

黏土絮凝沉降铜绿微囊藻的动力学及其作用机理

潘纲, 张明明, 闫海, 邹华, 陈灏(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, E-mail: gpan@mail.rcees.ac.cn)

摘要:研究了 26 种天然黏土矿物凝聚沉降铜绿微囊藻的动力学过程。在投加量为 $0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时按平衡除藻率和除藻速率将 26 种黏土分成 3 类。第 1 类矿物(滑石、三氧化二铁、海泡石、四氧化三铁、高岭土等)的 8 h 平衡除藻率大于 90%, 去除 50% 藻细胞所需时间 $t_{50} < 30 \text{ min}$, 去除 80% 藻细胞所需时间 $t_{80} < 2.5 \text{ h}$ 。第 2 类黏土(轻质页岩、陶土、凹凸棒、累托土、伊利土等 7 种)的 8 h 平衡除藻率为 50% ~ 80%, $t_{50} < 2.5 \text{ h}$, $t_{80} > 5 \text{ h}$ 。第 3 类黏土(铁矾土、云母、沸石、浮石、硅藻土、高钾长石和石英等 14 种)的 8 h 平衡除藻率低于 50%, $t_{50} \geq 8 \text{ h}$ 。当投加量逐步降低到 $0.2 \sim 0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 25 种黏土矿物的 8 h 平衡除藻率均降到 60% 以下, 只有第 1 类黏土中的海泡石仍接近 90%。与黏土相比, 在 $0.02 \sim 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 投加量下单独使用聚合氯化铝(PAC)时的 8 h 平衡除藻率均低于 40%。进一步对海泡石进行电性改性后发现, 虽然黏土颗粒表面电位的提高(pH 7.4 时, Zeta 电位由 -24.0 mV 提高到 $+0.43 \text{ mV}$)可以显著加快海泡石的除藻速率, 但其平衡除藻率并没有显著提高。在分析了本研究中的凝聚机理后提出: 架桥网捕作用可能在黏土-藻凝聚过程中发挥了十分关键的作用, 增强黏土对藻细胞的架桥网捕作用可能是今后进一步提高除藻效率、大幅度降低投加量的一个重要方向。

关键词: 铜绿微囊藻; 黏土; 水华; 絮凝; 机理; 改性; 架桥网捕; 电中和

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)05-10-0001

Kinetics and Mechanism of Removing *Microcystis aeruginosa* Using Clay Flocculation

Pan Gang, Zhang Mingming, Yan Hai, Zou Hua, Chen Hao(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China E-mail: gpan@mail.rcees.ac.cn)

Abstract: Twenty-six natural clays were studied for their kinetics of flocculating and removing algal cells of *Microcystis aeruginosa*. According to the 8 h equilibrium removal efficiencies and removal rates at a clay-loading of $0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, all the 26 clays were classified into three categories. Type-I clay, which includes talc, ferric oxide, sepiolite, ferroferric oxide, and kaolinite, has an equilibrium removal efficiency greater than 90%, a t_{50} (time needed to remove 50% of the algae) of less than 30 min, and a t_{80} (time needed to remove 80% of the algae) of less than 2.5 h. Type-II clay, which includes argillaceous rocks, attapulgite, rectorite, illite, and argil, etc., has an equilibrium removal efficiency of 50% ~ 80%, a t_{50} of less than 2.5 h, and a t_{80} of more than 5 h. Type-III clay consists of 14 minerals, including laterite, zeolite, mica, clinoptilolite, pumice, tripoli, feldspar and quartz, etc. with the removal efficiency less than 50%, and $t_{50} \geq 8 \text{ h}$. When the clay loading was decreased to $0.1 \sim 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the 8 h equilibrium removal efficiencies for 25 clays declined to below 60%, except for sepiolite, a Type-I clay, which maintained around 90%. After the sepiolite was modified with Fe^{3+} to increase its surface charge (Zeta potential from -24.0 mV to $+0.43 \text{ mV}$ at pH 7.4), the initial removal rate was increased remarkably although its 8 h equilibrium removal efficiency was not improved substantially. As a comparison, the 8 h equilibrium removal efficiency of PAC was no greater than 40% at loadings of $0.02 \sim 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Following the analysis of the flocculation mechanism it was concluded that the effect of bridging and netting may

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20177029); 国家“十五”重大科技专项(2002AA60101); 中国科学院“百人计划”项目
作者简介: 潘纲(1958~), 男, 博士, 研究员, 博导, 主要从事环境化学、天然水体修复技术、吸附及其在环境和多相催化中的应用等研究。本文所述技术已申请国家发明专利。
收稿日期: 2003-04-01; 修订日期: 2003-05-12

play a key role in the clay-algae flocculation processes, which may be important for selecting and modifying clays to improve significantly the removal efficiency.

Key words: *Microcystis aeruginosa*; clays; algal blooms; flocculation; mechanism; clay modification; bridging and netting; electrostatic neutralization

近 10 年来,有害藻类在天然水体中的暴发日益严重,已经成为全球瞩目的环境灾害^[1].过量繁殖的水华藻类严重恶化了水质,影响了水体的生态、渔业、景观等功能,甚至威胁到饮用水的安全.研究和开发安全、高效、廉价的水华控制技术不仅在国际上具有重要的科学意义而且也是我国目前急待解决的重大环境问题之一.

至今,国内外学者已研究了多种治理水华的方法(如化学法、机械法、生物法等)^[1, 2],但各法都存在着相当的缺陷,仍没有一套安全、高效、廉价的综合治理集成技术.化学法^[3](如化学杀藻剂)虽可快速杀藻,但由于可能造成其他的毒、副作用,越来越多地被认为不宜在天然水中使用.另外,杀藻法也可造成藻毒素的加速释放^[4].机械法^[2]往往基于“取出”的思想(如气浮船、捞藻过滤等),虽然可使取出的藻不再污染原水体,但由于效率特别是成本的限制,一般只适用于小水塘或局部高藻水域的临时处理.基于“取出”的技术往往无法高效、廉价地应用于大面积水华的治理,而“大面积”正是该环境灾害的特点和难点.生物法^[5, 6]特别是生态修复的方法对于小范围、固定区域内藻华的防治是重要的方法.但这类方法往往需要事先投入巨大的人造工程,以创造并控制抑制藻华所需水生植物(如沉水植物在透明度低或缺乏适当底泥的水底难以生存)或动物生存的条件,因而见效慢、成本高,较难普遍适用于大面积、突发性藻华的治理.若用病毒控藻,则除了要克服在大面积水域中控制病毒的浓度及其生存环境的困难外,也较难在突发期内针对特定藻种快速培养出大量可以专一杀灭这种藻的病毒以及克服藻华对病毒产生的抗性及免疫性^[7].若用水生动物食藻、抑藻则应首先排除藻毒素经食物链传递的可能性.另外,由于单细胞藻类的光合作用效率是一般植物的 5 倍左右^[8],所以水生植

物在与单细胞藻类竞争氮、磷及生长中并不一定占有优势,这会影响到所建生态系统的稳定性与有效性.传统凝聚剂的方法(如复合聚合铝、聚合铁和聚合铝铁等)在废水处理中已有广泛的应用,但随着各国环境法规的建立和完善,在天然水中使用这类化学试剂被认为是不安全和没有前途的.况且现有商品凝聚剂不仅成本高而且除藻效率很低^[9].近年来,国际上倡导利用污染物作为能源来治理环境污染,即变废为宝的研究理念^[10](如垃圾的转化和利用).当水华污染面积巨大,而且由于效率/成本的限制不可能处处构筑工程用来控制间歇性、突发性水华污染时,将藻华污染原位清除并通过天然的生物地球化学过程将其转化为有利于水环境生态的促进因子可能是具有战略意义的研究方向^[11].最近 Anderson 在 Nature 上撰文指出,使用天然无毒廉价的黏土凝聚除藻可能是最有希望治理这一环境污染的方法.

关于黏土对藻细胞的凝聚作用,国内外已有一些报道^[1, 3, 9, 11 ~ 22].文献^[12 ~ 18]考察了高岭土、蒙脱土等黏土对多种赤潮藻的凝聚机理,认为黏土荷电性和粒度是关键的影响因素.通过酸改性、引入正电胶粒等方法对黏土进行电性改性后,不同程度地降低了黏土的使用量. Han 等^[20]根据弹道理论和 DLVO 理论分析了黏土凝聚藻细胞的各种影响因素,也指出黏土与藻细胞的荷电性及粒度是影响凝聚效率的最重要参数. Mario 等^[21]的研究又向实际应用迈出了一步,考察了 25 种天然黏土矿物对几种赤潮藻的凝聚作用,发现凝聚作用较强的 12 种黏土主要由蒙脱石矿和 Florida 磷酸盐黏土构成.藻去除率为 90 % 的最低投加量为 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (初始藻浓度约为 $10^4 \text{ cells} \cdot \text{mL}^{-1}$).目前黏土除藻领域中存在的主要问题是:①最低有效投加量仍然太高($> 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).主要原因是现有研究涉及的黏土种类不够广泛,可能有更高

效的黏土尚未被发现。②缺少藻凝聚动力学方面的基础研究,而在停留时间短的水体中凝聚效果完全由动力学决定。目前文献中的实验大都是在很小的试管中(10~50 mL)^[12, 21]测定“平衡”除藻率,尚未见凝聚速率方面的研究,也缺乏能有效表达藻凝聚速率的方法和参数。③天然水体中藻细胞和黏土颗粒均带负电,其凝聚机理与常规混凝不同,因此有待进一步发现黏土-藻凝聚独特的作用机理,以指导寻找更高效的黏土和更有效的黏土改性方向。④研究的藻种多限于赤潮藻,对于淡水水华常见藻类——微囊藻的黏土凝聚则鲜见报道。

针对以上所述问题,本文通过较大体积(500 mL)的 jar test 实验系统测定了 26 种天然黏土矿物对淡水藻华优势藻种——铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)的凝聚动力学,提出了用 t_{50} (凝聚沉降 50%藻所需的时间)和 t_{80} (凝聚沉降 80%藻所需的时间)以及瞬时反应速率来定量表征或比较各黏土的除藻速率。按 8 h 平衡除藻率和除藻速率对黏土凝聚除藻效能进行了归类分析,发现海泡石具有优良的藻凝聚性能,并对其独特的凝聚机理进行了探讨。这些分类数据及方法对实际筛选高效凝聚除藻黏土矿物具有重要的指导意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料

(1) 试剂 实验中所用的试剂: NaCl, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaOH, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 戊二醛, 钼酸, 乙醇等均为分析纯; 聚合氯化铝(PAC), Al_2O_3 含量为 15.6%, 盐基度 $B = 1.4$ (青岛钰泉环保有限公司)。

(2) 藻种 铜绿微囊藻 *Microcystis aeruginosa* 469 购自中科院武汉水生生物研究所国家淡水藻种库(FACHB), 编号为 FACHB-469。其培养条件为: $24 \pm 1^\circ\text{C}$, 1000 lx 左右光照强度, 光暗比 L:D=12:12, HGZ 培养基。

(3) 黏土矿物 实验中所使用的黏土颗粒(见表 1)均经过烘干, 180 目筛分, 粒度小于 74 μm ; 四氧化三铁和三氧化二铁为化学试剂(A. R.)。

(4) 分析仪器 722 型光栅分光光度计(北京光学仪器厂), ZR3-6 混凝实验搅拌机(深圳中润水工业科技发展有限公司), LRH-250-G 型光照培养箱(广东省医疗器械厂), Orion pH 计, JEOL JS M-35CF 扫描电镜仪(日本电工)。

1.2 实验方法

(1) 凝聚实验 当铜绿微囊藻达到指数生长期时, 将其在 12 000 r/min 下离心收获, 并用 0.5% 的 NaCl 溶液配成一定浓度的藻液($4.78 \times 10^6 \text{ cell} \cdot \text{mL}^{-1}$, 在波长 680 nm 处的光密度值为: $\text{OD}_{680\text{nm}} = 0.100$)。称取一定量的黏土颗粒于 800 mL 烧杯中, 加入 500 mL 藻液, 立即开始搅拌。搅拌参数为: 600 r/min 下搅拌 4 min, 然后 50 r/min 下搅拌 2 min, 静置并开始计时。于液面下 3 cm 处逐时(0, 4, 24, 84, 234, 480 min)取样, 测定上清液浊度(NTU)和藻细胞的数量(通过测定叶绿素 a 后由相应的换算关系得到)。

(2) NTU 的测定^[24] 参照《水和废水检测分析方法(第三版)》中推荐的测定方法。

(3) 叶绿素 a(Chl-a, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 含量的测定^[25] 在液面下 3 cm 处取样 15 mL, 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤。将滤膜连同其上的藻细胞充分溶解于 5 mL 90% 的丙酮溶液中, 5000 r/min 下离心 10 min, 取上清液在 665 nm 波长处测定其吸光值($A_{665\text{nm}}$)。并由如下关系式计算叶绿素 a 的含量: $\text{Chl-a}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 13.4 \times A_{665\text{nm}}$ 。

(4) 电镜样品准备 在黏土投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的情况下做藻凝聚实验(实验操作同上)。实验体系静置 8 h 后, 取少量沉积物, 用 1% 的钼酸固定样品, 然后进行临界点干燥, 喷金, 电镜观察。

(5) 海泡石的提纯 称取一定量海泡石(70 目), 分散于蒸馏水中, 配制成 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的悬浮液, 搅拌均匀后静置 30 min。将上清液离心分离, 收集海泡石沉积物, 烘干、研磨后过 180 目筛, 经 X 衍射分析证实, 所得海泡石纯度达 90% 以上。

(6) 海泡石的电性改性 称取一定量的海泡石(180 目, 纯度大于 90%), 分散于 1000

mg·L⁻¹ 的 Fe³⁺ 溶液中(用 NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O 配制).常温振荡 5h,离心.烘干,研磨后过 180 目筛即得改性海泡石.

2 结果与讨论

2.1 黏土的藻凝聚效能

由于藻细胞内部往往含有气泡,不易沉降.因此,要产生良好的藻凝聚效果黏土矿物须同时具有良好的藻凝聚能力和较快的沉降速度.为此,本文首先在 0.7 g·L⁻¹ 投加量下考察了 26 种黏土矿物的藻凝聚情况.并按平衡除藻率和除藻速率对它们进行了分类比较.

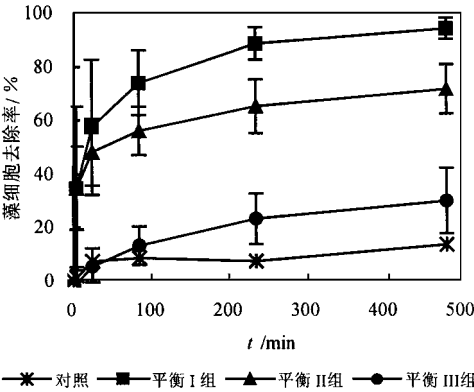


图 1 黏土矿物凝聚沉降铜绿微囊藻细胞的动力学曲线

(26 种黏土矿物根据 8 h 平衡除藻率(%)分成了 3 组:I, II, III.图中误差线表示了各组黏土除藻百分率的变化范围,黏土投加量:0.7 g·L⁻¹.具体的分组情况见表 1.)

Fig.1 Kinetic curves of flocculating *Microcystis aeruginosa* cells using clay minerals
(26 clays were grouped into three groups (I, II, III) by comparing the removal efficiency of cells at 8 h. Error bars showed the variation of the removal efficiency of clays in each group. The detailed grouping is summarized in Table 1. The initial algal concentration was about 4.78×10^6 cells·mL⁻¹, the clay-loading was 0.7 g·L⁻¹).

2.1.1 8 h 平衡去除率

图 1 为 26 种黏土对铜绿微囊藻细胞的凝聚动力学曲线.它们反映了不同时刻黏土的除藻百分率.从图 1 可见,5 h 后凝聚沉降过程基本达到平衡,所以,把 8 h 的黏土除藻百分率定义为 8 h 平衡除藻率.为便于分析讨论,对 26 条曲线进行了聚类分析处理(采用统计软件

SPSS 10.0,图 2 亦同),根据黏土的 8 h 平衡除藻率将它们分成平衡 I、II、III 3 组(分组情况详见表 1),图中各曲线的误差棒表示该组中所有黏土除藻百分率的标准偏差.其中平衡 I 组的 7 种黏土矿物或氧化物(滑石、三氧化二铁、海泡石、四氧化三铁、高岭土、轻质页岩、陶土等)均显示了较高的藻凝聚性能,其中滑石、海泡石、三氧化二铁、四氧化三铁和高岭土的 8 h 除藻率 > 90 %.平衡 II 组黏土(焊条厂海泡石、凹凸棒、硅泥、累托土和伊利土等)的 8 h 平衡除藻率为 50 % ~ 80 %.平衡 III 组黏土(铁矾土、云母、斜发沸石、轻骨料浮石、膨润土、白泥、沸石、浮石、火山渣、硅藻土、瓷土、高钾长石和石英等)的藻凝聚效率低于 50 %,基本不具备实用的除藻价值.

2.1.2 除藻速率

为了计算黏土的除藻速率,首先对 26 种黏土凝聚动力学过程中的各数据点(0, 4, 24, 84, 234, 480 min)进行拟合.结果发现,各黏土的凝聚动力学过程均可用方程

$$Q_t = [1 - \exp(k \cdot t^{1/2})]$$
 (1)

定量模拟(表 2,相关系数均大于 0.89),相应的除藻速率为:

$$R_t = dQ_t / dt = -0.5 Q_0 \cdot K \cdot \exp(k \cdot t^{1/2}) / t^{1/2}$$
 (2)

其中, Q_t 为静置沉降 t (min) 时的除藻量($\times 10^6$ cells·mL⁻¹), Q_0 为凝聚体系中原有的总藻量($\times 10^6$ cells·mL⁻¹), K 为凝聚沉降速率常数(min^{-1}), R_t 为 t (min) 时刻的除藻速率[$\times 10^6$ cells·(mL·min)⁻¹].根据公式(2)可计算出各个时刻的凝聚速率,然后对其进行聚类分析,将它们分成速率 a、b、c 3 组,结果如图 2 和表 3 所示.图 2 中各曲线的误差棒为该组中所有黏土除藻速率的标准偏差.笔者提出 2 种表达藻凝聚速率的方法或参数.一是根据公式(2)算出任意 t (min) 时刻的瞬时除藻速率.如图 2 中 a、b、c 3 组的初始 1 min 除藻速率分别为: $0.298 \times 10^6 \sim 0.41 \times 10^6$, $0.182 \times 10^6 \sim 0.254 \times 10^6$ 和 $< 0.92 \times 10^6$ cells·(mL·min)⁻¹.并且较快的速

率主要集中在凝聚静置过程的前 10 min 内,10 min 之后凝聚速率显著降低(图 2).另一个直观有效的比较不同黏土凝聚除藻速率的方法是根

表 1 黏土矿物凝聚除藻的性能分组与综合分类(3 类,共 26 种黏土)

Table 1 Twenty-six clays were classified into categories based on the grouping in equilibrium removal efficiency (group I , II , III) and the removal rate (group a , b , c) according to the linkage distance of cluster analysis (SPSS 10.0)

综合分类	平衡分组	速率分组	黏土矿物名称	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	主要矿物成分	产地或来源
第 1 类	I	a	滑石(70 %) ¹⁾	2.58 ~ 2.83	滑石,菱镁矿,石英	辽宁海城
	I	a	三氧化二铁	4.9 ~ 5.3		化学试剂(AR)
	I	a	海泡石(90 %)	2.5	海泡石,滑石	湖南株洲
	I	a	四氧化三铁	5.2		化学试剂(AR)
	I	b	高岭土(80 %)	2.6 ~ 2.63	高岭石,石英,伊利石	浙江
第 2 类	I	b	轻质页岩	2.23 ~ 2.28	石英,钾长石	内蒙古
	I	b	陶土	2.6 ~ 2.8	石英,高岭石,伊利石	北京海淀
	II	b	焊条厂海泡石	2 ~ 2.5		湖南株洲
	II	b	凹凸棒(70 %)	2.05 ~ 2.3	坡缕石,石英	安徽
	II	b	硅泥	2.6 ~ 2.65	石英,高岭石	湖南醴陵
	II	c	累托土 ²⁾ (80 %)	2 ~ 3	累托石,云母,高岭石	
	II	c	伊利土(65 %)	2.6 ~ 2.9	伊利石,长石,石英	浙江
第 3 类	III	c	铁矾土	2.75 ~ 3.0	方解石,石英,蒙脱石	河北
	III	c	云母	2.7 ~ 3.5		河北灵寿
	III	c	斜发沸石	2.16	石英,沸石,长石	山东
	III	c	轻骨料浮石	2.7 ~ 2.84	长石,蒙脱石,石英	黑龙江长白山
	III	c	膨润土 ²⁾ (92 %)	2 ~ 2.7	蒙脱石	
	III	c	白泥	2.6 ~ 2.8	蒙脱石,石英	湖南株洲
	III	c	沸石	2 ~ 2.3		云南昆明
	III	c	浮石-搓脚石	2.3 ~ 2.4		北京
	III	c	镜泊湖浮石	2.7 ~ 2.84		黑龙江镜泊湖
	III	c	火山渣	2.7 ~ 2.84	斜长石,石英,赤铁矿	浙江
	III	c	硅藻土	0.4 ~ 0.9	美蛋白石	吉林
	III	c	瓷土	2.6 ~ 2.8		北京海淀
	III	c	高钾长石	2.54 ~ 2.62	钾长石,云母	湖南长沙
	III	c	石英(90 %)	2.65	石英	河北灵寿

1) 括号中数值为黏土的纯度; 2) 从国家建材工业局地质研究所购得的标准物质

同黏土凝聚初期与后期速率的变化很不相同,至少需用能代表初期(如 t_{50})和后期(如 t_{80})的 2 个以上的直观参数才能较全面地表述其凝聚速率.当然这只是一种有用但粗略地表达、比较方法,要准确地描述全程速率可用公式(2),用它还可算出任一时刻地瞬时速率.只是从应用的角度看瞬时速率不如 t_{50} 和 t_{80} 更直观和便于使用.另外,笔者建议用 t_{50} (t_{80})直观表达 8 h 以内的除藻速率.当沉降时间远远大于 8 h 时,这 2 个参数已没有多少实际意义.a, b, c 3 组的平均动力学参数见表 3.

2.1.3 黏土的综合凝聚除藻效能比较分析及分类

根据图 1 和图 2 中的分组,从平衡除藻能力(主要因素)和除藻速率(第 2 因素)的结合上对黏土的综合除藻效能进行分类评估.从表 1 ~ 3 和图 1 ~ 2 可见,平衡 I 组的滑石、三氧化二铁、海泡石、四氧化三铁、高岭土等 5 种黏土矿物 8 h 平衡藻去除率 > 90 %,而且在长时间内始终保持了较快的沉降性能(t_{50} 分别为 9.3, 19.2, 15.3, 21.6, 25.6 min; t_{80} 分别为 50.3, 103.8, 82.7, 116.7, 138.0 min),平均 t_{50} < 30 min, t_{80} < 2.5 h,将其归为综合第 1 类黏土.对于综合第 2 类,8 h 平衡藻去除率为 50 % ~

表 2 黏土凝聚除藻的动力学数据(26 种)¹⁾

Table 2 Kinetic data set for the flocculation of algae using clays						
综合分类	平衡分组	速率分组	黏土矿物	除藻速率 $\times 10^6 /$ cells $\cdot$ (mL $\cdot$ min) $^{-1}$	去除 50 %藻细胞 的用时 $t_{50}/$ min	去除 80 %藻细胞 的用时 $t_{80}/$ min
第 1 类	I	a	滑石(70 %)	$R_t^{1)} = 3.516 t^{-0.9532}$	0.00026	6.0
	I	b	三氧化二铁	$R_t = 1.783 t^{-0.8393}$	6.2	115.4
	I	b	海泡石(90 %)	$R_t = 2.034 t^{-0.8573}$	3.1	83.4
	I	b	四氧化三铁	$R_t = 1.415 t^{-0.8006}$	13.9	146.3
	I	b	高岭土(80 %)	$R_t = 1.906 t^{-0.8546}$	4.7	120.2
第 2 类	I	c	轻质页岩	$R_t = 0.069 t^{-0.2538}$	115.7	217.1
	I	c	陶土	$R_t = 0.195 t^{-0.4751}$	118.1	289.1
	II	b	焊条厂海泡石	$R_t = 1.835 t^{-0.8748}$	8.3	352.4
	II	c	凹凸棒(70 %)	$R_t = 0.413 t^{-0.6190}$	100.3	344.3
	II	b	硅泥	$R_t = 2.303 t^{-0.9340}$	1.8	2171.3
	II	b	累托土(80 %)	$R_t = 1.183 t^{-0.8487}$	104.4	2331.9
	II	b	伊利土(65 %)	$R_t = 0.949 t^{-0.8138}$	142.7	1781.5
第 3 类	III	c	铁矾土	$R_t = 0.026 t^{-0.2612}$	456.9	863.3
	III	c	云母	$R_t = 0.386 t^{-0.7306}$	871.0	4985.2
	III	c	斜发沸石	$R_t = 0.048 t^{-0.3929}$	624.5	1354.4
	III	c	轻骨料浮石	$R_t = 0.270 t^{-0.6814}$	943.0	4122.7
	III	c	膨润土(92 %)	$R_t = 0.155 t^{-0.5953}$	865.1	2763.3
	III	c	白泥	$R_t = 0.085 t^{-0.5384}$	1373.8	3803.0
	III	c	沸石	$R_t = 0.005 t^{-0.0370}$	605.9	987.0
	III	c	浮石-搓脚石	$R_t = 0.111 t^{-0.5804}$	1519.5	4657.5
	III	c	镜泊湖浮石	$R_t = 0.078 t^{-0.5548}$	2192.9	6302.0
	III	c	火山渣	$R_t = 0.035 t^{-0.3979}$	1123.8	2453.0
	III	c	硅藻土	$R_t = 0.002 t^{+0.1183}$	564.7	859.7
	III	c	瓷土	$R_t = 0.001 t^{+0.1334}$	956.7	1448.3
	III	c	高钾长石	$R_t = 0.050 t^{-0.6641}$	99950.6	405010.0
	III	c	石英(90 %)	$R_t = 0.017 t^{-0.4749}$	12318.3	30149.0

1) 所有除藻速率拟合曲线的相关系数均大于 0.89.

表 3 速率 a, b, c 3 组的平均动力学参数

Table 3 The average kinetic parameters for the removal rate groups of a, b, c						
类别	除藻速率 $\times 10^6 /$ cells $\cdot$ (mL $\cdot$ min) $^{-1}$	相关性 R^2	去除 50 %藻细胞 的用时 $t_{50}/$ min	去除 80 %藻细胞 的用时 $t_{80}/$ min	30 min	
					除藻量 $\times 10^6 /$ cells $\cdot$ mL $^{-1}$	除藻率/ %
a	$R_t = 3.5160 t^{-0.9532}$	1.0000	0.00026	6.0	4.123	86.3
b	$R_t = 1.7016 t^{-0.8603}$	1.0000	11.4	329.0	2.737	57.3
c	$R_t = 0.1209 t^{-0.5682}$	0.9993	1003.1	2978.8	0.525	11.0

80 %, $t_{50} < 2.5$ h, 但 $t_{80} > 5$ h. 平衡 III 组中黏土的 8 h 平衡藻去除率低于 50 %, 速率较慢, t_{50} 远远大于 8 h, 基本不具有实用除藻能力, 全部归为综合第 3 类黏土. 综合分类、平衡分组以及速率分组总结于表 1 和表 2.

化学分析结果表明, 黏土的藻细胞凝聚性 能和其[$Al_2O_3 + MgO$]含量有一定的正相关性 (图 3, 相关系数 $r = 0.77$), 其中 MgO 含量较高时黏土的藻去除率似乎更高(如海泡石和滑石). 这可能与这些氧化物所代表的特定结构有

关,可能是具有特定结构的黏土促进了藻凝聚.

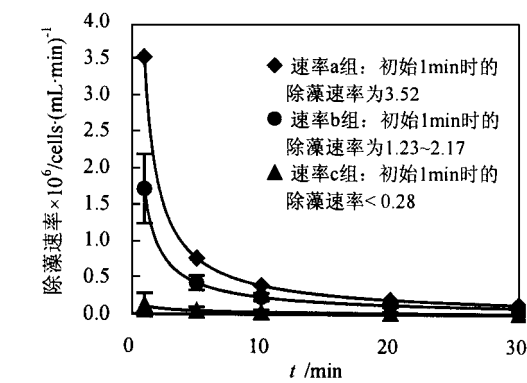


图 2 黏土除藻的速率曲线分组

(26 种黏土矿物根据初始 1 min 时的除藻速率分成了 a, b, c 3 组,图中误差线表示了各组黏土除藻速率的变化范围,具体的分组情况见表 1 和表 2)

Fig.2 Twenty six clays were grouped into three groups (a, b, c) according to the initial (1 min) removal rate (The detailed grouping was summarized in Table 1. The initial algal concentration was $4.78 \times 10^6 \text{ cells} \cdot \text{mL}^{-1}$, and the clay-loading was $0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

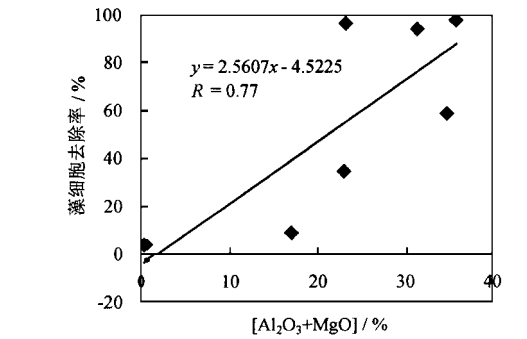


图 3 黏土的凝聚能力与其[Al₂O₃ + MgO]含量的相关性

Fig.3 Correlation between the removal efficiency and the content of [Al₂O₃ + MgO] in clays

2. 1. 4 投加量对黏土矿物藻凝聚效能的影响

图 4 为不同黏土投加量下的藻细胞凝聚效率曲线.从图 4 可见,虽然在 $0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的投加量下,滑石具有比海泡石更快的凝聚速度和相近的平衡除藻率($>96\%$),但随着投加量的降低,滑石的平衡除藻率则显著降低,当投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,藻细胞的去除率降为 60% 左右,

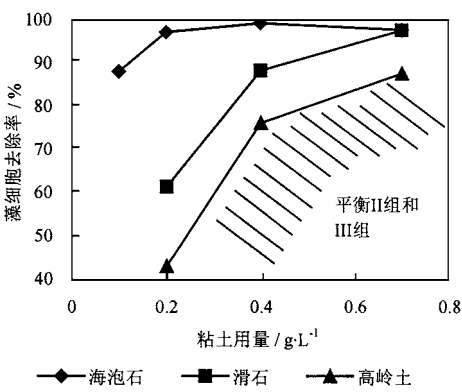


图 4 除藻效率随黏土投加量的变化曲线

Fig.4 Removal efficiencies of *Microcystis aeruginosa* at different clay dosage

高岭土降低到 40% .其它黏土(第 2 和第 3 类)的藻凝聚效果则更差,多在高岭土之下的斜线区域.只有海泡石仍保持了较高的藻凝聚效果,在 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的投加量下,8 h 平衡除藻率可达 97% (图 5).此外,8 h 后海泡石几乎完全沉降(原水浊度去除 98%),它在上清液中残留浊度仅为 2.4 NTU .而投加量降低到 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,海泡石仍保持近 90% 的平衡除藻率.这体现了海泡石优良的藻凝聚能力,同时也暗含了海泡石可能具有与其它黏土不同的藻细胞凝聚机理和特性.

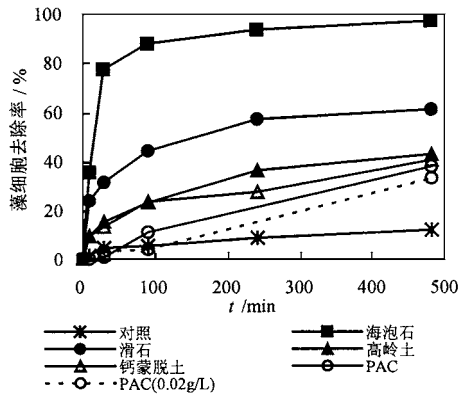


图 5 低投加量下 ($0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 第 1 类黏土矿物及 PAC 凝聚沉降铜绿微囊藻的动力学曲线 (其中虚线为 PAC, 使用量为 $0.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.5 Kinetic curves of flocculating *Microcystis aeruginosa* by type I clays and PAC at low dosage of $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (dotted line: PAC dosage of $0.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; The initial algal concentration was $4.78 \times 10^6 \text{ cell} \cdot \text{mL}^{-1}$)

另外,从图 5 中看出,单独使用聚合氯化铝 (PAC) 并不能有效地凝聚去除藻细胞,在 $0.02 \sim 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 投加量下 PAC 的藻凝聚能力基本不变,平衡除藻率均低于 40 %.

2.2 凝聚机理分析

如以上实验所示,与高岭石、蒙脱石和滑石等黏土相比,海泡石具有更优良的蓝藻凝聚性能,因此有必要深入考察其可能存在的独特藻凝聚机理.

根据 DLVO 凝聚理论,除了水动力学和水质条件 (pH 和离子强度等) 外,相互凝聚颗粒间的范德华引力和静电斥力在凝聚过程中发挥着重要的作用.因此,在藻细胞和黏土的凝聚体系中,两者的带电性质、颗粒形状、粒度、密度等性质都影响着它们的凝聚行为^[12~20].

2.2.1 电性分析

几种黏土颗粒和铜绿微囊藻细胞的带电性质如图 6 所示.像多数藻细胞一样,铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa* 469) 细胞也显负电性,在 $\text{pH} = 7.5 \sim 8.5$ 时 (本实验凝聚体系 pH 范围) 保持在 -10.0 mV 左右.高岭石、滑石、蒙脱石和海泡石也如大多数的黏土一样带负电.但是,相对其他黏土,海泡石和 Ca²⁺ 蒙脱石电位更

接近 0 电位,中性 pH 下大约为 $-20.0 \text{ mV} \sim -30.0 \text{ mV}$.根据 DLVO 凝聚理论,水溶液中海泡石和 Ca²⁺ 蒙脱石黏土颗粒与藻细胞间的静电斥力应相对较小,应该更容易凝聚藻细胞.但事实上海泡石的藻凝聚性能要远优于 Ca²⁺ 蒙脱石,甚至高负电性的滑石和高岭石也优于 Ca²⁺ 蒙脱石 (图 6).这说明,黏土的荷电性并不是黏土凝聚藻细胞的唯一决定因素,可能有其他的因素与电性协同或单独发挥着更重要的作用.

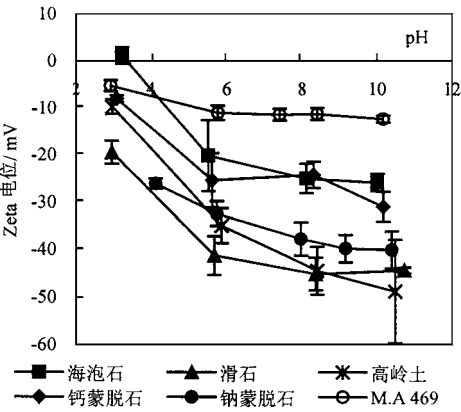


图 6 黏土和藻细胞颗粒的电动电位曲线

Fig. 6 Zeta potentials of clay particles and algal cells as a function of pH (The particles and cells were dispersed in 0.5 % NaCl solution)

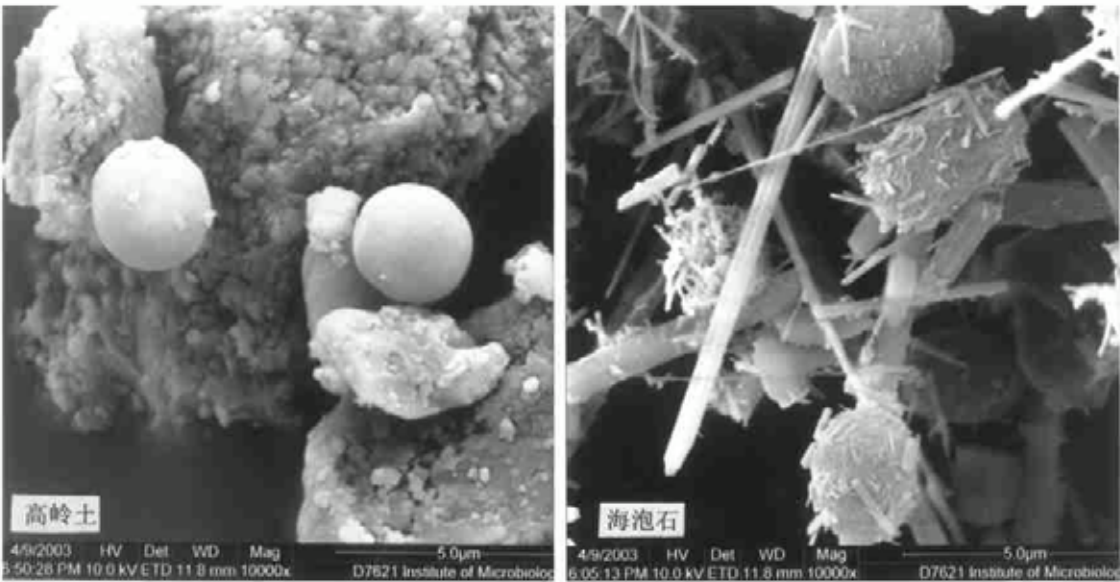


图 7 藻和黏土颗粒凝聚体扫描电镜照片

Fig. 7 SEM image of the floc of clay particles and algal cells

2.2.2 凝聚体形态分析

图 7 为高岭土和海泡石在藻凝聚过程中形成的絮体的扫描电镜照片.从图 7 可见,海泡石颗粒多呈纤维棒状,并且在水溶液中易于聚集成簇,相互交织成网状.这种形态和特性可使海泡石在凝聚过程中易于对水样中藻细胞产生架桥网捕作用.图 7 也显示海泡石周围附着网捕了很多数量的藻细胞.与此相对照,滑石、高岭土和蒙脱石黏土呈不规则的颗粒状(限于篇幅,本文未列出滑石和蒙脱石的电镜照片),它们分散存在,凝聚网捕的藻细胞也较少.另外,从图 7 中可见,藻细胞在凝聚过程中始终保持完整的球状形态,说明黏土凝聚除藻过程未使藻细胞破裂.因而不会象化学杀藻剂那样促使藻细胞内藻毒素的释放.

2.2.3 电性改性研究

文献报道^[23],海泡石化学式为: $\text{SiO}_2 \cdot \text{Mg}_8 \text{O}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_{48} \cdot \text{H}_2\text{O}$,表面带有羟基,属碱性,极易吸附正电金属离子,且金属离子价数越高越易被吸附. Fe^{3+} 是海泡石的特征吸附离子,它能使海泡石的电动电位由负值变为正值(中性 pH 下).据此,对海泡石和 Na⁺蒙脱石(作为对比)进行 Fe^{3+} 改性研究.

海泡石和 Na⁺蒙脱石改性后,其电动电位特性如图 8 所示.从中可见,海泡石 Fe^{3+} 改性后,其电动电位大幅提高.尤其在中性环境下,改性后海泡石可带正电.这使得它更易于和藻

细胞发挥电中和作用.实验证实,改性后的海泡石具有更快的除藻速率(图 9),达到相同的凝聚效果需要的投加量亦有所降低(约降低 50%). $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的改性海泡石的 t_{80} 也由约 100 min 降到 $< 10 \text{ min}$.但是低于 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的投加量时,改性海泡石的除藻效率锐减,说明电性改性的方法对提高黏土凝聚效力有限. Na⁺蒙脱石经 Fe^{3+} 改性后,电位略有上升($\text{pH} = 7.9$ 时,由 -37.8 mV 到 -32.0 mV),其相应的藻凝聚能力的提高也很有限.

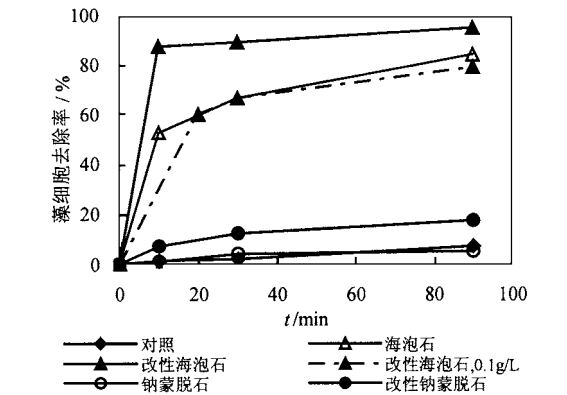


图 9 改性海泡石凝聚沉降铜绿微囊藻细胞的动力学曲线
(投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中虚线改性海泡石使用量为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.9 Kinetic curves of flocculating *Microcystis aeruginosa* cells by modified sepiolite particles
(The initial algal concentration was about $4.78 \times 10^6 \text{ cell} \cdot \text{mL}^{-1}$. The clay dosage was $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, dotted line was modified sepiolite at dosage of $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

所以,虽然黏土的电性对其藻凝聚发挥着较重要的影响,但仅靠电性并不能完全解释本实验中所有的现象.黏土的结构形态或其聚集形态可能通过网捕作用或与电荷协同作用发挥了更加重要的作用.这一认识可能对设计与寻找更有效的黏土及其改性方法,大幅度提高除藻效率降低投加量具有重要的指导意义.

3 结论

(1) 对 26 种黏土凝聚除藻效率进行了分类.系统测定了各类黏土的 8 h 平衡除藻率,并

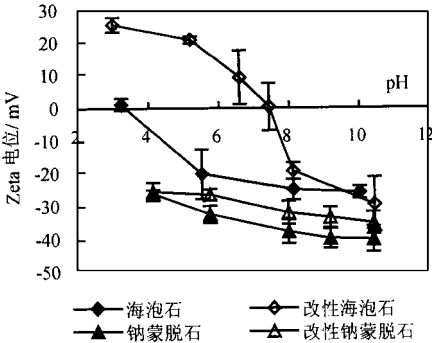


图 8 海泡石改性前后电动电位曲线对比

Fig.8 Zeta potentials of Fe^{3+} modified sepiolite and Na⁺ Mont. particles
(Particles were dispersed in 0.5% NaCl solution)

分析得到各黏土的动力学模拟方程及相应的 t_{50} 、 t_{80} 值。

(2) 发现海泡石具有比其它矿物更强的除藻效率。在淡水-铜绿微囊藻体系中,黏土投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,25 种黏土的除藻率均下降到 60 % 以下,只有海泡石保持了 97 % 的平衡藻去除率。海泡石电性的提高(Fe^{3+} 改性)加快了海泡石的除藻速率,但不能大幅度提高平衡除藻率。

(3) 对凝聚机理分析讨论后发现,黏土颗粒的荷电性并不是凝聚除藻的唯一决定因素。黏土矿物的结构与电性协同所构成的架桥网捕作用可能在黏土凝聚除藻中发挥了更重要的作用。

参考文献:

- 1 Anderson D M. Turning back the harmful red tide. *Nature*, 1997, **388**: 513 ~ 514.
- 2 赵章元. 我国江河湖海除藻的治标与治本浅析. *生态与自然保护*, 2000, (8): 29 ~ 30.
- 3 俞志明等. 治理赤潮的化学方法. *海洋与湖沼*, 1993, **24** (3): 314 ~ 317.
- 4 Angeline K Y Lam et al. Chemical control of hepatotoxic phytoplankton blooms: implications for human health. *Water Research*, 1995, **29**(8): 1845 ~ 1854.
- 5 Datta S, Janaa B B. Control of bloom in a tropical lake: grazing efficiency of some herbivorous fishes. *Fish Biology*, 1998, **53**(1): 12 ~ 24.
- 6 万登榜等. 污水稳定塘除藻的可行性技术研究. *应用与环境生物学报*, 1995, **5**(sup.): 84 ~ 87.
- 7 Nagaski K et al. Growth characteristics of *Hav* and its possible use as a microbiological agent for red tide control. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, **65**(3): 898 ~ 902.
- 8 Becker E W. *Microalgae-Biotechnology and Microbiology*. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- 9 陈静生等. 滇池草海蓝藻清除应急药剂筛选现场试验研究. *云南环境科学*, 1999, **18**(2): 30 ~ 33.
- 10 Iranpour R et al. Environmental engineering: Energy value of replacing waste disposal with resource recovery. *Science*, 1999, **285** (5428): 706 ~ 711.
- 11 Pan G. A method for simultaneously clearing up harmful algal blooms and harnessing organic pollutants to promote the primary productivity in the sea. 1998, UK patent publication number: GB2337749.
- 12 Yu Zhiming et al. Application of clays to removal of red tide organisms I. Coagulation of red tide organisms with clays. *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, 1994, **12**(3): 193 ~ 200.
- 13 Yu Zhiming et al. Application of clays to removal of red tide organisms II. Coagulation of different species of red tide organisms with montmorillonite and effect of clay pretreatment. *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, 1994, **12**(4): 316 ~ 324.
- 14 Yu Zhiming et al. Application of clays to removal of red tide organisms III. The coagulation of kaolin on red tide organisms. *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, 1995, **13**(1): 62 ~ 70.
- 15 俞志明等. 用改性黏土去除赤潮生物的优化条件研究. *海洋与湖沼*, 1998, **29**(3): 313 ~ 315.
- 16 俞志明等. 黏土表面改性及对赤潮生物絮凝作用研究. *科学通报*, 1999, **44**(3): 308 ~ 311.
- 17 孙晓霞等. 黏土- MMH 体系对赤潮生物的絮凝作用机制研究. *海洋科学*, 1999, (2): 46 ~ 49.
- 18 宋秀贤等. 黏土- MMH 体系絮凝赤潮生物的动力学研究. *海洋与湖沼*, 2000, **31**(4): 434 ~ 440.
- 19 罗岳平等. 小球藻(*Chlorella vulgaris*)与高岭土在实验条件下的凝聚沉降行为研究. *环境科学学报*, 1998, **18**(3): 278 ~ 284.
- 20 Moo Young Han, Wontae Kim. A theoretical consideration of algae removal with clays. *Microchemical Journal*, 2001, **68**: 157 ~ 161.
- 21 Mario R Sengco et al. Removal of red and brown tide cells using clay flocculation. I. Laboratory culture experiments with *Gymnodinium breve* and *Aureococcus anophagefferens*. *Marine ecology progress series*, 2001, **210**: 41 ~ 53.
- 22 Sample I. Clay spray could spell death for algal blooms. *New Scientist*, 2000, **165**: 16.
- 23 古阶祥. 非金属矿物原料特性与应用. 武汉: 武汉大学出版社, 1992. 125 ~ 136.
- 24 国家环保局《水和废水检测分析方法》编委会编. 水和废水检测分析方法(第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1998. 97 ~ 99.
- 25 美国公共卫生协会, 美国自来水协会, 水污染控制联合会编写. 水和废水标准检验法(第十三版). 1971. 526 ~ 527.