

# 联合硅藻土与PAC强化混凝处理含藻微污染原水

许小洁<sup>1</sup> 吴纯德<sup>1\*</sup> 董琪<sup>2</sup> 汪清<sup>3</sup> 梁炜麟<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006;  
2. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 3. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871)

**摘要** 研究了联合硅藻土与聚合氯化铝(PAC)强化混凝对原水中藻类、溶解性有机物以及重金属离子的去除效果。结果表明,硅藻土的投加可以有效地改善絮体的沉降性能,增强藻类的混凝沉淀去除效率,PAC投加量为30 mg/L时,投加0.1 g/L硅藻土,叶绿素a去除率由82.5%提高到95.9%。该强化混凝过程使原水中溶解性有机物特别是大分子有机物和重金属离子的去除率有所上升。PAC投加量为30 mg/L,硅藻土投加量为1.5 g/L时,重金属Cu、Pb和Cd的去除率分别达到57.5%、83.7%和22.2%。

**关键词** 硅藻土 聚合氯化铝 叶绿素a 溶解性有机物 重金属

中图分类号 X703.5 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)09-1979-05

## Enhanced coagulation of slightly polluted algae-containing surface water with combination of PAC and diatomite

Xu Xiaojie<sup>1</sup> Wu Chunde<sup>1</sup> Dong Qi<sup>2</sup> Wang Qing<sup>3</sup> Liang Weilin<sup>1</sup>

(1. The Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China;  
2. School of Environment Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;  
3. College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract** The removal efficiencies of algae, dissolved organic matter and heavy metals from the slightly polluted algae-containing surface water by the combination of PAC and diatomite were investigated. The slightly polluted algae-containing surface water was treated by polyaluminium chloride (PAC) combining diatomite. The removal efficiencies of algae, dissolved organic matter and heavy metals were investigated. Results show that diatomite can improve floc settleability and algae removal efficiency effectively. The Chl-a removal rate was risen from 82.5% to 95.9% with 30 mg/L PAC combining 0.1 g/L diatomite. The removal rates of dissolved organic matter, especially the high molecular weight organic matter, and heavy metals can also be raised by the enhanced coagulation. At the diatomite dosing rate of 1.5 g/L, the removal efficiency of Cu, Pb and Cd reached 57.5%, 83.7% and 22.2%, respectively.

**Key words** diatomite; polyaluminium chloride; Chl-a; dissolved organic matter; heavy metals

目前,我国水体富营养化程度严重,75%的天然湖泊和人工湖泊出现富营养化。水源地藻华的爆发影响给水处理工艺的正常运行,严重威胁到饮用水安全<sup>[1]</sup>。为了使藻类对后续工艺的影响最小化,藻类必须在给水处理工艺初始阶段去除<sup>[2]</sup>。饮用水处理中常采用预氧化除藻,Chen等<sup>[3,4]</sup>采用高锰酸钾、臭氧等处理含藻原水,获得较好的藻细胞去除效果。然而预氧化技术不仅处理成本高,而且强氧化剂会造成藻细胞的破裂,导致生成臭味的物质与胞内有机物释放到水体中<sup>[5]</sup>。传统絮凝剂与藻细胞

形成的絮体密度小,沉降性能差;粘土除藻也受到日益关注,但使用量大、作用时间长是限制其广泛使用的重要因素<sup>[6]</sup>。因此,水源中藻类的去除需要寻求一种安全、经济和高效的处理方法。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51078148)

收稿日期:2010-05-03; 修订日期:2010-09-21

作者简介:许小洁(1984~),女,硕士研究生,主要从事给水技术与水污染控制技术研究工作。E-mail:xuxiaojie12345@163.com

\* 通讯联系人,E-mail:ppchdhu@scut.edu.cn

硅藻土是在世界范围内储量丰富的多孔性环境矿物材料,密度约为  $1.9 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ ,具有比表面积大、吸附性强等优点<sup>[7]</sup>。采用硅藻土强化混凝,既可改善絮体沉降性能,又可吸附去除水体中重金属等污染物<sup>[8]</sup>。目前将絮凝剂与硅藻土结合应用于处理含藻微污染原水的研究报道不多。

本研究联合硅藻土与 PAC 强化混凝处理含藻微污染原水,考察其对藻类的去除效果以及对原水中溶解性有机物和重金属离子的去除的增效作用。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂

(1)硅藻土由宁波日用化工厂(化学纯)提供,用蒸馏水配成  $40 \text{ g/L}$  储备液。

(2)PAC(聚合氯化铝)为饮用水一级产品, $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量 29%,用蒸馏水配成  $4 \text{ g/L}$  储备液。

### 1.2 实验用水

实验用水取自本地某湖泊水,其中铜绿微囊藻为优势藻种。水质参数:温度  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH 7.68,浊度  $44.7 \text{ NTU}$ ,  $\text{COD}_{\text{Mn}}$   $9.25 \text{ mg/L}$ ,  $\text{UV}_{254}$   $0.134 \text{ cm}^{-1}$ , Cu  $0.984 \text{ mg/L}$ , Pb  $0.086 \text{ mg/L}$ , Cd  $0.161 \text{ mg/L}$ 。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 混凝实验

采用烧杯搅拌法。实验在 ZR 4-6 六联搅拌仪上进行。用量筒量取  $400 \text{ mL}$  的实验用水于  $500 \text{ mL}$  烧杯中。混凝实验分为 2~3 个搅拌阶段:当单独投加 PAC 时,先采用  $200 \text{ r/min}$  快速搅拌 2 min,再  $50 \text{ r/min}$  絮凝搅拌 10 min,最后静置沉淀 30 min;联合采用硅藻土时,先加入适量硅藻土  $50 \text{ r/min}$  慢速搅拌 2 min,再加入 PAC,以  $200 \text{ r/min}$  快速搅拌 2 min,然后  $50 \text{ r/min}$  絮凝搅拌 10 min,最后静置沉淀 30 min。静置沉淀后取上清液分析。

#### 1.3.2 有机物分级实验

采用超滤膜法进行分子量分布的测定,实验所用的 SCM-300 杯式超滤系统由中国科学院上海应用物理研究所膜分离技术研究发展中心提供。水样采用  $0.45 \text{ }\mu\text{m}$  微滤膜过滤后,依次通过截留分子量为  $50 \text{ kDa}$ 、 $30 \text{ kDa}$ 、 $10 \text{ kDa}$  和  $4 \text{ kDa}$  的超滤膜,并对各层级膜后所得水样进行  $\text{UV}_{254}$  测定。水样用高纯氮气在最大压力  $\leq 0.3 \text{ MPa}$  的情况下,被挤过超滤膜。具体操作如下:①用相应的超滤膜过滤  $100 \text{ mL}$  超纯水,弃去滤液;②过滤预处理后的水样,将

初滤液的前  $50 \text{ mL}$  弃去;③收集滤液,测定  $\text{UV}_{254}$ 。

### 1.4 分析方法

Chl-a 含量的测定:取待测液  $15 \text{ mL}$ ,用  $0.45 \text{ }\mu\text{m}$  的微孔滤膜抽滤,将滤后的滤膜充分溶解于  $5 \text{ mL}$  90% 的丙酮溶液中。经  $5000 \text{ r/min}$  离心  $10 \text{ min}$ ,取上清液在  $665 \text{ nm}$  波长处测定其吸光值 ( $A_{665 \text{ nm}}$ ),所得  $A_{665 \text{ nm}}$  值可由相应的换算关系式换算为叶绿素 a 的含量 ( $\text{Chl-a, mg/L} = 13.4 \times A_{665 \text{ nm}}$ )。

浊度采用美国 HACH 公司 2100AN 浊度仪测定。

Zeta 电位采用英国马尔文 nanoZS90 测定。

$\text{UV}_{254}$  采用日本岛津紫外可见分光光度计 ( $\text{UV-3600}$ ) 测定。

重金属浓度采用美国电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP, Perkin Elmer Inc) 测定。

## 2 结果和讨论

### 2.1 硅藻土强化混凝除藻的效果

#### 2.1.1 单独投加 PAC 除藻

单独投加 PAC 处理含藻微污染原水。图 1 显示,依次增大 PAC 的投加量 ( $10 \sim 60 \text{ mg/L}$ ) 后,Chl-a 去除率逐渐增加,剩余浊度逐渐降低,并趋于平稳。低剂量的 PAC 对浊度与 Chl-a 去除效果均不明显。实验观察到高剂量 PAC 投加后能立即生成细小矾花,矾花在絮凝阶段迅速长大,但絮体较为蓬松,在沉降过程中有一定程度的水平自由漂动。静置沉淀后,矾花逐渐下沉,上清液变得清澈,但仍有一些疏松矾花残留漂浮在液面。铜绿微囊藻细胞个体小,而且胞内有气泡存在,故与传统絮凝剂形成的絮体密度低,很难沉降完全<sup>[2]</sup>。处于自由悬浮状态或结成疏松细小絮凝体,难以继续降低上清液浊

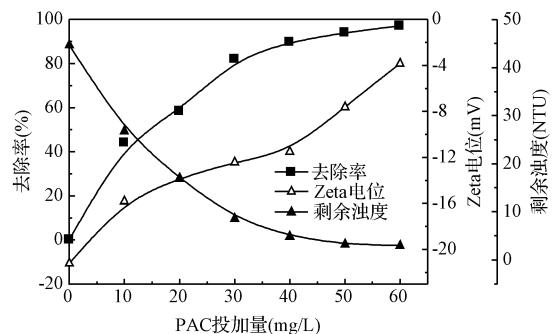


图1 单独投加 PAC 对藻的去除

Fig. 1 Algae removal with PAC

度。含藻微污染原水成分较为复杂,有藻细胞、悬浮胶体颗粒、溶解性有机物以及重金属离子等,大部分颗粒带负电荷,实验测得整个体系 Zeta 电位为 -21.2 mV。PAC 带有高密度的正电荷,从 Zeta 电位的变化趋势(随 PAC 投加量的增加逐渐上升)可以看出 PAC 对原水的作用机理主要是电性中和。

### 2.1.2 硅藻土助凝除藻效果

采用硅藻土作为助凝剂,通过依次增大硅藻土的投加量(0~2 g/L),PAC 投加量取 30 mg/L 对含藻原水进行强化混凝研究。实验观察发现,含有硅藻土的矾花沉速快,表现为沉降初期浊度降幅大。絮体形成更快,更为致密,基本是垂直沉降。只投加 PAC 30 mg/L 时,Chl-a 的去除率为 82.5%,剩余浊度为 8.6 NTU,而先投加一定量的硅藻土再投加 PAC,Chl-a 和浊度的去除率都有大幅度的提高。在硅藻土投加量为 0.1 g/L 时,Chl-a 去除率即上升为 95.9%,剩余浊度降低为 1.6 NTU,之后趋于稳定。粘土最核心的助凝作用是增加絮凝体密度<sup>[9]</sup>,由于硅藻土颗粒镶嵌在絮凝体中间或边缘,改变了藻细胞间电性的单一作用力模式,絮凝体结构改善,也有助于提高除藻效果及浊度的去除。由实验结果可见,硅藻土对用 PAC 处理含藻微污染原水具有显著的助凝效果。

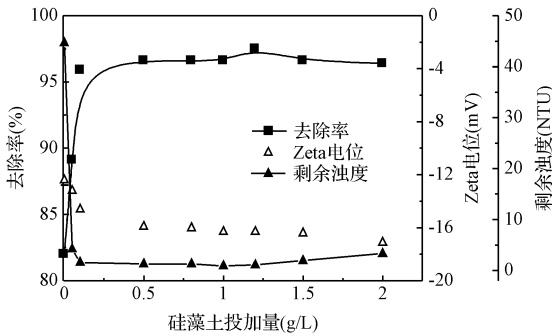


图 2 联合硅藻土与 PAC 对藻的去除

Fig. 2 Algae removal with PAC and diatomite

由图 2 可知,随着硅藻土投加量的增加,絮体 Zeta 电位呈小幅度的下降,但仍保持较高的 Chl-a 去除率。从 Zeta 电位的变化情况与絮体的形成情况可以看出,硅藻土通过增强架桥、网捕卷扫作用提高絮凝除藻效果。

## 2.2 硅藻土强化混凝去除有机物的效果

### 2.2.1 硅藻土对有机物的去除增效作用

分别在不同硅藻土投加量下依次增大 PAC 的

投加量,研究 UV<sub>254</sub> 的去除效果。由图 3 可以看出,单独投加 PAC 时,UV<sub>254</sub> 去除率随着投加量的增加而增大,并在投加量大于 40 mg/L 之后趋于稳定,最大去除率不超过 40%。在投加 PAC 前投加硅藻土,UV<sub>254</sub> 的去除率都有一定程度的提高。但随着硅藻土投加量的增大,硅藻土对 UV<sub>254</sub> 去除的增效作用并不明显。混凝工艺去除有机物的机理主要有<sup>[10]</sup>:带正电的金属离子与带负电的有机物胶体发生电中和而脱稳凝聚,金属离子与溶解性有机物分子形成不溶性复合物而沉淀,以及吸附于金属氢氧化物表面上的共沉淀作用。而硅藻土对有机物的吸附以物理吸附为主导,吸附作用力是分子间引力,吸附容量主要与硅藻土的比表面积和分子间引力有关。实验结果表明,硅藻土的投加可以增强 PAC 混凝对有机物的去除。

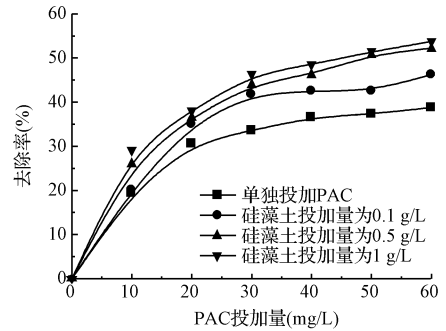


图 3 有机物的去除效果

Fig. 3 Removal of dissolved organic matter

### 2.2.2 不同分子量的有机物的去除情况

本实验取 PAC 投加量为 30 mg/L,硅藻土投加量为 0.5 g/L 比较单独投加 PAC 以及硅藻土助凝 PAC 混凝方式,通过对原水和混凝沉淀后水中有机物进行分子量分级分析,考察其对不同分子量有机物的去除情况。实验结果如图 4 所示。由图 4 可知,含藻原水中有机物的分子量主要集中在 > 50 kDa 以及 < 4 kDa 的区间内;单独投加与联合投加都对大分子量有机物的去除效果最好;同时,硅藻土的投加对各个分子量区间有机物的去除均有一定程度的提高,并且在高分子量范围内较为明显,能够去除 96% 分子量 > 50 kDa 的溶解性有机物。混凝主要去除水中的颗粒物质,同时对大分子量有机物的去除效果远好于小分子量有机物<sup>[11]</sup>。这是因为混凝对溶解性有机物的去除机理是电性络合沉淀以及沉降絮体和金属氢氧化物的吸附作用,大分子量有机物

多表现为憎水性,容易被化学混凝剂去除<sup>[12]</sup>。而硅藻土是一种多孔性介质,空隙尺寸较大,对有机物尤其是大分子有机物有一定的吸附作用。

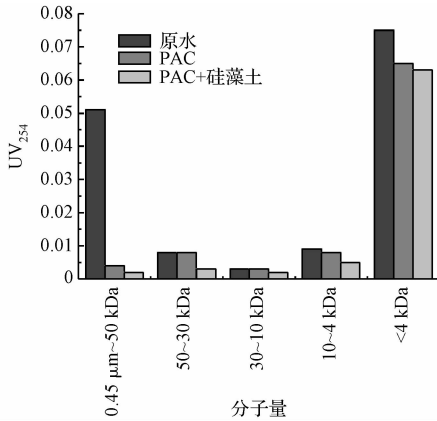


图4 不同分子量有机物的去除情况

Fig. 4 Removal of organic matter with different molecular weight

### 2.3 硅藻土强化混凝对重金属的去除效果

实现除藻的同时,考察PAC投加量为30 mg/L,硅藻土投加范围为0~2 g/L时重金属的去除情况。图5显示,Cu、Pb和Cd的去除率随着硅藻土投加量的增大而上升,在硅藻土投加量为1.5 g/L时,Cu、Pb和Cd的去除率分别为57.5%、83.7%和22.2%。Pb、Cu的去除率优于Cd。硅藻土具有比表面积大,且表面被大量硅羟基所覆盖,通常颗粒表面带有负电荷,非常适合用于重金属离子的吸附。实验证明加入硅藻土后,混凝对重金属的去除率都有所提高。天然水体在中性到弱碱性之间,重金属离子及其水解产物很容易被吸附到呈负电性的硅藻土表面<sup>[8]</sup>。硅藻土吸附重金属后絮凝沉淀去除,有效地增加了重金属的去除率。天然水体中Cu、Pb

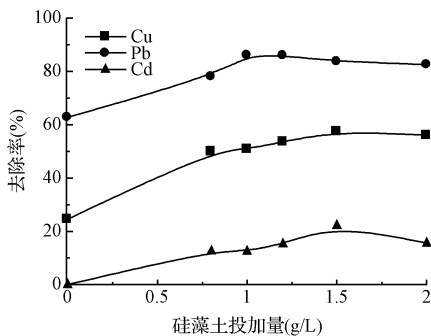


图5 硅藻土投加量对重金属的去除效果

Fig. 5 Effect of mass of diatomite on heavy metal removal

主要以一些化合物形式存在,Cd则以二价离子形态居多,这可能是混凝沉淀中Cu、Pb的去除率明显高于Cd的主要原因之一<sup>[13]</sup>。

### 3 结论

(1)联合硅藻土与PAC强化混凝处理含藻微污染原水可以改善絮体沉降性能,有效提高Chl-a及浊度的去除率。在PAC投加量为30 mg/L时,0.1 g/L的硅藻土即可使Chl-a去除率由82.5%上升为95.9%,剩余浊度由8.6 NTU降低为1.6 NTU。

(2)与单独投加PAC相比,投加硅藻土可以促进溶解性有机物的去除。分子量分级实验结果表明,硅藻土对不同分子量范围有机物的去除均有增效作用。

(3)利用硅藻土的吸附性,可以有效增强原水中重金属的去除。

(4)可以根据原水的水质调节硅藻土的投加量。当原水中微污染物质(有机物和重金属)浓度较高时,可以适当加大硅藻土的投加量。

### 参考文献

- [1] Jefferson R. Successful removal of algae through the control of Zeta potential. *Separation Science and Technology*, **2008**, 43(7): 1653-1666
- [2] Henderson R., Parsons S. A., Jefferson B. The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae. *Water Research*, **2008**, 42(8-9): 1827-1845
- [3] Chen J. J., Yeh H. H. The mechanisms of potassium permanganate on algae removal. *Water Research*, **2005**, 39(18): 4420-4428
- [4] Miao H., Tao W. The mechanisms of ozonation on cyanobacteria and its toxins removal. *Separation and Purification Technology*, **2009**, 66(1): 187-193
- [5] Plummer J. D., Edzwald J. K. Effect of ozone on algae as precursors for trihalomethane and haloacetic acid production. *Environmental Science & Technology*, **2001**, 35(18): 3661-3668
- [6] 邹华,潘纲,陈灏.壳聚糖改性粘土对水华优势藻铜绿微囊藻的絮凝去除. *环境科学*,**2004**, 25(6): 40-43  
Zou H., Pan G., Chen H. Flocculation and removal of water bloom cells *Microcystis aeruginosa* by chitosan-modified clays. *Environmental Science*, **2004**, 25(6): 40-43 (in Chinese)
- [7] Khraisheh M., Al-Degs Y. S., McMinn W. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modi-

- fied diatomite. *Chemical Engineering Journal*, **2004**, 99 (2): 177-184
- [8] Sheng G., Wang S., Hu J., *et al.* Adsorption of Pb (II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2009**, 339(1-3): 159-166
- [9] 罗岳平,施周,王仕汇,等. 用粘土作助凝剂提高聚合氯化铝除藻效果的研究. *中国给水排水*,**2007**, 23(17): 61-65  
Luo Y. P., Shi Z., Wang S. H., *et al.* Enhancement of alga removal efficiency by polyaluminum chloride using clay as coagulant aid. *China Water & Wastewater*, **2007**, 23 (17): 61-65 (in Chinese)
- [10] Yan M., Wang D., Ni J., *et al.* Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride; Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics. *Water Research*, **2008**, 42(13): 3361-3370
- [11] Chiang P. C., Chang E. E., Liang C. H. NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes. *Chemosphere*, **2002**, 46(6): 929-936
- [12] 叶挺进,何君,刘超斌,等. 珠江水中有机物分子量分布及其去除研究. *供水技术*,**2010**,4(3): 12-16  
Ye T. J., He J., Liu C. B., *et al.* Molecular weight distribution and removal of dissolved organic matters in Pearl River water. *Water Technology*, **2010**,4 (3) : 12-16 (in Chinese)
- [13] 徐俊. 强化混凝与吸附去除水中微量重金属小试研究. 哈尔滨:哈尔滨工业大学硕士学位论文, **2007**  
Xu Jun. Removal of trace heavy metals in water by enhanced coagulation and adsorption. Harbin: Harbin Institute of Technology,**2007**(in Chinese)