

学校编码: 10384

密级_____

学号: 33120121151632

廈門大學

硕士学位论文

气浮- OH 强氧化组合工艺处理高藻水的
研究

Study on algae-laden water treatment of dissolved air
flotation integrated with OH strong oxidation

洪伟辰

指导教师姓名: 白敏冬 教授

专业名称: 环境工程

论文提交日期: 2015 年 5 月

论文答辩时间: 2015 年 5 月

2015年5月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要	I
Abstract	III
第 1 章 绪论	1
1.1 水源地高藻爆发威胁饮用水供水安全	1
1.1.1 高藻水的主要成因及对常规水处理工艺的威胁	1
1.1.2 厦门饮用水源水高藻频发形势严峻	3
1.1.3 饮用水安全是国家构建和谐社	3
1.2 高藻水源水处理技术的现状及发展趋势	4
1.2.1 物理去除法	4
1.2.2 生物抑制法	6
1.2.3 化学处理法	7
1.2.4 基于高级氧化技术的羟基自由基处理高藻水	9
1.3 可工业化应用的几种放电形式	11
1.3.1 电晕放电	11
1.3.2 介质阻挡放电	12
1.4 本文研究的主要内容	13
第 2 章 基于大气压强电离放电的气浮-$\cdot\text{OH}$ 组合工艺	16
2.1 大气压强电场电离放电产生 $\cdot\text{OH}$	16
2.1.1 大气压强电场电离放电	16
2.1.2 生成羟基自由基的等离子体化学反应	18
2.2 气浮- $\cdot\text{OH}$ 强氧化组合工艺	20
2.2.1 气浮装置	21
2.2.2 $\cdot\text{OH}$ 处理单元	23
2.3 检测方法.....	24

2.3.1 TRO 的检测	24
2.3.2 藻类的检测	25
2.3.3 叶绿素 a 的检测.....	26
2.3.4 光合活性的检测	27
2.3.5 微生物的检测	27
2.3.6 水质指标的检测	28
2.4 本章小结.....	29
第 3 章 羟基自由基杀灭水华中典型藻的研究.....	30
3.1 实验过程与实验材料	30
3.2 采用荧光染色法确定 $\cdot\text{OH}$ 致死阈值	31
3.3 $\cdot\text{OH}$ 对藻叶绿素 a 的影响.....	33
3.4 $\cdot\text{OH}$ 对藻光合活性的影响.....	35
3.5 $\cdot\text{OH}$ 对总有机碳 TOC 的影响.....	37
3.6 本章小结.....	40
第 4 章 气浮-$\cdot\text{OH}$强氧化组合工艺处理高藻水的研究.....	42
4.1 气浮工艺参数的确定	42
4.1.1 混凝的预实验	42
4.1.2 水力停留时间对气浮效果的影响	46
4.1.3 溶气进气量对气浮效果的影响	48
4.1.4 气浮单元对高藻水的预处理效果	50
4.2 气浮- $\cdot\text{OH}$ 强氧化组合工艺处理高藻水	52
4.2.1 组合工艺对藻类的杀灭效果	52
4.2.2 组合工艺对水中细菌的杀灭效果	54
4.2.3 组合工艺对水质的净化	55
4.3 水厂工艺对照实验	58

4.3.1 水厂工艺流程	58
4.3.2 水厂原水水质	58
4.3.3 对照实验过程	58
4.3.4 对照结果与讨论	59
4.4 本章小结.....	60
第 5 章 结论与建议	63
5.1 结论.....	63
5.2 建议.....	64
参考文献	65
致谢.....	74

厦门大学博硕士论文摘要库

Content

Abstract(in Chinese).....	I
Abstract(in English)	III
Chapter 1 Preface	1
1.1 Risk of algal bloom on drinking water safety	1
1.1.1 Main course of algal bloom and risk on drinking water treatment process.....	1
1.1.2 The grim situationof algal bloom in drinking water sources of Xiamen	3
1.1.3 Drinking water safety is the main point of harmonious society and people’s livelihood guarantee.....	3
1.2 Algae-laden water treatment technique.....	4
1.2.1 Physical methods.....	4
1.2.2 Biological methods	6
1.2.3 Chemical methods.....	7
1.2.4 New technology for algae removal --Advanced technology	9
1.3 Several forms of gas discharge in industrial application	11
1.3.1 Corona discharge	11
1.3.2 Dielectric barrier discharge	12
1.4 Main research works	13
Chapter 2 Integrated treatment process of flotation and •OH strong oxidation.....	16
2.1 •OH formation of strong ionization discharge at atmasphere presure.....	16
2.1.1 Strong ionization discharge at atmasphere presure	16

2.1.2 Plasma reaction process of •OH formation	18
2.2 Chapter 3 Integrated treatment process of flotation and •OH strong oxidation.....	20
2.2.1 Dissolved air flotation equipment.....	21
2.2.2 OH generation equipment.....	23
2.3 Analysis methods.....	24
2.3.1 TRO analysis	24
2.3.2 Algal counting and detection.....	25
2.3.3 Chl-a analysis	26
2.3.4 Photosynthetic capacity analysis.....	27
2.3.5 Micro organism analysis	27
2.3.6 Water quality index analysis.....	28
2.4 Summary of this chapter.....	29
Chapter 3 Study on inactivation of typical algae in water bloom by •OH.....	30
3.1 Experiment process and testing material	30
3.2 Letal threshold of •OH concentration determination.....	31
3.3 Effect of •OH on Chl-a.....	33
3.4 Effect of •OH on hotosynthetic capacity	35
3.5 Effect of •OH on TOC.....	37
3.6 Summary of this chapter.....	40
Chapter 4 Study on algae-laden water purification by integrated treatment.....	42
4.1 Optimization of dissolved air flotation	42

4.1.1 Experiment of cogulation	42
4.1.2 Effect of hydraulic retention time on air flotation	46
4.1.3 Effect of gas flow on air flotaion	48
4.1.4 Pretreatment effect of air flotation unit.....	50
4.2 Effect of algae-laden water purification by integrated treatment.....	52
4.2.1 Algae removal efficiency of integrated treatment.....	52
4.2.2 Bacteria removal efficiency of integrated treatment.....	54
4.2.3 Purification effect of integrated treatment	55
4.3 Comparism of •OH treatment and conventional drinking water treatment	58
4.3.1 Treatment process of water utility	58
4.3.2 Water quality of raw water.....	58
4.3.3 Experimental procedure.....	58
4.3.4 Result and dicussions.....	59
4.4 Summary of this chaper	60
Chapter 5 Conclusions and suggestions.....	63
5.1 Conclusions.....	63
5.2 Suggestions.....	64
Reference.....	65
Acknowledgements	74

摘要

我国饮用水水源约有 25% 是湖泊水或河流库区水库水,高藻发生的频率与严重程度都呈现迅猛的增长趋势,因藻类大量繁殖引起的水源污染,造成自来水厂被迫减产或停产,严重地威胁城市供水和饮用水安全。本论文针对厦门九龙江北溪流域日益严峻的富营养化及水华爆发危及饮用水安全的重大问题,以大气压强电离放电生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)致死高藻水中藻类为核心,建立高效、经济、安全的高藻水处理的组合工艺,取得的主要成果如下:

(1) 以强电场电离放电产生 $\cdot\text{OH}$ 为核心,建立气浮- $\cdot\text{OH}$ 强氧化组合工艺。在强电场电离放电形式下, O_2 解离、电离生成 O_2^+ 、 $\text{O}(^1\text{D})$ 、 $\text{O}(^3\text{P})$ 等氧活性粒子,通过高速射流和水力空化作用,与水反应生成大量的羟基自由基。利用 $\cdot\text{OH}$ 强氧化特性,对气浮预处理后高藻水中藻类和细菌彻底杀灭去除,以改善水质。

(2) 确定 $\cdot\text{OH}$ 对不同高藻水中藻类的致死阈值。对藻密度为 5.9×10^4 cells/mL、 2.4×10^4 cells/mL 和 1.2×10^4 cells/mL 的 3 种高藻水进行不同 TRO 条件下的 $\cdot\text{OH}$ 杀灭实验,其中,在氧活性粒子注入后的主管路中, $\cdot\text{OH}$ 与高藻水的作用时间仅为 6 s。结果表明 3 种高藻水的 $\cdot\text{OH}$ 致死阈值分别为 1.03 mg/L、1.12 mg/L 和 0.97 mg/L,表明 $\cdot\text{OH}$ 能快速高效地致死水中藻类。

(3) 研究气浮- $\cdot\text{OH}$ 强氧化组合工艺对高藻水的处理效果。首先对气浮工艺运行参数进行优化,确定气浮工艺混凝剂种类、进水量和溶气量,研究气浮对高藻水的预处理效果。组合工艺实验结果表明,气浮能有效降低水体浊度,去除大部分藻类和细菌,改善水质;再经较低的 TRO 剂量(约为 1 mg/L)处理后,藻类和细菌全部致死,去除率达到 100%。组合工艺实现对水中藻类的完全去除,大幅改善水质,细菌、 COD_{Mn} 等指标均达到《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)。

(4) 以水厂现有工艺为依托,对比 $\cdot\text{OH}$ 与 ClO_2 的除藻效果。采集水厂 ClO_2 投加前原水、沉淀出水和砂滤出水水样,分别在一定 TRO 条件下进行 $\cdot\text{OH}$ 处理,并对水厂水样与 $\cdot\text{OH}$ 处理后水样进行检测分析。结果表明,对藻密度为 9.8×10^4 cells/mL,浊度为 3.67 NTU 高藻水,水厂使用 27 mg/L 的 ClO_2 投加量获得低于 91% 的除藻率,使用 1.27 mg/L 的 $\cdot\text{OH}$ 溶液处理即达到了 99% 的藻类去除率,在剂量和效果上优势明显。进一步证明 $\cdot\text{OH}$ 能快速高效地致死水中藻类。

综上所述：结合气浮预处理工艺，利用大气压强电场电离放电的方法高效产生的 $\cdot\text{OH}$ 能有效致死水中的藻类，实现高藻水中的藻类快速、高效的杀灭，并能完全去除和杀灭细菌，全面改善水体水质，为水源水供水安全保障提供了一种新方法。

关键词：高藻水；组合工艺；羟基自由基，杀藻，净化水体。

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

About 25% of drinking water sources in China are lake or reservoir water in rivers, but there is a rapid growth in algae bloom frequency and severity in these water sources. The water pollution caused by algae bloom forces the waterworks to reduce the output or even stop production. This study aims at solving the increasing serious problems of eutrophication and algae bloom in Jiulong River in Xiamen, which endanger the drinking water safety. Thus, this paper conducted an efficient, economic, safe integrated advanced oxidation technology to treat the algae-laden water, based on the formation of $\bullet\text{OH}$ radical by strong ionization discharge and dissolved air flotation. The main original conclusions are as follow:

(1) Based on the formation of $\bullet\text{OH}$, this study conducted the integrated technology of Air flotation- $\bullet\text{OH}$ oxidation. With the strong electric field ionization discharge, O_2 was dissociated or ionized into some oxygen active particles as O^{2+} , O (1D), $\text{O}(3\text{P})$ and so on. These particles will react with water and generate a large amount of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) through high-speed jet and hydraulic cavitation, react with water to generate a large amount of hydroxyl radicals. Then strong oxidant $\bullet\text{OH}$ was used to thoroughly remove the algae and bacteria in the algae-laden water after the pre-treatment of air flotation, improving the water quality at the same time.

(2) Determined the lethal threshold concentrations of different algae-laden water. We conduct an experiment of applying different TRO dosage to remove algae of 3 water samples, with the algae density of 5.9×10^4 cells/mL, 2.4×10^4 cells/mL and 1.2×10^4 cells/mL, respectively, and the $\bullet\text{OH}$ treating time of treated samples in the pipeline after reactive oxygen species was only 6 s. And the result shows that the lethal threshold concentrations of these 3 different samples are 1.03 mg/L, 1.12 mg/L, 0.97 mg/L, respectively.

(3) The effect of integrated treatment dealing with algae-laden water was studied in this paper. At first, we optimised the working conditions of DAF, such as choosing PAC as the coagulant, determining the optimal water flow and air flow, then the pretreatment effect of DAF was verified. The result of integrated treatment shows that

DAF can efficiently reduce water turbidity, remove most of algae and bacteria, improve water quality; then samples was treated by $\bullet\text{OH}$ under low TRO concentration (about 1 mg/L), 100 % of algae and bacteria removal was achieved. Prove that the integrated treatment can inactivate all algae and bacteria, improve water quality significantly, and most of the water quality index such as bacteria and CODMn can reach the <Standards of drinking water quality>(GB5749-2006).

(4) Algae remove efficiency of $\bullet\text{OH}$ and ClO_2 was studied based on drinking water treatment process of one water utility in Xiamen. Samples of raw water before ClO_2 treatment, water after sedimentation and water after and filtration was collected, samples was divided into 2 parts, one for water quality analysis and one for $\bullet\text{OH}$ treatment, different samples was treated under different TRO. The result shows that 99% of algae removal was achieved under 1.27 mg/L of TRO, and less than 91% of algae removal after 27 mg/L ClO_2 treatment, demonstrated that $\bullet\text{OH}$ treatment is of great advantage in oxidant dosage and algae removal efficiency. Prove that $\bullet\text{OH}$ is an efficient way for algae-laden water.

In conclusion, $\bullet\text{OH}$ generation equipment which is based on strong ionization discharge at atmosphere pressure can efficiently inactivate algae cells in algae-laden water. And with the integration of DAF pretreatment technology, we can achieve the rapid and over all removal of algae in all kinds of algae-laden water, and at the same time bacteria was also 100% removal, the water quality improved significantly. Thus imply that integrated treatment process of advanced oxidation technology based on radical by strong ionization discharge and dissolved air flotation is an efficient way for algae-laden water treatment, provide a brand new method to ensure water supply safety.

Key words:Algae-laden water; Integrated treatment process; Hydroxyl radical; Algae inactivation; Water purification.

第1章 绪论

我国饮用水水源约有 25% 是湖泊水或河流库区水库水^[1]，随着经济社会的发展，人类活动的加剧，进入水体污染物不断增加，特别是氮、磷等营养盐的大量输入^[2, 3]，使营养盐负荷日益增加，水体富营养化爆发水华^[4, 5]，高藻发生的频率与严重程度都呈现迅猛的增长趋势^[4, 6]。水华发生时藻类大量繁殖，并在较短时间内死亡，进而腐烂发臭^[7]，甚至产生藻毒素^[8, 9]，对人畜和水生动物造成毒害^[2]，破坏湖泊、河流生态平衡^[10]。因藻类大量繁殖引起的水源污染，造成自来水厂被迫减产或停产，严重地威胁城市供水和饮用水安全^[11, 12]。

1.1 水源地高藻爆发威胁饮用水供水安全

水是生命之源，饮用水安全直接关系到人民的身体健康和生命安全，对社会的稳定及地方经济的发展至关重要。保障饮用水安全，是维护公众健康的重要基础，是一项重大的民生工程。我国水资源短缺，人均淡水资源仅为世界平均的四分之一，目前中国有三分之二城市供水不足，六分之一严重缺水^[13]。而近年来随着富营养化问题的加剧，水华事件的爆发在全国范围内频繁发生，给常规水处理工艺带来了严重的威胁^[14]，使出水水质不达标，影响饮用水供水安全^[15]。

1.1.1 高藻水的主要成因及对常规水处理工艺的威胁

水源地藻类爆发主要是由于氮、磷等营养物质大量进入水体，使水体富营养化^[16]，在合适的水文、温度等环境条件下^[17]，藻类过度增长繁殖造成的^[18]。

随着我国工业、农业和城市化的不断发展，工业废水、生活污水、农业退水和养殖废水大量进入天然水体，使湖泊和水库出现了不同程度的富营养化现象^[19]，主要的污染指标为总氮、总磷、高锰酸盐指数和氨氮。《2013 中国环境公报》显示：我国地表水总体是受污染的，有部分水体甚至受到严重污染。我国七大水系中的淮河和海河劣 V 类 III 断面分别占 39.1% 和 42.0%，其中淮河主要污染指标为化学需氧量、五日生化需氧量和总磷，海河主要污染指标为化学需氧量、五日生化需氧量和氨氮；58 个重点湖库中，有 85.2% 属于中营养水平以上，其中富营养湖库占 27.8%^[20]。

富营养化引起的藻类爆发，污染饮用水水源事件是在全国范围内大量出现^[21]。如随着氮、磷等营养元素的大量输入，自1990年以来，滇池每年5-11月份都出现蓝藻大量爆发的问题^[17]；2006年在三峡库区香溪河高阳镇河段发现波兰多甲藻水华，是目前唯一有确切记载的淡水产毒甲藻^[22]；1990年7月6日至29日，太湖水域整个梅梁湖被藻类覆盖，大量的藻类密集于梅园水厂取水口附近，破坏了水厂的正常运行，致使无锡市自来水日减产50000 t，116家工厂相继被迫停产或减产，直接经济损失1.3亿元，同时死鱼45000 kg^[2]；2007年5月，由于太湖梅梁湾底泥中大量藻类尸体在微生物的作用下分解产生硫醇和硫醚类物质，在合适的水文和气候条件下，大量产生和逸散于水体中，使无锡自来水中臭味物质增加，有明显的臭味^[23]；自90年代以来，巢湖富营养化问题不断加剧，蓝藻大量生长，严重威胁着周边城市特别是省会城市合肥的饮用水供水安全，在蓝藻水华严重爆发期，迫使合肥采取改变取水口位置和改变水源等措施^[5,6]。

藻类在饮用水源地的大量爆发，不仅使水中溶解氧下降，鱼类等水生生物大量死亡，水体发臭水质恶化，破坏水体生态环境，水体功能丧失，还严重威胁饮用水供水安全^[2]。其主要危害有：

(1) 影响水处理工艺正常运行^[30]。藻类及其分泌物会干扰混凝过程，使混凝剂投加量增加，且藻类不易沉降，去除率低；堵塞滤料并使滤料泥球化，增加过滤水头损失，使反冲洗频繁，产能下降^[31]；藻类表面一般带有负电荷，不易沉积、粘附于滤料表面，易出现藻类穿透滤池^[32]、进入清水池和供水管网的现象，使水中有机物增加，促进细菌生长，导致管网水质恶化^[27]。

(2) 藻类及其代谢产物是氯消毒副产物三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)前体物的重要来源^[33,34]；有的藻类还具有产毒能力，对人体有毒副作用^[35]。

(3) 水中的藻类爆发时，藻类和细菌产生大量的致嗅物质，如土溴素和2-甲基异茨醇，而水厂常规的水处理工艺对色、嗅、味的去除效果较差^[36]。导致自来水中色、味和嗅超标^[37,38]。

综上所述，针对日趋严峻的富营养化及水华爆发危及饮用水安全的重大问题，开展高藻水源地供水卫生安全保障关键技术研发与示范，提升我国饮用水安全保障的应急处置能力已势在必行。

1.1.2 厦门饮用水源水高藻频发形势严峻

九龙江作为福建省第二大河流，是厦门市、漳州市、龙岩市约 1000 万人的主要饮用水源地和重要工农业水源地，流域面积 14741 平方千米，河流干线长度 285 千米^[25]。2009 年 1 月经国家环保部批准列为流域综合治理试点，其水环境安全对于福建省乃至海峡西岸经济区的影响重大。

九龙江流域北溪是厦门市饮用水最重要水源地，约占全市饮用水供水总量的 80%，厦门从江东库区取水 100 万吨/日，供给厦门岛、集美和海沧。同时，与厦门仅一水之隔的台湾金门地区缺水危及民生，从大陆引水是金门地区的首要选择，并已成为两岸协商的议题之一，厦门还将承担向台湾金门地区供水的重任。九龙江水源对福建省和台湾金门地区经济社会发展，以及保障民众饮用水供水安全起着极为重要的作用。

近几年，作为重要饮用水源的九龙江水质日益恶化，北溪上游龙岩段总磷浓度超 V 类，北溪库区水体总氮单项指标属于劣 V 类，总磷、氨氮、COD、BOD 等部分指标也处于 III、IV 类水平。1995 年以来，九龙江流域建设大中型水电站 130 座以上，导致河流库区水流缓慢，在水体富营养状态和不利气象水文条件（如枯水期）下极易爆发水华^[24]。

2009 年 1 月底至 2 月中下旬枯水期间，九龙江发生“1.19”水华事件。北溪江东库区(包括厦门取水口)长达 20 余公里河段爆发拟多甲藻水华^[24]。水华期间水质急剧恶化，氮磷浓度是平时的两倍以上，水表面呈深褐色，水华后期有藻类种群演替现象(甲藻变为绿藻)。在国内同类水华现象中，这是一次发生范围广、水质恶化严重、持续时间长的重大突发事件。严重威胁城市供水和饮用水安全，不仅影响城镇居民生活和社会安定，也造成了巨大的经济损失。

1.1.3 饮用水安全是国家构建和谐、改善民生的重大需求

目前，我国城市饮用水安全存在水源地水质状况差、部分地区供水能力不足、供水水质不达标等突出问题。在 2012 年十一届全国人大常委会第二十七次会议《国务院关于保障饮用水安全工作情况的报告》中提到“2011 年我国地级以上城市集中式饮用水水源约 35.7 亿立方米水质不达标，占总供水量的 11.4%；我国湖

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.