

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2016.05.021

强化混凝技术对南淝河季节性污染物去除效果研究

王丹^{1,2}, 龚梦丹^{1,2}, 陈义飞³, 丁士明¹, 孙琴^{4,5}

- (1. 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 江苏 南京 210008;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 上海市市政工程设计研究总院第六设计院, 安徽 合肥 230001;
4. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;
5. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098)

摘要:针对南淝河河口水体夏秋季节藻类的质量浓度高, 冬季 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度异常高的特点, 研究强化混凝技术对藻类和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果, 并应用于南淝河现场构建的混凝沉淀系统。结果表明: 混凝剂单独使用时, 聚合氯化铝 (poly aluminium chloride, PAC) 的除藻效果最好, 去除率为 76%。选用除藻效果较好的阳离子聚丙烯酰胺 (cationic polyacrylamide, CPAM) 作为助凝剂, 藻类的去除率显著增加, 均达 99%, 但对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果不佳; 聚合氯化铝铁 (poly aluminium ferrous chloride, PAFC) 与 CPAM 的组合对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率最高, 为 7.54%。通过投加黏土矿物, 增加 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率。NaCl 与 MgCl_2 联合改性的凹凸棒与 CPAM 联用时, 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率最高达 85.65%。选用“PAFC+CPAM”作为南淝河旁路强化混凝系统的投药配方, 现场应用时, 夏秋季对藻类的去除率平均为 88.64%; 冬季对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率平均为 24.49%。

关键词: 强化混凝; 藻类; $\text{NH}_4^+\text{-N}$; 凹凸棒; 去除率

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-6933(2016)05-0108-07

Study on removal efficiency of enhanced coagulation technology for treatment of seasonal pollutants from Nanfeihe River

WANG Dan^{1,2}, GONG Mengdan^{1,2}, CHEN Yifei³, DING Shiming¹, SUN Qin^{4,5}

- (1. State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. The Sixth Design Institute of Shanghai Municipal Engineering Design Institute, Hefei 230001, China;
4. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resources Development of Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;
5. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Algae in the estuary of the Nanfeihe River show high concentrations in the summer and autumn, and the concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ is extremely high in the winter. Based on these characteristics, we studied the efficiency of the enhanced coagulation technology in removing algae and $\text{NH}_4^+\text{-N}$, and applied this technology to an on-site coagulation and sedimentation system by the river. The results show that polyaluminum chloride (PAC) had the highest removal rate (76%) of algae when the coagulants were applied alone; the removal rate increased markedly when cationic polyacrylamide (CPAM) was applied as coagulant aid and the removal rates of algae all reached 99%. However, they had little effect on the removal of $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Joint use of polyaluminum ferric chloride (PAFC)

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07103-002)

作者简介: 王丹(1991—)男, 硕士研究生, 研究方向为湖泊环境与工程。E-mail: 164847306@qq.com

通信作者: 丁士明, 研究员。E-mail: smding@niglas.ac.cn

and CPAM had the highest removal rate (7.54%) of $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Clay mineral was also chosen to increase the removal rate of $\text{NH}_4^+\text{-N}$. The attapulgite modified by NaCl and MgCl_2 was used in combination with CPAM, and the removal rate of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ reached 85.65%. PAFC + CPAM was selected as a pharmacy prescription used in the on-site coagulation system. The mean removal rate of algae was 88.64% in the summer and autumn and that of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was 24.49% in the winter.

Key words: enhanced coagulation; algae; ammonia nitrogen; attapulgite; removal rate

南淝河是合肥市的主要纳污水体和巢湖污染物的主要输入通道。近年来,随着合肥市工业化与城市化的快速推进,南淝河水体中氮、磷等营养负荷加重,造成巢湖水体富营养化水平逐年升高,夏季藻类水华频发。《合肥市南淝河、十五里河规划纲要》表明:在巢湖入湖河道中,南淝河的污染物入湖量最大,TP、TN 分别占流域总入湖量的 39.32% 和 47.28%。日益加重的营养负荷导致巢湖藻类水华的频发,也对南淝河河口段的生态系统造成了严重的影响。李国莲^[1]研究了巢湖污染物季节性分布特征,除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 外的各项环境因子指标,在夏秋季达最大值, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在冬季达最大值。南淝河水环境的治理已被列入巢湖流域水环境整治的重点,尤其是以藻类和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为代表的季节性污染物。

藻细胞具有体积微小,比重低等特点,一般带有负电荷(ξ 电位多在 -40 mV 以上),具有胶体的性质,可以通过投加铁盐、铝盐等带正电的混凝剂进行混凝沉淀,进而达到除藻的效果。混凝沉淀法是目前应用最广泛的水处理方法之一,但相同的混凝剂在不同的水质中有时会表现出不同的除藻效果^[2-4],故在实际水处理中,需要根据现场水质进行优化选择。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 是水体中氮的主要形态之一,是生物的营养物质之一。水体中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度超标可导致水体富营养化,造成水生生态系统的紊乱^[5-6]。吸附法和离子交换法是主要的物理去除法,因具备廉价、高效、占地小等特点逐渐受到关注^[7]。采取不同方式改性的黏土矿物可以有效地吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,在污水的处理中多有研究和应用^[8]。

常规的混凝处理对藻类和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果一般,部分混凝剂具有良好的凝聚性能,但沉降性能较差。另外,为了达到理想的去除率,过量混凝剂的投加,会导致出水水质不达标。强化混凝是指在常规混凝处理的过程中,在保证浊度的前提下,针对水污染采取一定技术措施,提高污染物的去除率。强化混凝通常包括以下 3 种方法:①另投预氧化剂或助凝剂;②对常见混凝剂进行改性,或开发具有氧化、混凝、吸附等综合作用的水处理药剂;③优化反应条件,泥渣回流^[9-11]。

本文针对南淝河河口水体季节性污染特点,研

究强化混凝处理对藻类和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果,寻求最优的药品投加配方,并将其运用于南淝河现场出水旁路混凝沉淀系统,净化出水回入南淝河下游,为南淝河乃至整个巢湖流域水环境治理提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 供试材料

混凝剂:本实验选取目前水处理中运用较为广泛的 4 种混凝剂,分别为:聚合氯化铝 (poly aluminium chloride, PAC, 巩义富源净水材料有限公司提供)、聚合氯化铁 (poly ferric chloride, PFC, 合肥皖发净水材料有限公司提供)、聚合硫酸铁 (poly ferric sulfate, PFS, 巩义永兴化工有限公司提供) 和聚合氯化铝铁 (poly aluminium ferrous chloride, PAFC, 巩义富源净水材料有限公司提供)。其主要的理化指标见表 1。

表 1 混凝剂的理化性质

混凝剂	形态	Al_2O_3 占比/ %	Fe_2O_3 占比/ %	Fe 占比/ %	盐基度/ %	不溶物 占比/%	pH 值 (1% 水 溶液)
PAC	固态	≥ 30	—	—	40 ~ 90	≤ 2	4.5
PFC	液态	—	≥ 38	≤ 1	5.3 ~ 6.6	—	—
PFS	固态	—	—	≥ 20	9 ~ 14	≤ 0.5	2.3
PAFC	固态	≥ 28	≥ 4	—	60 ~ 100	≤ 1.5	—

助凝剂:本实验选取目前水处理中运用较为广泛的 3 种有机助凝剂,分别为:阳离子聚丙烯酰胺 (cationic polyacrylamide, CPAM, 巩义富源净水材料有限公司提供)、阴离子聚丙烯酰胺 (anionic polyacrylamide, APAM, 巩义富源净水材料有限公司提供) 和非离子型聚丙烯酰胺 (nonionic polyacrylamide, NPAM, 巩义启元化工有限公司提供)。其主要的理化指标见表 2。

表 2 助凝剂的理化性质

助凝剂	外观	分子量/ 万	固体含 量/%	离子度或 水解度/%	残余 单体/%
CPAM	白色颗粒	1200	≥ 88	离子度 40	≤ 0.2
APAM	白色颗粒	1800	≥ 88	水解度 25	≤ 0.2
NPAM	白色颗粒	1500	≥ 88	水解度 5	≤ 0.2

黏土矿物:天然富钙凹凸棒黏土 (natural calcium-rich attapulgite, NCAP), 取自江苏盱眙。样品材料经 105°C 烘干 2 h 粉碎,100 目过筛备用。将粉

未状凹凸棒分别加入 2 mol/L NaCl 溶液,2 mol/L MgCl₂ 溶液,1mol/L NaCl 和 2 mol/L MgCl₂ 混合溶液(固液比为 1:20)、振荡 4 h,然后将悬浊液过滤,收集残留物,烘干,于 800℃ 条件下加热 2h,所得材料分别以 NCAP2, NCAP3, NCAP4 表示, NCAP(仅 800℃ 加热)作为对照^[12]。沸石(100 目,巩义市金丰净水材料有限公司提供)。

主要仪器:多水质参数仪(U5000,日本堀场集团)、六联同步电动搅拌机(JJ-4,金坛市开发区吉特实验仪器厂)、紫外-可见分光光度计(UV2550,日本岛津企业管理有限公司)、精密电子天平(PW124,英国艾德姆公司)、立式高压灭菌锅(上海博讯实业有限公司医疗设备厂)。

样品采集:为了减少人为影响,并能更好地与现场实际情况相符,本实验中用到的藻类和水样分别于 2013 年 8 月 19 日和 12 月 28 日取自南淝河,采样点的坐标为 31. 727 54°N, 117. 403 79°E。用浮游植物网收集南淝河的藻类,并装入 500 mL 洁净矿泉水瓶中带回,用 25 L 聚乙烯塑料桶采集水样,带回实验室低温冷藏供实验分析。

1.2 实验方法

混凝除藻实验:将现场取回水样摇匀,分别取 500 mL 水样装入一组 6 个洗净的 1 000 mL 烧杯中,每个烧杯中加入 20 mL 现场取回的充分混匀的藻浆,将烧杯置于六联同步电动搅拌机上,快速(300 r/min)搅拌 1 min,取液面下 2 cm 水体测定混凝前水体中叶绿素的质量浓度。然后分别加入设定好的混凝剂和助凝剂,慢速(100 r/min)搅拌 10 min,静置沉淀 30 min,并在混凝沉淀过程中观察矾花的形成。沉淀后,取液面下 2 cm 水体测定混凝后的水体中叶绿素的质量浓度。

混凝除 NH₄⁺-N 实验:将现场取回水样摇匀,分别取 500 mL 水样装入一组 6 个洗净的 1 000 mL 烧杯中,将烧杯置于六联同步电动搅拌机上,快速(300 r/min)搅拌 1 min,取液面下 2 cm 水体测定混凝前水体中 NH₄⁺-N 的质量浓度。然后分别加入设定好的混凝剂和助凝剂,慢速(100 r/min)搅拌 10 min,静置沉淀 30 min,并在混凝沉淀过程中观察矾花的形成。沉淀后,用注射器取液面下 2 cm 水体测定混凝后的水体中 NH₄⁺-N 的质量浓度。

1.3 现场应用

强化混凝系统是南淝河旁路多级人工湿地净化系统的重要组成部分,主要作用是削减南淝河污染水体中的悬浮颗粒和大部分污染物质,为后续的湿地净化提供保障。

整个强化混凝系统的平面布置见图 1,该系统主

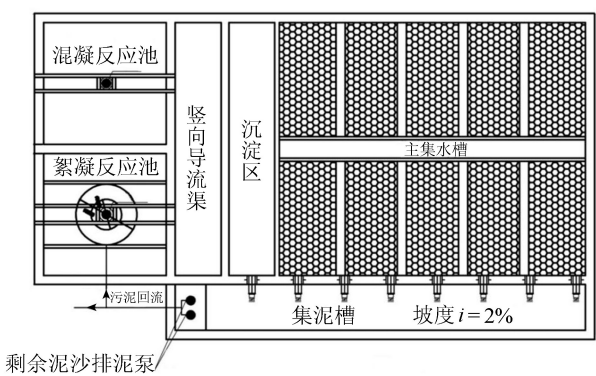


图 1 强化混凝系统平面布置

要分成 3 个区域:混合区、絮凝区和沉淀区。将经过沉砂池预处理后的南淝河污染水体抽至混凝反应池与混凝剂充分混合;随后进入絮凝反应池,与助凝剂充分混合;混合后的水通过导流渠进入预沉区和沉淀区。沉淀区出水通过主集水槽输送至湿地系统进行下一步处理,一部分污泥进行污泥回流,大部分污泥通过污泥阀排入集泥槽,然后进行压滤脱水处理,最终的剩余污泥送入堆泥场,后续进行资源化利用。

通过室内实验,确定最优化的混凝剂和助凝剂的种类和比例,将其运用至强化混凝系统,进行现场调试,每周定期对强化混凝系统进出水的水质进行收集、监测,比较其对藻类和 NH₄⁺-N 的去除效果。

1.4 测定分析

浊度、温度和 pH 值用多水质参数仪现场测定;水样运回实验室后,24 h 内进行 TP、TN、NH₄⁺-N 和 Chl-a 等水质指标测定,具体分析方法见表 3。

表 3 水质指标分析方法

水质指标	分析方法
TP	钼酸铵分光光度法(HJ 671—2013)
TN	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636—2012)
NH ₄ ⁺ -N	纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)
Chl-a	热乙醇法 ^[13]

1.5 数据处理

运用 Excel 2013 进行数据处理,Origin 8.5 进行图表绘制。

2 结果与讨论

2.1 南淝河水质分析

夏、冬两季南淝河主要水质指标见表 4。夏季河水浊度为 13.90 NTU,明显高于冬季河水,可能是因为夏季雨水较多,冲刷地表的泥水进入河道,增加了水中的悬浮颗粒物。夏、冬两季水体的 pH 值分别为 7.59 和 8.14,水体成弱碱性。夏季水体中 TP、TN 和 NH₄⁺-N 的质量浓度分别为 0.62、9.30 和 4.15 mg/L,均已超出 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》中 V 类标准限值,即为劣 V 类地表水。夏季水

表 4 南淝河原水水质指标值

采样时间	浊度/NTU	水温/℃	pH 值	$\rho(\text{TP})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{TN})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Chl-a})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
2013-08-19	13.90	31.0	7.59	0.62	9.30	4.15	10.50
2013-12-28	4.20	0.3	8.14	0.18	17.80	11.85	0.58

体的突出污染特征是藻类(多为蓝藻)质量浓度较高,表现为水体 Chl-a 的质量浓度异常高,达 10.50 $\mu\text{g/L}$ 。冬季水体中 TP、TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的质量浓度分别为 0.18、17.80 和 11.85 mg/L ,TP 质量浓度在Ⅲ类标准限值内,TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的质量浓度均超出 V 类标准限值 5 倍以上。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度异常高是冬季水体的突出污染特征。

2.2 强化混凝对藻类的去除效果

a. 混凝剂的选择及剂量。4 种混凝剂单独使用时,对南淝河夏季水体中藻类的去除效果如图 2 所示。在初始阶段,藻类的去除率随着混凝剂剂量的增加呈上升趋势,其除藻效果依次为 $\text{PAC} > \text{PFS} > \text{PAFC} > \text{PFC}$ 。当混凝剂的投加量为 60 mg/L 时,PAC、PFS、PAFC 和 PFC 对藻的去除率分别为 70%、66%、44% 和 33%。

当混凝剂投加剂量增加到 100 mg/L ,藻的去除率趋于平稳,PAC 的除藻效果最好,基本维持在 76%左右,PFC 的除藻效果最差,基本维持在 51%左右。随着混凝剂剂量的增加,优势藻直链藻几乎全部被去除,而除藻率难以进一步提高,可能因为直径较小,比表面积较大,表面所带的负电荷量比较大的小球藻比较难去除^[3]。

当投加量进一步增大,PAC 和 PFC 对藻的去除率略有下降,这可能是因为藻细胞吸附过多的反离子,导致其表面原有的负电荷变为正电荷,出现脱附再稳现象,在很大程度上降低了吸附架桥、网捕的有效性,导致去除率略有下降^[4]。

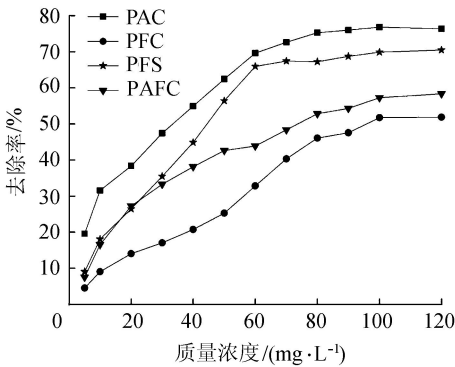


图 2 不同混凝剂单用的除藻效果

混凝剂单用除藻时,其主要除藻机理涉及压缩双电层、吸附电中和、吸附架桥、网捕卷扫作用 4 种机制。4 种混凝剂中,PAC 除藻效果最好,其水解产物中主要起絮凝作用的是多核多羟基聚合离子的吸附电中和和吸附架桥作用,其次是氢氧化物絮体的

网捕卷扫作用^[9]。4 种混凝剂单独使用过程中,水中的藻类被松散地聚集在一起,漂浮于水面,沉降性能较差,不利于藻的沉淀去除。

b. 助凝剂的选用。3 种助凝剂单独使用时,对南淝河夏季水体中藻类的去除效果如图 3 所示。藻类的去除率随着助凝剂剂量的增加呈上升趋势,其除藻效果为 $\text{CPAM} > \text{APAM} > \text{NPAM}$ 。APAM 和 NPAM 对藻类的去除率基本一致,随着投加量的增加,去除率缓慢增加,并趋于稳定,最大去除率低于 20%。CPAM 的除藻率随着投加剂量的增加迅速增加,当投加剂量为 0.1 mg/L 时,其去除率约为 10%,当投加剂量增加至 0.8 mg/L 时,其去除率能达到 99%,并趋于稳定。CPAM 具有较好的吸附架桥作用,能够将水体中悬浮分散的藻聚集在一起。实验中发现 CPAM 除藻的过程中,水中的藻被密实地聚集在一起,漂浮于水面。而 NPAM 和 APAM 或难以将藻聚集在一起,或只能松散地聚集,难以去除。

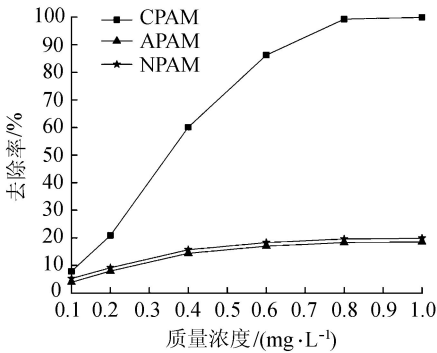


图 3 不同助凝剂的除藻效果

CPAM 单独使用时可以很好除去水体中的藻类,但价格较高,另外,虽然 CPAM 本身没有毒性,但其分子内残留的丙烯酰胺单体有毒性,不宜大量使用^[4]。故将其作为助凝剂,通过少量投加改善絮凝体结构,利用其电中和和吸附架桥作用以增强絮凝体的密实性和沉降性能。

c. 混凝剂与助凝剂联用。根据上述实验结果,选取除藻效果较好的 CPAM 作为助凝剂(设置质量浓度为 0.5 mg/L),与不同剂量的混凝剂联用,对南淝河夏季水体中藻的去除效果如图 4 所示。当混凝剂单独使用时,其对藻类的最大去除率低于 80%,与助凝剂联用后的除藻效果都得到了较大幅度的提高。当混凝剂的投加量为 5 mg/L 时,PAC、PFS、PAFC 和 PFC 对南淝河水体中藻的去除率分别为 86%、85%、85% 和 84%。当混凝剂的投加量达到 20 mg/L

的时候,4种混凝剂对藻的去除率均能达到99%,比4种混凝剂单用时除藻率分别提高了61%、73%、72%和85%。当混凝剂的投加量大于20 mg/L的时候,其对藻的去除率趋于平衡,去除率稳定在99%。

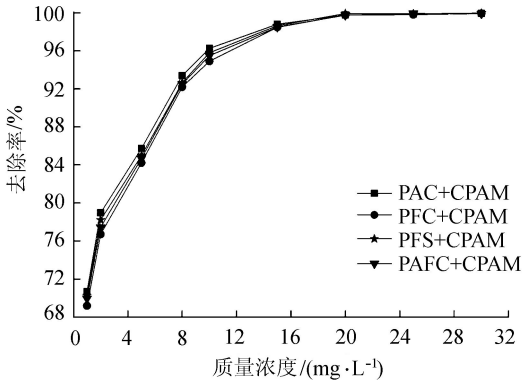


图4 混凝剂和助凝剂CPAM联用的除藻效果

助凝剂可以显著提高混凝除藻效率,原因在于:混凝剂剂量的增加只能使絮体体积和含水率增加,密度减小,而助凝剂的投加,不仅增加了水中悬浮颗粒的密度,加大了颗粒间的有效碰撞,而且助凝剂本身具有吸附性能,可使藻类细胞以助凝剂颗粒为中心凝聚成密度较大矾花^[9]。实验发现:混凝剂与助凝剂的联用对藻类的去除效果较好,使藻类较密实的聚集在一起。少量助凝剂的加入,在提高去除率的同时,可大幅降低混凝剂的使用剂量,降低了药剂对原水带来的副作用,也节约了成本,具有一定的环境效益和经济效益。

2.3 强化混凝对NH₄⁺-N的去除效果

陈义飞等^[14]研究表明,混凝剂单用对南淝河水体中TN的去除能力有限,PAFC对TN的最大去除率仅为10%。水体中NH₄⁺-N是TN的重要组成部分,且南淝河冬季水体中NH₄⁺-N质量浓度高,故考虑通过强化混凝降低水体中的NH₄⁺-N质量浓度。

a. 混凝剂与助凝剂联用。选取CPAM作为助凝剂(设置质量浓度为0.5 mg/L),与不同剂量的混凝剂联用,对南淝河冬季水体中NH₄⁺-N的去除效果如图5所示。初始阶段,NH₄⁺-N的去除率随着混凝剂剂量的增加呈上升趋势,当混凝剂的投加剂量为30 mg/L时,PAFC、PAC、PFC和PFS对水体中NH₄⁺-N的去除率分别为6.03%、4.71%、3.83%和3.81%,继续增加混凝剂的剂量对水质改善作用微弱。总体看来,混凝剂与助凝剂的联用对水体中NH₄⁺-N的去除效果十分有限,去除效果依次为PAFC>PAC>PFC>PFS,最大去除率分别为7.54%、5.81%、4.99%和4.29%。

吸附效果的好坏与吸附对象的分子量和极性有关,无极性的疏水大分子易被吸附去除。4种混凝

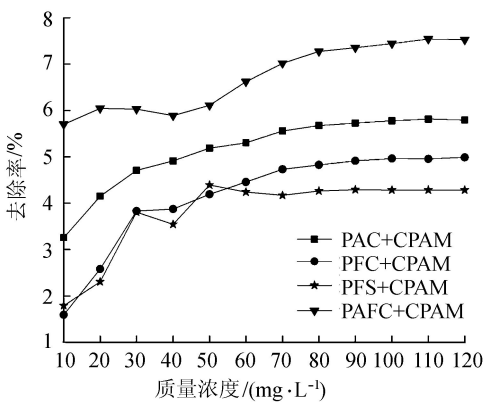


图5 混凝剂和助凝剂CPAM联用除NH₄⁺-N效果

剂与CPAM助凝剂联用对NH₄⁺-N去除效果不佳,可能与NH₄⁺-N的化学性质以及其在水体中的存在形式有关,NH₄⁺-N在水体中主要以游离态的形式存在,属于极性强的低分子,很难被悬浮颗粒物所吸附,而混凝剂和助凝剂主要通过吸附架桥作用和网捕作用去除水中悬浮颗粒物,进而去除水体中的污染物质,故混凝剂与助凝剂的联用对NH₄⁺-N的去除效果有限。

b. 黏土矿物与助凝剂联用。开发具有氧化、混凝、吸附等综合作用的水处理药剂是强化混凝的常用方法之一。凹凸棒是一种含水富镁硅酸盐黏土矿物,具有独特的层链状结构,以及较大的比表面积,是天然纳米材料。通过高温焙烧、酸活化、有机覆盖、钠镁铝盐处理等方法对凹凸棒进行改性,可以提高其对NH₄⁺的絮凝或吸附性能,从根本上限制藻类的生长。选用凹凸棒(NCAP)、NaCl改性的凹凸棒(NCAP2)、MgCl₂改性的凹凸棒(NCAP3)、NaCl和MgCl₂联合改性的凹凸棒(NCAP4)、沸石5种水处理药剂,分别与0.5 mg/L的CPAM联用,对南淝河冬季水体中NH₄⁺-N的去除效果如图6所示。NH₄⁺-N的去除率随着NCAP4和沸石剂量的增加呈明显上升趋势,当投加量大于12 g/L时,去除率趋于稳定,分别为85.65%和63.73%。其他几种凹凸棒对NH₄⁺-N的去除效果较差,且投加剂量对其效果影响较小。整体去除效果依次为NCAP4>沸石>NCAP2>NCAP3>NCAP。

天然凹凸棒是一种具有微孔孔道结构的天然黏土矿物,沸石是一种含水架状结构硅酸铝盐矿物,两者都具有较大的比表面积,本身对NH₄⁺-N具有一定的吸附性能^[15]。这种基于离子交换性能的吸附可以有效地降低水体中NH₄⁺-N的质量浓度,吸附后矿物结构不被破坏,还可以在强碱条件下将NH₄⁺从矿物中脱出,实现再生和循环利用^[16]。研究发现未经过任何改性的天然富钙凹凸棒对NH₄⁺-N的去除效果很有限,投加量达到2 g/L时,其已达到了吸附平

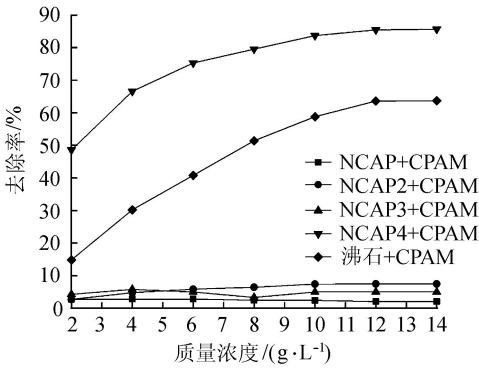


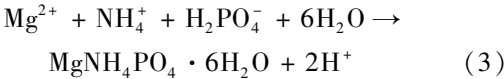
图6 黏土矿物和助凝剂 CPAM 联用除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 效果

衡,凹凸棒的单位吸附量为 0.3 mg/g 左右,结果与陈恩泽等^[17]研究的凹凸棒复合滤料对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的单位吸附量相似。改性后的凹凸棒对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除主要通过以下 2 个过程实现^[12]:

离子交换反应:



鸟粪石沉淀反应:



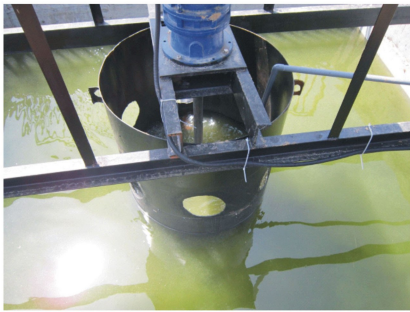
NaCl 和 MgCl_2 单独改性的凹凸棒对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果没有明显增加,而 NaCl 和 MgCl_2 联合改性的凹凸棒对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 有明显的去除效果。一方面,联合改性显著增强了凹凸棒的离子交换能力;另一方面,少量鸟粪石沉淀反应的发生,进一步增加了对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果,也在一定程度上优化了反应的 pH 条件,促进了反应的发生。Yin^[12]借助 XPS 研究了 NaCl 和 MgCl_2 联合改性后的凹凸棒土对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附,发现其对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率约为 75.2%,光电子能谱图显示吸附后的凹凸棒土表面含有较多的 N-Si 、 $-\text{NH}_2$ -和 NH_4^+ , NH_4^+ 的存在主要是通过 Na^+ 、 Mg^{2+} 的离子交换实现的, N-Si 和 $-\text{NH}_2$ -的存在,可能是由于氮化硅的产生。

2.4 强化混凝技术在南淝河现场应用

室内实验结果表明:在助凝剂 CPAM 的作用下,4 种混凝剂 (PAC 、 PFC 、 PFS 和 PAFC) 对南淝河夏季水体中的藻类均有较好的去除效果,且 PAFC 与 CPAM 的联用对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 也具有一定的去除效果。最终确定“ $\text{PAFC}+\text{CPAM}$ ”联用作为南淝河旁路混凝沉淀系统的投药配方, PAFC 的投加剂量为 40 mg/L ,CPAM 的投加剂量为 1 mg/L 。混凝沉淀系统现场如图 7 所示。

从 2013 年 9 月中旬到 12 月初,连续 3 个月对强化混凝系统进出水的水质进行监测。强化混凝系统正式运行期间进出口水体中 Chl-a 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的质

量浓度如图 8 所示。

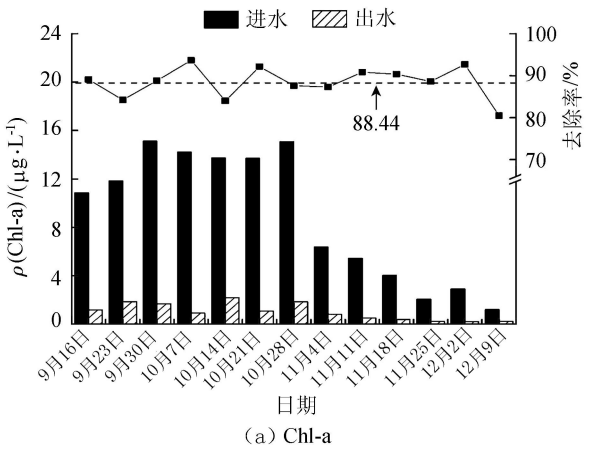


(a) 絮凝反应池

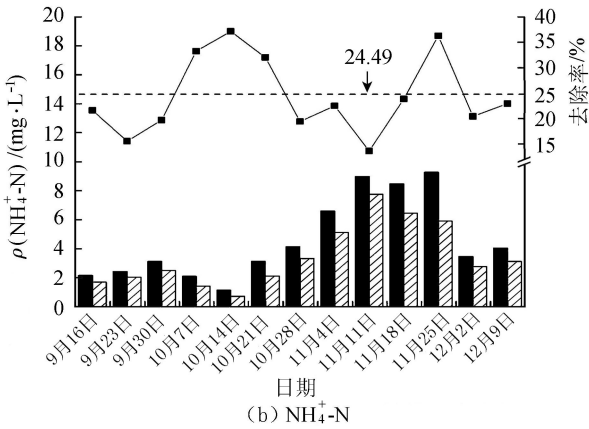


(b) 沉淀区

图7 混凝沉淀系统现场



(a) Chl-a



(b) $\text{NH}_4^+\text{-N}$

图8 强化混凝系统进出水中 Chl-a 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的质量浓度变化及去除率

夏秋季节,强化混凝系统进水口藻类质量浓度异常高,一直持续到 10 月底, Chl-a 的最高质量浓度为 $15.12 \text{ } \mu\text{g/L}$,经过强化混凝处理,出水中 Chl-a 的

质量浓度显著降低,最高仅为 2.20 $\mu\text{g/L}$,最低达 0.21 $\mu\text{g/L}$ 。PAFC 与 CPAM 的联用对藻类的去除效果显著,平均去除率为 88.44% ($\pm 3.80\%$),低于室内实验的 99%。可能是因为混凝剂与 CPAM 联用除藻时,虽然藻类可以较为密实地聚集在一起,但整体漂浮于水面,不利于沉降,在现场应用过程中,受水力条件等因素影响,沉降效果低于实验室研究。

11 月份强化混凝系统进水口 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度异常高,最高达 9.27 mg/L ,经过强化混凝处理,出水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度有所降低,平均去除率为 24.49% ($\pm 7.69\%$),显著高于室内实验的 7.54% 的去除率。现场应用时强化混凝系统中存在活性污泥回流,回流污泥中的微生物对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 有降解作用,提高了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率;但出水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度仍高于 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》中 V 类标准限值。基于室内对于改性凹凸棒吸附剂的研究成果,可以在强化混凝系统中投加 NaCl 和 MgCl_2 联合改性的凹凸棒,进一步增强该系统对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果。

3 结 论

针对南淝河河口水体夏季蓝藻暴发,冬季 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度异常高的特点,研究了强化混凝处理对水体中藻类和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果,为南淝河旁路强化混凝系统提供技术支持。得到以下结论:

a. 混凝剂单用除藻时,PAC 的效果最好,投加量大于 100 mg/L 时,去除率趋于稳定,最大去除率约为 76%;选用除藻效果较好的 CPAM 作为助凝剂,分别与 4 种混凝剂联用,当混凝剂的投加量超过 20 mg/L 时,去除率趋于稳定,最大去除率均可达到 99%。助凝剂的投加,大大减少了混凝剂的投加剂量,并大幅提高了除藻效果。

b. 4 种混凝剂与助凝剂 CPAM 联用对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果不佳,PAFC 与 CPAM 联用的效果最好,仅为 7.54%;通过改性黏土矿物,提高吸附能力,强化混凝效果,NaCl 与 MgCl_2 联合改性的凹凸棒与 CPAM 联用时,对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率最高达 85.65%。

c. 现场应用时,选择 40 mg/L 的 PAFC 与 1 mg/L 的 CPAM 联用,夏秋季对藻类的平均去除率平均为 88.64%;冬季对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率平均为 24.49%。

参考文献:

[1] 李国莲. 巢湖污染物赋存、来源及风险评价研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2012.
[2] 刘丽娟,汪琳,李明玉,等. 不同混凝剂强化除藻、除浊的研究[J]. 中国给水排水,2010,26(5):80-83. (LIU

Lijuan, WANG Lin, LI Mingyu, et al. Removal of algae and turbidity from lake water by several coagulants[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(5):80-83. (in Chinese))
[3] 李明玉,潘倩,王丽燕,等. 不同混凝剂对流溪河水源水中藻类去除的对比[J]. 中国环境科学,2010,20(11):1484-1489. (LI Mingyu, PAN Qian, WANG Liyan, et al. Removal algae with different coagulants from micro-polluted water in Liuxi River[J]. China Environmental Science,2010,20(11):1484-1489. (in Chinese))
[4] 王林. PAC 与硅藻土强化混凝处理水中铜绿微囊藻影响因素的研究[D]. 广州:华南理工大学,2014.
[5] GUO L. Doing battle with the green monster of Taihu lake[J]. Science, 2007, 317(5842):1166.
[6] YANG Min, YU Jianwei, LI Zonglai, et al. Taihu lake not to blame for Wuxi's woes[J]. Science,2008,319(5860):158.
[7] 孙楠. 改性凹凸棒土处理低温高色高氨氮水源水研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
[8] 王雅萍,刘云,董元华,等. 凹凸棒石黏土对氨氮废水吸附性能的研究[J]. 农业环境科学学报,2008,27(4):1525-1529. (WANG Yaping, LIU Yun, DONG Yuanhua, et al. Adsorption of palygorskite on ammonia nitrogen in waste water[J]. Journal of Agro-Environment Science,2008,27(4):1525-1529. (in Chinese))
[9] 童杨. 强化混凝去除给水中藻类的研究[D]. 南京:南京理工大学,2005.
[10] 周华,陈卫,孙敏,等. 长江水源水厂低温低浊期排泥水直接回用试验研究[J]. 水处理技术,2010,36(9):93-96. (ZHOU Hua, CHEN Wei, SUN Min, et al. Study on direct reusing of waterworks sludge water taken raw water from Yangze River in low temperature and low turbidity period[J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(9):93-96. (in Chinese))
[11] 徐勇鹏,何利,崔福义,等. 回用净水厂生产废水强化低温低浊水的混凝效能[J]. 中国给水排水,2011,27(7):55-58. (XU Yongpeng, HE Li, CUI Fuyi, et al. Enhanced coagulation efficiency of low-temperature and low-turbidity water by reusing production wastewater from waterworks[J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(7):55-58. (in Chinese))
[12] YIN Hongbin, KONG Ming. Simultaneous removal of ammonium and phosphate from eutrophic waters using natural calcium-rich attapulgite-based versatile adsorbent[J]. Desalination, 2014, 351(3):128-137.
[13] 陈宇炜,陈开宁,胡耀辉. 浮游植物叶绿素 a 测定的“热乙醇法”及其测定误差的探讨[J]. 湖泊科学,2006,18(5):550-552. (CHEN Yuwei, CHEN Kaining, HU Yaohui. Discussion on possible error for phytoplankton chlorophyll-a concentration analysis using hot-ethanol extraction method[J]. Journal of Lake Sciences,2006,18(5):550-552. (in Chinese))

(下转第 122 页)

- [10] 张婷,李林,宋立荣.熊河水库浮游藻类群落结构的周年变化[J].生态学报,2009,29(6):2971-2979. (ZHANG Ting,LI Lin,SONG Lirong. Annual dynamics of phytoplankton abundance and community structure in the Xionghe Reservoir[J]. Acta Ecologica Sinica,2009,29(6):2971-2979. (in Chinese))
- [11] SHANNON C E,WIENER W. The mathematical theory of communication[M]. Urbana: University Illinois Press, 1963.
- [12] TAHERIYOUN M, KARAMOUZ M, BAGHVAND A. Development of an entropy-based fuzzy eutrophication index for reservoir water quality evaluation[J]. Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering, 2010(7):1-14.
- [13] CHU Z S, JIN X C, IWAMI N, et al. Eutrophication of Shallow Lakes with Special Reference to Lake Taihu, China[M]. Berlin:Springer,2007.
- [14] 张军毅,朱冰川.太湖五里湖蓝藻水华种类及其演替规律研究[C]//中国环境科学学会.2012 中国环境科学学会学术年会论文集(第2卷).北京:中国农业大学出版社,2012:621-625.
- [15] 秦伯强.太湖水环境面临的主要问题、研究动态与初步进展[J].湖泊科学,1998,10(4):1-9. (QIN Boqiang. A review and prospect about the aquatic environment studies in Taihu Lake[J]. Journal of Lake Sciences, 1998, 10(4):1-9. (in Chinese))
- [16] 秦伯强.长江中下游浅水湖泊富营养化发生机制与控制途径初探[J].湖泊科学,2002,14(3):193-202. (QIN Boqiang. Approaches to mechanisms and control of eutrophication of shallow lakes in the Middle and Lower Reaches of the Yangze River[J]. Journal of Lake Sciences,2002,14(3):193-202;1-9. (in Chinese))
- [17] 李原,张梅,王若南.滇池的水华蓝藻的时空变化[J].云南大学学报(自然科学版),2005,27(3):272-276. (LI Yuan,ZHANG Mei,WANG Ruonan. The temporal and spation variation of the cyanobacteria which caused the water bloom in the Dianchi Lake, Kunming, China [J]. Journal of Yunnan University (Natural Sciences), 2005,27(3):272-276. (in Chinese))
- [18] 张治中.滇池氮与富营养化研究[J].环境科学导刊,2007,26(6):34-36. (ZHANG Zhizhong. Study on nitrogen and eutrophication of Dianchi Lake [J]. Environmental Science Survey,2007,26(6):34-36. (in Chinese))
- [19] 孟顺龙,陈家长,范立民,等.2007年太湖五里湖浮游藻类生态学特征[J].湖泊科学,2009,21(6):845-854. (MENG Shunlong, CHEN Jiazhang, FAN Limin, et al. Eco-characteristics of phytoplankton in Lake Wuli, Lake Taihu in 2007 [J]. Journal of Lake Sciences, 2009, 21(6):845-854. (in Chinese))
- [20] 宋晓兰,刘正文,潘宏凯,等.太湖梅梁湾与五里湖浮游藻类群落的比较[J].湖泊科学,2007,19(6):643-651. (SONG Xiaolan, LIU Zhengwen, PANG Hongkai, et al. Phytoplankton community structure in Meiliang Bay and Lake Wuli of Lake Taihu [J]. Journal of Lake Sciences, 2007,19(6):643-651. (in Chinese))
- [21] NALEWAJKO C, MURPHY T P. Effects of temperature, and availability of nitrogen and phosphorus on the abundance of anabaena and microcystis in Lake Biwa, Japan: an experimental approach [J]. Limnology, 2001(2):45-48.
- [22] 林秋奇,胡韧,韩博平.流溪河水库水动力学对营养盐和浮游藻类分布的影响[J].生态学报,2003,23(11):2278-2284. (LIN Qiuqi, HU Ren, HAN Boping. Effect of hydrodynamics on nutrient and phytoplankton distribution in Liuxihe Reservoir [J]. Acta Ecologica Sinica,2003,23(11):2278-2284. (in Chinese))
- [23] 毛成贵,余雪芳,邵晓阳.杭州西湖总氮、总磷周年变化与水体富营养化研究[J].水生生态学杂志,2010,3(4):1-6. (MAO Chengze, YU Xuefang, SHAO Xiaoyang. Study on the annual variations of TN and TP and the eutrophication in Hangzhou West Lake [J]. Journal of Hydroecology,2010,3(4):1-6. (in Chinese))

(收稿日期:2015-11-29 编辑:徐娟)

(上接第114页)

- [14] 陈义飞,孙琴,丁士明,等.强化混凝技术处理南淝河污染水的效果[J].水资源保护,2015,31(4):103-110. (CHEN Yifei, SUN Qin, DING Shiming, et al. Effect of enhanced coagulation technology for treatment of polluted water from Nanfei River [J]. Water resources Protection, 2015, 31(4):103-110. (in Chinese))
- [15] 杨慧,宁海丽,裴亮.凹凸棒土的氨氮吸附性能研究[J].环境工程学报,2011,5(2):343-346. (YANG Hui, NING Haili, PEI Liang. Properties study on ammonia nitrogrn adsorption of attapulgite [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(2):343-346. (in Chinese))
- [16] 建霜.沸石对生活污水氨氮处理的研究[D].重庆:重庆交通大学,2014.
- [17] 陈泽恩,王郑,缪伟,等.凹凸棒复合滤料对氨氮的静态吸附研究[J].广东化工,2009,36(8):19-20. (CHEN Zeen, WANG Zheng, MIAO Wei, et al. Study on adsorption of ammonia nitrogen by attapulgite composite filter material [J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(8):19-20. (in Chinese))

(收稿日期:2015-11-29 编辑:王芳)