

高铁酸钾预氧化-絮凝-吸附工艺处理巢湖源水

刘 涛,于少明,翟林峰,王华林,周 俊

(合肥工业大学化学工程学院,安徽 合肥 230009)

摘要 针对巢湖水质富营养化污染现状,采用高铁酸钾预氧化-聚合铝铁絮凝-沸石吸附组合工艺处理巢湖水中藻类、氨氮、磷和 COD_{Mn} 。试验结果表明:投加 $\rho = 1.6 \text{ mg/L}$ 高铁酸钾,氧化 5 min 后,再加入 $\rho = 40 \text{ mg/L}$ 聚合铝铁、 $\rho = 1.2 \text{ g/L}$ 沸石,搅拌 2 h,出水藻类浓度从 7.8×10^7 个/L 降至 2.1×10^6 个/L,氨氮质量浓度从 1.82 mg/L 降至 0.459 mg/L ,磷质量浓度从 0.221 mg/L 降至 0.0558 mg/L , COD_{Mn} 质量浓度从 7.59 mg/L 降至 3.77 mg/L 。藻类浓度显著降低,氨氮、磷和 COD_{Mn} 质量浓度达到生活饮用水卫生标准。

关键词 巢湖水;富营养化;高铁酸钾预氧化;絮凝;吸附作用

中图分类号:X524 文献标识码:B 文章编号:1004-693X(2009)S1-0140-03

巢湖是我国五大淡水湖之一。近年来,随着人口的迅速增长和湖泊资源的开发利用以及水资源保护投入的相对不足,巢湖水污染日趋严重,水质总体为 V 类,主要污染指标是氮和磷^[1]。由于氮磷营养元素的富集,导致藻类及其他的浮游生物大量繁殖,造成水中鱼类或其他生物的缺氧死亡,水体恶化、发臭,破坏水生生态环境,严重影响了周边居民饮用水的安全,对巢湖水体污染的治理已经刻不容缓^[2]。

目前处理藻类主要有气浮、混凝沉淀^[3]、生物处理^[4]和化学预氧化^[5-6]等方法。对于高藻水,预氧化是较常用的处理方法^[7],此方法虽然能显著降低水体中藻类浓度,但不能降低水中氮、磷浓度,从根本上改变水质的富营养化现状。氨氮去除方法目前主要有吸附法^[8]、生物处理法^[9]和膜生物反应器法^[10]等,除磷方法有混凝沉淀法、生物法、物理吸附法、膜生物反应器法等^[11-13]。这些方法虽然能降低水中的氮、磷浓度,但不能有效去除水中藻类污染,治本不治标。在单一净水工艺很难保持安全、卫生的饮用水现状下,组合净水工艺被诸多学者所关注^[14]。但由于巢湖水的严重富营养化,传统组合工艺处理后的水质很难满足要求,目前合肥市已不用巢湖水作为饮用水源^[15]。

本文研究了高铁酸钾预氧化-絮凝-沸石吸附处理组合工艺处理巢湖水中的藻类、氨氮、磷和 COD_{Mn} ,取得了较满意的结果,出水中藻类浓度显著降低,氨氮、磷和 COD_{Mn} 质量浓度可达到生活饮用水卫生标准。

1 实验过程

1.1 原水水质

实验用水取自巢湖西半湖,其 pH 值为 7.81、藻类浓度为 7.8×10^7 个/L, $\rho(\text{NH}_3\text{-N}) = 1.82 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{TP}) = 0.221 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{COD}_{Mn}) = 7.59 \text{ mg/L}$ 。

1.2 实验所需主要药品与仪器

1.2.1 实验所需药品

高铁酸钾(本实验室自制,纯度 > 90%)、聚合铝铁(工业级)、沸石(河南信阳某地的天然斜发沸石),其化学组成见表 1。

表 1 沸石化学组成 %

名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	其他
质量分数	70.2	15.46	0.29	2.67	1.05	0.31	2	8	0.35

1.2.2 实验所需仪器

JJ-4A 型六联搅拌器、722N 型分光光度计、Olympus BX41 系统显微镜、浮游生物计数框等。

1.3 测定分析方法^[16]

藻类的计数采用浮游生物计数框计数; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 测定采用纳氏试剂比色法,磷的测定采用钼酸铵分光光度法; COD_{Mn} 测定采用酸性高锰酸钾法。

1.4 实验方法

实验在六联搅拌器上进行。移取 500 mL 水样至 800 mL 烧杯中,加入适量高铁酸钾,以 300 r/min

作者简介:刘涛(1983—),男,安徽桐城人,硕士研究生,研究方向为水处理工艺及技术。E-mail:shmyu@hfut.edu.cn

搅拌一段时间,再加一定量聚合铝铁絮凝剂,先以 250 r/min 搅拌 5 min,然后以 200 r/min 搅拌 5 min,最后再以 80 r/min 搅拌 20 min,搅拌结束后静置 20 min,测上清液中藻类、氨氮、磷和 COD_{Mn} 的质量浓度。另取上清液 250 mL,加入一定量的沸石,搅拌一定时间,静置过滤,测滤液中 NH₃-N、氨氮、TP 和 COD_{Mn} 的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 高铁酸钾投加量对藻类、NH₃-N、TP 和 COD_{Mn} 去除率的影响

图 1 为藻类、NH₃-N、TP 和 COD_{Mn} 去除率随高铁酸钾投量增加的变化曲线。实验中,高铁酸钾氧化时间为 5 min,聚合铝铁投加量为 30 mg/L。从图中可以看出:①单独投加聚合铝铁絮凝除藻的效果不是很理想,而先投加少量高铁酸盐进行预氧化,再加聚合铝铁絮凝,可使水中藻类去除率显著提高。如不投加高铁酸钾时藻类去除率为 62.7%,而投加 1.6 mg/L 高铁酸钾后藻类去除率为 92%,去除率提高了近 30%。这是由于高铁酸钾预氧化使藻类失活,同时刺激藻细胞分泌高分子的助凝物质,另外其还原产物 Fe(OH)₃ 吸引了带负电的藻类,使藻类聚集,从而大大提高了絮凝效果,导致去除率的提高^[17]。②随着高铁酸钾投加量的增加,COD_{Mn} 去除率变化比较大。不投加高铁酸钾时 COD_{Mn} 去除率为 7.80%,而投加 $\rho = 1.6$ mg/L 高铁酸钾后 COD_{Mn} 去除率为 39.5%,去除率提高了 31.7%,表明 COD_{Mn} 去除主要依赖于高铁酸钾的氧化作用。③投加高铁酸钾对氨氮和磷的去除率变化比较小。不投加高铁酸钾时氨氮和磷的去除率分别为 2.61% 和 50.1%,而投加 $\rho = 1.6$ mg/L 高铁酸钾时,NH₃-N 和 TP 去除率分别为 17.2%、55.1%,去除率仅仅提高了 14.5% 和 4.00%,表明高铁酸钾对低浓度氨氮的氧化程度不高,此结果与曲久辉等人研究相一致^[18]。而磷的去除主要通过絮凝沉淀作用。

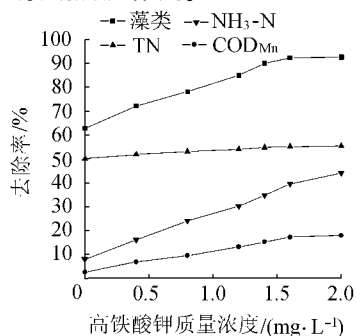


图 1 高铁酸钾投加量对藻类、氨氮、磷和 COD_{Mn} 去除率的影响

2.2 氧化时间对藻类、NH₃-N、TP 和 COD_{Mn} 去除率的影响

表 2 为藻类、NH₃-N、TP 和 COD_{Mn} 去除率随氧化时间变化曲线。实验中,高铁酸钾投加量的质量浓度为 1.6 mg/L,聚合铝铁为 30 mg/L。从表 2 中可以看出,高铁酸钾预氧化在 5 min 左右即可取得显著效果,藻类、NH₃-N、TP 和 COD_{Mn} 去除率分别为 92%、17.2%、55.1% 和 39.5%,延长氧化时间,各参数的去除率变化不大。对于高藻水,王伟平等人^[19]研究的使用高锰酸钾预氧化处理结果表明,投加 $\rho = 1.5$ mg/L 高锰酸钾氧化 1.0~1.5 h 后,藻类的去除率为 85% 左右。由此可以看出,与高锰酸钾预氧化相比,采用高铁酸钾氧化不仅增加了藻类的去除率,而且提高了生产效率。

表 2 氧化时间对藻类、NH₃-N、TP 和 COD_{Mn} 去除率的影响

氧化时间/ min	去除率/%			
	藻类	NH ₃ -N	TP	COD _{Mn}
2	91	15.4	54.9	36.2
5	92	17.2	55.1	39.5
10	92	17.3	55.3	39.6
15	93	17.3	55.3	39.5

2.3 絮凝剂投加量质量浓度对藻类、NH₃-N、TP 和 COD_{Mn} 去除率的影响

图 2 为藻类、NH₃-N、TP 和 COD_{Mn} 去除率随聚合铝铁投量增加的变化曲线。实验中,高铁酸钾投加量 $\rho = 1.6$ mg/L,氧化时间为 5 min。从图 2 可以看出,聚合铝铁投加量对藻类和 TP 的去除率有较大影响,而对 NH₃-N 和 COD_{Mn} 的去除率影响比较小。当聚合铝铁投加量 $\rho = 40$ mg/L 时,藻类、TP、NH₃-N 和 COD_{Mn} 的去除率分别为 95%、63.0%、17.5% 和 40.7%。此后继续增加其投加量,各参数的去除率基本上不变,所以聚合铝铁最佳投加量 $\rho = 40$ mg/L。此时,出水中的藻类、NH₃-N、TP 和 COD_{Mn} 质量浓度分别为 3.5×10^6 个/L、1.50 mg/L、0.0836 mg/L 和 4.56 mg/L。

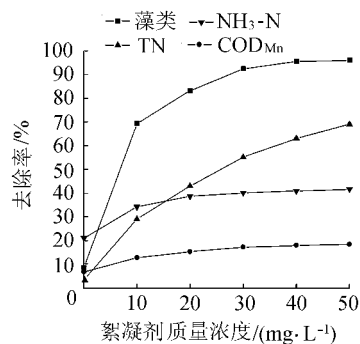


图 2 絮凝剂投加量对藻类、NH₃-N、TP 和 COD_{Mn} 去除率的影响

2.4 沸石吸附时间对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 和 COD_{Mn} 去除率的影响

由上面结果看出, 预氧化-絮凝对藻类去除效果较为显著, 但对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 处理效果不理想, 为了使出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 达到生活饮用水卫生标准, 本工艺利用沸石吸附法进一步处理水体中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。图 3 给出了在沸石投加质量浓度为 1.2 g/L 的条件下, 吸附时间对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 和 COD_{Mn} 去除率的影响结果。

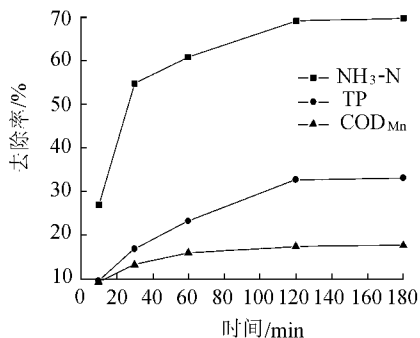


图 3 吸附时间对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 和 COD_{Mn} 去除率的影响

从图 3 中可以看出, 吸附时间为 2 h 时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 和 COD_{Mn} 去除率分别为 69.1%、32.7% 和 17.4%, 此后继续延长吸附时间, 各参数去除率基本上不变, 所以最佳吸附时间为 2 h。

2.5 沸石投加量对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 和 COD_{Mn} 去除率的影响

图 4 为 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 和 COD_{Mn} 去除率随沸石投量增加的变化曲线。实验吸附时间为 2 h。从图 4 中可以看出, 随着沸石投加量的增加, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率变化比较大, 而 TP 和 COD_{Mn} 的去除率变化比较小。当沸石质量浓度为 1.2 g/L 时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率为 69.1%, 而 TP 和 COD_{Mn} 的去除率分别为 32.7% 和 17.4%。这主要是由于 TP 在水中是以 TP 酸盐阴离子的形式存在的, 难以与沸石的阳离子交换, 只能由离子的静电引力去除, 而 COD_{Mn} 的去除主要依赖于氧化剂的氧化作用, 所以沸石对 TP 和 COD_{Mn} 的去除效果较差。在沸石投加质量浓度为 1.2 g/L , 搅拌

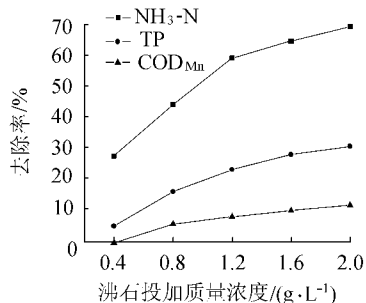


图 4 沸石投加量对藻类、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 和 COD_{Mn} 去除率的影响

2 h 后, 出水藻类浓度为 2.1×10^6 个/L, 而 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 和 COD_{Mn} 质量浓度分别为 0.459 mg/L 、 0.0558 mg/L 和 3.77 mg/L , 达到生活饮用水卫生标准。

3 结 论

a. 对于高藻水, 单独投加 $\rho = 30 \text{ mg/L}$ 聚合铝铁絮凝除藻效果不是很理想, 藻类去除率仅仅 63%; 而投加 $\rho = 1.6 \text{ mg/L}$ 高铁酸盐进行预氧化, 再投加聚合铝铁絮凝, 藻类去除率达到 92%, 去除率提高了接近 30%。高铁酸钾预氧化-絮凝对藻类、TP 和 COD_{Mn} 去除率比较高, 而对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效果不理想。

b. 高铁酸钾预氧化-絮凝-沸石吸附组合工艺处理巢湖水, 在投加 $\rho = 1.6 \text{ mg/L}$ 高铁酸钾, 氧化 5 min 后, 再加入 $\rho = 40 \text{ mg/L}$ 聚合铝铁、 $\rho = 1.2 \text{ g/L}$ 沸石, 搅拌 2 h, 出水藻类浓度从 7.8×10^7 个/L 降至 2.1×10^6 个/L, 氨氮质量浓度从 1.82 mg/L 降至 0.459 mg/L , 磷质量浓度从 0.221 mg/L 降至 0.0558 mg/L , COD_{Mn} 质量浓度从 7.59 mg/L 降至 3.77 mg/L , 藻类浓度显著降低, $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 和 COD_{Mn} 质量浓度达到生活饮用水卫生标准。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 中国环境状况公报[R]. 2007.
- [2] 余谦. 不能喝的巢湖水[J]. 中国减灾, 2008(8): 9-10.
- [3] 雷国元, 张晓晴, 王丹鹭. 聚合铝盐混凝剂混凝除藻机理与强化除藻措施[J]. 水资源保护, 2007, 23(5): 50-54.
- [4] 闫海, 张超, 魏巍, 等. 微囊藻毒素生物降解的研究进展[J]. 环境工程学报, 2007, 1(10): 8-12.
- [5] RODRIGUEZ E, ONSTAD G D, KULL T P J, et al. Oxidative elimination of cyanotoxins: comparison of ozone, chlorine, chlorine dioxide and permanganate[J]. Water Research, 2007, 41(15): 3381-3393.
- [6] MA J, LIU W. Effectiveness of ferrate(VI) preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters[J]. Water Research, 2002, 36(20): 4959-4962.
- [7] 樊雪红, 王启山, 刘善培, 等. 预氧化对混凝-气浮工艺去除铜绿微囊藻效果的影响[J]. 给水排水, 2007, 33(7): 23-26.
- [8] 石峰, 武道吉, 毕学军, 等. KDF 树脂对于污水厂出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的吸附试验研究[J]. 水资源保护, 2006, 22(3): 66-68.
- [9] KOREN D W, GOULD W D, BEDARD P, et al. Biological removal of ammonia and nitrate from simulated mine and mill effluents[J]. Hydrometallurgy, 2000, 56(2): 127-144.
- [10] LI X Y, CHU H P. Membrane bioreactor for the drinking water treatment of polluted surface water supplies[J]. Water Research, 2003, 37(19): 4781-4791.

个参数作为在线监测项目(表1)。

表1 水质在线监测主要设备及测量参数

测量参数	检测范围	检测精度	分辨率	检测方法
pH	0~14pH	+0.03pH	±0.01pH	差分电极法
水温	-5~50℃	±0.10℃	0.01℃	温度传感器法
DO	0~20 mg/L	≤0.1 mg/L	≤0.01 mg/L	荧光法
浊度	0~100 NTU	±1%	≤0.001 NTU	近红外光散射法
叶绿素 A	0~500 μg/L	±3%	0.01 μg/L	体内荧光法
COD _{Mn}	0~20 mg/L	±4%	/	酸性高锰酸盐 氧化法滴定法
TN	0~5 mg/L	/	/	分光光度法
TP	0~0.5 mg/L	/	/	分光光度法

2.4 控制通讯单元

监测系统的控制通讯单元元主要由嵌入式工业计算机系统、采样单元 PLC 电气控制柜、各类阀门管路传感器等部件组成,包括智能控制单元,中心采集单元,继电器驱动单元,直流电源供电单元。

主要功能:

①数据采集:通过 DAS、DI/O 数模采集模块实时采集水质监测数据、监测站点环境数据(电压、室温、湿度、安放等)及各类仪器设备的模拟量和开关量信号,就地显示当前系统的工作状态,各分析仪表输出状态、测量参数、运行管理日志等,并提供组态软件显示。

②数据存储及远程传输:实时采集的各个水质监测数据现场就地存储,通过 RJ45 网络接口把实时数据远程传输至中心站数据库。

③流程控制:通过内嵌的 PLC 控制器、继电器及其他电器实现对水质监测系统的采样、配水进样、仪器同步、清洗、反冲洗等一系列流程的控制。

2.5 现场监控软件单元

现场监控软件单元用于整个控制系统的实时监控。现场软件单元提供了一个图形化的系统监控界面,实时显示当前系统的工作状态(包括各种潜水泵、电动阀门、仪器仪表、管路等)及各种仪器仪表和传感

器的实时输出数值,并可根据需要进行控制参数的配置及设定。软件单元支持以报表形式的历史数据查询以及网络远程监控,同时能够与支持通讯协议的智能仪器进行通讯,显示或设定其工作状态,观察历史和实时的超标数据等状态,及时发出预警信息。

2.6 其他附属系统

为保证系统的平稳、可靠运行,系统还配置了清洗系统(含水源净化、除藻设备、高压清洗气源等)、防雷保护接地系统、电源冗余备用系统以及空调系统等一系列必要的附属系统^[3]。

3 结 语

汤浦水库水质在线监测系统自建成投运后,系统运行情况良好,水质采样稳定,分析结果正确,数据积累完整,各个水质指标分析结果基本与水质常规检测结果相吻合,误差率为 10%左右。

但在系统运行过程中也逐渐暴露出一些不足之处,如通过在线仪表检测得到的水质数据与实验室人工检测数据存在一定偏差;由于水库的水质情况较好,一部分设备难以精确测量出水库的实际水质数据,整个监测系统的管路达不到理想的清洗效果;由于缺乏必要的人工检测仪器,在线监测的数据无法及时与实验室的人工检测数据进行比对等等。这些问题都需在后期通过不断的完善及改造逐渐加以解决,从而能更好地发挥出在线监测系统功能。

参考文献:

[1] 卫臻,周密,朱元龙,等.张家港市饮用水源地水质立体化监测系统研究[J].水资源保护,2008(4):91.
 [2] 谢新民,蒋云钟,闫继军.水资源实时监控管理系统理论与实践[M].北京:中国水利水电出版社,2004:28-30.
 [3] 刘晓茹,周怀东,李贵宝.水质自动监测系统建设[J].中国水利,2004(9):49-50.

(收稿日期 2009-06-04 编辑 高渭文)

(上接第 142 页)

[11] CAI T M, GUAN L B, CHEN L W. Enhanced biological phosphorus removal with pseudomonasputida GM6 from activated sludge[J]. Pedosphere, 2007, 17(5): 624-629.
 [12] 朱亮,刘钢,苗伟红,等.膨胀蛭石用于人工湿地去除氮 TP 的研究[J].河海大学学报:自然科学版,2008,36(2): 147-151.
 [13] HAN S S, BAE T H, JANG G G. Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system[J]. Process Biochemistry, 2005, 40(7): 2393-2400.
 [14] 刘科军,吕锡武.组合工艺在微污染水源地处理中的研究和应用[J].净水技术,2006,25(4):36-40.

[15] 吴磊平.大别山水源保护的一方“净土”[J].绿色视野, 2005(10):12-13.
 [16] 魏复盛.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1997.
 [17] MA J, LIU W. Effectiveness and mechanism of potassium ferrate(VI) preoxidation for algae removal by coagulation[J]. Water Research, 2002, 36(4): 871-878.
 [18] 曲久辉,王立立,田宝珍,等.高铁酸盐氧化絮凝去除饮用水中 NH₃-N 的研究[J].环境科学学报,2000,20(3): 280-283.
 [19] 王伟平,张璐,徐慧.高锰酸钾与二氧化氯预氧化除藻试验研究[J].净水技术,2006,25(2):41-43.

(收稿日期 2009-01-07 编辑 高渭文)