

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.03.002

某自来水厂应对水源藻类突发污染的运行探索与实践

肖丹^{1,2}, 南军¹, 范雅倩², 林显增²

(1. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 佛山市禅城区供水有限公司, 广东 佛山 528000)

摘要: 在水厂现有工艺上如何实现及时、高效、经济除藻,是当前亟需解决的问题。以珠江水系北江段某水厂应对水源藻类突发污染为例,混凝除藻烧杯试验发现,采用 Al_2O_3 含量为6%的聚合氯化铝(PAC)且投加量为20 mg/L,同时投加0.6 mg/L的二氧化氯,可以有效去除水中大部分叶绿素a,除藻率高达90%以上,并且还可强化后续的混凝沉淀效果。将以上结果在生产性试验中进行验证,取得了良好效果,这为珠江水系沿线自来水厂应对藻类暴发提供了重要的数据支撑。

关键词: 水厂; 藻类; 二氧化氯; 混凝

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)03-0009-06

Exploration and Practice of a Waterworks to Deal with Sudden Algae Pollution in Water Source

XIAO Dan^{1,2}, NAN Jun¹, FAN Ya-qian², LIN Xian-zeng²

(1. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Foshan City Chancheng District Water Supply Co. Ltd., Foshan 528000, China)

Abstract: It is an urgent problem to achieve timely, efficient, and cost-effective algae removal in the existing treatment processes of waterworks. In this study, a waterworks in Beijiang section of the Pearl River system was taken as an example to deal with algae pollution in the water source. The lab-scale test showed that when PAC containing 6% Al_2O_3 was used and the dosage was 20 mg/L, and the dosage of chlorine dioxide was 0.6 mg/L, most of the chlorophyll a in the water could be effectively removed, and the algae removal rate was as high as over 90%. In addition, the subsequent coagulation and precipitation effect could be strengthened. The above results were also verified in the full-scale test, and good results were obtained. The relevant results of this study will provide important data support for waterworks dealing with algae bloom outbreaks along the Pearl River system.

Key words: waterworks; algae; chlorine dioxide; coagulation

近些年来,随着经济的迅速发展和工业化进程的加快,人民的生活水平得到极大提高,但各类污(废)水的不合理排放,也对水环境造成了较为严重的污染和破坏,使得水源水污染问题愈发严重^[1]。

污(废)水中含有大量的氮、磷元素,使得珠江流域的氮、磷含量比例严重失调,水体富营养化程度越来越高,给藻类水华的暴发提供了所需的营养条件^[2]。而藻类水华严重影响着水生态平衡和人类健

基金项目: 佛山市重点领域科技攻关项目(2020001005987)

通信作者: 肖丹 E-mail: 59152263@qq.com

康,同时也给水厂的正常运行带来严峻挑战^[3]。

因此,如何及时调整水处理工艺,实现高效、经济的除藻,是众多水厂亟需探讨的问题。从目前的生产实践来看,单纯依靠投加混凝剂的混凝沉淀过程,因形成的矾花不够密实且难以沉降,导致沉后水浊度过高,进而增加了过滤负荷,同时伴有出厂水残余铝含量超标的潜在风险。针对珠江水系北江段某水厂水源水中藻类暴发情况进行了分析,以该水源水作为处理对象,系统研究了混凝剂及其与二氧化氯预氧化联用对混凝沉淀效果和除藻的影响,在此基础上探究了各相关因素对水厂工艺运行的影响效应,以期为流域内各水厂应对藻类突发污染提供参考。

1 水厂及水源概况

1.1 水厂工艺流程

该水厂的原水取自北江支流,总处理规模为 $50 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,采用“混凝-沉淀-过滤-消毒”常规处理工艺(见图1),共分为三个生产流程(记作流程1~3),流量分别为 16×10^4 、 16×10^4 、 $18 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,前处理采用二氧化氯(ClO_2),后加氯采用次氯酸钠溶液进行消毒,混凝剂采用 Al_2O_3 含量为6%的聚合氯化铝(PAC)溶液。

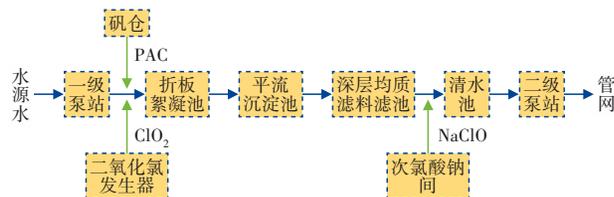


图1 水厂工艺流程

Fig.1 Flow chart of the waterworks

1.2 水源异常情况分析

2023年1月下旬—2月中旬,该水厂水源水pH异常升高,一度高至8.5~9.0。该水厂取水头部位于北江、西江两江交汇处下游,其原水水质同时也受西江流域异常情况的影响。经对上游调查,此次pH异常主要是因为西江流域藻类暴发,加之枯水期水流速度缓慢、水体自净能力较差,导致水源水pH升高,并伴有“低温低浊”的情况。此部分水通过三水的思贤滘注入北江的下游,使得该水厂的水源水质受到较大的影响,导致水厂的达标运行变得更为困难。通过取样检测进一步明确,此次藻类暴发的优势藻为硅藻门的颗粒直链藻。前人研究发现^[4-5],

颗粒直链藻一直是珠江流域的重要优势种,尤其是在西江下游江段,其在全年都占据着优势地位。

为有效应对此次水源水突发藻类污染事件,水厂开展了为期近10 d的水源水质非常规性指标的连续检测,包括藻密度、pH、总氮、高锰酸盐指数(COD_{Mn})等。根据监测数据(见图2),藻密度一度上升至 10^7 个/L级别, COD_{Mn} 随时间的变化趋势与藻密度的类似,同时伴随着“高pH、低浊($<30 \text{ NTU}$)”等特点^[6]。然而,采用现有常规处理工艺处理此类水源水,效果往往非常差,难以满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)(以下简称“国标”)的相关要求^[7]。因此,为应对此次水源异常情况,笔者及其团队成员开展了一系列的混凝除藻烧杯试验,并在保证出厂水水质达标的前提下进行相关生产性试验,以期为此类水源水质异常事件的应急处置提供参考。

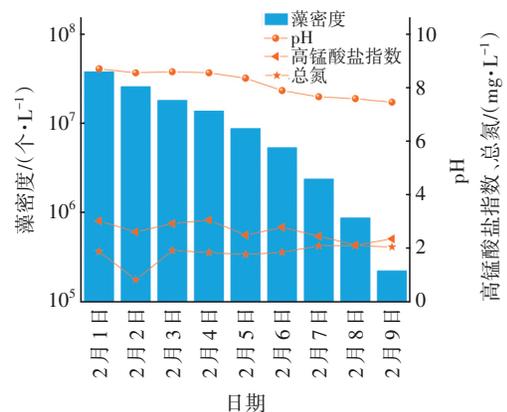


图2 某水厂水源水质指标监测结果

Fig.2 Monitoring results of source water quality index in the waterworks

2 材料和方法

2.1 试验材料

试验原水为该水厂的水源水。试验过程中,原水pH主要在8.42~8.55之间波动,浊度在15~18.2 NTU之间变化。混凝剂分别采用质量分数为7.5%的硫酸铝溶液、 Al_2O_3 有效成分含量为6%的PAC溶液,氧化剂采用 ClO_2 , pH调节剂为60%硫酸溶液和30%盐酸溶液。因此次突发事件过程中水源水pH持续偏高,故未进行投碱处理。

2.2 试验方法

试验在ZR4-6六联混凝搅拌装置中进行,氧化剂 ClO_2 取自厂内二氧化氯发生装置(5 kg/h 硫酸法

高纯型),用N,N-二乙基对苯二胺(DPD)试剂法^[8]测定其有效ClO₂含量。在水样中首先投加不同量的ClO₂,以及不同量的硫酸铝或PAC溶液,之后在300 r/min下快速搅拌混合230 s,降低转速至190 r/min继续搅拌210 s,继而以80 r/min转速搅拌200 s,最后在50 r/min转速下缓慢搅拌1 min。停止搅拌并静置沉淀15 min后,取上清液检测主要水质指标。

2.3 分析项目与方法

试验中通过分析pH等主要水质指标来考察不同组合投药条件对沉后水pH、浊度、残余铝含量、氯酸盐、亚氯酸盐等的影响。其中,pH:玻璃电极法,浊度:散射法,残余铝:分光光度法,氯酸盐、亚氯酸盐:离子色谱法,藻密度:细胞计数法,叶绿素a:分光光度法。

为进一步分析投加二氧化氯后的除藻效果,设置7种样品试验条件,分别是:①原水;②0.2 mg/L ClO₂预氧化后;③0.5 mg/L ClO₂预氧化后;④0.8 mg/L ClO₂预氧化后;⑤0.6 mg/L ClO₂预氧化,投加6% PAC母液20 mg/L混凝沉淀后;⑥1.0 mg/L ClO₂预氧化,投加6% PAC母液20 mg/L混凝沉淀后;⑦1.4 mg/L ClO₂预氧化,投加6% PAC母液20 mg/L混凝沉淀后。对水样的藻密度以及叶绿素a进行测定,以表征水样的藻含量。

3 结果与讨论

鉴于原水pH过高会对混凝沉淀效果产生一定的影响^[9-11],结合水厂现有处理单元以及原料存储条件,研究及分析讨论主要针对如何有效降低待处理水pH的控制措施予以展开。

3.1 硫酸铝的混凝效果

硫酸铝作为最早出现的混凝剂,在水处理领域应用较为广泛。硫酸铝溶于水后发生水解反应,生成氢氧化铝及碱式盐,同时伴随着pH的下降^[12]。因此,在混凝阶段投加硫酸铝混凝剂,还可有效降低原水的pH。但对于此次藻类暴发事件,改投加硫酸铝溶液的可行性有待考证。选用质量分数为7.5%的硫酸铝溶液作为母液,在六联搅拌仪的六个烧杯中设置10、20、30、40、50、60 mg/L浓度梯度的硫酸铝投加量,以考察硫酸铝投加量对混凝效果的影响,结果如图3所示。当硫酸铝投量≥20 mg/L时能够有效降低沉后水的浊度,且试验过程中可明

显观察到有矾花生成。随着硫酸铝投加量的增加,沉后水pH有小幅下降,但沉后水的余铝指标整体上均高于国标限值(0.2 mg/L)。

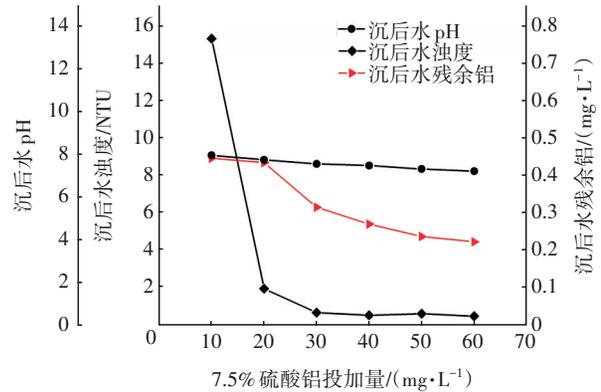
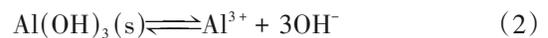


图3 硫酸铝投量对混凝效果的影响

Fig.3 Effect of aluminum sulfate dosage on coagulation performance

水中颗粒铝的溶解平衡过程如式(1)、(2)所示,pH偏高或偏低都会影响反应式的平衡,从而使溶解铝含量升高。已有研究表明,水温在16℃时,颗粒铝平衡的最佳pH为7.4左右。本试验水温为18.7℃,且沉后水的pH仍高于7.4,这可能是导致余铝含量难以降至国标限值以下的主要原因,故建议通过预先加酸或增加其他预处理措施,以改善整个净水过程的pH环境。



上述试验结果还表明,在原水pH为8.53且低浊的情况下,改投硫酸铝混凝剂并不能够有效地解决异常水质问题,这与水温及pH均紧密相关,也与水源水中优势藻种类有一定的相关性。

3.2 二氧化氯的除藻效果

二氧化氯是一种强氧化剂,相较于传统的液氯及次氯酸钠,其杀菌能力更强,且难以与有机物反应生成三卤甲烷(THMs)等消毒副产物。该水厂前处理采用二氧化氯,二氧化氯采用发生器现场制备,原料主要为60%的硫酸、氯酸钠混合液(25%的氯酸钠溶液及4.469%双氧水溶液)。

在特定条件下,硫酸与氯酸钠混合液反应生成二氧化氯气体以及少量氧气至水中,其余反应后物质及剩余的原料(含硫酸)作为残液分离出来。因残液中含有较大量稀硫酸,若不分残液,可用来

应急调节进水pH,以节约硫酸使用量。现场的二氧化氯投加系统可通过连接管路的阀门调节来实现残液分离与不分离两种工艺条件^[9]。为探究投加二氧化氯的除藻效果,设置7种试验条件,对比其藻密度及叶绿素a情况,结果如图4所示。随着二氧化氯投加量的增大,藻密度及叶绿素a浓度均有所下降。对比样品1~4,明显观察到经0.8 mg/L ClO₂预氧化后,叶绿素a含量大幅衰减,藻密度也呈明显的下降趋势,即增大二氧化氯投加量可有效强化除藻。

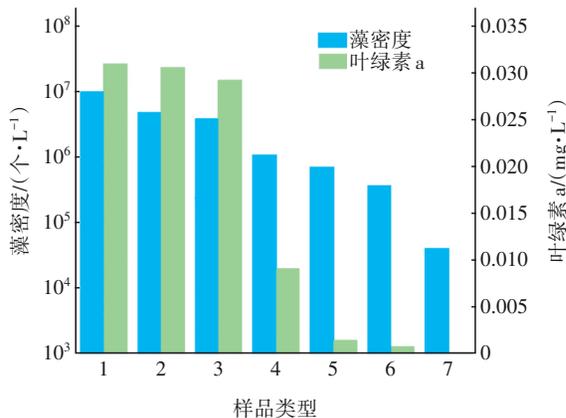


图4 不同试验条件下对藻密度及叶绿素a的去除

Fig.4 Algal density and chlorophyll a removal under different experimental conditions

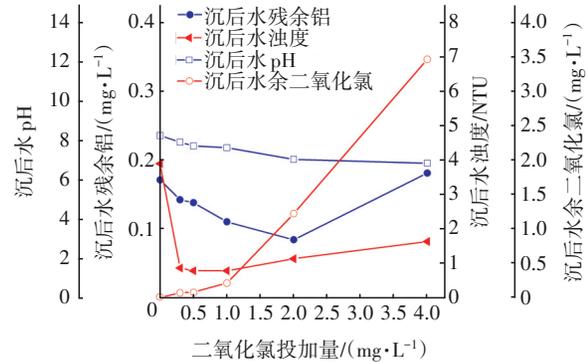
经二氧化氯预氧化后,进一步混凝沉淀,可提高对藻密度和叶绿素a的去除率。具体而言,样品5是经0.6 mg/L ClO₂预氧化后,再投加20 mg/L的PAC进行混凝沉淀,此时的叶绿素a含量相较于仅经0.8 mg/L ClO₂预氧化后的样品4更低,这在一定程度上说明了混凝沉淀工艺能够有效控制藻密度及叶绿素a含量。结合二氧化氯预氧化,能够强化混凝沉淀效果,有效去除大部分的叶绿素a,除藻率也高达90%以上。因此,水体经二氧化氯预氧化后仍需进行混凝沉淀,才能进一步去除藻类及有机物。后续将进一步对经过二氧化氯预氧化和PAC混凝沉淀后的水样中的藻毒素进行检测,以期为ClO₂杀藻技术的安全应用提供参考。

3.3 二氧化氯投加量对混凝效果的影响

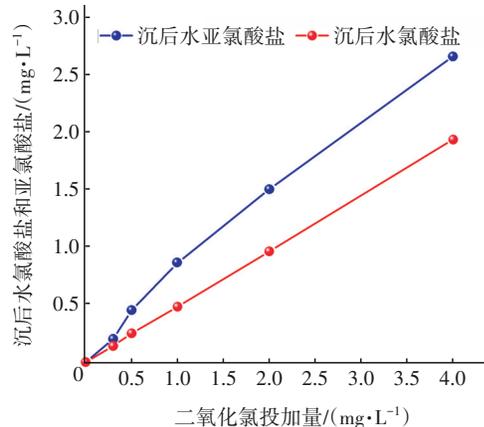
二氧化氯与有机物反应会生成无机消毒副产物亚氯酸盐和氯酸盐,该类无机消毒副产物对哺乳动物发育及生殖健康均存在一定的潜在毒性风险。现行国标规定,出水中亚氯酸盐和氯酸盐的浓度均应低于0.7 mg/L。因此,有必要对二氧化氯预氧化

且经混凝沉淀后的出水进行上述指标的检测。

根据水厂生产情况,设置二氧化氯预氧化剂投加量分别为0、0.3、0.5、1.0、2.0、4.0 mg/L,固定混凝剂PAC投加量为20 mg/L,考察二氧化氯投加量对混凝效果的影响,同时检测沉后水中的消毒副产物指标,结果如图5所示。



a. 对常规指标的去除效果



b. 氯酸盐和亚氯酸盐的生成

图5 二氧化氯投加量对混凝效果的影响

Fig.5 Effect of chlorine dioxide dosage on coagulation performance

由图5(a)可知,投加二氧化氯能够调节pH,投加量越高则pH下降越明显,投加量≥0.5 mg/L时可使pH回落至藻类暴发之前的状态(7.3~7.7)。与此同时,投加二氧化氯后有较明显的助凝效果,经二氧化氯预氧化后的沉后水浊度相较于未投加二氧化氯时的浊度下降较大。另外,投加0.5 mg/L的二氧化氯可使沉后水残余铝<0.14 mg/L,下降约20%,有效控制了残余铝含量。

从图5(b)可知,当二氧化氯投加量超过1.0 mg/L时,沉后水亚氯酸盐、氯酸盐都超过0.7 mg/L的国标限值,且当二氧化氯投加量为1.0 mg/L时,沉后水亚氯酸盐浓度已达0.84 mg/L。结合图5(a)沉后

水剩余二氧化氯情况,二氧化氯投加量增加至1.0 mg/L以上不可取,这一发现对实际生产运行具有重要的指导意义。

3.4 二氧化氯最佳投加量的确定

基于3.3节的分析,在该水源水质条件下,二氧化氯投加量在1.0 mg/L以下时能够最大限度地保证沉后水中消毒副产物、浊度、余铝等指标满足国标的要求,但尚需进一步确定二氧化氯的最佳投加量。不同二氧化氯投加量下的沉后水水质见表1。

表1 不同二氧化氯投加量下的沉后水水质

Tab.1 Quality of settled water under different chlorine dioxide dosages

项目	二氧化氯投加量/(mg·L ⁻¹)					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
pH	8.41	8.18	8.01	7.80	7.67	7.53
余ClO ₂ /(mg·L ⁻¹)	0	0.03	0.03	0.02	0.04	0.11
浊度/NTU	4.16	4.90	2.08	2.55	3.36	3.47
残余铝/(mg·L ⁻¹)	0.134	0.135	0.132	0.112	0.109	0.108
氯酸盐/(mg·L ⁻¹)	0	0.13	0.18	0.30	0.40	0.50
亚氯酸盐/(mg·L ⁻¹)	0	0.20	0.23	0.44	0.57	0.69

由表1可知,二氧化氯投加量在0.2~1.0 mg/L时,对调节pH、助凝、控制残余铝含量等的效果均较为显著。但值得注意的是,当投加量高于0.6 mg/L时,加大二氧化氯投量对调节pH、降低沉后水残余铝含量的作用有限,且在此条件下浊度反而会升高,消毒副产物风险也增大。因此,当原水pH为8.42~8.55、浊度为15~18.2 NTU时,二氧化氯预氧化剂的最优投加量为0.6 mg/L。

4 生产应用情况

根据前期小试结果,分别增大水厂流程1、流程2的二氧化氯投加量至0.3、0.5 mg/L,流程3每1 000 m³水投加6 L的60%硫酸,对比其混凝效果及副产物生成情况,结果见图6(a)。投加酸这一措施对调节pH有较好的效果,但对于后续强化混凝效果不明显。但在原水pH为8.42~8.55的情况下,加大二氧化氯投加量至0.5 mg/L可以在一定范围内控制pH,且有较好的助凝效果,消毒副产物也未超标。观察流程1~3的絮体,发现流程2形成的絮体最大、最密实,流程3形成的絮体最小、最松散,而流程1的絮体较流程3密实、更大,但比流程2稍差。结合小试结果,为防止副产物超标,建议二氧化氯投加量不超过1.0 mg/L。另外,烧杯试验过程中投

加二氧化氯预氧化剂存在取样挥发情况,实际生产的最佳投加量应低于小试最佳投加量。

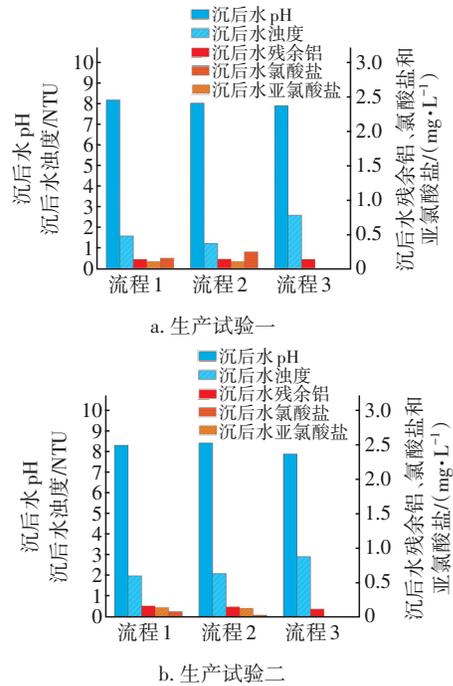


图6 生产试验结果

Fig.6 Results of the full-scale test

水厂二氧化氯制备系统可选择分离或不分离残液,进一步通过生产试验进行验证,将流程1和流程2的二氧化氯投加量均设置为0.3 mg/L,流程1分离残液、流程2不分离,流程3每1 000 m³水投加6 L的60%硫酸,结果如图6(b)所示。分离或不分离残液对沉后水pH、浊度、铝含量等影响均较小。经分析,可能是由于二氧化氯原材料反应充分,残液中的酸含量较少,使得区别不明显。因此,需结合后续系统改造,对残液进行取样分析,进一步明晰无差别原因。

5 结论

① 在原水pH为8.42~8.55且低浊的情况下,改投加7.5%的硫酸铝混凝剂,在投加量≥20 mg/L时能够有效降低沉后水浊度,但沉后水残余铝超标,故不能改投7.5%的硫酸铝溶液作为混凝剂来有效保证出厂水水质安全。

② 二氧化氯预氧化具有显著除藻效果,并且能够强化后续的混凝沉淀,可有效去除大部分的叶绿素a,除藻率高达90%以上。采用上述方法处理pH为8.42~8.55、浊度为15~18.2 NTU的高pH、低浊原水,二氧化氯的最优投加量为0.6 mg/L。

③ 实际生产性试验中,投加酸能够有效降低原水 pH,但未能强化混凝沉淀效果,因此实际生产中推荐采用二氧化氯预氧化作为除藻、强化混凝沉淀方案。

参考文献:

- [1] 王志红,崔福义. 局部水域绿藻硅藻的生长速率模型形式[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2007, 46(4): 74-78.
WANG Zhihong, CUI Fuyi. Growth model of green algae and diatom in a local lake water body [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2007, 46(4): 74-78 (in Chinese).
- [2] 张世杰. 饮用水厂含藻原水加压预处理及组合工艺研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2020.
ZHANG Shijie. Pressure Pretreatment and Combined Process for Raw Water Containing Algae in Drinking Water Treatment [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020(in Chinese).
- [3] DAI R, XIONG Y, MA Y, *et al.* Algae removal performance of UV-radiation-enhanced coagulation for two representative algal species[J]. Science of the Total Environment, 2020, 745:141013.
- [4] WANG C, LI X, LAI Z, *et al.* Seasonal variations of *Aulacoseira granulata* population abundance in the Pearl River Estuary [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2009, 85(4):585-592.
- [5] 王超,赖子尼,李跃飞,等. 西江颗粒直链藻种群生态特征[J]. 生态学报, 2012, 32(15): 4793-4802.
WANG Chao, LAI Zini, LI Yuefei, *et al.* Population ecology of *Aulacoseira Granulata* in Xijiang River [J]. Acta Ecologica Sinica, 2012, 32(15): 4793-4802 (in Chinese).
- [6] 田若,钟燕敏,黄嘉奕,等. 超滤+纳滤系统深度净化低温低浊期梁子湖水中试[J]. 中国给水排水, 2023, 39(17): 32-37.
TIAN Ruo, ZHONG Yanmin, HUANG Jiayi, *et al.* Deep purification effect of ultrafiltration+nanofiltration double membrane system on low temperature and low turbidity surface water[J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(17): 32-37 (in Chinese).
- [7] 何晓梅,古宇力. 给水厂中处理高藻水常用的方法[J]. 能源与环境, 2016(4): 84-85.
HE Xiaomei, GU Yuli. Common methods for treating high algal water in water supply plants [J]. Energy and Environment, 2016 (4): 84-85 (in Chinese).
- [8] 王晓云,付爱民. 二氧化氯预氧化生成无机消毒副产物的研究[J]. 中国给水排水, 2021, 37(23): 34-39.
WANG Xiaoyun, FU Aimin. Formation of inorganic disinfection by-products during chlorine dioxide pre-oxidation [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(23): 34-39 (in Chinese).
- [9] 林显增,陆少鸣,刘彦华,等. 地表水源臭味污染预氧化工艺研究与工程实践[J]. 供水技术, 2019, 13(6): 14-17.
LIN Xianzeng, LU Shaoming, LIU Yanhua, *et al.* Research and engineering example of pre-oxidation process for odor pollution of surface water source [J]. Water Technology, 2019, 13(6): 14-17 (in Chinese).
- [10] 李浩,刘衍波,马卫江,等. 聚铝铁基复合絮凝剂强化处理高 pH 值、低藻源水[J]. 中国给水排水, 2015, 31(9): 64-65,69.
LI Hao, LIU Yanbo, MA Weijiang, *et al.* Enhanced treatment of source water with high pH and low algae by new poly aluminium ferric chloride [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(9): 64-65,69 (in Chinese).
- [11] 程毅,林显增,黄剑明,等. 应对藻类污染时高 pH 原水的应急投加试验[J]. 供水技术, 2022, 16(2): 1-3.
CHENG Yi, LIN Xianzeng, HUANG Jianming, *et al.* Emergency dosing test of high pH raw water in response to algae bloom [J]. Water Technology, 2022, 16(2): 1-3 (in Chinese).
- [12] 董秉直,曹达文,范瑾初. 最佳混凝投加量和 pH 去除水中有机物的研究[J]. 工业水处理, 2002, 22(6): 29-31.
DONG Bingzhi, CAO Dawen, FAN Jinchu. Optimum dosage and pH for the removal of organic substance by enhanced coagulation [J]. Industrial Water Treatment, 2002, 22(6): 29-31 (in Chinese).

作者简介:肖丹(1979-),女,湖南邵阳人,硕士,高级工程师,主要研究方向为给水工艺优化及供水管网水质保障。

E-mail:59152263@qq.com

收稿日期:2023-11-14

修回日期:2023-11-27

(编辑:李德强)