

曹西华, 宋秀贤, 俞志明. 改性黏土除藻的絮凝形态学特征初步研究[J]. 海洋学报, 2017, 39(6): 33—42, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2017.06.004

Cao Xihua, Song Xiuxian, Yu Zhiming. Morphological attributes of modified clays coagulated with red tide algae[J]. Haiyang Xuebao, 2017, 39(6): 33—42, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2017.06.004

改性黏土除藻的絮凝形态学特征初步研究

曹西华^{1,2}, 宋秀贤^{1,2}, 俞志明^{1,2*}

(1. 中国科学院海洋研究所 海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 青岛海洋科学与技术国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266071)

摘要: 在理论上改性黏土絮凝体的形态变化对其除藻过程有指示作用, 可作为改性黏土用量和用法调控的依据, 本文探讨了现有絮凝颗粒形态学观测与分析方法在改性黏土除藻效率评价上的适用性。借助激光颗粒表征技术和电子显微成像技术, 本文观测了改性黏土除藻时的颗粒表面电性、粒径分布、絮凝体结构等絮凝形态学特征, 分析了其与除藻效率的相关性。结果表明, 现有观测方法可以表征改性导致的黏土颗粒 Zeta 电位反转、改性前后黏土在不同介质中的颗粒粒级分布差异、以及改性黏土与微藻形成絮凝体的多种显微结构; 但由于较大粒径絮体对现有方法观测结果的影响更大, 各种黏土的粒径特征与其除藻效率之间没有显著的相关性。现有观测方法获得的改性黏土颗粒形态特征仍不能反映其消除藻细胞的精细过程, 特别是由于缺乏有效的絮凝体形态分析方法而导致现有形态参数还不能指示除藻效率的变化, 亟需发展适用于改性黏土法除藻过程的颗粒形态分析新方法。

关键词: 赤潮治理; 改性黏土; 絮凝形态学; 絮凝体; 观测方法

中图分类号: X55

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2017)06-0033-10

1 引言

黏土法被认为是最有发展前景的赤潮防治方法^[1-2]。而改性黏土法可以大大提高黏土的除藻效率、显著降低材料用量^[3]。近 10 年来, 改性黏土法治理赤潮得到快速推广, 先后在我国从南到北的许多赤潮暴发水域内得到成功应用, 例如 2008 年在青岛奥帆赛场及邻近海应急消除 86 km² 卡盾藻赤潮、2011 年在深圳大运会大鹏湾赛场应急消除脆根管藻赤潮、2012—2016 年暑期北戴河近海微微型藻和夜光藻赤潮防治、2015—2016 年在防城港核电站冷源用水海域

应急消除囊型球形棕囊藻赤潮等。

改性黏土法消除赤潮被认为是一个黏土颗粒与赤潮生物细胞絮凝沉降的过程^[4-6]。对于不同改性黏土的除藻效率和作用机制已有大量实验研究^[7-12], 已有研究发现改性黏土材料的粒径大小^[7]、添加方式^[13]、浓度^[5-6]等都对最终的赤潮消除效率有影响。虽然迄今对于改性黏土除藻时的絮凝颗粒形态变化研究较少, 但对传统絮凝体系内颗粒的形态学研究发现, 颗粒形态对絮凝过程有重要影响^[14-16], 而且絮凝颗粒物形态变化对絮凝过程有重要指示作用^[17-19], 是实现絮凝过程定量化表征、加以必要调控的重要

收稿日期: 2016-12-14; 修订日期: 2017-02-01。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41576119); 国家自然科学基金委员会—山东省人民政府联合资助海洋科学研究中心项目(U1606404); 海洋公益性行业科研专项项目(201305003)。

作者简介: 曹西华(1975—), 男, 山东省新泰市人, 研究员, 主要从事赤潮防治研究。E-mail: caoxh@qdio.ac.cn

* 通信作者: 俞志明, 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事近海生态环境科学研究。E-mail: zyu@qdio.ac.cn

依据^[20–21]。先前的一些工作已对此做了一些有益探索,如基于分形原理对改性黏土消除赤潮藻过程的数值模拟^[22]、借助分形维数定量分析絮凝体形态变化^[23]等。为深入探讨改性黏土法除藻的机制和关键控制过程,仍亟需加强对改性黏土除藻过程中絮凝体形态变化的研究。

本文沿用絮凝科学领域传统的颗粒观测方法,借助激光颗粒表征技术观测了黏土改性前后在不同介质中的表面电位、粒度分布及其变化特点,并通过电子显微成像技术观察了改性黏土絮凝赤潮藻海洋卡盾藻(*Chattonella marina*)的颗粒形态和结构,分析了不同条件下改性黏土形成絮凝体形态变化的机制,并探讨了采用现有方法获取的絮凝体形态观测值在改性黏土除藻效率评价中的适用性。

2 材料与方法

2.1 实验材料

2.1.1 黏土与改性黏土

实验用黏土有 4 种,分别是江苏省矿源黏土 1 份,香港城市大学 AoE 实验室提供香港黏土 3 份。江苏黏土标记为 SK, AoE 提供黏土分别标记为 HK1、HK2 和 HK3。所有黏土使用前都在干粉状态下通过 300 目标标准筛。改性剂为聚合氯化铝(PACl),改性黏土制备方法参考文献^[3],不同改性黏土中改性剂比例按照质量比例调整。

2.1.2 赤潮藻培养

实验用海洋卡盾藻(*Chattonella marina*)由香港城市大学 AoE 实验室培养、提供。去除实验时赤潮藻处于指数生长期末期至平台期前期,细胞密度(6.5 ± 0.5) $\times 10^6$ cell/L。

另外,实验用去离子水为密理博纯水机生产的一级纯水;实验用海水为香港近海天然海水,盐度 31 ± 0.2 ,实验前经 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维素滤膜过滤,并采用 0.01 mol/L NaOH 调整 pH 至与所用藻液 pH 相近,约为 8.5 ± 0.2 。

2.2 实验方法

2.2.1 颗粒表面电位测定

悬浮颗粒表面电位测定是在室温下借助激光电位分析仪(DELSA 440SX Zeta, Beckman Coulter, USA)完成。该仪器基于电泳光散射原理测定颗粒表面的动电位。当分散介质为去离子水时,可以直接获得实验条件下样品中颗粒的 Zeta 电位,当分散介质为海水和藻液时由于溶液介电性多变,获得结果为电

泳淌度。由于海水及藻液体系介电特征的多变性,在本研究中该体系下的电泳淌度没有转换为 Zeta 电位,在数据处理时仅在相同体系下进行横向比较。样品测定时,将黏土或改性黏土样品按照 0.2 g/L 分散在不同介质中,涡旋混匀后滴加样品入仪器测试腔。

2.2.2 颗粒粒度测定

粒度测定是采用湿法激光粒度分析仪(LS13320, Beckman Coulter, USA)完成的。实验时将黏土或改性黏土加入到 100 mL 去离子水、海水或藻液中,配制成 0.2 g/L 悬浊液,涡旋搅拌 30 s ,全部转移到粒度分析仪样品腔,采用蠕动泵(在所有样品测定过程强度固定)促使颗粒物在样品腔内悬浮循环。

2.2.3 颗粒的显微观测

采用虹吸法收集去除实验试管底部的沉积颗粒物,室温下采用戊二醛、多聚甲醛与锇酸混合物固定样品,乙醇梯度脱水, HMDS 干燥,在环境扫描电镜(XL30 Esem—FEG, FEI/ Philips, USA)下观察,拍照。

2.2.4 赤潮藻去除与沉降实验

赤潮藻去除实验方法参照文献^[12],本实验增加了颗粒沉降率观测。实验时容器为 10 个 1 L 烧杯(其中 2 个为备用),每个烧杯内加入 1 L 海洋卡盾藻,添加改性黏土至 0.2 g/L ,采用玻璃棒慢速搅匀约 1 min 后开始计时,分别在 0 min 、 5 min 、 10 min 、 20 min 、 30 min 、 40 min 、 120 min 和 240 min 时取出一只烧杯,从上层虹吸 400 mL 悬浊液,采用 whatman GF/F 滤膜过滤后按照重量法^[24]测定悬浮物重量,同时测定悬浮液中海洋卡盾藻细胞密度变化,分别计算微藻去除率^[12]和改性黏土颗粒沉降率。改性黏土颗粒沉降率计算公式同微藻去除率的,但其中不同时期的藻密度由同时期的悬浮颗粒物重量替代。

2.2.5 数据处理与分析

数据正态性检验采用 Shapiro-Wilk 检验(origin8.5, originLab, USA),相关性分析采用双样品 t 检验(origin8.5, originLab, USA)。

3 实验结果

3.1 不同黏土在不同介质中的分散特征

在不同介质中,黏土改性前后的粒度分布都表现出良好的正态性(Shapiro-Wilk 检验, $P=0.05$, 图 1)。单一黏土在去离子水和海水中的粒度分布曲线几乎重叠,在 $2\sim 7 \mu\text{m}$ 处有一个弱峰,在约 $30 \mu\text{m}$ 处出现一个主峰,两种介质中的颗粒中值粒径(D50)分别为 $18.86 \mu\text{m}$ 和 $17.18 \mu\text{m}$ 。单一黏土在藻液中的粒度分

布曲线明显右移,主峰凸出,左侧弱峰明显压缩,D50增大为 26.23 μm 。黏土改性后的粒度分布曲线出现以下变化:在去离子水中主峰左侧曲线隆起、主峰高度变低,并且在右侧新增一个弱峰,D50 为 18.66 μm ;

在海水中分散时,左侧弱峰完全消失、主峰高度与单一黏土相同,但右侧的弱峰增高、尖锐,D50 为 20.71 μm ;加入藻液后,整个曲线明显右移,主峰进一步升高,两侧弱峰都有所降低,D50 为 53.2 μm 。

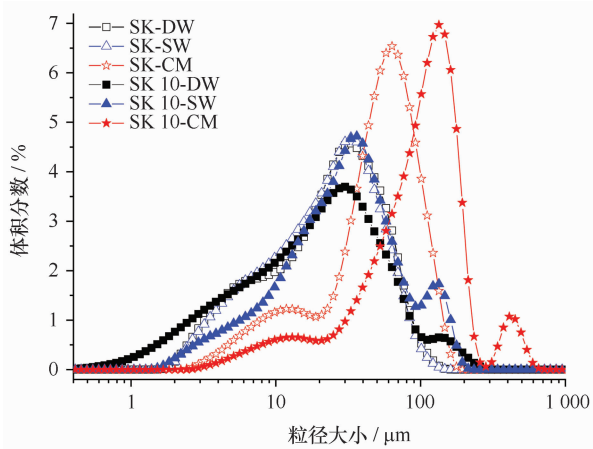


图1 黏土及改性黏土在不同介质中的粒度分布曲线(体积微分)

Fig.1 Particle size distribution curves of clay and modified clay in different media (differential volumes)

黏土为苏州高岭土(SK),改性黏土为 1/10 PACl 改性 SK(SK10),赤潮藻为海洋卡盾藻(CM),分散介质分别为去离子水(DW)和海水(SW)
Clay is Suzhou kaolin (SK), modified clay (SK10) is SK treated with 1/10 PACl, red tide algae is *Chattonella marina* (CM), dispersing agents include deionized water (DW) and seawater (SW)

不同矿源黏土及其改性后在不同介质中的粒级分布如表 1 所示。虽然实验前通过标准筛分别对各黏土粉体进行了统一过筛处理,但这些粉体进入水体后的粒度分布还是有明显差异,并且分散介质由去离子水转换为藻液后各种黏土的粒级都增大(表 1)。改性对黏土粒级的影响因分散介质而异:在去离子水中各种黏土的粒级分布并没有明显受到改性剂的影响,粒级阈值与未改性黏土的没有明显差异,但加入藻液后各种黏土的粒级阈值显著加大,而且不同改性

黏土之间的粒级分布差异仍然存在(表 1)。(D90-D10)/D50 值常用来判断颗粒粒度分布的幅度。在去离子水中,因矿源不同各种黏土的(D90-D10)/D50 值有一定差异,但改性前后该值没有明显变化。当介质变为藻液后,未改性黏土的(D90-D10)/D50 值出现较小变化,SK、HK1 略有降低而 HK2、HK3 升高;各种改性黏土的(D90-D10)/D50 值普遍增大,远高于其在去离子水中的值,说明藻液中的改性黏土颗粒不仅粒径变大,同时粒径分布也普遍变宽。

表 1 不同矿源黏土在不同介质中的粒级分布

Tab.1 Particle size grades of different clays in different media

		D10/ μm		D30/ μm		D50/ μm		D90/ μm	
		单一	复合	单一	复合	单一	复合	单一	复合
去离子水	SK	3.21	3.11	10.28	10.17	18.86	18.66	47.94	47.82
	HK1	1.62	1.57	3.25	3.18	6.76	6.71	33.11	32.05
	HK2	2.01	1.84	5.66	5.46	10.78	10.87	33.01	35.89
	HK3	2.08	2.17	5.56	5.68	10.58	10.98	33.01	33.01
藻液	SK	4.52	7.36	18.11	23.85	26.23	32.01	43.27	53.65
	HK1	2.61	6.16	7.45	23.97	13.52	34.21	31.89	69.62
	HK2	3.76	5.07	12.59	21.73	20.31	27.39	36.54	46.67
	HK3	3.15	3.50	9.80	10.00	17.11	22.00	35.87	39.78

注:改性黏土为 PACl/黏土=1/7.5;藻液为海洋卡盾藻。

改性黏土中的改性剂比例对其在不同分散介质中的粒级分布影响如图 2 所示。结果表明,改性剂比例变化对于黏土颗粒分散的影响会随分散介质特征而变化:若分散介质为去离子水,改变改性剂比例并没有影响改性黏土颗粒的粒级分布;但分散介质为藻液时,不同比例改性黏土的不同粒级阈值出现有规律性变化。当改性剂比例较低时($PACl/黏土 \leq 1/10$),随着改性剂用量的增加体系内颗粒的 D10、D30、D50

值都逐步降低,仅在改性剂比例超过一定值后($PACl/黏土 \geq 1/7.5$),继续增加改性剂用量时体系内颗粒粒级阈值才随之增大。高比例改性后颗粒的粒级阈值对藻液非常敏感,当改性剂比例为 $1/3$ 时体系内颗粒 D10 由淡水的 $3.05 \mu m$ 升为 $14.01 \mu m$,D30 值由 $10.44 \mu m$ 升为 $34.5 \mu m$,D90 值则由 $62 \mu m$ 升为 $92 \mu m$ 。

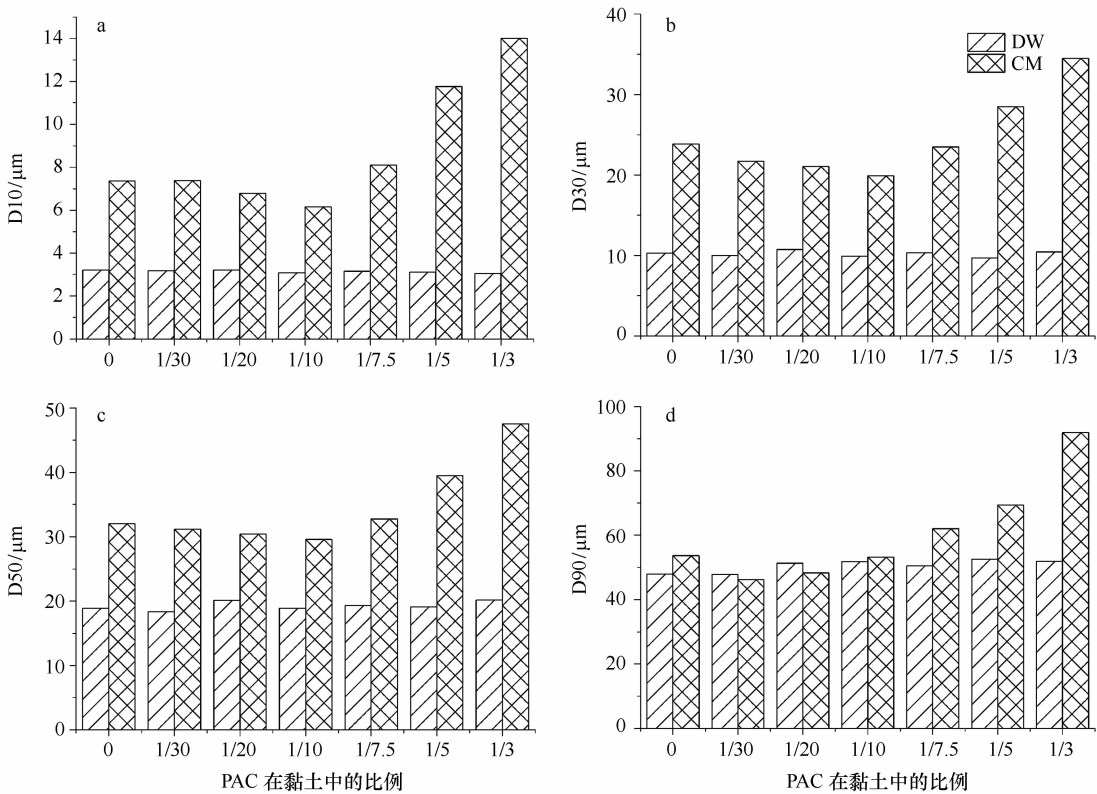


图 2 不同比例 PACl 改性黏土的粒级分布变化

Fig. 2 Particle size grades of modified clays with different PACl ratios

黏土为苏州高岭土(SK),赤潮藻为海洋卡盾藻(CM)

Clay is Souzhou kaolin (SK), microalga is *Chattonella marina* (CM)

3.2 改性处理对不同黏土 Zeta 电位的影响

在去离子水中,不同矿源黏土颗粒的 Zeta 电位都为负,且不同黏土之间有较大差异(图 3a);当添加 PACl 改性后的各种黏土 Zeta 电位都反转为正,且不同黏土间的电位差异变小(图 3b)。但将这些正电性的改性黏土加入藻液后,其表面电性(电泳淌度值)又回转为负(图 3c)。图 3d、图 3e 是不同比例改性黏土分别在去离子水和藻液中的颗粒表面 Zeta 电位变化:即便是添加少量改性剂,改性黏土颗粒在去离子

水中的 Zeta 电位即由负反转为正,但这些带有正电性的改性黏土加入到藻液后,其表面电性(电泳淌度值)都回转为负,只是高比例改性黏土的负电性略低(图 3e)。

3.3 不同黏土的除藻效率

未改性的不同矿源黏土除藻能力普遍较低,在 0.2 g/L 用量下除藻效率都低于 10% ;若在不同黏土经过比例为 $1/7.5$ PACl 处理后,各种黏土的除藻效率得以明显提高,但不同黏土提高的幅度并不相同

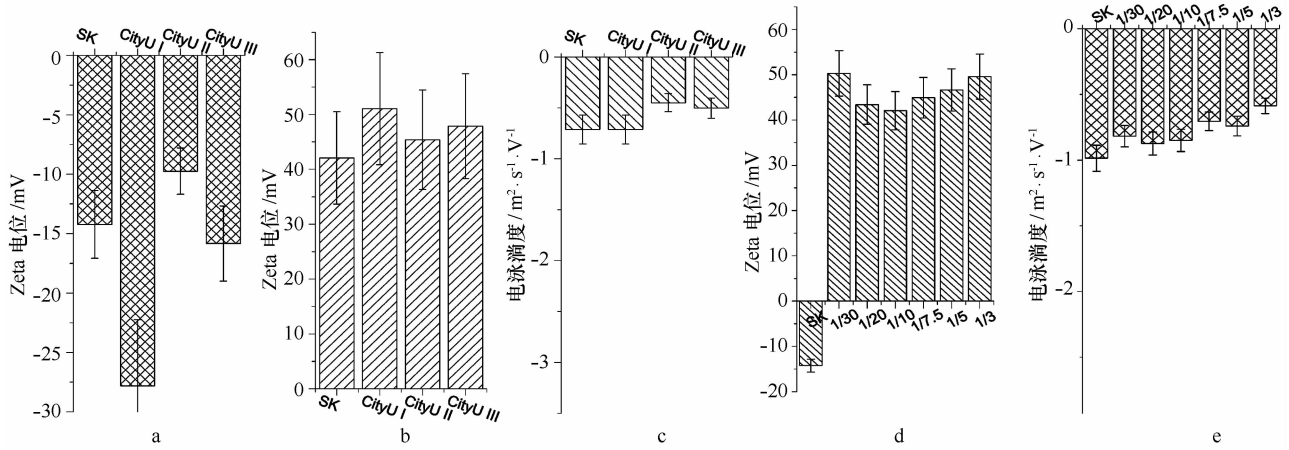


图3 不同黏土在不同介质中的表面电位

Fig. 3 Zeta potential of different clays or modified clays in different media

a. DW 中的不同矿源黏土, b. DW 中的改性后不同矿源黏土(1/10PACI), c. CM 中的改性后不同矿源黏土(1/10PACI), d. DW 中的不同比例 PACI 改性黏土(SK), e. CM 中的不同比例 PACI 改性黏土(SK)

Different clays in DW (a), different clays treated with 1/10 PACI in DW (b) and in CM (c), modified SK with different ratio of PACI in DW (d) and in CM (e)

(图 4a)。同一种黏土按照不同比例改性后的除藻效率如图 4b 所示,结果表明:随着改性黏土中 PACI 比

例的提高,其除藻效率迅速提高,1/5 比例时在 0.2 g/L 用量下的除藻效率可以超过 90%。

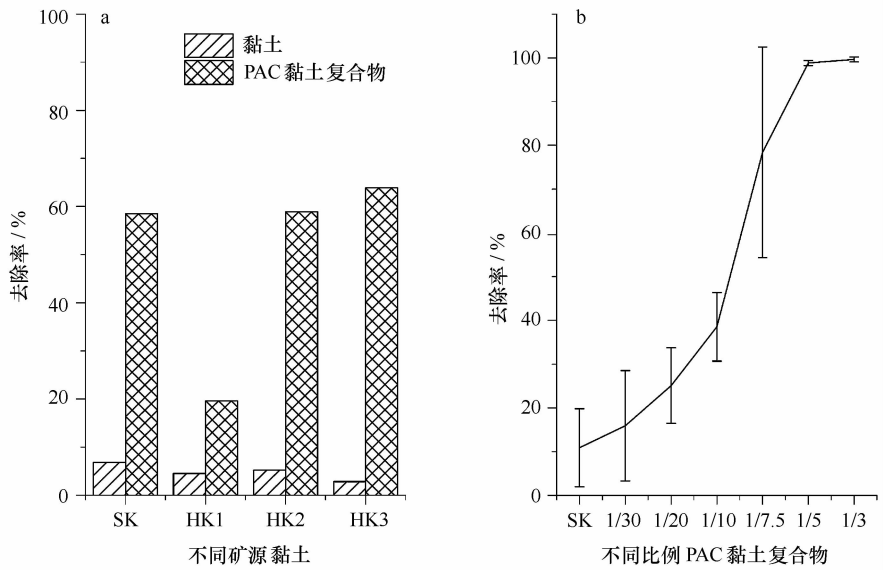


图4 不同黏土去除赤潮藻的效率

Fig. 4 Removal efficiencies of different clays or modified clays

藻液都为海洋卡盾藻,黏土或改性黏土用量都为 0.2 g/L, a. 改性黏土为 1/7.5PACI/黏土, b. 不同比例 PACI 改性高岭土(SK)

Microalga is *Chattonella marina*, dosage of clays or modified clays is 0.2 g/L. All clays is treated with 1/7.5 PACI (a), SK modified with different PACI (b)

在藻液中改性黏土的絮凝沉降是个快速过程,非线性拟合系数 r^2 为 0.981,约有 95%以上的颗粒会在

60 min 内脱离藻液上层;而藻细胞的沉降则相对要慢,非线性拟合系数 r^2 为 0.991,其沉降速度明显滞后

于黏土颗粒(图 5)。虽然实验开始后的 25 min 内体系内超过 60% 的大颗粒絮凝体都从上层沉降消除,但此时对应的藻细胞去除率仅为 15% (约为最终去除率的 18%),直到 240 min 以后,微藻细胞去除率才达到 81%。

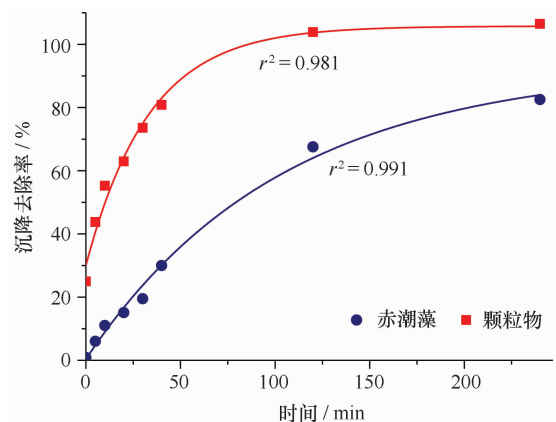


图 5 赤潮藻与悬浮颗粒物的沉降率对比

Fig. 5 Contrast of sedimental rates between clay particle and microalga

改性黏土为 1/10 PACI 改性 SK, 赤潮藻为海洋卡盾藻

Modified clay is 1/10 PACI-SK and microalga is *Chattonella marina*

3.4 黏土改性前后与赤潮生物细胞形成絮凝体的微观形貌

光学显微观察发现,未改性处理的黏土颗粒高度分散,体系中颗粒以分散的小粒径颗粒为主(图 6a);而改性处理后,体系内产生了大量的大颗粒絮凝体,多数絮凝体中包夹着藻细胞(图 6b)。在扫描电镜下进一步观察后发现,藻液中改性黏土与藻细胞作用后形成的絮凝颗粒有以下几种结构:(1)黏土颗粒包夹藻细胞:藻细胞外围被大大小小的黏土颗粒包围(图 6d),(2)细胞黏附在黏土颗粒外围:在大颗粒的絮凝体外周吸附着多个藻细胞形成更大的絮凝体(图 6e, 6f),(3)细胞-细胞或细胞单独沉降颗粒:这部分微藻细胞表面并没有观察到黏土,但发现细胞外表有明显的蜘蛛网状黏丝(图 6c),而这种黏丝在大絮体周边也存在(图 6f)。

4 讨论与分析

4.1 改性对黏土絮凝特征的影响

由于矿物内的同晶置换、晶格缺陷及端面吸附等原因,黏土颗粒表面常常带有负电荷^[25]。不同矿源黏土由于成矿机制的差异,在晶型结构和化学组成上也会有较大差异,即便是相同矿源的黏土矿物在化学

组成上也没有稳定性,因此黏土颗粒的许多物理化学特征都表现出异质性(heterogeneity)^[26]。比如黏土表面电荷异质性就是黏土颗粒表面的电荷分布不均匀,形成一些电荷中心,彼此之间电量有差异甚至电性不同。黏土表面电荷异质性可以使不同颗粒的不同电性中心之间产生静电引力,这是自然条件下黏土颗粒净表面电位为负值但仍具有一定絮凝聚结能力的原因之一^[26]。受絮凝作用影响,黏土在去离子水、海水或藻液中的粒度分布曲线都表现出很好的正态性(图 1),但由于不同矿源黏土在矿质上的差异导致其絮凝能力并不相同^[27],因此不同矿源黏土各粒级的阈值表现出差异(表 1)。实验发现同一种黏土在海水和去离子水中的粒度分布没有明显差异(图 1),这说明虽然海水的强电解质特征可能会通过压缩双电层、异性电荷吸附而减弱黏土粒子间的静电斥力作用,但并没有在粒子间产生新的絮凝作用力,体系内不能形成稳定性更强的大粒径颗粒聚集体,仅仅由静电斥力降低而提高的絮凝聚结作用比较脆弱,因此在采用激光粒度仪扰动模式下测定的各种黏土粒度分布在去离子水和海水之间并没有出现明显差异。

在黏土中引入改性剂 PACI 可以增强改性黏土颗粒的絮凝能力(图 1),但其絮凝行为明显受分散介质影响,且由于絮凝微观机制的多样化而导致不同粒级颗粒的絮凝行为复杂多变。在去离子水中,少量改性剂可以导致改性黏土颗粒 Zeta 电位反转(图 3),但电性反转对不同粒级颗粒的絮凝行为表现出不同效果的影响:粒径小于 10 μm 的小粒径颗粒不仅没有表现出絮凝聚集效果增强,反而是分散性提高,例如图 1 中 SK10-DW 粒度分布线左侧坡度加大,表 1 中颗粒各粒级的阈值降低;粒径大于 100 μm 的大粒径颗粒会进一步絮凝聚集增大,如在图 1 中 SK10-DW 粒度分布线右侧出现一个小峰,但这些大颗粒絮凝体在整个体系内的颗粒数量比例较少,因此实测结果表现为这部分大颗粒对体系粒级分布的 D90 几乎没有贡献。分析其中的原因是,小粒径黏土颗粒表面电性易受 PACI 正电大分子^[28]的影响而电性翻转,但由于粒径小、即便是局部形成 PACI 正电中心也可能会掩盖了整个颗粒表面的电性异质性,在小颗粒周围形成了高正电性离子氛围,因此在颗粒之间的静电作用由负-负相斥变成了正-正相斥,聚集能力不升反降;而在那些粒径较大的颗粒之间,颗粒表面电性异质性仍会在絮凝过程发挥作用,但受静电引力强度的限制和实验测定过程的扰动,因此体系内较大粒径颗粒的

分布并没有因静电作用力促成不同粒径颗粒数量的普遍增加,表现为粒度分布曲线右侧没有明显改观。如果分散介质为海水,对于小粒径颗粒(小于 10 μm)一方面受强介电质离子氛围影响而双电层被压缩,另一方面一些高价阴离子吸附在 PACl 正电中心而降低了颗粒的表面正电性,因此这部分改性黏土颗粒的

静电斥力被大大削弱而聚集能力增强、颗粒数减少,表现为粒度分布曲线左侧变为凹陷(图 1)。对于粒径较大颗粒,PACl 分子可以增强黏土颗粒表面的电性异质性,颗粒之间异电性中心之间的引力增强了颗粒之间碰撞聚集效率,从而会增加大颗粒絮凝体的数量,这是图 1 中 SK10—SW 主峰抬高的原因之一。

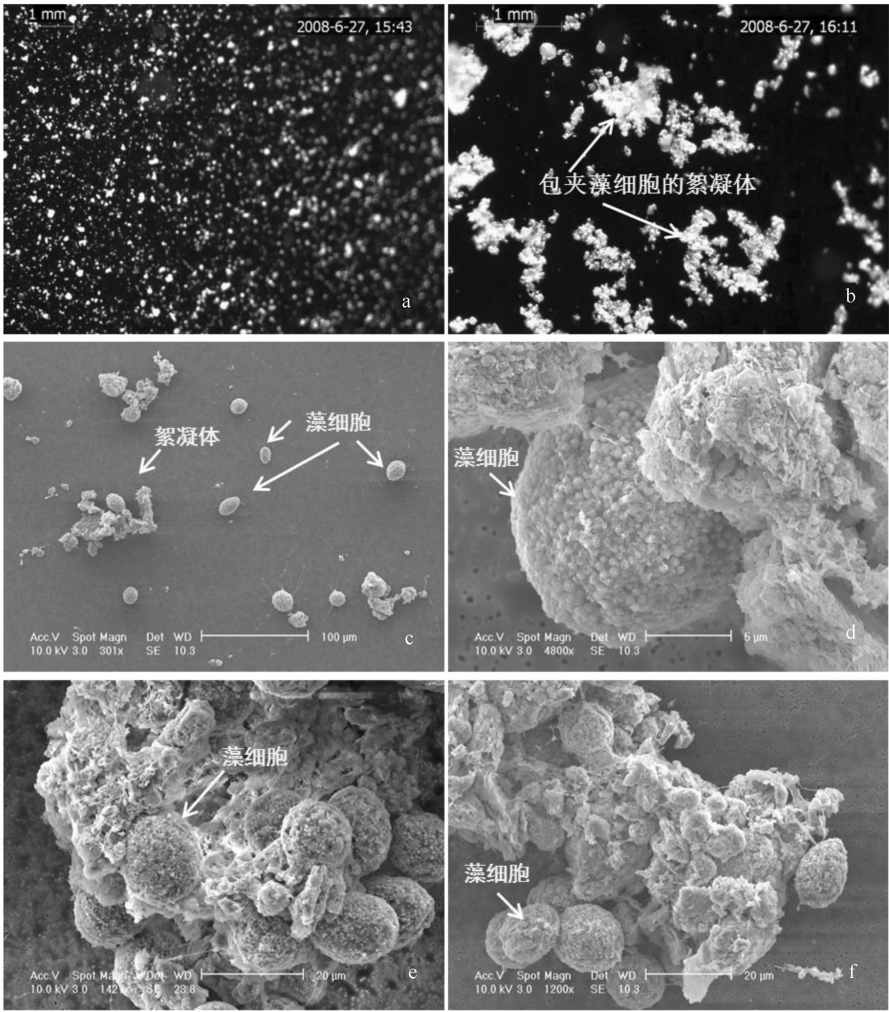


图 6 改性黏土絮凝赤潮藻的显微观察

Fig. 6 Microexamination of microalga coagulated by modified clay

黏土为苏州高岭土(SK),改性黏土为 1/10 PACl 改性高岭土,赤潮藻为海洋卡盾藻;光学显微镜下藻液中未改性黏土(a)和改性黏土(b)絮凝颗粒,SEM 下藻液中改性黏土与微藻细胞的絮凝颗粒(c,d,e,f)

Clay is SK, modified clay is 1/10 PACl/SK, microalga is *Chattonella marina*, Flocs of natural SK (a) and modified SK (b) in CM by optical microscope, and flocs of modified SK with CM (c, d, e, f) by SEM

另外,PACl 作为优良絮凝剂除了可以修饰粒子电性外,还可以通过架桥聚合作用^[29]提高颗粒的聚集。受引入 PACl 分子桥连作用影响,改性黏土聚集形成了部分较大粒径、且稳定性更强的絮凝体,因此在不同介质中的改性黏土粒度分布曲线右侧都出现

了一个新峰;但这个峰在去离子水中明显低于海水中的,说明海水中的高价阴离子对 PACl 的桥连絮凝作用有明显的提高,这符合长链絮凝剂需要阴离子聚沉作用影响的普遍规律。

4.2 改性黏土在藻液中的絮凝特征

无论改性与否,黏土颗粒的粒度分布曲线在藻液中都较在去离子水或海水中有个明显右移,颗粒中值粒径明显变大(图 1),说明各种黏土在藻液中的絮凝能力明显增强。相比较来看,改性后黏土的粒径增大更为明显,粒度分布曲线右移更大。在赤潮发生时,随着微藻生物量的急剧增殖,不仅水体中的微藻细胞、细胞聚集体、细胞碎屑等粒径较大的藻源有机质(PAOM)数量剧增,一些溶解态或胶体态的藻源有机质(SAOM)在水体中也同样快速增加^[29]。通常情况下,PAOM 和 SAOM 都显示负电性,同时具有较强的憎水性。当未改性黏土加入藻液后,颗粒较大的 PAOM 由于静电斥力(两种颗粒都带负电)而不易与黏土快速结合,小颗粒的 SAOM 因憎水性和数量众多而快速在黏土颗粒表面吸附,进而因憎水作用等引发小颗粒黏土聚集增大,从而导致未改性黏土在藻液中的粒度分布曲线显著右移(图 1)。改性后黏土加入藻液时,由于 PACl 在黏土颗粒表面增加了正电性中心,除了 SAOM 的吸附之外,PAOM 与黏土颗粒碰撞后结合效率也得以明显提高,而黏土与 PAOM 聚合体的憎水性又进一步提高了 PACl 桥连作用,因此在这些复合作用下体系内产生了更大粒径的聚集体,从而导致改性黏土的粒度分布曲线不仅主峰右移更大,而且右侧小峰的粒径更大。

4.3 现有方法下改性黏土粒度特征与除藻效率的相关性分析

对于不同矿源黏土的粒度分布与其除藻效率的相关性分析表明:未改性黏土的除藻效率与颗粒的粒度分布之间没有显著相关性(双样本 t 检验, $P=0.05$),这与未改性黏土与藻细胞絮凝作用较差的实际情况相符。如前文所述,未改性黏土在藻液中的颗粒絮凝聚结并不是以藻细胞参与为主,所形成絮凝体中缺乏藻细胞的参与(图 6a),导致其除藻能力普遍较低(图 4)。因此,未改性黏土的粒度分布与变化对于其去除微藻效率没有指示作用。

在改性黏土中引入 PACl 可以增大颗粒粒径,同时显著提高了其除藻效率,这说明改性黏土絮凝能力提高有助于除藻能力增强。但改性黏土在藻液中的颗粒粒径变化与除藻效率之间并不存在显著相关性(双样本 t 检验, $P=0.05$);而且沉降动力学实验结果也表明,改性黏土的除藻效率与颗粒沉降并不是等比例发生的(图 5):絮凝过程形成的颗粒大、稳定性好、沉降速率快的絮凝体并没有携带足够比例的赤潮藻

细胞下沉。在絮凝中后期形成的絮凝体虽然个体较小且沉降速度较慢,但它们对微藻沉降去除的贡献可能更大,而且当较大粒径黏土颗粒从藻液上层沉降消除后,藻细胞仍在继续沉降消除中。另外,当改性黏土中 PACl 比例增加时,相应的絮凝体粒径并不是单调增大的(图 2),而去除赤潮藻细胞的效率是持续增加的(图 4b)。因此,现有方法获得的改性黏土粒级分布还不足以指示其除藻效率。

总之,改性黏土絮凝法消除藻细胞是一个复杂的多机制过程,在颗粒沉降过程既有改性黏土颗粒之间的自身絮凝,也有改性黏土与微藻之间的异质颗粒絮凝,其中后者可能是决定除藻效率的关键过程。但这部分颗粒在体系内与絮凝形成的大颗粒混杂,易被掩蔽而不易被直接观测。而且现有絮凝分析方法并没有针对这部分颗粒进行针对性分析,所获得颗粒形态学特征与除藻效率之间不具有相关性。因此,现有颗粒形态分析方法所获得的结果还不能作为改性黏土施用过程定量调控的依据。

改性黏土法已被证明是具有高效去除赤潮生物能力、可作为工程化防控赤潮灾害的有效方法。为符合工程化运行的需要,改性黏土法的发展亟需有效的施用定量控制指标体系。虽然改性黏土絮凝体的形态变化在理论上可作为改性黏土用量和用法调控的依据,但仍需要发展精确有效的颗粒形态观察和分析方法,特别是构建基于改性黏土去除赤潮生物微观机制的除藻效率与颗粒形态变化的相关性。

5 结论

(1)改性可以有效调控黏土表面特征,从而影响其絮凝能力:在去离子水中,少量聚合氯化铝改性剂就可以反转黏土颗粒的 Zeta 电位;虽然改性处理对黏土颗粒在去离子水或海水中的粒级分布影响较小,但可显著增大其在藻液中的粒径。改性黏土去除微藻是一个异质颗粒间的多机制吸附、絮凝综合作用结果,可以形成多种微观结构的絮凝体。

(2)现有测量方法可以有效表征改性处理导致的黏土颗粒表面特征变化,但由于较大粒径絮凝体对观测方法的分析结果影响更大,改性黏土的粒径特征与除藻效率之间没有显著的相关性。因此,现有颗粒形态特征的分析方法还不能准确地反映改性黏土除藻效率,亟需发展适用于改性黏土法消除赤潮藻过程的颗粒形态表征方法。

致谢: 本研究得到了香港城市大学的 Rudolf Wu 教授, 香港大学的 Xiaoyan Li 教授的支持, 实验过程承蒙香港城市大学的徐景亮博士、沈敏博士, 香港大学的肖峰博士、Li Chen 博士协助, 在此谨致谢忱!

参考文献:

- [1] Anderson D M, Anderson P, Bricelj V M, et al. Monitoring and management strategies for harmful algal blooms in coastal waters[R]. Asia Pacific Economic Programme, Intergovernmental Oceanographic Commission of UNESCO, Technical Series No. 59. Paris, France: UNESCO, 2001:183
- [2] Anderson D M. Turning back the harmful red tide[J]. Nature, 1997, 388(6642): 513—514.
- [3] 俞志明, 邹景忠, 马锡年. 一种提高粘土矿物去除赤潮生物能力的新方法[J]. 海洋与湖沼, 1994, 25(2): 226—232.
Yu Zhiming, Zou Jingzhong, Ma Xinian. A new method to improve the capability of clays for removing red tide organisms[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 1994, 25(2): 226—232.
- [4] 俞志明, 邹景忠, 马锡年, 等. 治理赤潮的化学方法[J]. 海洋与湖沼, 1993, 24(3): 314—318.
Yu Zhiming, Zou Jingzhong, Ma Xinian, et al. The chemical means of controlling red tides[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 1993, 24(3): 314—318.
- [5] 俞志明, 宋秀贤, 张波, 等. 粘土表面改性及对赤潮生物絮凝作用研究[J]. 科学通报, 1999, 44(3): 308—311.
Yu Zhiming, Song Xiuxian, Zhang Bo, et al. Clay surface modification and its coagulation of red tide organisms[J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(3): 617—620.
- [6] Sengco M R, Li Aishao, Tugend K, et al. Removal of red- and brown-tide cells using clay flocculation. I. Laboratory culture experiments with *Gymnodinium breve* and *Aureococcus anophagefferens*[J]. Marine Ecology Progress Series, 2001, 210: 41—53.
- [7] Yu Zhiming, Zou Jingzhong, Ma Xinian. Application of clays to removal of red tide organisms I. Coagulation of red tide organisms with clays[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 1994, 12(3): 193—200.
- [8] Yu Zhiming, Zou Jingzhong, Ma Xinian. 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[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 1994, 12(4): 316—324.
- [9] Yu Zhiming, Zou Jingzhong, Ma Xinian. Application of clays to removal of red tide organisms III. The coagulation of kaolin on red tide organisms[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 1995, 13(1): 62—70.
- [10] 曹西华, 宋秀贤, 俞志明, 等. 有机改性粘土去除赤潮生物的机制研究[J]. 环境科学, 2006, 27(8): 1522—1530.
Cao Xihua, Song Xiuxian, Yu Zhiming, et al. Mechanisms of removing red tide organisms by organo-clays[J]. Environmental Science, 2006, 27(8): 1522—1530.
- [11] 曹西华, 宋秀贤, 俞志明. 改性粘土去除赤潮生物及其对养殖生物的影响[J]. 环境科学, 2004, 25(5): 148—152.
Cao Xihua, Song Xiuxian, Yu Zhiming. Removal efficiency of red tide organisms by modified clay and its impacts on cultured organisms[J]. Environmental Science, 2004, 25(5): 148—152.
- [12] 曹西华, 俞志明. 有机改性粘土去除有害赤潮藻的研究[J]. 应用生态学报, 2003, 14(7): 1169—1172.
Cao Xihua, Yu Zhiming. Extinguishment of harmful algae by organo-clay[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2003, 14(7): 1169—1172.
- [13] Yu Zhiming, Sengco M R, Anderson D M. Flocculation and removal of the brown tide organism, *Aureococcus anophagefferens* (Chrysophyceae), using clays[J]. Journal of Applied Phycology, 2004, 16(2): 101—110.
- [14] 蒋展鹏, 尤作亮. 混凝形态学的研究进展[J]. 给水排水, 1998, 24(10): 70—75.
Jiang Zhanpeng, You Zuoliang. Progress of aggregation morphology study[J]. Water & Wastewater Engineering, 1998, 24(10): 70—75.
- [15] 王毅力, 李大鹏, 解明曙. 絮凝形态学研究及进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(10): 1—9.
Wang Yili, Li Dapeng, Xie Mingshu. Research and advance in flocculation morphology[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2003, 4(10): 1—9.
- [16] Vahedi A, Gorczyca B. Application of fractal dimensions to study the structure of flocs formed in lime softening process[J]. Water Research, 2011, 45(2): 545—556.
- [17] 王东升, 汤鸿霄. 分形理论在混凝研究中的应用与展望[J]. 工业水处理, 2001, 21(7): 16—19, 44.
Wang Dongsheng, Tang Hongxiao. Application of fractal theory on coagulation: a critical review[J]. Industrial Water Treatment, 2001, 21(7): 16—19, 44.
- [18] 李冬梅, 谭万春, 黄明珠, 等. 絮凝体的分形特性研究[J]. 给水排水, 2004, 30(5): 5—10.
Li Dongmei, Tan Wanchun, Huang Mingzhu, et al. Study on fractal properties of flocs[J]. Water & Wastewater Engineering, 2004, 30(5): 5—10.
- [19] Nan Jun, He Weipeng. Characteristic analysis on morphological evolution of suspended particles in water during dynamic flocculation process[J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 41(1/3): 35—44.
- [20] 李孟, 陆谢娟, 黄功洛. 絮凝分形技术处理有机微污染物原水的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2004, 26(2): 21—22, 29.
Li Meng, Lu Xiejuan, Huang Gongluo. The application and research of the fractal technology of flocs in the treatment of micro-organic polluted water[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2004, 26(2): 21—22, 29.
- [21] Henderson R, Parsons S A, Jefferson B. The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae[J]. Water Research,

- 2008, 42(8/9): 1827—1845.
- [22] 王洪亮. 颗粒物对藻华生物的絮凝作用及其分形数值模拟研究[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2010.
Wang Hongliang. Study on the flocculation of HAB organisms by particles and its fractal numerical simulation[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2010.
- [23] 林勇新. 形态特征及藻源有机质对改性粘土絮凝有害藻华生物效率的影响[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2013.
Lin Yongxin. Influence of aggregates morphology and algal organic materials on the efficiency of modified clays deployed in mitigation of HAB organisms[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2013.
- [24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 17378.4—2007, 海洋监测规范 第4部分: 海水分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 88—91.
General Administration of Quality Supervision, Inspection, Quarantine of the People's Republic of China. GB 17378.4—2007, The specification for marine monitoring-Part 4: seawater analysis[S]. Beijing: China Standards Press, 2008: 88—91.
- [25] Swartzen-Allen S L, Matijevic E. Surface and colloid chemistry of clays[J]. Chemical Reviews, 1974, 74(3): 385—400.
- [26] Tombácz E, Szekeres M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2006, 34(1/4): 105—124.
- [27] Du Jianhua, Morris G, Pushkarova R A, et al. Effect of surface structure of kaolinite on aggregation, settling rate, and bed density[J]. Langmuir, 2010, 26(16): 13227—13235.
- [28] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝理论与絮凝剂[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006: 35—39, 70—73.
Tang Hongxiao. Inorganic Polymer Flocculants and Coagulation Theory[M]. Beijing: China Building Industry Press, 2006: 35—39, 70—73.
- [29] Kjørboe T, Hansen J L S. Phytoplankton aggregate formation: observations of patterns and mechanisms of cell sticking and the significance of exopolymeric material[J]. Journal of Plankton Research, 1993, 15(9): 993—1018.

Morphological attributes of modified clays coagulated with red tide algae

Cao Xihua^{1,2}, Song Xiuxian^{1,2}, Yu Zhiming^{1,2}

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China)

Abstract: The morphological attributes of aggregate particles formed by modified clays (MCs) with algae can theoretically guide the dosage and usage of the MCs in the red tide treatment. In this study, we discussed the feasibility of particle morphological measurement on evaluating the algal removal efficiency of MCs. We measured surface electricity, sizes and structures of the aggregate particles using laser technique and electron microscopy. Results showed that current methods reliably detect the reversion of clay particles surface electricity after being modified, the variation of particles grade when various clays were dispersed in different solvents, and the fine microscopic structures of aggregates formed between MCs and algae. However, the bigger particles which did not carry a corresponding ratio of cells to sediment had a great impact in system on the present morphological measurements. There were no significant correlations between the particle sizes and the algal removal efficiencies. Our observations suggest that the current methods were not sensitive enough to reveal the morphological variation of MCs particles and the present resolved characteristics could not denote the algal removal efficiency. Thus it's in urgent need of new methods to analyze the characteristics of aggregates formed by MCs and algal cells.

Key words: red tide mitigation; modified clay; coagulation morphology; aggregate particles; monitoring method