粉末活性炭强化处理高藻微污染水

修海峰¹, 朱仲元¹, 高乃云², 王文清²

(1.内蒙古农业大学 水利与土木建筑工程学院, 呼和浩特 010018;

2.同济大学 污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:以太湖水为原水, 进行了粉末活性炭强化处理高藻微污染水的试验研究。设计正交试验, 考察改变混凝剂投加量、粉末活性炭投加量、投加点以及 pH 值等因素对粉末活性炭助凝效果的影响。研究了粉末活性炭强化混凝工艺对除藻及藻毒素的效果。结果表明, 在 pH 值小于 5 的酸性条件以及较高混凝剂投加量下, 适当投加粉末活性炭具有很好的助凝效果, 能有效降低出水浊度、增加有机物的去除率; 且投加粉末活性炭后能有效提高藻毒素的去除率。

关键词: 强化混凝; 粉末活性炭; 正交试验; 吸附; 太湖微污染水

中图分类号: TU991.22; X522 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2455(2010)03-0014-05

Strengthening treatment of high algae content micro-polluted water by powdered activated carbon

XIU Hai-feng¹, ZHU Zhong-yuan¹, GAO Nai-yun², WANG Wen-qing²

(1. College of Hydraulic and Civil Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Huhhot 010018, China;

2. State Key laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Taking water from Taihu Lake as the raw water, an experiment of high algae content micro-polluted water strengthening treatment by powdered activated carbon was studied. The orthogonal experiment was designed and the influences of coagulant and powdered activated carbon dosage, dosing point, pH value, and some other factors on coagulation performance were investigated. The effect of powdered activated carbon enhanced coagulation on algae and algal toxins removal was studied. The results showed that, under the condition of pH value lower than 5 and higher coagulant dosage, a good coagulation effect could be obtained by dosing appropriate powdered activated carbon, the effluent turbidity was decreased effectively, and the removal rates of organic pollutants and algal toxins were both improved obviously.

Keywords: enhanced coagulation; powdered activated carbon; orthogonal experiment; adsorption; micro-polluted water in Taihu Lake

随着社会经济的迅速发展, 我国大部分饮用水水源遭受到了不同程度的污染, 主要污染物质为有机物、藻类等有毒物质, 使水产生异味, 并且由于藻类生物大量繁殖, 增加了消毒副产物的量。随着饮用水水质标准的不断提高, 单独投加普通混凝剂的常规处理技术和仅靠增加投药量来控制水质的处理方法已不能有效地满足夏季高藻微污染原水的水质净化需求。多数自来水公司必须改进现有处理

工艺或增建新的深度处理工艺, 而后者需要的投资很大, 也需要有足够的扩建场地, 对大多数自来水厂来说, 最可行的做法是对现有给水处理工艺进行优化调整, 强化适应处理微污染原水的工艺保障能

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B06, 2007BAC26B03); 国家科技重大专项资助(2008ZX07421-002); 上海市科委重点科技项目(072312001)

收稿日期: 2010-03-01; 修回日期: 2010-04-07

力, 提高出水水质^[1]。强化混凝是目前经济有效的饮用水处理技术之一^[2-3], 国内外已经有很多关于强化混凝方面的理论研究, 但是由于水源水质和所使用的混凝剂的差别, 已有的研究成果并不一定有广泛的应用性。本文以高藻高有机物含量的太湖水为原水, 采用聚合氯化铝(PAC)作为混凝剂, 研究了粉末活性炭强化混凝对浊度、有机物、藻及藻毒素等的去除效果, 通过单因素试验和正交试验相结合确定了粉末活性炭强化混凝的最佳工艺参数。

1 材料与方法

1.1 原水水质现状

试验期间原水水质如表 1 所示。太湖水源水的主要特点是有机物污染严重, 导致高藻频繁爆发, 有机物含量较高, 进而影响了原水的浊度、COD_{Mn}、氨氮等指标。

表 1 原水水质指标
Tab. 1 Raw water quality indicators

水质指标	水温/ ℃	浊度/ NTU	ρ (总碱度)/ (mg·L ⁻¹)	ρ (COD _{Mn})/ (mg·L ⁻¹)
均值	25	50	90	6.1
范围	15~28	21~137	78~100	5.1~7.4
水质指标	ρ (氨氮)/ (mg·L ⁻¹)	ρ (叶绿素)/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	藻个数/ ($\times 10^7$ 个·L ⁻¹)	
均值	0.096	17.8	18.4	
范围	0.04~0.17	10.5~23.2	2.2~53.6	

1.2 试验药剂

根据前期优化对比试验, 本试验所选混凝剂为聚合氯化铝(PAC), 有效成分(Al₂O₃)质量分数为 30%。试验所用粉末活性炭为无锡某水厂生产所用, 其粒径为 200 目, 碘值 800 mg/g。粉末活性炭在 110 ℃ 条件下烘干 2 h, 配制成质量浓度为 1 g/L 的炭浆待用。

1.3 烧杯试验

分别向装有 1.0 L 水样的 6 个烧杯中加入一定量的粉末活性炭, 以 110 r/min 的转速搅拌一定时间, 再加入一定量的混凝剂, 以 200 r/min 的转速快搅 1 min, 60 r/min 慢搅 6 min, 30 r/min 慢搅 7 min, 最后静置沉淀 20 min, 在液面下 2 cm 处取上清液测定。

1.4 分析方法

浊度采用 HACH-2100N 型浊度仪; UV₂₅₄ 采用 752N 紫外可见分光光度计; 微囊藻毒素采用高效液相色谱仪测定, 色谱柱为 BDS-C18 反相色谱

柱(5 μm , 150 mm $\times$ 4.6 mm); 藻个数采用显微镜计数法。

2 结果与讨论

2.1 粉末活性炭吸附特性

2.1.1 吸附等温线试验

向 6 个装有 200 mL 水样的锥形瓶中投加粉末活性炭, 投加量分别为 10、20、30、40、50、60 mg/L。置于恒温摇床上震荡, 分别控温于(10 $\pm$ 0.5) ℃、(25 $\pm$ 0.5) ℃、(40 $\pm$ 0.5) ℃, 振荡频率为 160 次/min, 24 h 后, 取样测 UV₂₅₄, 结果如图 1 所示。对试验点进行曲线拟合, 得到该活性炭对 UV₂₅₄ 的吸附等温线关系式如表 2 所示, 该关系式表征了此活性炭对太湖原水中一类有机物在常温下的吸附能力, 而且在一定范围内吸附能力随着温度的下降而增强。

图 1 粉末活性炭吸附等温线

Fig. 1 Powdered activated carbon adsorption isotherms

表 2 吸附等温线的拟合参数

Tab. 2 Fitting parameters of adsorption isotherms

温度/℃	拟合曲线	R ²
10	$y = 0.0029 \ln x + 0.0138$	0.9935
25	$y = 0.0025 \ln x + 0.0117$	0.9948
40	$y = 0.0022 \ln x + 0.0101$	0.9939

2.1.2 吸附速率曲线试验

向 3 个装有 200 mL 水样的锥形瓶中投加粉末活性炭, 投加量分别为 10、20、30 mg/L。置于恒温摇床上震荡, 控温于(25 $\pm$ 0.5) ℃, 振荡频率为 160 次/min, 按一定时间间隔取样测水样的 UV₂₅₄, 粉末活性炭的吸附速率曲线如图 2 所示。

从图 2 可看出, 活性炭吸附时间达到 30 min 时, 其吸附容量基本上达到了 30% 以上, 再随着时间的增加, 吸附量增加很缓慢。因此, 如果考虑在混凝之前投加活性炭, 以提前 30 min 为宜。如果接触时间过长, 吸附效果增加不明显, 但设备成本将增加。对试验点进行曲线拟合, 得到不同活性炭

投加量下的吸附速率曲线关系式，如表 3 所示。

图 2 粉末活性炭吸附速率

Fig. 2 Adsorption rate of powdered activated carbon

表 3 不同粉末活性炭投加量下的吸附动力学参数

Tab. 3 Adsorption kinetic parameters with different PAC dosage

粉末活性炭投加量/(mg·L ⁻¹)	拟合曲线	R ²
10	$y = 0.0812 \ln x + 0.0263$	0.9712
20	$y = 0.0846 \ln x + 0.0455$	0.9755
30	$y = 0.0954 \ln x + 0.0602$	0.9761

2.2 粉末活性炭投加点试验

不同投加点具有的水利条件不一样，导致粉末活性炭的吸附效果差别很大。对于不同的原水水质，粉末活性炭的最佳投加点也有所不同，因此投加点应视情况具体分析^[4]。根据前期试验结果，以聚合氯化铝(PAC)为混凝剂，其投加量为 20 mg/L，进行粉末活性炭最佳投加点的试验。在六联搅拌机 on 改变活性炭的不同投加点，分别为混凝剂投加后 5 min、1 min、同时投加、混凝剂投加前 10 min、30 min、60 min，其它条件均相同，沉淀后取上清液测定其浊度和 UV₂₅₄，试验结果如图 3、图 4 所示。

从图 3、图 4 可看出，不同的投点对粉末活

图 3 粉末活性炭不同投点对浊度去除率的影响
Fig. 3 Impact of PAC dosing points on turbidity removal

图 4 粉末活性炭不同投点对 UV₂₅₄ 去除率的影响
Fig. 4 Impact of PAC dosing points on UV₂₅₄ removal

性炭强化混凝处理效果有较大影响。从浊度来看其助凝效果最好的是在混凝剂投加前 30 min 时投加粉末活性炭，此时出水浊度最低，其原因可能是粉末活性炭先较充分地发挥了吸附效果，然后又通过混凝沉淀而被去除，两者起到了互相补充和辅助的效果。而浊度最高的是在絮凝中间投加粉末活性炭，此时混凝剂已经完成了中和脱稳的过程，部分粉末活性炭没能通过混凝沉淀去除，因此沉淀后的出水中含有粉末活性炭存在，导致浊度上升。从对有机物的去除来看，效果比较差的是两者同时投加或者在混凝剂投加后 5 min 时投加粉末活性炭，此时二者产生了竞争关系，而且粉末活性炭还没有充分发挥其吸附效果时就通过混凝变成了絮体；反而是在混凝剂投加后 1 min 时投加粉末活性炭效果比同时投加好，因为此时大部分粉末活性炭不能被混凝去除，还能继续吸附。因此这里认为粉末活性炭宜在混凝剂投加前 30 min 时投加较好，这与顾巧红等^[5]的研究结论相符合。

2.3 正交试验确定强化混凝最佳条件

本试验包含因素较多，且要考虑各因素之间的交互作用，因此这里设计正交交互试验，来确定粉末活性炭强化混凝的最佳工艺条件。试验考虑的因素和水平如表 4 所示。这是 3 因素 5 水平试验，且

表 4 正交试验的因素与水平
Tab. 4 Factors and levels of orthogonal test considerations

水平	A: 混凝剂/(mg·L ⁻¹)	B: 粉末活性炭/(mg·L ⁻¹)	C: pH 值
1	10	0	2
2	20	10	5
3	30	20	7
4	40	30	9
5	50	40	10

试验衡量指标选择浊度去除率、 UV_{254} 去除率和 COD_{Mn} 去除率等 3 个指标进行综合评价, 同时还要考虑各因素之间的交互作用, 即 $A \times B$, $B \times C$, $A \times C$ 。因此考虑选用 $L_{75}(5^8)$ 正交表来进行试验。试验设计方案及试验结果如表 5 所示(数据量过大, 这里没有全部列出)。

这里对正交试验的结果采用直观分析法(或称极差分析法)进行计算, 用综合平衡法分析各因素应取的最佳水平^[6]。在实际计算时, 把交互作用也看成一个因素, 计算结果如表 6 所示。

由表 6 可以看出, 对于 3 个不同的指标而言, 不同因素的影响程度是不一样的, 所以无法将 6 个因素对 3 个指标影响重要性的主次顺序统一起来。但由表 6 也可以看出, 混凝剂投加量、粉末活性炭投加量和 pH 值对于 3 个指标的最优条件均为 $A_5B_5C_2$ 。

由于混凝剂投加量从 20 mg/L 增加到 50 mg/L、粉末活性炭的投加量从 20 mg/L 增加到 40 mg/L 时, 去除率增加不大, 所以考虑到成本因素, 综合确定强化混凝的最佳条件为 $A_2B_3C_2$, 即混凝剂投

表 5 正交试验方案
Tab. 5 Program of orthogonal test

试验号	A	B	A×B	C	A×C	B×C	去除率/%		
							浊度	UV_{254}	COD_{Mn}
1	10	0	0	2	0	0	96.74	2.14	47.97
2	10	0	0	10	3	2	34.93	2.96	28.31
3	10	0	3	7	2	4	82.73	17.84	53.90
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
73	50	40	2	5	1	3	99.04	79.72	79.21
74	50	40	4	9	2	1	98.07	66.11	79.03
75	50	40	4	10	4	4	98.19	60.95	74.37

表 6 试验结果分析
Tab. 6 Analysis of test results

指标	A	B	A×B	C	A×C	B×C
浊度去除率/%	K_1	81.21	92.53	92.77	98.45	94.66
	K_2	96.98	94.07	96.09	97.95	88.09
	K_3	97.79	93.30	93.73	95.15	100
	K_4	98.29	96.50	93.61	94.41	91.95
	K_5	98.69	96.58	96.77	87.02	96.09
	极差 R	17.48	4.05	3.99	11.43	11.91
	因素主次	A, B×C, A×C, C, B, A×B				
UV_{254} 去除率/%	K_1	42.58	33.87	57.04	54.63	54.67
	K_2	57.72	49.42	56.61	64.47	55.48
	K_3	59.68	57.63	55.51	62.34	58.26
	K_4	58.34	66.32	56.71	53.68	54.81
	K_5	61.35	72.43	53.80	44.56	56.46
	极差 R	18.77	38.56	3.24	19.91	3.59
	因素主次	B, C, A, B×C, A×C, A×B				
COD_{Mn} 去除率/%	K_1	58.74	61.19	66.14	69.45	67.94
	K_2	64.00	68.73	70.90	80.37	63.54
	K_3	71.67	70.81	70.24	70.75	77.99
	K_4	75.02	73.93	67.96	64.88	68.32
	K_5	81.26	76.03	75.45	65.25	72.90
	极差 R	22.52	14.84	9.31	15.49	14.45
	因素主次	A, C, B, A×C, B×C, A×B				

加量为 20 mg/L、粉末活性炭投加量为 20 mg/L、pH 值为 5。

2.4 粉末活性炭强化混凝除藻及藻毒素的效果

国内外已有研究表明, 粉末活性炭对藻毒素具有一定的吸附去除作用^[7-9], 因此利用粉末活性炭强化混凝去除一般有机物的同时, 可以考虑通过投加粉末活性炭来吸附藻类释放的藻毒素。混凝剂投加量为 20 mg/L 时, 在投炭和不投炭两种条件下, 通过改变不同的 pH 值进行强化混凝试验, 测定藻毒素与藻个数, 活性炭的投加点在混凝剂投加前 30 min, 投加量为 20 mg/L, 试验结果见图 5、图 6 所示。

图 5 不同 pH 值对微囊藻毒素的影响
Fig. 5 Impact of pH value on microcystin

图 6 不同 pH 值对藻个数的影响
Fig. 6 Impact of pH value on number of algae

由图 5、图 6 可知, 在酸性条件下由于混凝效果较好, 藻毒素和藻个数的去除率均高于碱性条件。与单纯混凝相比, 投加活性炭能有效增加藻毒素的去除效果, 而投加活性炭对藻个数的去除效果增加不明显, 因为活性炭不会吸附藻类等大颗粒物, 图 6 中投加活性炭对藻个数的去除虽略有增加趋势, 应考虑是活性炭的助凝效果产生的。而于莉君等^[10]的研究表明, 虽然活性炭本身没有吸附去除藻类的效果, 但与超滤联用之后可以缓解膜通量下降, 间接提高了膜的除藻能力。

3 结论

(1) 在太湖微污染原水中投加粉末活性炭时,

30 min 即可达到其吸附能力的 30% 以上, 而吸附时间再增加时吸附量增加很缓慢。因此, 若投加粉末活性炭强化处理太湖水, 则接触时间可选 30 min 为宜。

(2) 投加粉末活性炭强化混凝沉淀工艺时, 在常规条件下, 其助凝效果不明显, 对浊度去除率基本上没有增加; 而当调节原水的 pH 值在酸性条件时 (pH < 5), 投加粉末活性炭体现出了明显的助凝效果, 此时浊度的去除率有一定上升。

(3) 粉末活性炭宜在混凝剂投加之前 30 min 左右投加, 既为粉末活性炭提供了足够的接触吸附时间, 又能让粉末活性炭充分发挥吸附效能后通过混凝沉淀而被去除。而且, 粉末活性炭与混凝剂的去除目标刚好互补, 起到互相辅助和补充的作用。

(4) 投加粉末活性炭对高藻水中的藻个数去除效果没有明显促进作用, 因为粉末活性炭主要吸附小分子物质, 而投加粉末活性炭对藻毒素的去除效果明显增加。

参考文献:

- [1] 侯翠荣, 贾瑞宝, 胡文容. 高锰酸钾强化混凝工艺对受污染地表原水中藻类和藻毒素的去除效能研究[J]. 国外建材科技, 2006, 27(3): 27-31.
- [2] 张锦, 李圭白, 马军. 高锰酸钾复剂对给水处理中混凝的强化效应[J]. 工业用水与废水, 2003, 34(3): 12-14.
- [3] 刘成, 黄廷林. 粉末活性炭与高锰酸钾联用处理黄河水的研究[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(2): 19-21.
- [4] 王文清, 高乃云, 刘宏, 等. 粉末活性炭在饮用水处理中应用的研究进展[J]. 四川环境, 2008, 27(5): 84-88.
- [5] 顾巧红, 荣国栋. PPC 与粉末活性炭联用处理高藻黄河水的研究[J]. 供水技术, 2009, 3(1): 36-39.
- [6] 李云雁, 胡传荣. 实验设计与数据处理(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [7] Newcombe G, Nicholson B. Water treatment options for dissolved cyanotoxins [J]. Water Supply Research and Technology, 2004, 53(4): 227-239.
- [8] Newcombe G, Cook D, Brooke S, et al. Treatment options for microcystin toxins: similarities and differences between variants [J]. Environmental Technology, 2003, 24(3): 299-308.
- [9] 刘成, 高乃云, 马晓雁. 高藻及微囊藻毒素污染原水的应急处理工艺研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(21): 9-13.
- [10] 于莉君, 赵虎, 李圭白, 等. 粉末活性炭-混凝-超滤联用处理含藻水的研究[J]. 中国给水排水, 2008, 24(19): 51-54.

作者简介: 修海峰(1982-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制, (电子信箱)xuhaifeng1229@163.com。