

高锰酸钾预氧化并复合高岭土与聚合氯化铝 (PAC) 絮凝去除水中颤藻

赵春禄 寻 涛 哈 桢

(青岛科技大学, 环境与安全工程学院, 青岛, 266042)

摘 要 采用高锰酸钾预氧化复合高岭土与聚合氯化铝 (PAC) 混凝, 对去除水中颤藻进行了研究. 通过正交试验得出了在试验水质条件下, 颤藻去除最佳条件为: 高锰酸钾投加量为 $0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 预氧化时间为 15min , PAC 投加量为 $2.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 粒径为 160 目的高岭土投加量为 $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 在此条件下, 高锰酸钾可氧化颤藻失活但并没有破坏藻细胞壁, 防止了藻毒素的释放. 预氧化产生的水合二氧化锰作为凝结核促进了絮体的形成, 并使之更加密实、易沉降, 且沉降后藻絮体不再上浮, 提高了处理后的水质.

关键词 高锰酸钾, 预氧化, 混凝, 除藻.

大量藻类的存在不仅影响水体的水质、增加给水处理的难度、提高处理成本, 而且有些藻类 (如微囊藻属、鱼腥藻属、颤藻属、念珠藻属和束丝藻属等) 释放的毒素^[1]会对人体健康造成严重的危害. 采用粘土矿物质复合聚合氯化铝 (PAC) 混凝工艺, 可以显著增加絮体的密实度, 加快其沉降速度^[2], 但沉淀后的活絮体在光合作用下释放氧气从而使藻体上浮^[3], 对水体造成二次自污染. 高锰酸钾对藻类具有很强的预氧化作用, 可防止藻絮体在光合作用下释放氧气而漂浮^[4-5]. 研究表明, 高锰酸钾用于微污染水体处理, 能有效去除水中的有机污染物, 增强絮体凝聚性能, 提高出水水质.

本研究采用高锰酸钾预氧化复合高岭土处理水体中的藻类, 以期阻止藻絮体上浮, 增加絮体密度及其沉降效率, 提高处理后的水质.

1 实验方法

产生毒素的藻类多为蓝藻, 试验采用属于蓝藻门的颤藻进行培养和试验, 所用培养基为 M11 型. 实验中含藻水水质如下: pH 值为 7.0, COD_{Cr} 为 $38.93\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, UV254 为 0.0342, 浊度为 65NTU, 初始藻浓度约为 $16.74\times 10^7\text{个}\cdot\text{L}^{-1}$, 叶绿素 a 浓度为 $237.5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

1000mL 烧杯中分别加入 600mL 含藻水, 置于六联搅拌器上. 加入 PAC 至 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 分别在 200, 40, $40\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下搅拌 2, 3, 15min, 静置沉淀 5min, 液面下 3cm 处取样, 残余铝用铬天青 S 法测定; 浊度采用 WGZ-100 型散射式光电浊度仪测定; 叶绿素 a 按国家环保局《水和废水检测分析方法》(第四版) 中的方法测定; 藻浓度用血球计数法统计; 藻毒素相对含量采用 LabTech UV-2100 型紫外可见分光光度计于 238nm 处吸收峰相对值表示.

由于高岭土具有巨大的比表面积, 对于粘性藻体吸附性能良好, 本试验选用高岭土作为助凝剂.

2 结果与讨论

2.1 混凝剂投加量对除藻效果的影响

将含藻水中分别加入 PAC 至 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 6, $9\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 按实验方法进行搅拌、静置沉淀并采样分析, 实验结果见图 1. 从图 1 可见, PAC 投加量越高, 浊度和叶绿素 a 的去除率也越高. 当 PAC 投加量达到 $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 浊度和叶绿素 a 去除率均达到 70% 左右; 投加量达到 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 浊度和叶绿素 a 去除率均达到 95% 以上, 之后随 PAC 投加量的增加, 浊度和叶绿素 a 去除率的增加并不明显. 当 PAC 投加量达到 $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 残余铝含量为 $0.189\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 满足《生活饮用水卫生标准

GB5749-2006》中对残余铝含量的要求. 因此, 综合考虑浊度、叶绿素 a 去除率和残留铝含量, PAC 投加量范围为 $1\text{--}3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

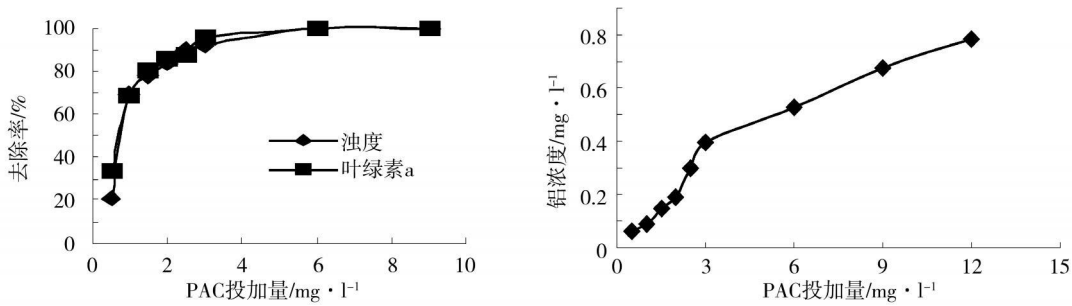


图 1 PAC投加量对除藻效果和残余铝浓度的影响

Fig 1 The effects of algae removal and residual aluminum content by adding different dosage of PAC

2.2 KMnO₄投加量对除藻效果的影响

含藻水样中分别加入 KMnO₄溶液至浓度为 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1mg · l⁻¹, 以 500 r · min⁻¹搅拌 10min, 再分别加入 PAC 溶液使其浓度为 2mg · l⁻¹, 按上述实验方法进行搅拌、静置沉淀并采样分析, 浊度、叶绿素 a 去除率如图 2所示. 由图 2可知, 叶绿素 a 的去除率随 KMnO₄投加量的增加而提高, 这说明 KMnO₄对颤藻不仅有很好的预氧化失活作用, 而且形成的水合二氧化锰可以作为凝结核促进絮体的形成, 提高除藻效果. 当 KMnO₄投加量达到 0.3 mg · l⁻¹时, 浊度和叶绿素 a 的去除率均可达到 85% 以上. 当 KMnO₄投加量达到 0.7mg · l⁻¹以上时, 浊度去除率开始减小. 这是由于随着 KMnO₄投加量的增加, 形成过多的二氧化锰极细小微粒悬浮于水体中不能沉降, 增加了浊度. 同时当 KMnO₄投加量超过 0.7mg · l⁻¹时, 水体色度也明显增加. 因此, KMnO₄最佳投加量范围为 0.3—0.7mg · l⁻¹.

2.3 高岭土投加量对除藻效果的影响

向水体中加入不同量 160目的高岭土, 以 500 r · min⁻¹的转速搅拌 1min, 再分别加入 PAC使其浓度达到 2mg · l⁻¹. 按上述实验方法进行搅拌、静置沉淀并采样分析, 浊度、叶绿素 a 去除率如图 3所示. 由图 3可以看出, 高岭土投加量达到 30mg · l⁻¹时浊度和叶绿素 a 的去除率均可达 85% 以上. 但随高岭土投加量的增加, 浊度去除率减小, 这是由于过多的高岭土微粒不能被 PAC凝聚而悬浮于水体中, 增加了其浊度, 综合考虑高岭土投加量范围为 30—70mg · l⁻¹.

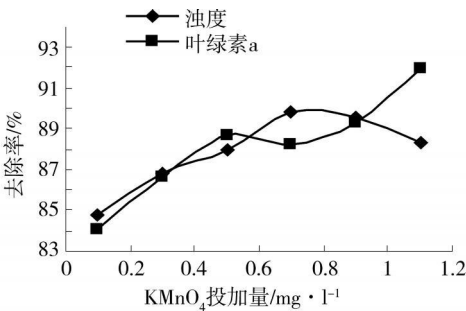


图 2 KMnO₄投加量对除藻效果的影响

Fig 2 The effects of algae removal by adding different dosage of KMnO₄

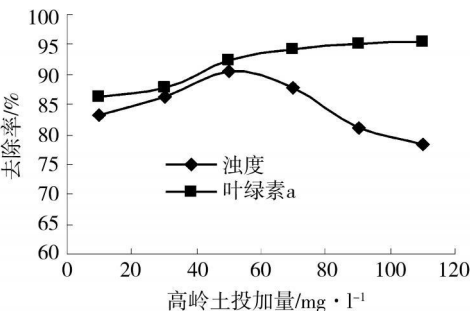


图 3 高岭土投加量对除藻效果的影响

Fig 3 The effects of algae removal by adding different dosage of kaolin

2.4 高岭土粒径对除藻效果的影响

原藻水中分别加入 80 100 120 140 160 180目的高岭土至 50mg · l⁻¹, 以 500 r · min⁻¹的转速搅拌 1min, 然后分别加入 PAC至 2mg · l⁻¹, 按上述实验方法进行搅拌、静置沉淀并采样分析, 浊

度、叶绿素 a 去除率如图 4 所示. 可知随高岭土粒径的减小, 浊度、叶绿素 a 的去除率变化并不明显, 但在 160 目时叶绿素 a 去除率最大, 且目数小于 100 目时, 在搅拌过程中高岭土即沉入烧杯底部, 未能起到促进混凝的作用, 故高岭土粒径范围确定为 100—180 目.

2.5 预氧化时间对除藻效果的影响

含藻水中各加入 KMnO_4 至 $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 以 $500\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 分别搅拌 1, 5, 10, 15, 20, 25min 然后加入 PAC 至 $2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 按上述实验方法进行搅拌、静置沉淀并采样分析, 浊度、叶绿素 a 去除率见图 5. 由图 5 可知, 预氧化时间在一定范围内变化对浊度去除率的影响并不大, 但对叶绿素 a 去除率的影响较明显. 预氧化 5min 后, 叶绿素 a 去除率可达 90% 以上, 15min 后变化趋于平稳. 因此, 确定预氧化时间范围为 5—15min

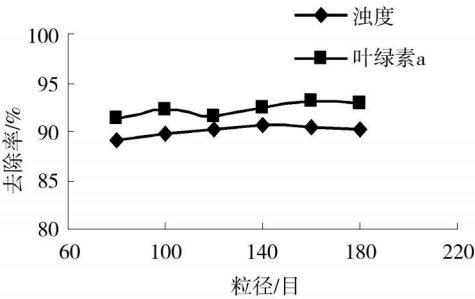


图 4 高岭土粒径对除藻效果的影响

Fig 4 The effects of algae removal by adding different particle size of Kaolin

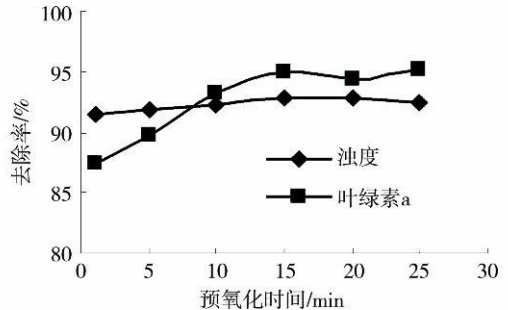


图 5 预氧化时间对除藻效果的影响

Fig 5 The effects of algae removal by using different pre-oxidation time

2.6 最佳混凝条件

采用 5 水平 5 因素进行正交试验, 结果表明浊度和叶绿素 a 达到最佳去除率时, 高锰酸钾、PAC、高岭土投加量及高岭土粒径、预氧化时间均为一致, 最佳条件为: 高锰酸钾投加量 $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 预氧化时间为 15min, 高岭土粒径为 160 目的投加量为 $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, PAC 投加量为 $2.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

按上述最佳实验条件验证结果如下: 浊度去除率为 96.9%、叶绿素 a 去除率为 98.3%、 COD_{Cr} 去除率为 86.8%、 UV_{254} 吸光度由 0.0342 降为 0.0030, 残余铝浓度为 $0.16\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. 含藻水经混凝处理后达到了理想的效果.

2.7 藻毒素去除效果分析

向 600ml 含藻水中加入 KMnO_4 至 $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 氧化 15min 后测定藻浓度为 $16.44 \times 10^7 \text{个}\cdot\text{l}^{-1}$, 与预氧化前原藻浓度 $16.74 \times 10^7 \text{个}\cdot\text{l}^{-1}$ 相比, 藻个数无明显减少. 同时, 取原藻液和 KMnO_4 预氧化后藻液在 640 倍显微镜下观测, 发现 KMnO_4 预氧化并没有破坏藻细胞. 因此, 不会因为藻细胞的破裂而向水体释放藻毒素.

分别将处理前和处理后溶液经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 在 238nm 处测定吸光度. 藻细胞经匀浆破裂后, 吸光度由 0.0771 增加为 0.1533, 说明藻细胞的破裂增加了水体中藻毒素的含量; 单加 KMnO_4 预氧化后吸光度减小为 0.0673, 可知 KMnO_4 对藻毒素有一定的氧化去除效果; KMnO_4 预氧化絮凝后, 吸光度进一步降低至 0.0558, 可能是絮凝过程对超微胶体去除所致. 而加入高岭土后, 吸光度为 0.0558 并没有明显改变, 可能是藻毒素的溶解平衡使其吸附作用甚微, 进一步说明去除藻毒素的主要功效是预氧化.

3 结论

(1) KMnO_4 预氧化, 可有效防止藻类沉降后再上浮, 而预氧化未使藻细胞壁破裂, 避免了藻毒素的释放. 特别是 KMnO_4 预氧化后产生的水合二氧化锰作为凝结核促进了絮体的形成, 使絮体更加密实, 易沉降. 在实验水质条件下, 浊度和叶绿素 a 的去除率分别达到了 96.9% 和 98.3%, 优于高岭

土复合 PAC 的除藻效果.

(2)在实验水质条件下, KMnO_4 预氧化复合高岭土除藻的最佳混凝条件为: KMnO_4 和 PAC的投加量分别为 $0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 高岭土粒径为 160 目、投加量为 $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 预氧化时间为 15min. 在此条件下, COD_{Cr} 去除率为 86.8%, UV_{254} 由 0.0342下降为 0.0030. 由于试验水样中有机物主要是颤藻, 因此, 该方法对颤藻有很好的去除效果.

参 考 文 献

[1] 乔瑞平, 漆新华, 孙承林等, Fenton试剂氧化降解微囊藻毒素-LR [J]. 环境化学, 2007, 26 (5) : 614—617
[2] 赵春禄, 于彦军, 粘土矿复合聚合氯化铝凝聚给水中的藻类 [J]. 环境化学, 2004, 23 (3) : 301—305
[3] Edward JK, Algae Bubbles Coagulants and Dissolved Air Flotation [J]. Water Sci Technol, 1993, 27 (10) : 67—81
[4] 范洁, 李圭白, 陈忠林, 高锰酸钾复合药剂与颗粒活性炭联用去除水中有机污染物的研究 [J]. 中国给水排水, 1999, 15 (1) : 5—8
[5] 李星, 杨燕玲, 刘锐平等, 高锰酸钾净水的氧化副产物研究 [J]. 环境科学学报, 2004, 24 (1) : 56—59

THE REMOVAL OF OSCILLATORIA BY PRE-OXIDATION OF
POTASSIUM PERMANGANATE AND CO-COAGULATION WITH
KAOLIN AND POLYALUMINIUM CHLORIDE

ZHAO Chun-lu XUN Tao HAN Zhen

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

ABSTRACT

The removal of oscillatoria by using the potassium permanganate as the pre-oxidant agent and polyaluminum chloride (PAC) and kaolin as the co-coagulation agents was studied in this work. The coagulation condition was optimized by orthogonal experiments. The best removal result was achieved using $0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of permanganate potassium, $2.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of PAC and $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of kaolin with pre-oxidation time of 15 min. The results showed that cell walls of oscillatoria were not destructed during the oxidation process and therefore the leak of poisonous substances was avoided. The hydrated manganese dioxide acted as the condensation nucleus and promoted the flocculation process by forming the dense aggregates to settle the oscillatoria.

Keywords potassium permanganate; pre-oxidation; coagulation; removal of algae