

高铁酸盐氧化絮凝去除藻类的机制

苑宝玲,曲久辉*(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室,北京 100085)

摘要: 研究了高铁酸盐氧化絮凝去除水中藻类的机制。结果表明,高铁酸盐的强氧化性对藻类呼吸作用和生长方式有影响,同时其还原产物 Fe(OH)_3 对藻类有絮凝作用,因此高铁酸盐对水中藻类的去除是氧化和絮凝协同作用的结果。采用聚合氯化铝(PAC)作絮凝剂,投加少量高铁酸盐可以明显地影响藻类细胞表面的电动电势,强化 PAC 的电位和絮凝效果。

关键词: 高铁酸盐; 氧化絮凝; 藻类; 去除机制

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2002)05-0397-03

The mechanism of algae removal by ferrate oxidation-coagulation. YUAN Bao-ling, QU Jiu-hui (State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China). *China Environmental Science*. 2002,22(5): 397~399

Abstract: The mechanism of algae removal in water with ferrate oxidation-coagulation was studied. The results show that the strong oxidizability of ferrate influences on the breath and the growth of algae, at the same time, its reduction product Fe(OH)_3 possesses the function of coagulation on algae. Therefore, the removal of algae in water is the result of the cooperation of its oxidation and coagulation. Using polyaluminum chloride (PAC) as coagulant with input of little amount of ferrate could influence markedly the electromotive force (EMF) of the algae cell surface and strengthen the efficiency of EMF and coagulation.

Key words: ferrate; oxidation-coagulation; algae; removal mechanism

湖泊和水库水体富营养化问题日益严重,导致藻类在短时间内暴发性生长。大量的藻类会堵塞管道,影响饮用水的生产及安全。

氧化预处理是去除饮用水水源中藻类较为常用的方法,可有效地强化现行给水处理工艺的除藻效果。应用较多的是预氯化工艺,但采用此工艺,氯易与水体中的有机物生成对人体有害的卤代物,造成水体的二次污染^[1]。高铁酸盐作为一种新型的水处理剂,是铁的 6 价存在形态,在水中具有极强的氧化性和高效混凝与助凝作用。其在标准状态下的氧化势(E°)高达 2.20V,甚至高于臭氧($E^\circ=2.07\text{V}$)。过去的生产试验研究已经表明,高铁酸盐可有效地去除水中的过剩藻类^[2~4],而且具有见效快、无残留毒性和不对饮用水造成二次污染等突出优点^[5]。但对藻类去除的氧化絮凝机制研究不多,作者从藻类形态、生长方式和表面电动特性的变化研究了高铁酸盐氧化絮凝去除藻类的机制,为解决饮用水中除藻问题提供科学依据。

1 实验部分

1.1 藻种

水样中的藻类主要为颤藻、小球藻。

1.2 实验仪器

JTZ1-6 混凝试验搅拌器(Philip Bird,USA);莱卡显微镜(德国莱卡公司);Orion Model 862A 溶解氧测定仪(美国奥立龙公司);JS94F 型微电泳仪(上海中晨经济发展公司)。

1.3 试剂

高铁酸钾制备方法:在浓氢氧化钠溶液中通氯气,得到饱和的次氯酸钠溶液,加入硝酸铁反应生成高铁酸钠 Na_2FeO_4 。在浓氢氧化钠溶液中, Na_2FeO_4 的溶解度很大, 主要杂质 NaCl 、 KCl 的溶解度较小而成为结晶析出,然后在溶液中加入浓氢氧化钾溶液,使 Na_2FeO_4 转化成 K_2FeO_4 晶

收稿日期: 2001-12-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20077031)

* 通讯联系人

体,在低温下使 K_2FeO_4 沉淀,抽滤得到高铁酸钾晶体,使用异丙醇洗去残存在产物中的氢氧化钾,真空干燥除去残留的水分和异丙醇,最后分析纯度。研究中采用的高铁酸钾为粉末状的固体,纯度为 90% 以上。将高铁酸钾固体配制成 1g/L 的浓溶液,由于高铁酸钾中残留有微量碱固体,配制好的溶液 pH 值在 9~10 之间,现用现配。

1.4 实验方法

烧杯搅拌实验在 JTZ1-6 混凝试验搅拌器上进行。将含藻水(含藻量为 $1 \times 10^7 \sim 4 \times 10^7$ 个/L)转移至一系列 500mL 的玻璃烧杯中,依次投加不同量的高铁酸钾进行氧化絮凝,以 250r/min 的转速快速搅拌 1min;以 150r/min 的转速搅拌 2min;再以 50r/min 的转速慢搅 30min,静置沉淀 1h。取上清液 250mL,盛于 250mL 有塞的溶解氧瓶中,静置在朝阳的窗台上,室内温度 20~30℃,每天早晨 8:30 和下午 3:30 各测 1 次溶解氧,以观察其光合作用和呼吸作用的综合结果,并以此来判断杀菌效果。光学显微镜、扫描电镜观察处理前后藻类形态的变化,通过测定 Zeta 电位考察高铁的强化絮凝作用。

2 结果与讨论

2.1 高铁酸盐去除藻类的效果

正常藻类是水体中的初级生产者,白天进行光合作用,释放出氧气,夜晚进行呼吸作用,消耗氧气,通过测定白天和夜晚产生溶解氧量的差异,可以正确判断杀藻效果。投加高铁氧化絮凝剂,随着投加量的增加,氧化性增强,大部分藻类被杀死,残留活藻的数量减少,当高铁浓度为 80,120,160mg/L 时杀藻效果好,静置 4d 后,水中的溶解氧下降至最低点,且早晚溶解氧差值趋于零,明显杀死了大量的藻类,达到了良好的杀藻效果(图 1)。

2.2 高铁酸盐对藻类生长方式的影响

除藻试验中,显微镜观察藻类发现,原水中的优势藻种为颤藻,其次为小球藻。经过高铁酸盐预氧化絮凝、沉淀后,小球藻几乎全部被去除,这与小球藻比重大,细胞密度小,易于通过单纯 PAC 混凝去除的现象相一致。颤藻在经过高铁酸盐预

氧化絮凝后出现断裂现象,一根细长藻丝被断裂成几小段,扰乱了藻类正常的段殖体缢段生长方式,使其繁殖受到影响,从而达到除藻的作用。

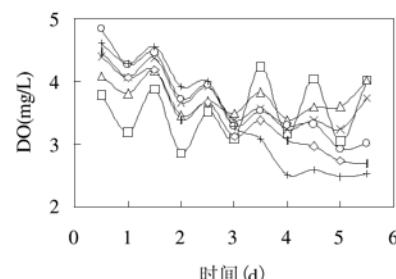


图 1 藻类溶解氧的变化

Fig.1 Change of dissolved oxygen

—□— 原水 —△— 20mg/L —×— 40mg/L —○— 80mg/L
—◇— 120mg/L —+— 160mg/L

2.3 高铁酸盐氧化絮凝藻类的扫描电镜分析

采用实验室人工培养藻液,对高铁酸盐氧化絮凝过程中和沉淀后的藻类进行扫描电镜(SEM)分析。由图 2 可以看出,在处理过程中杆状的颤藻互相交织在一起构成支架,絮体黏附在支架上,在絮凝过程中将大量的小球藻网扑在交联的支架上。从沉淀物的 SEM 分析可知,大量的小球藻被包夹在支架絮团中,颤藻又交织在絮团与絮团之间,随着絮团共沉淀下来。与以往研究的单纯 PAC 絮凝比较,高铁的作用机制是增强了颤藻的交联性和加剧小球藻的收缩聚集作用。对于高铁是否侵蚀藻类细胞壁,破坏了藻类细胞的完整性还有待通过透射电镜进一步分析。

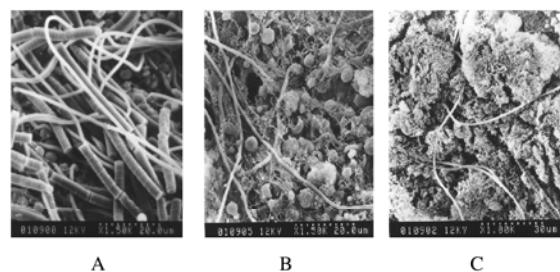


图 2 高铁酸盐去除藻类扫描电镜结果(SEM)

Fig.2 SEM images of algae before and after ferrate oxidation-coagulation

A.原水 B.絮凝 C.沉淀

2.4 高铁酸盐对藻类的凝聚沉淀作用

Zeta 电位反映带电粒子的电荷特性和稳定性.Zeta 电位越高,胶体越稳定.含藻水形成的浊度多为有机质,耗氧量高,电动电位(ζ)高,且有较高的稳定性,混凝时需投加较多的混凝剂.试验所用含藻水的 Zeta 电位在 -10~ -20mV,稳定性很高,很难去除.试验对比了 PAC 和高铁酸盐去除藻类过程中对其 Zeta 电位和除浊效能的差异.图 3 为单纯使用 PAC 时对其 Zeta 电位和浊度的影响,图 4 为高铁强化 PAC 除藻对 Zeta 电位及浊度的影响,其 PAC 的投加量为 60mg/L.

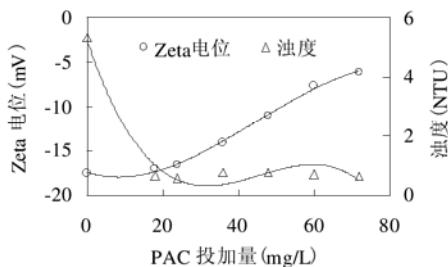


图 3 PAC 除藻对 Zeta 电位的影响

Fig.3 Effect of PAC on Zeta potential

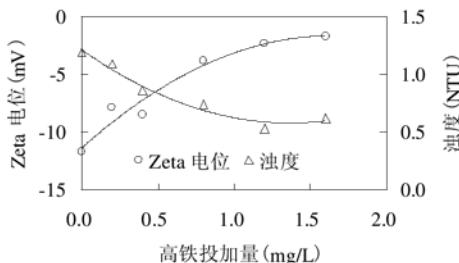


图 4 高铁强化 PAC 除藻对 Zeta 电位的影响

Fig.4 Effect of ferrate enhanced PAC on Zeta potential

从图 3 可以看出,单纯使用 PAC 去除藻类,当 PAC 投加量达到 60mg/L 时,Zeta 电位为 -7.6mV.但是当投加少量的高铁酸盐进行预氧化,PAC 投加 60mg/L,絮凝效果大大改善,絮体的电中和能力加强(图 4).而且随着高铁投加量的增大,带负电的藻类越来越多的被中和,当高铁投加量增加到 1.2mg/L,藻类去除率达到 96%,Zeta 电位值为 -1.7mV.这可能是由于高铁的还原产物 Fe^{3+} 、

$Fe(OH)_3$ 作为晶核,吸引带负电的藻类使其脱稳,从而导致去除率的提高和 Zeta 电位的趋零.

3 结论

3.1 从藻类溶解氧变化可以看出,大部分的藻类被高铁强氧化杀死,导致处理后的藻类在几天的观察中早晚的溶解氧变化值趋于零.

3.2 从光学显微镜观察可看出,高铁氧化直接导致了藻类细胞的断裂,影响了颤藻的正常段殖体繁殖方式,从而达到去除藻类的作用.

3.3 从扫描电镜观察可看出,高铁的强氧化性和还原产物的强大絮凝作用,使小球藻收缩聚集形成团,细长的颤藻之间交联成絮体支架,网扑小球藻,从而达到共沉淀去除藻类的作用.

3.4 从含藻水 Zeta 电位的变化可看出,高铁的还原产物产生明显强化了 PAC 的絮凝效果,使稳定性高的藻类脱稳,随着絮体沉降去除,Zeta 电位趋于零.

参考文献:

- [1] Lerda D E, Prosperi C H. Water mutagenicity and toxicology in Rio Tercero (Cordoba Argentina) [J]. Water Research, 1996, 30 (4): 819~824.
- [2] 苑宝玲,曲久辉,张金松,等.高铁酸盐对两种水源水中藻类去除效果研究 [J].环境科学, 2001, 22(2): 78~81.
- [3] 田宝珍,曲久辉,雷鹏举.饮用水水源的化学灭藻 [J].环境化学, 2001, 20(1): 65~69.
- [4] 马军,石颖,刘伟,等.高铁酸盐复合药剂预氧化除藻效能研究 [J].中国给水排水, 1998, 14(5): 9~11.
- [5] DeLuca S J, Chao A C, Smallwood C. Ames test of ferrate treated water [J]. Journal of Environmental Engineering, 1983, 109(5): 1159~1167.

作者简介:苑宝玲(1973-),女,内蒙古包头人,中国科学院生态环境研究中心在读博士生,主要从事微污染水源水中藻类及藻毒素的污染和治理等方面的研究工作.发表论文 10 余篇.