

改性粉煤灰复配物絮凝除藻的初步研究

季程晨, 王旭, 许明亮, 王相勤*, 吴跃进, 余增亮

(中国科学院合肥物质科学研究院等离子体物理研究所离子束生物工程学重点实验室, 安徽合肥 230031)

摘要 [目的] 研究混凝剂对淡水藻华的去除效果。[方法] 利用低成本的粉煤灰复配磁矿粉混合物絮凝吸附水中的污染物, 并通过外磁场作用将絮体移出水体, 分析水体中富营养化元素的去除率并初步探讨磁性混凝剂的除藻机理。[结果] 结果表明, 磁性混凝剂的投加量为 200 ng/L 时, 处理后水样中的浊度、COD、总氮和总磷含量分别下降了 97.38%、78.09%、51.01% 和 97.08%, 为最佳投加量。对处理后的水进行细胞毒性实验和藻细胞培养实验, 结果显示, 混凝剂处理后的水与未处理的巢湖原水细胞毒性基本一致; 藻细胞培养实验证明了在处理后的水中藻类无法生存。[结论] 磁性混凝剂可迅速有效地将藻类移出水体, 降低水中的总氮、总磷, 从根本上抑制藻华的暴发。

关键词 藻; 粉煤灰; 磁分离

中图分类号 X524 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)15-06420-03

Preliminary study on the Removal algae by Modified Pulverized Coal Ash Duplicate Flocculation

Ji Cheng-chen et al. (Key Laboratory of Ion Beam Boengineering, Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031)

Abstract [Objective] To study the removal effect of coagulant to the freshwater algae. [Method] Using pulverized coal ash duplicate magnetism powdered ore mixture flocculation absorbed contamination in the water body, and emigrated flocculation from water by outside magnetic field function. The elimination rate of eutrophication element in the water body was analyzed, the mechanism of eliminating algae with the magnetic coagulant was preliminary explored. [Result] The results showed that the removal rate of turbidity, COD, total nitrogen and phosphorus were 97.38%, 78.09%, 51.01% and 97.08% respectively when magnetic coagulant dosage was 200 ng/L that was the optimal dosage. Meanwhile, comparing the treated water with coagulant and untreated raw water, it was found that their cytotoxicity stayed on the same level. Moreover, the algal cell culture experiments also proved that algal cells could not survive in the treated water. [Conclusion] Magnetic coagulant can get quickly and effectively algae out of water, reducing water total nitrogen, phosphorus and fundamentally inhibiting the outbreak of algal blooms.

Key words Algae; Pulverized coal ash; magnetic separation

人类社会经济发展离不开水源。湖泊是人类社会经济发展所需自然资源的重要组成部分, 它既有丰富的水量、水力和水产资源, 又具有汛期内蓄洪防灾的功能。但是, 由于人们对湖泊环境保护缺乏深刻认识, 使许多湖泊环境遭到破坏。在我国湖泊污染中, 对湖泊危害较大的应属湖泊富营养化。富营养化的成因主要是适宜的温度、缓慢的流水形态, 总磷、总氮等营养盐相对充足, 这给水生生物(藻类)的大量繁殖提供了丰富的物质基础, 最终导致浮游藻类或大型水生植物突发性增殖^[1-5]。

蓝藻暴发性生长的危害主要有以下几方面: 一是影响供水水质, 增加制水成本; 二是影响湖泊水体的生态环境, 导致水生生物的稳定性和多样性降低; 三是影响水体的感官性状, 水体中蓝绿藻大量增殖, 水质浑浊、透明度降低、并散发腥臭; 四是影响渔业等生物资源的利用, 使水体经济价值降低。此外, 由蓝藻暴发产生的藻毒素已对人类生存环境构成威胁^[6-7]。

粉煤灰是以煤为燃料, 从烟道气体中收捕下来的细灰, 其含量约占燃煤总量的 5%~20%, 是燃煤电厂排出的主要固体废弃物。随着电力工业的发展, 粉煤灰年排放量日益增加, 这些粉煤灰被大量堆放在储灰场, 既污染了环境, 又浪费了资源。为了保护环境, 变废为宝, 20 世纪 70 年代以来, 粉煤灰的综合利用已被世界各国所关注, 成为当今世界瞩目的废物资源化利用的首批对象。但由于经济条件和技术条件的不同, 各国的利用方式和利用率有较大的差异。中国的粉

煤灰主要作为建筑工业材料在城镇建设中使用, 利用率较低, 利用方式相对落后。现今国内外已有报道, 粉煤灰可应用于土壤改良、工业废水、染料等的处理, 可以去除水中的重金属、磷、硫化物等污染物^[8]。

目前对于淡水藻华的治理方法众多, 分为物理法, 化学法与生物法等, 但都因为治理技术本身存在一定缺陷, 如材料价格高昂、治标不治本等, 而难以推广。笔者提供了一种全新的去除湖泊中藻华的技术, 即创新性的利用低成本的粉煤灰复配磁矿粉混合物絮凝吸附水中的污染物, 并通过外磁场作用将絮体移出水体, 可有效地去除水体中的富营养化元素, 尤其是对磷的去除, 从根本上抑制淡水藻华的发生。

1 材料与实验方法

1.1 材料 粉煤灰取自安徽省合肥市发电厂, 其主要成分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 SO_3 和烧失量含量分别为 49%~52%、30%~38%、5%~12%、3%~6%、<1%、<1% 和 1%~5%; 超纯磁铁矿粉购自河北临城天翼铁精粉新材料公司, 其主要成分铁、硫、酸不溶物、粒径和水分含量分别为 >71.50%、<0.05%、<0.23%、200 目和 <0.50%; 实验用水为藻华发生时期的巢湖原水和处理后的水, 处理流程图见图 1, 各项水质指标见表 1; 其他试剂均为分析纯。

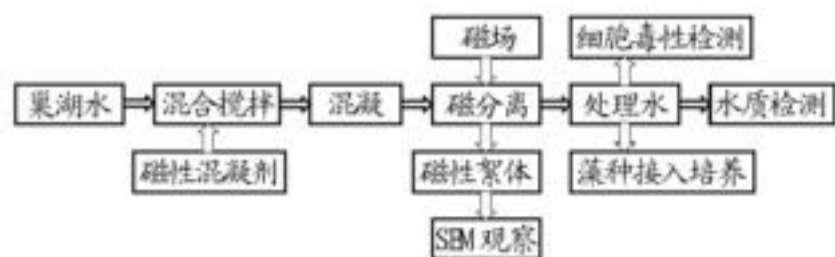


图 1 巢湖水处理实验流程图

Fig. 1 How chart of the Chaohu water treatment experiment

1.2 实验仪器 TU1901 双光束紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司生产; METTLER AE100 分析天

基金项目 中国科学院合肥物质学院院长基金项目。

作者简介 季程晨 (1982-), 男, 安徽合肥人, 硕士研究生, 研究方向: 巢湖流域富营养化治理。* 通讯作者, Email: xqvang@ipp.ac.cn。

收稿日期 2008-03-14

平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产。

1.3 方法

1.3.1 磁性混凝剂的制备。取1.0 g 粉煤灰与0.5 g 磁铁矿粉置于研钵中,均匀混合,加入0.5 ml 盐酸研磨使其充分反应。将复配物放入60 ℃烘箱烘干,研磨均匀后密封保存。

1.3.2 水样处理。取藻华发生时期的巢湖水与过滤后的巢湖水各500 ml 于烧杯中,加入适量磁性混凝剂,300 r/min 快速搅拌1 min,静置2 min,待絮凝完全后,在外磁场(0.5 T)作用下将絮体吸离水体。于水面下5 cm 处取样,测量浊度、COD、TN 和 TP 含量。

1.3.3 水质检测。水质的各项指标均按照国家标准方法测定。浊度用分光光度法测定,COD 用重铬酸钾法测定,总氮用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定,总磷用钼酸铵分光光度法测定^[9]。

1.3.4 细胞毒性分析。AL 细胞是中国仓鼠卵巢巢细胞(CHO)与人成纤维细胞杂交后所得到的永生化细胞,含有一整套中国仓鼠染色体和单拷贝的人11号染色体。AL 细胞对离子辐射、重金属、环境污染物等细胞毒性因子非常敏感,因此,选用它作为细胞毒性分析的工具。

取处理前、后的水样作细胞毒性分析。将水样加入到AL 细胞的培养基中,经过一段时间培养,计算细胞的直板率与存活率。将处理前、后的水样加入长至80% 满度的AL 细胞培养皿中(无菌水为对照),每皿种细胞 2×10^5 个,加培养基4 ml,进行水处理,处理时间为24 h。水处理24 h 后将细胞酶解下来,进行逐步稀释,每皿(60 mm 的细胞培养皿)种细胞300 个,加培养基2 ml,每个样种3 个皿并置于培养箱(37 ℃,5% CO₂) 培养。7 d 后取出,除培养基,同时用吉姆萨染色后计克隆数,计算直板率与存活率。

1.3.5 藻种培养实验。将处理后的巢湖水样,重新接入藻种培养,并利用M11 培养基做对照。藻种接入培养:取处理后的水,接入藻种,接入后浊度为15 NTU。另做4 组对照,在处理的水平中分别加入无氮磷源、无磷源、无氮源以及完全的M11 培养基后,接入藻种,于同等条件下培养。培养温度(24 ±1) ℃,光照强度2 200 lx,光暗比12 h 12 h,用样品浊度表示藻液生物量^[10]。

1.3.6 扫描电镜观察。将少量絮体置于孔径为0.45 μm 的微孔滤膜上,用2.5% 戊二醛溶液固定1 h,磷酸缓冲液漂洗,50% ~100% 的乙醇梯度脱水,临界点干燥,真空喷金后于KYKY-1010B 型扫描电子显微镜下观察,拍照^[11]。

2 结果与分析

2.1 磁性混凝剂投加量的确定 由图2 可见,藻液的浊度去除率开始随处理剂投加量的增大而增大,当投加量超过某一临界值时,随投加量的增大而减小,处理剂的临界投加量(200 ng/L) 即为最佳投加量。产生这种现象的原因是混凝剂水解后在水中形成胶体微粒,其所带电荷与水中原有胶粒所带电荷相反。由于一行电荷之间有强烈的吸附作用,这种吸附作用中和了电位离子所带电荷,减少了经典斥力,降低了点位,使胶体脱稳并发生凝聚,从而产生粗大的絮体。随着投加量的增大,胶粒的凝聚效果越好,浊度去除率也越高,但若混凝剂投加过多,混凝效果反而下降,因为胶粒吸附了过

多的反离子,使原来的电荷变性,排斥力变大,从而发生再稳现象。

2.2 处理后的水重新接入藻种的试验 取经过处理的巢湖水500 ml,重新接入藻种培养,由图3 可见,培养后藻变黄死亡;说明藻类在处理后的水样中无法生长。此外,4 个对照水样中,加入无氮磷源、无磷源的M11 培养基样品经过1 周的培养,其中的藻也同样变黄死亡,加入无氮源的M11 培养基与完全M11 培养基的水样中藻类依然可以生长,并且完全M11 培养基水样中的藻类长势较为旺盛。

表1 巢湖藻水经磁性混凝剂处理前后的水质检测结果

Table 1 Test result of Chaohu water quality before and after magnetic coagulant treatment

检测时间	总磷 ng/L	总氮 ng/L	COD	浊度 NTU
Detection time	Total P	Total N	ng/L	Turbidity NTU
处理前	2.74	19.80	249.15	238.75
Before treatment				
处理后	0.08	9.70	54.59	6.25
After treatment				
去除率 %	97.08	51.01	78.09	97.38
Removal rate				

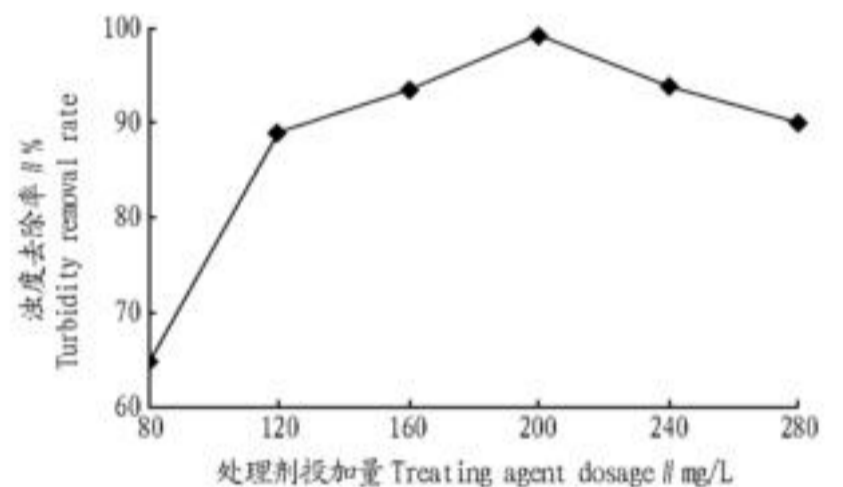


图2 磁性混凝剂投加量对浊度去除率的影响

Fig 2 Effects of different dosages of magnetic coagulant on the turbidity removal rate

由图4 可知,处理后的水和加入无氮磷源、无磷源M11 培养基的3 个水样,培养1 周后水体浊度并未见明显改变,且培养的藻已经死亡;而加入含磷源以及完全M11 培养基的2 个样品,培养1 周后浊度上升明显,并且加入完全M11 培养基的样品浊度上升的最多。

表2 细胞存活实验结果

Table 2 Test result of the cell survival experiment

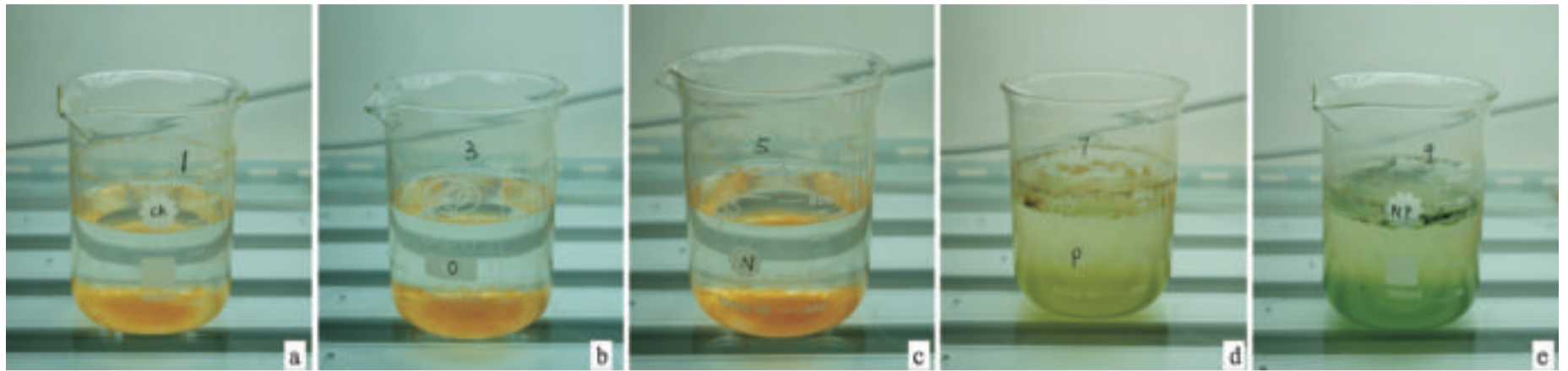
水样	细胞数 个	直板率 %	存活率 %
Water sample	Cell number	Straight plate rate	Survival rate
无菌水	290	96.00	100.00
Sterile water			
	294		
	280		
巢湖原水	279	93.00	96.88
Chaohu original water	279		
	279		
处理后的水	256	92.89	96.76
Water after treatment	288		
	292		

上述结果说明,磷是藻细胞生长的限制性因子,是藻华暴发的关键性元素,降低湖水中的含磷量是湖泊富营养化治理的关键。而除磷效果显著是磁性混凝剂的最大优势所在,

它不但可以去除水体中的藻类,而且由于除藻的同时除去了氮、磷等营养元素,尤其是磷,从而可以抑制藻类的再生长。

2.3 细胞存活试验 将处理前后的水样加入 AL 细胞培养基,培养一段时间后,通过计算细胞的直板率与存活率来反

应处理前后的水样对细胞毒性的变化。由表2可知,处理后的水对细胞的毒性与未处理前相当,由此可推断,磁性混凝剂对水体的处理并不会残留有毒、有害物质。



注:a 为处理后的水;b 为加入了除去氮磷源的 M11 培养基;c 为加入了除去磷源的 M11 培养基;d 为加入了除去氮源的 M11 培养基;e 为加入了完全的 M11 培养基。

Note : a . Water after treatment ; b . M11 culture medium adding dephosphorization and denitrogenate source ; c . M11 culture medium adding dephosphorization source ; d . M11 culture medium adding denitrogenate source ; e . Complete M11 culture medium .

图3 处理后的巢湖水接入新藻种培养一周后的照片

Fig.3 Photos of algal culture of Chaochu water after one week

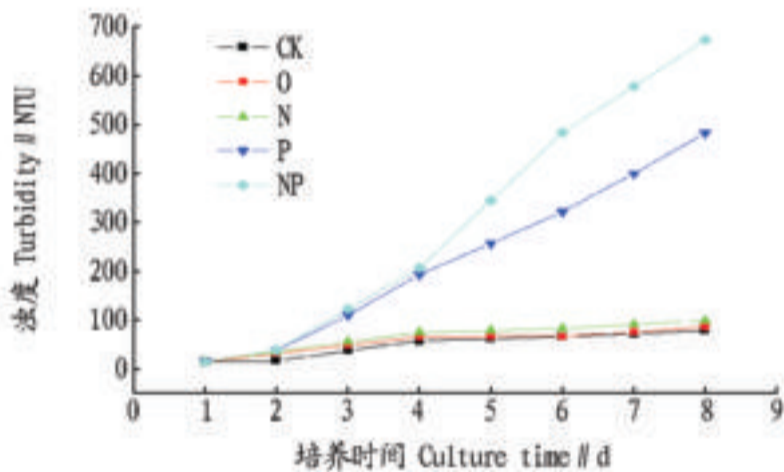


图4 处理后的水重新接入藻种培养结果

Fig.4 Result of algal culture in the treated Chaochu water

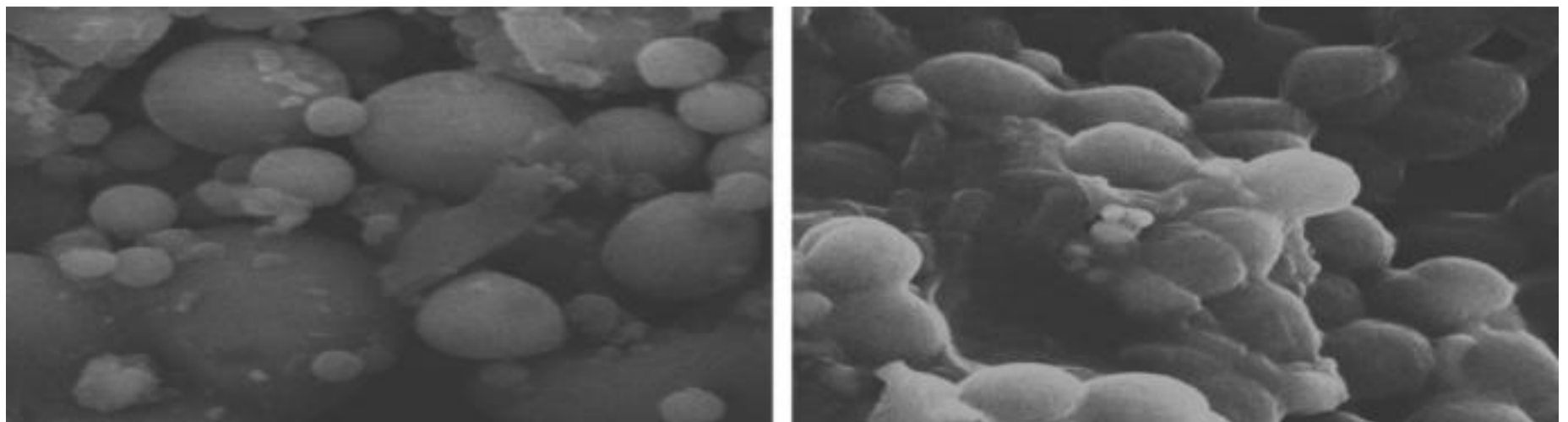
3 磁性混凝剂除藻机理的初步探讨

巢湖藻水中的污染物主要以胶体形式存在。胶体的结构复杂,由胶核、吸附层及扩散层3部分组成,胶核是胶体粒子的核心,由数百个至上千个分散固体物质分子组成。胶核表层拥有一层离子,称为电位离子,胶核因电位离子而带有电荷。为维持胶体离子的电中性,胶核表面电位离子层通过静电作用从溶液中吸引了电量与电位离子层总电量相等而电性相反的离子,这些离子称为反离子,它们会形成反离子层。这样,胶核固相的电位离子层与液相中的反离子层就构

成了胶体粒子的双电层结构。被吸引的反离子有一部分被胶核牢固吸引,并随着胶核一起运动,这部分反离子被称为束缚反离子,组成了吸附层;另一部分反离子距离胶核较远,胶核对其吸引力小,不随胶核运动,称为自由反离子,组成了扩散层。胶核、电位离子层和吸附层构成了运动单元,称为胶体颗粒^[2]。

胶粒与扩散层之间由于胶粒剩余电荷的存在而产生的电位,称为界面动电位或电位。电位在水处理中具有重要意义,要使胶体颗粒沉降,就需要破坏胶体的稳定性,促使胶体颗粒相互接触,形成较大的颗粒,减少胶粒的带电量,这可以通过压缩扩散层厚度,降低电位来实现。

磁性混凝剂具有物理吸附和化学絮凝的双重作用。磁性混凝剂可以释放出大量的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 正离子,有效降低或消除水中悬浮胶粒的电位,使其脱稳。同时,粉煤灰表面有许多凹槽和孔洞,能吸附这些脱稳胶粒;磁性混凝剂中含有氯化铁、氯化铝、硅酸等多种成分的絮凝物质,特别是硅酸的存在,能捕获悬浮颗粒,有利于絮凝的吸附;磁性混凝剂中的水解物质水解可形成许多复杂的多核络合物,这些络合物不断缩聚反应,逐渐形成高分子聚合物,随着缩聚反应的不断进行,聚合物的电荷不断升高,这更有利于吸附废



注:左图为对照放大8000倍;右图为处理后的絮体放大5000倍。

Note : Left . Control amplified for 8000 times ; Right . Treated fractal amplified for 5000 times .

图5 扫描电镜观察照片

Fig.5 Photos of SEM observation

$$\text{信息熵: } H(x) = - \sum_{i=0}^{255} p_i \log_2 p_i$$

其中 $EN(i, j)$ 表示位置为 (i, j) 的灰度值; i, j 分别表示象素的行值和列值。

遥感图像纹理属于非结构化的自然纹理, 方差可用来描述区域内灰度变化的总体性质, 并对不同图像空间的纹理反应比较敏感: 能量反映了纹理的全局均匀性程度, 熵反映了图像空间灰度分布的非均匀程度。

使用滑动窗口法对图1的遥感图像进行纹理特征提取, 采用的窗口大小有 $3 \times 3, 5 \times 5, 7 \times 7, 9 \times 9$, 滑动窗口里计算的特征参量是方差, 由于滑动窗口的大小不同而导致最终显示效果有所不同, 但显示得不明显, 为了突出这种差异性, 下面采用了两种方式来增大显示效果的差异: 采用滑动窗口大小分别为 $3 \times 3, 9 \times 9$ 对应的特征矩阵进行显示。由于二者窗口的大小差别较大, 从边长的角度来说, 后者是前者的3倍, 从滑动窗口的面积来说, 差距扩大为9倍, 通过观察最终效果图可以发现这二者生成的图件差别非常明显; 滑动窗口滤波后生成的方差特征矩阵如果用灰度显示的话, 由于人眼对灰度不敏感, 人眼一般能够辨认十几种灰度级, 则最终显示的效果不明显, 而人眼对彩色的分辨能力比识别灰度强得多, 借助仪器人眼能够识别13 000多种颜色, 所以在这里采用假彩色代替灰度进行显示, 灰度值比较小的用蓝色表示, 值大的用金黄色表示, 灰度值分布居于中间的则采用红色表示。具体效果见图3。

通过多次试验, 滑动窗口内计算的特征参量如采用能量和信息熵时, 特征矩阵的值域有所不同。分别将其值域放大或缩小到 $[0, 255]$ 后进行假彩色显示, 其效果与方差特征矩阵显示效果差别不是很明显, 但在细微处有所差别, 这是由于各自计算的特征参量不同造成的。

5 结论与展望

(上接第6422页)

水中悬浮的胶体杂质。

图5中的右图是磁性絮体的SEM照片。由图5可知, 磁性混凝剂为藻类等弱磁性物质提供有效的吸附表面, 且磁粒子产生的微弱磁场对带电荷的胶粒有较强的吸引力, 两者快速结合而形成紧密的磁性絮体, 在磁场作用下实现藻类和水的有效分离。

4 结论

(1) 该研究首次使用自制磁性混凝剂处理藻华暴发时期的巢湖富营养化水体, 可迅速有效地将藻类移出水体, 同时降低水体中总氮、总磷的含量(尤其是磷), 从根本上抑制藻华的再次暴发, 且材料成本低廉, 标本兼治, 具有较强的可推广性。

(2) 磁性混凝剂的最佳投加量为 200 mg/L , 巢湖原水经过处理, 浊度、COD、总氮、总磷的去除率分别为 97.38% , 78.09% , 51.01% 和 97.08% 。

(3) 处理后的水样经过细胞毒性检测, 用巢湖原水处理的细胞存活率与处理后的水相当, 可初步推断磁性混凝剂对水体的处理不会带来新的污染。

由图3可见, 滑动窗口法在提取纹理特征方面效果比较明显, 图1中颜色较白的网状区域和周围的区域纹理特征类似, 应该属于相同或相近的地质状况, 但由于其颜色较白, 和周围的地物差别很大, 这对图像的人工解译具有一定的干扰性, 但是在假彩色合成图上, 没有看到类似的网状区域, 该区域与周围的区域差异不大。滑动窗口法能够从纹理的角度上对遥感图像进行特征提取, 同时能够排除波谱信息的干扰, 这对遥感图像的人工解译非常有用。

由图3可见, 滑动窗口 3×3 的特征矩阵在空间上表示得较细腻, 在细节上的表现能力比较好, 但图件显得比较琐碎, 特征矩阵异常值显示得不明显, 显然这是由于窗口过小造成的。当滑动窗口大小变为 9×9 时, 则可以通过颜色的不同明显地看出纹理分布区域, 但在边缘部分显得比较模糊, 这是因为这样大小的滑动窗口使小目标面积扩大, 致使目标定位精度下降, 说明用滑动窗口大小为 9×9 来衡量遥感图像中纹理的大小及其分布不是很合适。经上述分析可知, 针对某一种纹理, 应该有一个最优滑动窗口大小与其对应, 建议在实际应用中, 应根据具体情况选择窗口的大小。

参考文献

- [1] 黄颖端, 李培军, 李争晓. 基于地统计学的图像纹理在岩性分类中的应用[J]. 国土资源遥感, 2003, 57(3): 45-49.
- [2] 邢立新, 吕凤军, 潘军, 等. 遥感蚀变信息场的确立及其信息提取[J]. 理论研究, 2006(4): 12-14.
- [3] 刘泓. 纹理图像的分析与识别研究[D]. 上海: 上海大学, 1999.
- [4] 王晓鹏, 谢志清, 伍跃中. ETM图像数据中矿化蚀变信息的提取——以西昆仑塔什库尔干地区为例[J]. 地质与资源, 2002, 11(2): 119-122.
- [5] 吕凤军, 邢立新. 遥感蚀变信息提取应用研究[J]. 新疆地质, 2004, 22(4): 435-437.
- [6] 张万良. 遥感岩性识别研究的发展趋势——遥感与航空放射性信息集成[J].
- [7] 吴艳. 多传感器数据融合算法研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2003.
- [8] 闫莉萍. 多尺度数据融合状态估计算法研究[D]. 洛阳: 河南大学, 2000.
- [9] 赵天均. 像素级图像融合技术研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2004.

(4) 磁性混凝除藻及富营养化元素的初步机理为: 磁性混凝剂为藻类等弱磁性物质提供有效的吸附表面, 在磁性混凝剂的混凝作用下形成磁性絮体, 采用磁分离法使其与水体分离。

参考文献

- [1] VASCONCELOS V M, PEREIRA E. Cyanobacteria diversity and toxicity in a wastewater treatment plant (Portugal) [J]. Wat Res, 2001, 35: 1354-1357.
- [2] RUIZ G M, RAWINGS T K, DOBBS F C, et al. Global spread of microorganisms by ships [J]. Nature, 2000, 408: 49-50.
- [3] MACKENZIE E. Alien invaders [J]. New Scientist, 1999, 162(2183): 18-19.
- [4] RIGBY G. From ballast to bouillabaisse [J]. Science, 2000, 289(5477): 241-242.
- [5] BEITH B. Harmful algal blooms [J]. Bio Science, 1998, 48: 12.
- [6] CODD G A. Cyanobacterial toxins: the perception of water quality and the prioritisation of eutrophication control [J]. Ecological Engineering, 2000, 16: 51-60.
- [7] 闫海, 潘纲, 张明明. 微囊藻毒素研究进展[J]. 生态学报, 2002, 22(11): 1968-1975.
- [8] WANG S B, WU H W. Review Environmental-benign utilisation of fly ash as lowcost adsorbents [J]. Hazardous Material, 2006(36): 482-501.
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [10] 陈灏, 潘纲, 张明明. 藻细胞不同生长阶段的海泡石凝聚除藻性能[J]. 环境科学, 2004, 25(6): 22-25.
- [11] 朱丽霞, 程乃乾, 高信曾. 生物学中的电子显微镜技术[M]. 北京: 北京大学出版社, 1983.
- [12] 王金梅, 薛叙明. 水污染控制技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.