

PAC 与粘土矿物混凝去除颤藻及 残余铝形态研究

刘振儒 安 娣

(青岛科技大学环境与安全工程学院, 青岛 266042)

摘 要 研究了 PAC 与不同粒径的天然粘土矿物复合混凝去除给水中的颤藻。结果表明,两者复合除藻效果显著优于单加 PAC。当 PAC 浓度为 12 mg/L, 矿物浓度为 24 mg/L, 粒径为 160 目时,除藻效果最好,浊度和叶绿素 a 去除率分别为 98.2% 和 100%。两者复合后 PAC 形态含量都发生了变化,悬浮态铝含量相对增加,溶解态铝含量相对减少,总残余铝量减小。

关键词 颤藻 粘土矿物 浊度和叶绿素 a 去除率 悬浮态铝 溶解态铝

中图分类号 X703.5 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)12-1647-04

Study on coagulation removal of *Oscillatoria* by PAC compounded with clay minerals and the form of residual aluminum

Liu Zhenru An Di

(College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract The research is based on the coagulation removal of *Oscillatoria* by polymeric aluminum chloride (PAC) compounded with different sizes of clay minerals. The results show that PAC compounded with clay can achieve a better coagulation effect. The removal rates of turbidity and chlorophyll-a are 98.2% and 100% respectively when the clay mineral is 160 size, its concentration is 24 mg/L and the PAC concentration is 12 mg/L. When compounded, the concentration of suspended aluminum is relatively increased while the soluble aluminum is decreased. The total residual aluminum is also reduced.

Key words *Oscillatoria*; clay minerals; removal rate of turbidity and chlorophyll-a; colloidal aluminum; soluble aluminum

颤藻是一种很普通的蓝绿藻,该藻类生长在停滞和富含腐败有机物的水体中,并与蓝藻门的小席藻、水华束丝藻和铜绿微囊藻等一起形成水华,污染水体^[1]。目前已有许多关于混凝除藻的研究报道,但利用粘土矿物与聚合氯化铝(PAC)复合去除颤藻的研究报道并不多见。本研究采用 PAC 与不同粒径的粘土矿物复合混凝去除给水中的颤藻,找出了复合的最佳粒径以及最佳药剂投量,并研究了复合粘土对残余铝形态及含量的影响。

1 实验部分

1.1 实验仪器和材料

仪器:ZR4-6 混凝试验搅拌机, WGZ-100 散射式浊度仪, TAS-986 原子吸收分光光度计。

材料: PAC ($Al_2O_3 = 30.91\%$, 盐基度 = 83.99%), 配制成浓度为 4 g/L 的溶液(以 Al_2O_3

计), 粘土矿物(经烘干研磨, 分别过 80、100、120、140、160 和 180 目筛), 为片状结构, 其中 $Al_2O_3 = 46.23\%$, $SiO_2 = 52.79\%$ 。

1.2 实验方法

1.2.1 颤藻培养

颤藻藻种由中科院生态环境研究中心提供。采用 100 mL 锥形瓶和 M11 培养基, 每瓶培养量 30 mL。培养条件为温度: $(25 \pm 2)^\circ C$, 光强: 1 000 lx, 光暗比 $L:D = 12:12$ 。所用实验器皿和配制的液体培养基均经过 $124^\circ C$ 的高温高压灭菌。实验前在无菌操作箱内接种颤藻, 然后置于培养箱中培养。

基金项目: 青岛市科技计划项目(06-2-2-20-jch)

收稿日期: 2008-05-07; 修订日期: 2008-05-28

作者简介: 刘振儒(1949~), 女, 教授, 主要研究方向: 环境水化学。

E-mail: chunluzhao0522@163.com

1.2.2 实验方法

当颤藻达到指数生长期时,离心收获藻细胞。弃去上清液,用储备的自来水配制成一定藻细胞浓度的藻悬液(51×10^7 个/mL, $OD_{680\text{ nm}}$ 值为 0.030)。调节其 pH 值为 7.30,浊度为 36 NTU 左右,在 ZR4-6 混凝试验搅拌机上进行混凝实验,依次以 500、300、200、80 和 40 r/min 的转速,分别搅拌 1、3、2、4 和 2 min。静置 10 min 后于液面下 2 cm 处取样测定浊度、叶绿素 a 浓度和各种残余铝形态及含量。PAC 与矿物复合除藻采用循环迭代法。由于实验用水的浊度主要是由藻类细胞引起的,因此浊度去除率可以反映藻类的去除情况。

叶绿素 a 浓度的测定采用分光光度法^[2],残余铝形态及其含量测定参照文献[3,4],其中 ICP 测定铝含量改为氢火焰原子吸收分光光度法测定。凝胶层析色谱方法参照文献[5],阳离子交换树脂方法参照文献[6]。

2 结果与讨论

2.1 颤藻的生长

每天测定 680 nm 处藻液吸光度,连续进行 12 d,培养 3 d 后,颤藻进入了对数生长期。时间-吸光度曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出,颤藻生长分 4 个阶段——适应期、对数生长期、稳定期和衰亡期,符合一般微生物的生长规律。当颤藻生长到对数生长期时,正是颤藻大量繁殖的时候,取此时的颤藻进行实验具有实际意义和代表性。

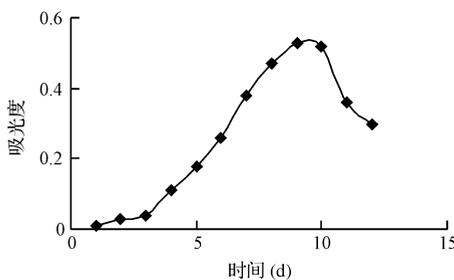


图1 颤藻生长曲线

Fig. 1 Growth curve of *Oscillatoria*

2.2 混凝实验

2.2.1 PAC 单独除藻投加量的确定

为了确定 PAC 的相对用量,进行了单独使用 PAC 的除藻实验。PAC 的投加量分别为 6、8、10、

12、14 和 16 mg/L。实验结果如表 1 所示。

由表 1 看出,随 PAC 投量增加,浊度和叶绿素 a 的去除率均呈现先增大后减小的趋势,在 PAC 投量为 12 mg/L 时,浊度和叶绿素 a 的去除率均最高分别为 84.6% 和 90%。

表 1 单加 PAC 的实验结果

Table 1 Results of experiment by adding PAC singly

PAC 投量 (mg/L)	浊度去除率 (%)	叶绿素 a 去除率 (%)
6	74.4	76.7
8	78.5	83.3
10	83.4	86.6
12	84.6	90.0
14	82.1	83.3
16	79.1	80.0

实验还发现,单独使用 PAC 处理静置沉淀一段时间后,由于藻类的光合作用有气泡出现在沉积物表面,已沉降絮凝体大部分重新升浮至水面,破碎、消除气泡后,重新结合形成絮块后又沉入水底,但一些破碎后重新释放出的藻所形成小块漂浮物在水面很难沉降,并有部分漂浮藻体粘在烧杯壁上。这就是城市供水处理厂一旦发生藻类爆发时,单独使用 PAC 絮凝剂难以奏效的原因。

2.2.2 PAC 与矿物复合絮凝除藻实验

(1) PAC 与不同粒径、不同浓度矿物的复合

为了确定不同粒径矿物与 PAC 的最佳复配量,固定 PAC 的投加量 12 mg/L,复合不同粒径、不同用量的矿物的实验结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,当固定 PAC 投量为 12 mg/L,改变矿物投量时,各组不同粒径的矿物与 PAC 复合后浊度和叶绿素 a 去除率均随矿物投量的增加先提高后降低,矿物投量为 24 mg/L 时,各组浊度和叶绿素 a 去除率都达到最大,但最好的是 160 目,去除率分别为 98.2% 和 100%。这是因为矿物质的加入不仅增大了颗粒间的碰撞机率,而且矿物本身良好的吸附性能为藻类细胞的凝聚提供了凝聚核,特别是粒径在 160 目以下时,单位质量的矿物质具有的粒径和比表面积,都为藻类的混凝提供了良好的条件。当粒径继续减小,可能形成的絮体密度减小,并有少量的超细颗粒物难以絮凝沉降,而使浊度和叶绿素 a 去除率均降低。

表 2 PAC 与不同粒径不同浓度的矿物复合实验结果
Table 2 Experimental results of clay compounded with PAC

矿物投量 (mg/L)	浊度去除率(%)						叶绿素 a 去除率(%)					
	80 目	100 目	120 目	140 目	160 目	180 目	80 目	100 目	120 目	140 目	160 目	180 目
0	82.4	83.5	84.6	84.9	87.9	85.7	88.3	93.3	95.0	95.0	96.7	91.7
8	80.6	80.4	83.4	84.3	84.6	86.5	86.7	90.0	93.3	93.3	95.0	90.0
16	86.7	90.0	90.2	92.3	93.4	92.8	90.0	93.3	96.7	96.7	98.3	93.3
24	94.2	94.5	96.0	96.6	98.2	95.5	93.3	95.0	96.7	98.3	100	96.7
32	92.2	93.9	92.9	93.7	96.3	93.4	93.3	93.3	93.3	96.7	100	93.3
40	90.1	91.5	91.2	92.0	94.3	91.7	90.0	90.0	93.3	93.3	96.7	93.3

实验还发现,随着矿物投量的增加,搅拌过程中形成的絮体颗粒越小,沉淀絮体越密实。静置一段时间后,絮体没有再悬浮现象。这在藻类爆发时给水处理厂有效防止藻类进入滤池,形成对滤池的堵塞具有重要意义,同时显著减小沉淀浓缩后絮体的体积,降低其含水率,这对污泥的处理也是十分有意义的。

(2) 24 mg/L 不同粒径的矿物质与 PAC 复合

24 mg/L 不同粒径的矿物与不同量 PAC 复合实验结果见表 3。可见,当固定矿物投量为 24 mg/L 时,随 PAC 投量增加,不同粒径矿物对浊度和叶绿

素 a 去除率也表现为先增大后减小,具有良好的规律性,PAC 投加量为 12 mg/L 时,各种粒径的矿物复合 PAC 对浊度和叶绿素 a 的去除率最高,而不同粒径矿物中,160 目的矿物对于浊度和叶绿素 a 的去除率最高。

从表 2 和表 3 还可以看出,随粒径的变化,浊度和叶绿素 a 去除率呈现良好的对应关系。当固定 PAC 浓度为 12 mg/L,矿物投量 24 mg/L 时,粒径为 160 目的矿物与 PAC 复合除藻效果最好,浊度和叶绿素 a 去除率分别达到 98.2% 和 100%,去除效果是理想的。

表 3 不同粒径矿物与不同浓度 PAC 复合的实验结果
Table 3 Experimental results of PAC compounded with clay

PAC 投量 (mg/L)	浊度去除率(%)						叶绿素 a 去除率(%)					
	80 目	100 目	120 目	140 目	160 目	180 目	80 目	100 目	120 目	140 目	160 目	180 目
6	84.1	85.2	86.1	87.3	88.9	86.5	88.3	90.0	90.0	93.3	95.0	91.7
8	88.3	89.7	90.5	90.9	92.4	90.9	90.0	91.7	93.3	95.0	96.7	93.3
10	93.3	91.2	93.9	93.7	94.3	92.8	93.3	93.3	93.3	96.7	98.3	95.0
12	94.2	94.5	96.0	96.6	98.2	95.5	93.3	95.0	96.7	98.3	100	96.7
14	92.2	92.8	93.9	92.0	94.3	91.7	90.0	93.3	93.3	96.7	98.3	95.0
16	89.7	91.2	91.2	90.0	90.3	90.9	90.0	93.3	93.3	95.0	96.7	93.3

当加入粘土矿物粒径从 80 目到 160 目时,随着粒径逐渐变小,不仅有效增加水中悬浮颗粒的浓度,而且比表面积相对变大,粘土对藻类的吸附性能增强,对混凝起到了良好的助凝作用。当粒径为 180 目时,由于粒径太小,作为凝聚核的作用下降,再加之微小的粘土颗粒物不能生成絮体与藻絮体同时沉降,留存在水体中增加了水体的浊度,而凝聚性能的下降低对藻类的去除率也受到影 响,叶绿素 a 的去除率也有所降低。因此,复合 PAC 的浓度为 12 mg/L,粘土粒径为 160 目、投加量为 24 mg/L 为最佳。

2.2.3 铝形态分析

单加 PAC 混凝除藻后残余铝浓度以及各形态所占比例如表 4 所示。

从表 4 和表 5 可以看出,矿物与 PAC 复合后残余铝总浓度有所下降,复合 160 目天然矿物质时,残余铝浓度最低为 0.129 mg/L,这可能是矿物与 PAC 复合絮凝形成的絮团具有密实而良好的沉降性能和网捕作用,使更多的水解形态的铝随絮体沉降而所致。

表4 单加 PAC 絮凝后残余铝形态分布
Table 4 Species distribution of residual aluminum by adding PAC

PAC 投量 (mg/L)	总铝 (mg/L)	悬浮态/总铝 (%)	胶体态/总铝 (%)	溶解态/总铝 (%)
6	0.213	23.8	32.7	43.5
8	0.196	24.2	32.7	43.1
10	0.185	24.6	32.6	42.8
12	0.162	25.4	32.1	42.5
14	0.163	25.1	32.0	42.9
16	0.172	24.6	32.4	43.0

PAC 投加量为 12 mg/L, 矿物投加量为 24 mg/L。PAC 和不同粒径矿物复合混凝除藻后残余铝浓度以及各形态所占比例如表 5 所示。

表5 PAC 与矿物复合絮凝后残余铝形态分布
Table 5 Species distribution of residual aluminum by adding PAC compounded with clay

粒径 (目)	总铝 (mg/L)	悬浮态/总铝 (%)	胶体态/总铝 (%)	溶解态/总铝 (%)
80	0.154	46.8	28.1	25.1
100	0.145	47.3	27.8	24.9
120	0.141	47.9	27.7	24.4
140	0.135	48.2	27.8	24.0
160	0.129	49.1	27.2	23.7
180	0.134	48.6	27.5	23.9

0.45 μm 滤膜的过滤性能基本代表了常规水处理工艺过滤处理的能力, 即 0.45 μm 以上的颗粒在过滤中可分离去除。矿物与 PAC 复合后, 铝的形态、含量也发生了变化。与单加 PAC 处理结果相比, 悬浮态铝含量明显增多, 尤其是粒径为 160 目时, 悬浮态铝的含量接近总铝含量的一半, 溶解态铝含量所占比例近似于单加 PAC 时的一半, 有研究表明, 铝形态的毒性随溶解性的增大而增强^[8]。因

此, 通过复合适中粒径的天然矿物, 可使水体中总铝, 特别是人体较易吸收并对人体毒性较强的溶解态铝的含量显著减小。

3 结论

(1) PAC 与不同粒径的矿物复合絮凝去除颤藻效果要显著优于单加 PAC 的除藻效果。当固定 PAC 浓度为 12 mg/L, 矿物浓度 24 mg/L 时, 粒径为 160 目的矿物与 PAC 复配除藻效果最好, 浊度和叶绿素 a 去除率分别为 98.2% 和 100%。

(2) 单加 PAC 絮凝除藻时, 残余铝中溶解态铝所占比例较高, 加入矿物质后, 溶解态铝含量显著降低, 这对减小铝对人体的危害是十分有利的。

参考文献

- [1] 傅华龙, 陈昭麟编译. 藻类学教程. 成都: 四川大学出版社, 1993. 88
- [2] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 670 ~ 671
- [3] Srinivasan P. T., Viraraghava T. Characterization and concentration profile of aluminium during drinking-water treatment. *Water SA*, 2002, 28(1): 99 ~ 106
- [4] 赵华章, 杨宏伟, 蒋展鹏, 等. 混凝实验过程中铝系混凝剂的形态转化规律. *中国环境科学*, 2005, 25(2): 183 ~ 187
- [5] 赵华章, 杨宏伟, 蒋展鹏, 等. 利用凝胶层析分离测定胶体态铝和溶解态铝的研究. *环境科学学报*, 2006, 26(10): 1683 ~ 1687
- [6] 李玉珍, 陈德勋. 环境样品中铝的形态分析. *岩矿测试*, 1999, 18(4): 241 ~ 246
- [7] 常青. 水处理絮凝学. 北京: 化学工业出版社, 2003. 30
- [8] Clarkson D. T. The effect of aluminum and some other trivalent metal cautions on cell division in the root apices of aluminum cepa. *Annu. Rev. Plant. Physiol.*, 1980, 31: 239 ~ 298