

技术总结

## 混凝剂中的铝形态对藻类混凝过程的影响

张大为<sup>1</sup>, 徐慧<sup>2</sup>, 王东升<sup>2</sup>, 段晋明<sup>3</sup>

(1. 武汉大学 土木建筑工程学院, 湖北 武汉 430072; 2. 中国科学院生态环境研究中心  
环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 3. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院,  
陕西 西安 710055)

**摘要:** 为了考察混凝剂中的铝形态对藻类混凝过程的影响,使用3种具有不同铝形态分布的混凝剂对含藻水进行了混凝试验。结果表明,硫酸铝由于具有较低含量的 $Al_b$ ,电中和能力较差,故需要较大的投量才能去除藻类,形成絮体;含藻水体系中的有机物主要是腐殖酸及富里酸类物质,微生物代谢产物(SMP)在硫酸铝作混凝剂时得到较好的去除,而腐殖酸及富里酸的去除率较低可能是造成硫酸铝混凝效果较差的原因; $Al_c$ ( $Al_{30}$ )在混凝中的作用机理主要是吸附架桥作用,可有效去除水体中的有机物, $Al_{13}$ 的主要作用机理是电中和作用,可以有效去除水体中的颗粒物; $Al_{13}$ 与 $Al_{30}$ 由于具有形态的稳定性,其混凝过程受pH值的影响较小。絮体强度因子随着pH值的升高先增大后减小, $Al_{13}$ 作混凝剂时絮体恢复因子随pH值的升高先增大后减小,而其他两种混凝剂所形成絮体的恢复因子随pH值的升高而增大。

**关键词:** 混凝剂; 铝形态; 藻类; 絮体强度因子; 絮体恢复因子

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)05-0039-07

## Effect of Aluminum Species in Coagulant on Algae Coagulation Process

ZHANG Da-wei<sup>1</sup>, XU Hui<sup>2</sup>, WANG Dong-sheng<sup>2</sup>, DUAN Jin-ming<sup>3</sup>

(1. School of Civil Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. State Key Laboratory of Environment Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** In order to investigate the effect of aluminum species in coagulant on algae coagulation process, three coagulants with different aluminum species were used to treat the algae-laden water. Due to the low content of  $Al_b$ , aluminum sulfate had poor electrical neutralization ability, so high dosage would be needed to remove algae and form flocs. The organic matter in the algae-laden water was mainly humic acid and fulvic acid. Good removal effect of soluble microbial products (SMP) was achieved when  $Al_2(SO_4)_3$  was used as coagulant. The low removal rate of humic acid and fulvic acid might be the reason for the poor coagulation effect of aluminum sulfate. The main mechanism of  $Al_c$  ( $Al_{30}$ ) in coagulation was adsorption and bridging, and these effects could effectively remove organic matter during

the coagulation process. The main mechanism of  $\text{Al}_{13}$  in coagulation was charge neutralization, which could effectively remove particles in water. Because of the stability of  $\text{Al}_{13}$  and  $\text{Al}_{30}$ , the coagulation process was less affected by pH value. Flocs strength factor first increased and then decreased with the increase of pH value. When  $\text{Al}_{13}$  was used as coagulant, the recovery factor of the flocs first increased and then decreased with the increase of pH value. However, the recovery factor of the flocs formed by the other two coagulants increased with the increase of pH value.

**Key words:** coagulant; aluminum species; algae; strength factor of floc; recovery factor of floc

随着经济和社会的发展,生产、生活污水不断进入饮用水源中,给水体带来大量的营养物质(氮、磷等)。藻类由于水体中营养物质充足而大量生长繁殖,不仅会严重破坏水体生态系统的平衡,而且直接影响到水厂的制水过程和出水水质<sup>[1-3]</sup>,例如,藻类会增加混凝剂的投加量<sup>[4-6]</sup>、缩短管网的使用年限以及导致出水浊度变大<sup>[7-8]</sup>,同时大量的藻类也会堵塞滤池,致使滤池运行周期缩短,反冲洗水量增加<sup>[9]</sup>,产生臭味<sup>[10-11]</sup>、藻毒素<sup>[12]</sup>以及消毒副产物的前体物等<sup>[13]</sup>。

目前水处理过程中常用的除藻方法包括物理法、生物法和化学法<sup>[14-15]</sup>。混凝由于其经济性及操作方便,在水处理中得到了广泛应用<sup>[16-19]</sup>。目前对于水源水中藻类去除的研究已较为充分,但常用除藻工艺面临着成本较高、工艺复杂等问题。为提高藻类的去除率,保证在高藻期的饮用水供应,本研究针对饮用水厂中常用混凝除藻工艺进行了一系列的研究,考察了混凝剂中的铝形态对藻类去除率的影响,旨在为保证高藻期饮用水供应提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 藻种培养及混凝试验

为了防止藻类相互间的作用,采用纯藻进行试验,小球藻购自中国科学院武汉水生生物研究所,在 25℃、2 000 lx 光照条件下用 BG11 培养基进行纯培养,定期观察其生长情况并计数。

水样由达到稳定期的小球藻悬浊液稀释而得。为了方便对比藻种对混凝过程的影响,调节 680 nm 处的吸光度为 0.114,除了考察溶液 pH 值对混凝过程的影响,在其他试验中均调节水样 pH 值为 8.0。加入所需混凝剂后进行混凝试验,先快速(200 r/min)搅拌 1.5 min,再慢速(40 r/min)搅拌 10 min,静置沉淀 30 min,于液面下 2.0 cm 处取上清液测定浊度,并进行三维荧光光谱和排阻色谱分析。

## 1.2 混凝剂

铝系混凝剂中有 3 种不同的铝形态,分别为  $\text{Al}_a$ 、 $\text{Al}_b$  和  $\text{Al}_c$ ,每种铝形态在混凝过程中的作用机理不同,对原水中的颗粒物、有机物有不同的去除能力。为了对比铝形态对混凝效果的影响,试验选择 3 种常见混凝剂,即硫酸铝(AS)、 $\text{Al}_{13}$  和  $\text{Al}_{30}$ ,混凝剂的配制方法见文献[20]。

### 1.3 混凝过程中絮体形态的表征

为更好地了解每种混凝剂的作用机理,测定每种混凝剂在最优投加量下形成絮体的粒径,并针对已形成的絮体将搅拌强度增至 200 r/min(持续 5.0 min),考察絮体强度因子、恢复因子及分形维数等。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同混凝剂的混凝效果

投加不同量混凝剂时的混凝效果见图 1。

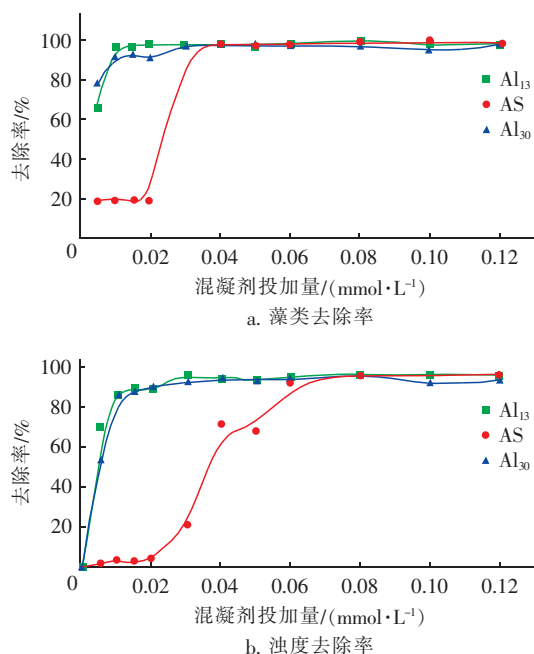


图1 投加不同量混凝剂时的混凝效果

Fig.1 Coagulation efficiency with different coagulant dosages

由图1可以看出,随着3种混凝剂投加量的增加,藻类去除率及浊度去除率均呈现上升趋势,但去除率达到最大时所对应的3种混凝剂的投加量不同。硫酸铝由于具有较低含量的 $Al_b$ 成分,电中和能力较差,故需要较大的投加量才能有效去除藻类,形成絮体。当硫酸铝的投加量(以Al计)达到0.08 mmol/L时浊度去除率最高,而 $Al_{13}$ 以及 $Al_{30}$ 在投加量达到0.06 mmol/L时即可达到最高的浊度去除率,此时,继续投加混凝剂对浊度去除率无明显影响。浊度去除率较藻类去除率低,分析原因在于小球藻中的有机物在混凝过程中会形成一定量的絮体,在沉降过程中这些微絮体不能得到有效去除,少量悬浮在水体中的絮体造成浊度去除率下降。

## 2.2 溶液pH值的影响

针对2.1节所获得的最优投加量,当含藻水的pH值分别为6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0时,考察体系pH值对混凝过程的影响,结果见图2。

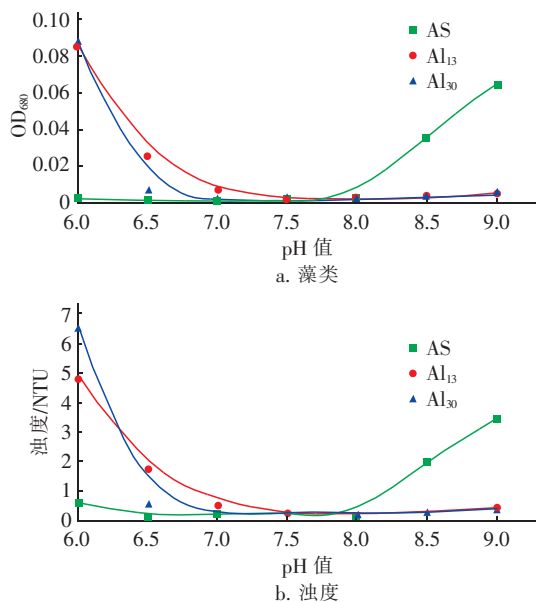


图2 体系pH值对混凝效果的影响

Fig.2 Effect of solution pH on coagulation efficiency

由图2可知,当使用 $Al_{13}$ 、 $Al_{30}$ 作混凝剂时,中性到弱碱性范围的pH值对藻类的混凝去除有利,因为铝离子在此pH值范围内可形成 $Al(OH)_3$ 沉淀,网捕或卷扫藻细胞。当使用硫酸铝作混凝剂时,在碱性条件下, $Al(OH)_4^-$ 占优势,与带负电荷的藻细胞之间产生电性排斥而干扰混凝;在酸性条件下,硫酸铝具有较好的浊度和藻类去除效果。分析原因在于,混凝过程受到体系Zeta电位的影响,在酸性条

件下,藻类表面负电荷量较低,此时使用具有较高电中和能力的 $Al_{13}$ 、 $Al_{30}$ 会造成体系正电荷量较多而导致浊度升高,使得混凝对藻类和浊度的去除率下降。

试验结果还表明,含藻水体系中的有机物主要是腐殖酸及富里酸类物质,微生物代谢产物(SMP)在硫酸铝作混凝剂时得到较好的去除,而腐殖酸及富里酸的去除率较低可能是造成硫酸铝混凝除藻效果较差的原因。对比不同pH值条件下出水三维荧光光谱(限于篇幅仅列出pH值为6.0和9.0时的三维荧光光谱,见图3~5)可以发现,在中性及酸性条件下有机物的去除率较高,而碱性条件下有机物去除率较低,说明电中和是去除有机物的主要作用机理。在酸性条件下, $Al_{13}$ 、 $Al_{30}$ 对富里酸以及腐殖酸具有较好的去除效果,因为在这两种混凝剂中含有较高浓度的 $Al_b$ 成分,电中和能力增强,可以有效去除水体中的有机物。

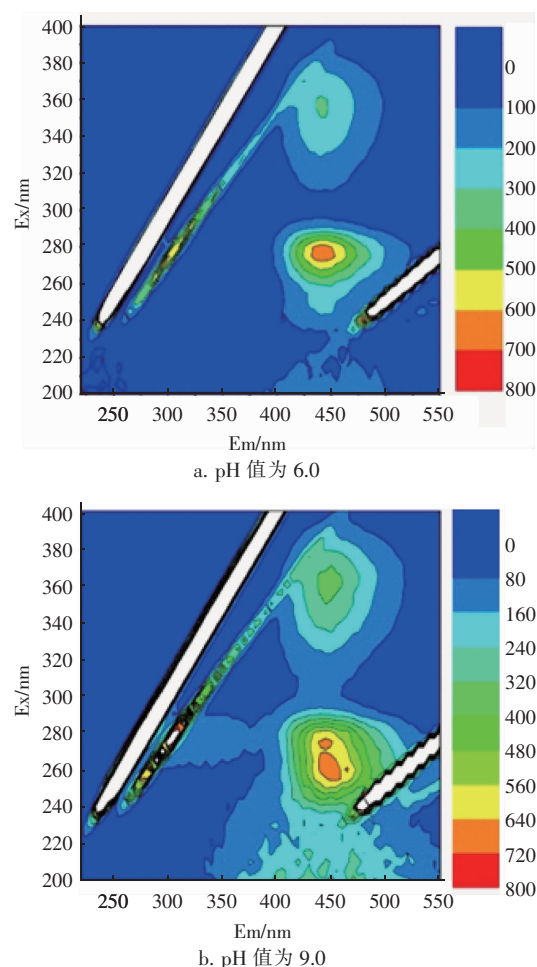
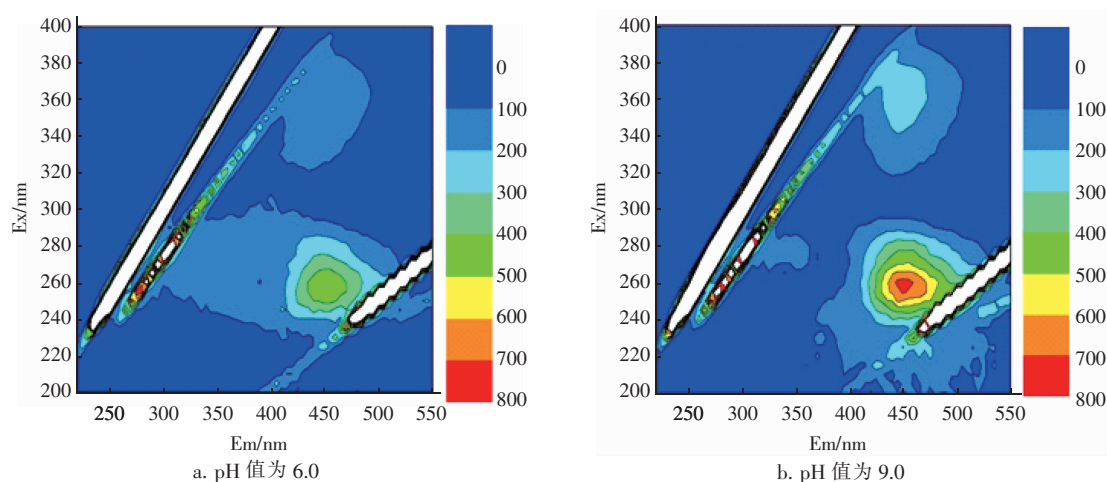
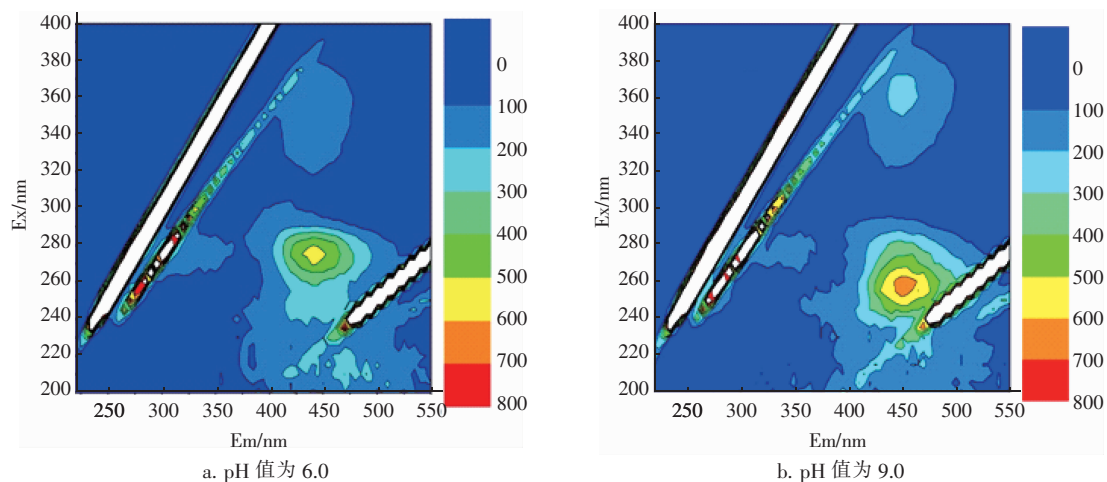


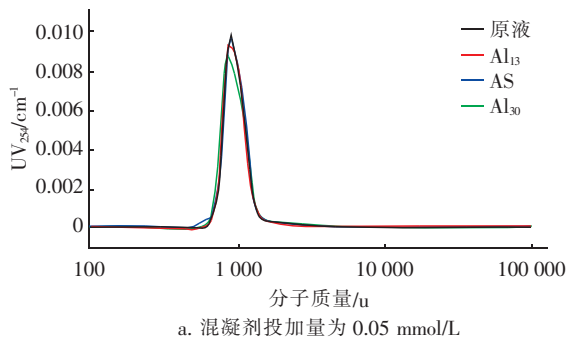
图3 硫酸铝作混凝剂时不同pH值条件下沉后水三维荧光光谱

Fig.3 EEM of settling water with AS used as coagulant

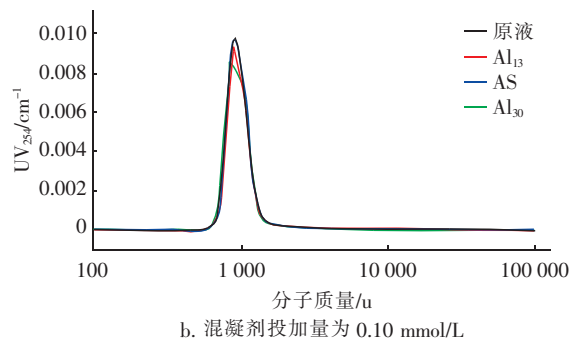
图4  $\text{Al}_{13}$  作混凝剂时不同 pH 值条件下沉后水的三维荧光光谱Fig. 4 EEM of settling water with  $\text{Al}_{13}$  used as coagulant图5  $\text{Al}_{30}$  作混凝剂时不同 pH 值条件下沉后水的三维荧光光谱Fig. 5 EEM of settling water with  $\text{Al}_{30}$  used as coagulant

### 2.3 不同条件下出水排阻色谱

当含藻水的 pH 值为 8.0 时,投加不同量的 3 种混凝剂,测定沉后水的分子质量分布。结果表明,当混凝剂的投加量为 0.01 mmol/L 时,3 种混凝剂对体系中的有机物无明显去除。当投加量为 0.05、0.10 mmol/L 时,不同条件下沉后水的排阻色谱见图 6。



a. 混凝剂投加量为 0.05 mmol/L



b. 混凝剂投加量为 0.10 mmol/L

图6 不同条件下沉后水排阻色谱

Fig. 6 HPSEC of settling water with different coagulants dosages

$\text{Al}_{30}$  对有机物具有明显的去除效果,此时  $\text{Al}_{13}$  对有机物的去除作用并不明显,这也说明混凝剂中的  $\text{Al}_b$  成分主要是去除水体中的颗粒物,而  $\text{Al}_c$  ( $\text{Al}_{30}$ )



的混凝机理主要是吸附架桥作用,可有效去除水体中的有机物[见图6(a)]。当混凝剂的投加量达到0.10 mmol/L时, $Al_{30}$ 对有机物的去除率进一步上升,且 $Al_{13}$ 在去除水体中颗粒物的同时也可去除有机物[见图6(b)]。

## 2.4 混凝过程中絮体特性

针对2.1节所得到的各种混凝剂的最优投加量(AS为0.08 mmol/L, $Al_{13}$ 、 $Al_{30}$ 为0.06 mmol/L),当含藻水pH值分别为6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0时,考察混凝过程中的絮体粒度,结果见图7。

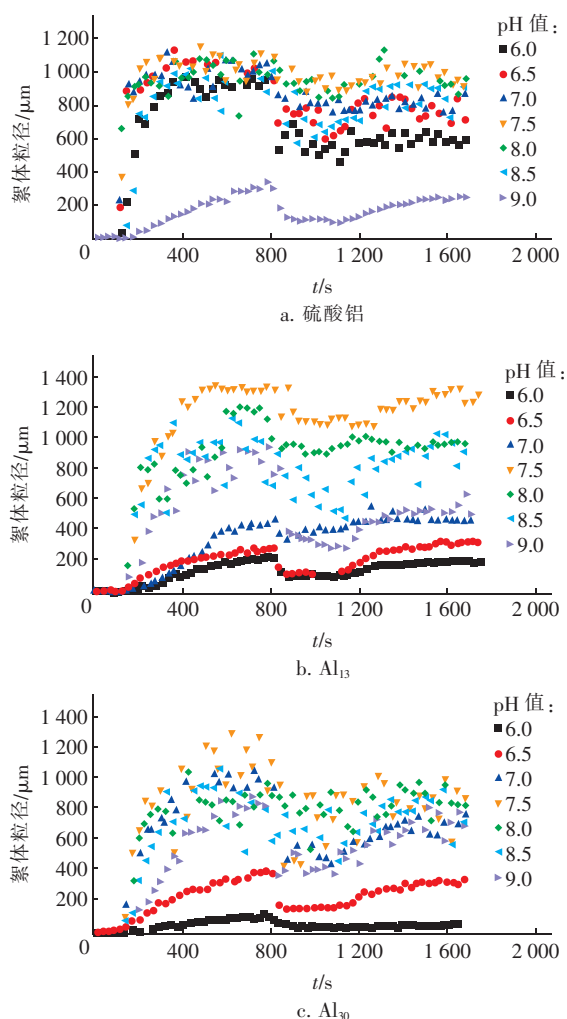


图7 不同pH值条件下的絮体粒径

Fig.7 Floc size under different pH conditions

由图7可以看出,当pH值为9.0时,硫酸铝的混凝过程受到较大影响,平衡时的絮体粒径 $<400\mu m$ ;而使用其他两种混凝剂,pH值为9.0时的絮体粒径可以达到 $800\mu m$ 左右,这也证实了 $Al_{13}$ 与 $Al_{30}$ 由于具有形态的稳定性,其混凝过程受pH值的影响较小。

响较小。

试验结果还表明,当硫酸铝作混凝剂时,在pH值分别为6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0的条件下,絮体强度因子分别为50.69%、62.22%、81.03%、88.57%、84.82%、70.04%、31.76%,絮体恢复因子分别为37.27%、41.06%、40.01%、56.52%、53.87%、67.77%、68.69%。可以看出,随着pH值的升高,絮体强度因子先呈逐渐上升的趋势,在pH值为7.5时达到最高(88.57%),继续增大体系pH值,强度因子则下降。絮体恢复因子则随着pH值的升高而整体呈升高趋势,说明 $Al_e$ 等高聚态铝形态对絮体恢复具有重要影响。在絮体形成阶段,当pH值处于中性范围时, $Al$ 水解形成的 $Al_b$ 可以有效发挥电中和能力,絮体强度较大;当pH值处于碱性范围时,由于高聚合态聚集体的形成,絮体强度因子下降。

当 $Al_{13}$ 作混凝剂时,上述pH值条件下,絮体强度因子分别为45.08%、50.69%、90.08%、81.83%、75.09%、49.70%、33.88%,絮体恢复因子分别为83.47%、131.21%、144.44%、79.67%、80.08%、82.19%、46.62%。对比硫酸铝作混凝剂时絮体特性可以发现,当使用 $Al_{13}$ 作混凝剂时,在pH值为6.5和7.0条件下,絮体经过破碎后可以得到较好的恢复。分析原因在于,含有较高正电荷的 $Al_{13}$ 可以在絮体表面形成局部正电荷,当絮体破碎后,新裸露出的带负电荷的部分会与带正电荷的部分相互吸引,在絮体粒径恢复阶段形成较大的絮体。而随着pH值的升高, $Al_{13}$ 向高聚合态的聚集体转化,所带电荷量下降,絮体恢复因子下降。相比 $Al_{13}$ ,当体系pH值处于碱性范围时硫酸铝则会形成 $Al_e$ 等高聚态铝,絮体粒径可得到较为明显的恢复。

当 $Al_{30}$ 作混凝剂时,上述pH值条件下,絮体强度因子分别为38.89%、42.03%、45.26%、36.91%、76.27%、54.12%、43.53%,絮体恢复因子分别为19.69%、53.97%、53.08%、53.76%、75.59%、87.18%、85.42%。由于 $Al_e$ 等高聚态铝的稳定性,当pH值为8.5和9.0时,絮体恢复因子大于硫酸铝作混凝剂时形成的絮体。由于 $Al_e$ 的主要作用机理是吸附架桥、网捕作用,故当pH值处于6.5~7.5时形成的絮体强度因子较小。

## 3 结论

① 硫酸铝由于具有较低含量的 $Al_b$ 成分,电

中和能力较差,故需要较大的投加量才能去除藻类,形成絮体。

② 含藻水体系中的有机物主要是腐殖酸及富里酸类物质,微生物代谢产物在硫酸铝作混凝剂时得到较好的去除,而腐殖酸及富里酸的去除率较低可能是造成硫酸铝混凝效果较差的原因。

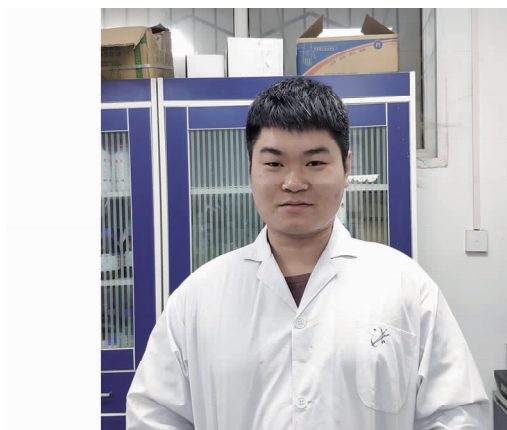
③  $Al_{30}$ 的混凝机理主要是吸附架桥作用,可有效去除水体中的有机物, $Al_{13}$ 的主要作用机理是电中和作用。

④  $Al_{13}$ 与 $Al_{30}$ 由于具有形态的稳定性其混凝过程受pH值的影响较小。絮体强度因子随着pH值的升高呈现先增加后减小的趋势, $Al_{13}$ 作混凝剂时絮体恢复因子随pH值的升高先增大后减小,而其他两种混凝剂所形成絮体的恢复因子随pH值的升高而增大。

#### 参考文献:

- [1] 林明利,张全,李宗来,等. 南水北调中线输水水质水量变化特征及城市供水应对措施建议[J]. 给水排水,2016,42(4):9-13.  
Lin Mingli, Zhang Quan, Li Zonglai, et al. Characteristics of the variance of the water quality and quantity in the middle route of South-to-North Water Diversion Project and corresponding measures for urban water supply [J]. Water & Wastewater Engineering, 2016,42(4):9-13 (in Chinese).
- [2] 杨忠盛,芦敏,袁东星,等. 活性炭结合超滤及纳滤工艺深度处理饮用水的中试研究[J]. 给水排水,2011,37(5):29-34.  
Yang Zhongsheng, Lu Min, Yuan Dongxing, et al. Pilot study of integrated process of activated carbon-ultrafiltration-nanofiltration for advanced water treatment[J]. Water & Wastewater Engineering, 2011, 37(5):29-34 (in Chinese).
- [3] 李思思,王启山,何凤华,等. 预臭氧氧化工艺处理高藻水的应用研究[J]. 中国给水排水,2011,27(19):32-34,38.  
Li Sisi, Wang Qishan, He Fenghua, et al. Application research on preozonation for treatment of high algae water [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(19):32-34,38 (in Chinese).
- [4] 田珍,王娟,孙海丽. 饮用水源水中藻类繁殖危害及处理[J]. 水科学与工程,2010(1):9-11.  
Tian Zhen, Wang Juan, Sun Haili. The hazards and treatment of reproductive algae in source water [J]. Water Sciences and Engineering Technology, 2010(1):9-11 (in Chinese).
- [5] 左金龙. 城市供水中藻类去除技术的研究进展[J]. 环境科学与管理,2009,34(9):75-80.  
Zuo Jinlong. A review of studies on treatment techniques for algae in water supply [J]. Environmental Science and Management, 2009,34(9):75-80 (in Chinese).
- [6] 彭海清,谭章荣,高乃云,等. 给水处理中藻类的去除[J]. 中国给水排水,2002,18(2):29-31.  
Peng Haiqing, Tan Zhangrong, Gao Naiyun, et al. Removal of algae in water treatment [J]. China Water & Wastewater, 2002,18(2):29-31 (in Chinese).
- [7] 梁文艳,曲久辉. 饮用水处理中藻类去除方法的研究进展[J]. 应用与环境生物学报,2004,10(4):502-506.  
Liang Wenyan, Qu Jiuhui. Research progress about algae removal in drinking water treatment [J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Biology, 2004, 10(4):502-506 (in Chinese).
- [8] 邱微,王立友,樊庆铎,等. 给水球墨铸铁管腐蚀特性及腐蚀对水质的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报,2016,48(8):61-66.  
Qiu Wei, Wang Liyou, Fan Qingxin, et al. Corrosion characteristics of unlined cast iron pipe used in water supply system and impact of corrosion on water quality [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2016,48(8):61-66 (in Chinese).
- [9] 韩小波,陈建. 富营养化供水中的藻类控制与去除[J]. 污染防治技术,2006,19(3):24-29.  
Han Xiaobo, Chen Jian. Control and removal of algae in eutrophic raw water for potable water supply [J]. Pollution Control Technology, 2006,19(3):24-29 (in Chinese).
- [10] 原媛,汪善全,竺建荣,等. 密云水库微生物相变化对水质及嗅味的影响[J]. 环境科学研究,2007,20(6):8-13.  
Yuan Yuan, Wang Shanquan, Zhu Jianrong, et al. Investigation on the impact of microbial community on off-flavor of raw water in Miyun Reservoir [J]. Research of Environmental Sciences, 2007, 20(6):8-13 (in Chinese).
- [11] 朱佳,高静思,张锡辉. 受污染河流水质参数的关联关系研究[J]. 中国给水排水,2014,30(11):73-76.  
Zhu Jia, Gao Jingsi, Zhang Xihui. Study on associated relationship among water quality indexes of polluted

- rivers[J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(11): 73-76(in Chinese).
- [12] 王靖国,邹华,张强,等. 太湖微囊藻毒素的时空分布特征[J]. 环境科学研究, 2014, 27(7): 696-703.  
Wang Jingguo, Zou Hua, Zhang Qiang, *et al.* Spatial and temporal distribution of microcystin in Taihu Lake[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(7): 696-703(in Chinese).
- [13] 陈超,张晓健,何文杰,等. 常规工艺中消毒副产物前体物季节变化研究[J]. 给水排水, 2006, 32(11): 13-17.  
Chen Chao, Zhang Xiaojian, He Wenjie, *et al.* Study on seasonal changes of disinfection by-products precursors in conventional processes[J]. Water & Wastewater Engineering, 2006, 32(11): 13-17(in Chinese).
- [14] 王刚,陈杰睿. 水体藻类污染去除方法研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(9): 16-20, 33.  
Wang Gang, Chen Jierong. New progress in removal method of algae contamination in water[J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(9): 16-20, 33(in Chinese).
- [15] 周建平,许建华,杨再高. 梅梁湖原水除藻工艺研究[J]. 给水排水, 1997, 23(11): 22-24.  
Zhou Jianping, Xu Jianhua, Yang Zaigao. Study on algae removal of Meiliang Lake[J]. Water & Wastewater Engineering, 1997, 23(11): 22-24(in Chinese).
- [16] 刘丽娟,汪琳,李明玉,等. 不同混凝剂强化除藻、除浊的研究[J]. 中国给水排水, 2010, 26(5): 80-83.  
Liu Lijuan, Wang Lin, Li Mingyu, *et al.* Removal of algae and turbidity from lake water by several coagulants[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(5): 80-83(in Chinese).
- [17] 赵晓蕾,张跃军,李潇潇,等. AS/PDM 复合混凝剂对冬季太湖原水除藻效果研究[J]. 环境科学, 2009, 30(4): 1023-1028.  
Zhao Xiaolei, Zhang Yuejun, Li Xiaoxiao, *et al.* Algae-removal effect of AS/PDM composite coagulants to winter Taihu Lake raw water[J]. Environmental Science, 2009, 30(4): 1023-1028(in Chinese).
- [18] 刘海龙,杨炼,赵智勇,等. 高藻原水预臭氧强化混凝除藻特性研究[J]. 环境科学, 2009, 30(7): 1914-1919.  
Liu Hailong, Yang Lian, Zhao Zhiyong, *et al.* Algae removal of high algae raw water by coagulation enhanced by ozonation[J]. Environmental Science, 2009, 30(7): 1914-1919(in Chinese).
- [19] 马军,刘伟,盛力,等. 腐殖酸对高铁酸钾预氧化除藻效果的影响[J]. 中国给水排水, 2000, 16(9): 5-8.  
Ma Jun, Liu Wei, Sheng Li, *et al.* Effect of humic acid on algae removal by pre-oxidation with potassium ferrate(VI)[J]. China Water & Wastewater, 2000, 16(9): 5-8(in Chinese).
- [20] Duan S X, Xu H, Xiao F, *et al.* Effects of Al species on coagulation efficiency, residual Al and floc properties in surface water treatment[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 459: 14-21.



作者简介:张大为(1993-),男,湖北荆州人,博士研究生,研究方向为饮用水深度处理技术。

E-mail: DWZHANG12138@163.com

收稿日期:2019-08-12