾氧化去除水中藻类具有操作简便、可减少消毒副产物产生等优点,但其投加浓度过高时会使水的色度和浊度升高,还可导致藻细胞破裂释放藻毒素而引起二次污染,因此有必要研究高锰酸钾氧化与其他方式联合的除藻技术。活性炭具有多孔结构和较大的比表面积,一般作为物理吸附的载体。笔者将物理吸附与化学氧化相结合,将高锰酸钾负载于活性炭表面,使其表面官能团活性得到强化,从而提高对水中藻类的去除效果,以期在实际生产中原水除藻提供理论指导。

1 材料与试验方法

1.1 试验原水

试验原水取自南水北调中线邯郸段某水厂进水口。每年4月—10月原水中藻含量较高,经检测,优势藻为硅藻、绿藻和蓝藻,由于藻类含有叶绿素a,所以采用叶绿素a指标代表藻类数量,试验过程中原水主要水质参数见表1。

表1 试验期间原水水质

Tab. 1 Raw water quality during the test

水温/ ℃	浊度/ NTU	pH 值	叶绿素 a/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	UV_{254}/cm^{-1}
15~25	3.1~6.7	7.15~8.65	2.56~3.69	0.079~0.082

1.2 试验分析方法与仪器

混凝烧杯试验采用 ZR4-6 混凝试验搅拌机(深圳市中润水工业技术发展有限公司);浊度采用美国哈希浊度仪(TL2300EPA)测定;叶绿素a采用 Fluoro Quick 手持式双通道荧光计(美国 AmiScience 公司)测定; UV_{254} 采用 UVTU-1901 紫外分光光度计测定;活性炭碘值采用硫代硫酸钠滴定法测定;表面官能团采用 IRAffinity-1S 傅里叶红外光谱仪(日本岛津公司)KBr 压片法测定。

1.3 负载高锰酸钾活性炭的制备

配制浓度为0.1、0.2、0.3、0.4和0.5 g/L的高锰酸钾溶液,称取5 g活性炭样品置于250 mL锥形瓶中,分别加入150 mL上述浓度的高锰酸钾溶液放置于超声波振荡器振荡3 h,待活性炭浸渍完全,再经0.45 μm 滤膜过滤后置于100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘干备用。制得的活性炭高锰酸钾负载量为3、6、9、12与15 mg/g。

1.4 试验方法

单独混凝试验:各取1 L原水置于六联搅拌器的6个烧杯中,然后分别投加不同量的聚合氯化铝(PAC)和聚合氯化铁(PFC),以300 r/min转速快速搅拌2 min,以60 r/min转速慢速搅拌18 min,静置沉淀30 min后于液面下2 cm处取上清液检测相关指标。

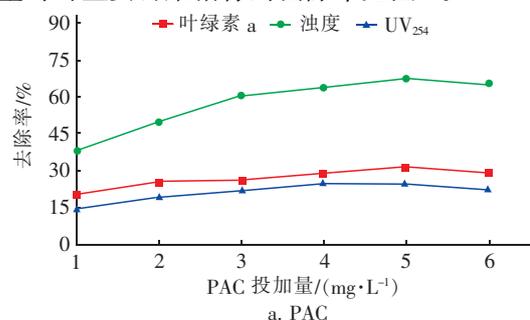
活性炭强化混凝试验:各取1 L原水置于六联搅拌器的6个烧杯中,分别投加5、10、15、20、25、30 mg/L的粉末活性炭,以150 r/min转速搅拌20 min进行吸附预处理,再投加5 mg/L的PAC以300 r/min转速快速搅拌2 min,以60 r/min转速慢速搅拌18 min,静置沉淀30 min后于液面下2 cm处取上清液检测相关指标。

负载高锰酸钾活性炭强化混凝试验:各取1 L原水置于六联搅拌器的6个烧杯中,分别投加5、10、15、20、25、30 mg/L负载高锰酸钾的活性炭,以150 r/min转速搅拌20 min,再投加5 mg/L PAC以300 r/min转速快速搅拌2 min,以60 r/min转速慢速搅拌18 min,静置沉淀30 min后于液面下2 cm处取上清液检测相关指标。

2 结果和讨论

2.1 单独混凝试验效果

试验选取了PAC和PFC两种混凝剂,保持其他反应条件相同以确定混凝剂的最佳投加量。不同加药量时对主要污染指标的去除率见图1。



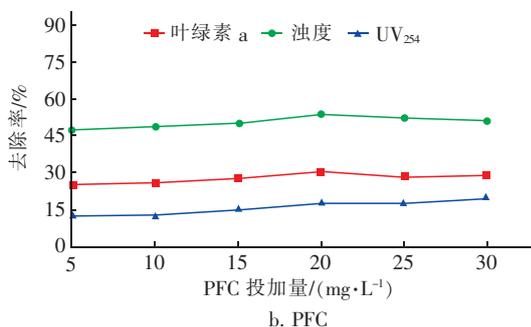


图1 PAC和PFC投加量对污染指标去除的影响

Fig.1 Effect of PAC and PFC dosage on pollutants removal

从图1(a)可以看出,随着PAC投加量的增加,浊度去除效果的增强较有机物更为明显。分析认为原水中的有机物含量较低,且以非胶体态存在,而浊度的去除主要依靠絮体的卷扫和网捕作用,随着加药量的增大,产生的矾花密实度大更易于沉淀,因此提高了对浊度的去除效果。当PAC投加量达到5 mg/L时,浊度、叶绿素a和UV₂₅₄的平均去除率分别为68%、31%和25%,继续增加PAC投加量至6 mg/L,浊度、叶绿素a和UV₂₅₄去除率均呈现出下降趋势。投加PFC时的加药量明显高于PAC,投加量为20 mg/L时,浊度去除率为54%,比投加PAC时的最高去除率低,且叶绿素a和UV₂₅₄去除率都低于投加PAC。可见,单一投加混凝剂不能有效去除藻类,应对混凝进行强化。

通过单独混凝试验,综合考虑确定PAC的投加量以5 mg/L为宜。

2.2 活性炭强化混凝试验效果

活性炭有较大的比表面积和发达的微孔结构,具有良好的吸附性能,可通过吸附作用去除水中的藻类和有机污染物。按照1.4节试验方法,粉末活性炭投加量对污染指标去除效果的影响见图2。

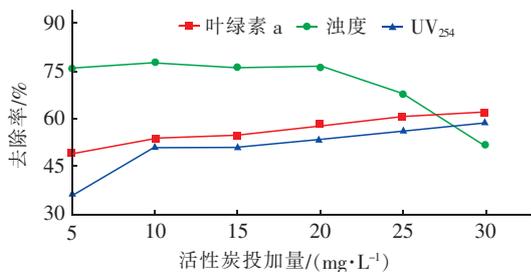


图2 粉末活性炭投加量对污染指标去除的影响

Fig.2 Effect of powdered activated carbon dosage on pollutants removal

对比图2与图1(a)可知,投加粉末活性炭强化

混凝后,藻类和UV₂₅₄去除率大大提高,对叶绿素a去除率最高可达61%;活性炭投加量低于20 mg/L时,浊度去除率稳定保持在75%左右,但当其投加量超过20 mg/L时,浊度去除率下降,可见增大粉末活性炭投加量会增加浊度超标的风险,粉末活性炭作为单一助凝剂对低浊水浊度去除效果不明显,这与罗岳平等^[8]的研究一致。

2.3 负载高锰酸钾活性炭强化混凝试验效果

2.3.1 对浊度的去除效果

负载不同浓度高锰酸钾的活性炭不同投加量下对浊度的去除效果如图3所示。

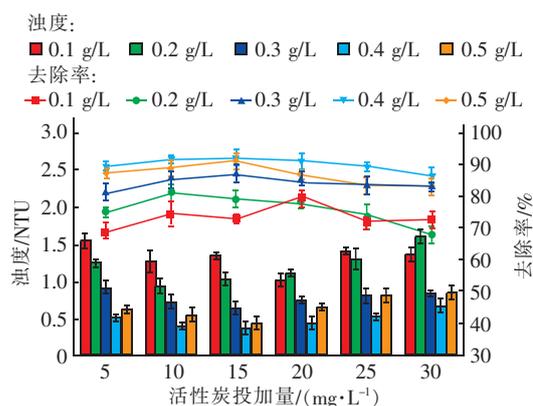


图3 投加负载高锰酸钾活性炭对浊度去除的影响

Fig.3 Effect of activated carbon loaded with potassium permanganate on turbidity removal

由图3可见,水样中加入负载高锰酸钾活性炭后剩余浊度均明显下降。当投加负载0.4 g/L浓度的高锰酸钾活性炭15 mg/L时,浊度去除效果最好,原水浊度由5.1 NTU降至沉淀后的0.386 NTU,去除率为92%。未负载高锰酸钾的活性炭对浊度的去除主要依靠吸附作用,投加负载高锰酸钾活性炭后,高锰酸钾水解生成中间产物水合二氧化锰胶体表面具有吸附作用,对水中的细小致浊颗粒通过吸附-共沉作用去除,浊度去除效果得到提升^[9]。当负载高锰酸钾溶液浓度过低时活性炭没有完全活化,当负载高锰酸钾溶液浓度过高时因二氧化锰胶体的溶解度小使得活性炭部分孔道堵塞而使其吸附性能下降,均导致浊度去除效果下降。综合比较,投加负载高锰酸钾浓度为0.4 g/L的活性炭可取得较好的处理效果。

2.3.2 对叶绿素a的去除效果

负载不同浓度高锰酸钾的活性炭不同投加量下对叶绿素a的去除效果如图4所示。

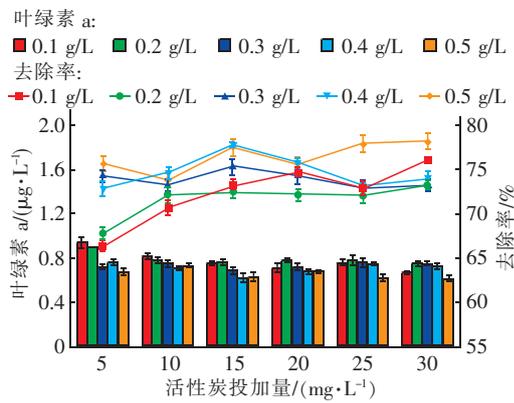


图 4 投加负载高锰酸钾活性炭对叶绿素 a 去除的影响
Fig. 4 Effect of activated carbon loaded with potassium permanganate on chlorophyll-a removal

由图 2 可知,投加未负载高锰酸钾的活性炭对叶绿素 a 最高去除率为 61%,去除作用主要依赖于活性炭的吸附。对比图 4,加入负载不同浓度高锰酸钾的活性炭后沉后水中叶绿素 a 浓度均明显下降,主要由于高锰酸钾的氧化作用改变了藻细胞的通透性,使藻细胞破裂而提高了对其去除效果。李春梅等^[10]认为,水合二氧化锰可与藻类吸附使其密度增大,更易沉降。当水样中投加负载浓度为 0.5 g/L 高锰酸钾的活性炭 30 mg/L 时,叶绿素 a 含量由 2.8 μg/L 降至 0.61 μg/L,去除率高达 78%,比单独投加活性炭时提高 17 个百分点。当投加负载浓度为 0.4 g/L 高锰酸钾的活性炭 15 mg/L 时,叶绿素 a 含量由 2.8 μg/L 降至 0.64 μg/L,去除率达 77%。

2.3.3 对 UV₂₅₄ 的去除效果

投加不同量负载不同浓度高锰酸钾的活性炭对 UV₂₅₄ 的去除效果如图 5 所示。

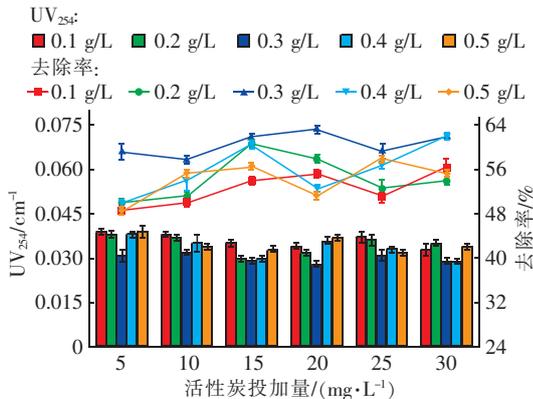


图 5 投加负载高锰酸钾活性炭对 UV₂₅₄ 去除的影响
Fig. 5 Effect of activated carbon loaded with potassium permanganate on UV₂₅₄ removal

由图 5 可见,投加负载高锰酸钾的活性炭对 UV₂₅₄ 的去除效果与单独投加粉末活性炭相比变化较小。由于藻类的胞外聚合物多为具有苯环结构且带负电的物质,活性炭负载高锰酸钾后易于接近藻细胞,从而吸附藻细胞表面的有机物。当负载浓度为 0.3 g/L 高锰酸钾的活性炭投加量为 20 mg/L 时效果最好,沉后水 UV₂₅₄ 由 0.076 cm⁻¹ 降为 0.028 cm⁻¹,去除率为 63%,继续增加活性炭投加量去除效率反而有所降低,这是由于当原水中投加负载高锰酸钾的活性炭浓度过高时,藻细胞破裂使胞内物质释放,导致水中腐殖酸等含量增多。当投加负载浓度为 0.4 g/L 高锰酸钾的活性炭 15 mg/L 时,UV₂₅₄ 含量由 0.076 cm⁻¹ 降至 0.03 cm⁻¹,去除率达到 61%。

2.4 负载高锰酸钾活性炭特性表征

碘值可反映负载高锰酸钾活性炭的微孔结构,体现对孔径略大于 1 nm 物质的吸附能力。图 6 为负载不同浓度高锰酸钾活性炭的碘值测定结果。

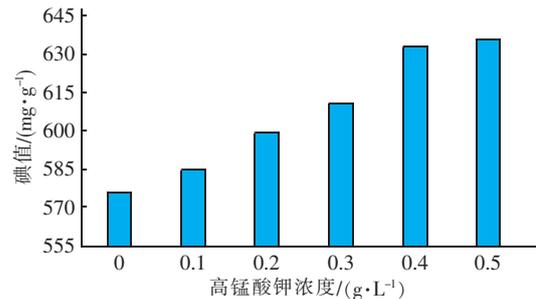


图 6 负载不同浓度高锰酸钾的活性炭的碘值

Fig. 6 Iodine value of activated carbon loaded with different concentration of potassium permanganate

由图 6 可知,负载不同浓度的高锰酸钾后活性炭的碘值均有提高,由于活性炭负载了金属 Mn 离子,进而影响了活性炭的吸附性能。碘值越大则活性炭吸附藻类效果越好,负载高锰酸钾造成碘值改变,随着高锰酸钾浓度的增大活性炭的碘值趋于稳定,负载 0.5 g/L 高锰酸钾时其碘值最高为 635.26 mg/g,可见活性炭吸附藻类能力经过负载高锰酸钾后得到了增强。

活性炭对藻类的吸附性不仅与微孔结构有关,还受其表面化学性质的影响。负载高锰酸钾后活性炭表面化学键结合氢、氧,形成含氢、含氧的官能团,从而表现出各种不同的吸附性。采用傅里叶分光光度计测试负载不同浓度高锰酸钾活性炭表面官能团

的变化情况,光谱图如图7所示。可见,负载不同浓度高锰酸钾后,活性炭红外光谱图吸收峰位置基本上没有变化,只是某些吸收峰的吸收强度和宽度发生变化。这是由于活性炭表面官能团含量不同而造成的,未负载高锰酸钾活性炭主要在 $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 波数处观察到C—O的吸收峰, $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 波数处出现了羰基C=O峰,在 $3\ 300\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 波数处出现了O—H吸收峰;负载浓度 $0.1\ \text{g/L}$ 和 $0.2\ \text{g/L}$ 高锰酸钾的活性炭吸收峰在 $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 波数处C—O振动减弱可能是由于存在C=C的影响,在其他两处的吸收峰明显增强;活性炭负载高锰酸钾浓度 $>0.3\ \text{g/L}$ 时可观察到在 $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 处对C—O的吸收明显增强,但 $3\ 300\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处O—H吸收峰减弱,由图4可以看出此时对叶绿素a去除效果也更加稳定。通过红外光谱分析可见,高锰酸钾氧化使活性炭表面含氧官能团增多,其酸性增强,酸性表面官能团可使活性炭极性增强,从而有利于吸附藻类。将高锰酸钾负载于活性炭表面,两者优势互补,当活性炭投入水中后可以使其表面的高锰酸钾缓慢、均匀地释放,从而使高锰酸钾的作用时间更加持久。

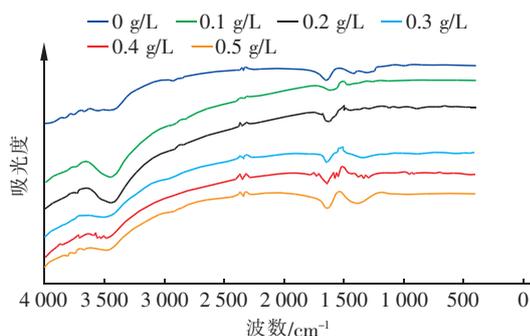


图7 负载高锰酸钾活性炭红外光谱图

Fig.7 Infrared spectrum of activated carbon loaded with potassium permanganate

3 结论

① 单独投加PAC对南水北调邯郸段原水的混凝效果好于投加PFC,且PAC的投加量以 $5\ \text{mg/L}$ 为宜。

② 负载浓度为 $0.4\ \text{g/L}$ 高锰酸钾的活性炭投加量为 $15\ \text{mg/L}$ 时,对原水污染指标的综合去除效果最好,叶绿素a去除率为77%,浊度去除率为92%, UV_{254} 去除率为61%。

③ 活性炭表面负载浓度为 $0.5\ \text{g/L}$ 高锰酸钾

后,碘值提高至 $635.26\ \text{mg/g}$,活性炭表面含氧官能团增多,除藻能力得到提高。

参考文献:

- [1] 顾军农,廖平安,李玉仙,等. 基于丹江口水源水质的工艺适应性研究[J]. 中国给水排水,2013,29(22):40-43.
Gu Junnong, Liao Ping'an, Li Yuxian, et al. Study on treatment process applicability based on water quality of Danjiangkou Reservoir[J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(22):40-43(in Chinese).
- [2] 王巍,丛海兵,徐亚军,等. 预处理方式对水源水中蓝藻气囊及活性的影响[J]. 中国给水排水,2015,31(9):50-53.
Wang Wei, Cong Haibing, Xu Yajun, et al. Effect of different pretreatments on gas vesicles and activity of cyanobacteria in source water[J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(9):50-53(in Chinese).
- [3] 赵霞. 南水北调对邯郸市城市生态环境影响及对策[J]. 河北水利水电技术,2003(增刊):50-52.
Zhao Xia. The influence of the South-to-North Water Diversion Project on the urban ecological environment of Handan City and countermeasures[J]. Hebei Water Resources and Hydropower Engineering, 2003(S1):50-52(in Chinese).
- [4] 任鹏飞,蒋白懿,何南浩,等. 混凝/预氧化去除微污染水源水中拟柱孢藻的效能[J]. 中国给水排水,2019,35(11):21-25,32.
Ren Pengfei, Jiang Baiyi, He Nanhao, et al. Removal of *Cylindrospermopsis raciborskii* from micro-polluted source water by coagulation and preoxidation[J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(11):21-25,32(in Chinese).
- [5] 邵迎,姚峻嵘. 混凝除藻在常规工艺自来水厂中的应用[J]. 中国给水排水,2013,29(21):47-49.
Shao Ying, Yao Junrong. Application of coagulation for algae removal in waterworks using conventional treatment process[J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(21):47-49(in Chinese).
- [6] 黎雷,高乃云,殷娣娣,等. 控制饮用水原水中藻类、藻毒素的水厂处理工艺[J]. 中国给水排水,2008,24(6):20-24.
Li Lei, Gao Naiyun, Yin Didi, et al. Treatment processes in waterworks for removal of algae and algal toxins from raw water[J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(6):20-24(in Chinese).

(下转第76页)