

有机絮凝剂在赤潮治理中的应用展望*

THE FOREGROUND OF ORGANIC FLOCCULANTS APPLIANCE IN RED TIDE CONTROL

曹西华 俞志明

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

关于赤潮治理方法的研究起步较晚。选择治理方法的原则是既能有效控制赤潮生物,又对其他生物及生态环境无害、价格低廉、使用方便等。因此,虽然目前在理论上或实验室中治理赤潮的方法已有很多,但实际应用的还很少。相比较而言,絮凝沉降法是一种比较有效,且目前可行的方法。它是利用物质的胶体化学性质,使赤潮生物凝聚、沉淀(有时可回收)。絮凝沉降法对赤潮生物密集时极为有效,作用时间短,利于赤潮生物回收,对非赤潮生物的影响也较直接灭杀法小;同时也可消除水体其他悬浮物,净化水质。现在国际上使用的凝聚剂有三大类:无机凝聚剂、有机凝聚剂和天然矿物絮凝剂。鉴于以往的研究多偏重于无机絮凝剂和无机改性天然矿物,本文将重点论述有机絮凝剂及有机改性黏土在赤潮防治中的应用可行性。

1 有机絮凝剂及有机改性黏土

1.1 合成类有机絮凝剂

由于赤潮生物具有昼浮夜沉的趋光性质,治理时的凝聚过程主要在表层进行。实验表明,带正电的表面活性剂和 高分子凝聚剂对赤潮最为有效,而有机长链疏水基团有利于絮凝。因此,就单纯应用

有机絮凝剂来说,筛选工作的重点应放在荷正电、具有一定链长的有机高分子絮凝剂。像文献报道的高密度电荷阳离子聚电解质——聚丙烯酰胺-丙烯酸 β -羟丙酯基三甲基氯化铵^[1]、聚丙烯酰胺的 Mannich 反应产物^[2]等等,因电荷密度高、水溶性好、分子量大,都是良好的阳离子絮凝剂。再者,选用季铵盐作为赤潮絮凝去除剂的另一优点是,该类药剂对某些赤潮藻具有灭杀作用。本类制剂需要解决的问题是:提高药效,减少后效应。比如阳离子聚丙烯酰胺(PAMC),因其合成单体对生物有毒副作用,这就需要一方面尽可能降低聚合体中的单体量,另一方面通过提高电荷密度,提高絮凝效果。

1.2 天然有机絮凝剂

由于合成絮凝剂多有难降解、负效应大等缺点。现本着环保的宗旨,天然物和天然改性物质的推广应用倍受关注。从天然生物体或其代谢产物中提取具有特殊官能团的高分子。

1.2.1 壳聚糖

甲壳质是一种无毒、可降解的天然有机高分子,在日本等国家早已着手研究它在赤潮治理中的应用。将甲壳质分子中的乙酰基脱去,就得到脱乙酰基甲壳质,又名可溶性甲壳素或壳聚糖(Chitosan),与甲壳质相比壳聚糖的溶解性大为改善。为提高壳聚糖的吸附性

能,经过适当化学或物理改性,能够得到合成高分子絮凝剂所不具有的优良性能。改性壳聚糖成了当前研究的重点。针对壳聚糖分子链上有羟基、氨基等活性基团的特点,国内外学者进行了卓有成效的改性研究。许晨等 1996 年利用壳聚糖分子中的活性羟基,在壳聚糖分子中引入羟丙基三甲基氯化铵基团,增强壳聚糖的水合能力,提高其吸湿与保湿效能,但其絮凝性能尚待验证;童兴龙等^[3]则利用壳聚糖分子中的活性氨基,合成了 N, N, N'-三甲基壳聚糖季铵盐,并指出该产品是良好的相转移催化剂、絮凝剂和抗菌剂。

针对赤潮生物荷负电的特点,作者优先选择阳离子改性的壳聚糖。壳聚糖具有良好的吸附絮凝特性,而利用羟丙基三甲基氯化铵基团改性的壳聚糖又荷正电。根据季铵盐对赤潮生物的特殊处理效果,羟丙基三甲基氯化铵基壳聚糖, N, N, N'-三甲基壳聚糖季铵盐等改性产品,若解决批量生产的问题,将在赤潮治理中发挥作用。

1.2.2 淀粉衍生物及改性 F₆₉₁粉

* 国家自然科学基金重大资助项目 397900110 号。
收稿日期:2000-03-20;
修回日期:2000-10-20



淀粉及其衍生物是另一种多用途的天然高分子聚合物。

朱瑞宜等采用硝酸高铈为引发剂,研制了淀粉接枝丙烯酰胺单体(或和丙烯酸)的共聚物,由于淀粉来源丰富,价格便宜,以接枝共聚物代替丙烯酰胺使用更经济。淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物跟 PAM 相似,是非离子絮凝剂,其作用机理是架桥。淀粉-丙烯酰胺-丙烯酸接枝共聚物是阴离子絮凝剂,其作用机理兼具架桥和电中和作用。将淀粉与阳离子醚化剂如苄丁烯三乙胺盐,环氧丙基三甲基氯化铵等反应制得阳离子淀粉,可作水处理絮凝剂,特别适合水体荷负电粒子的凝聚沉淀。马喜平等¹⁴采用硝酸高铈为引发剂,将淀粉与阳离子醚化剂-二甲基二烯丙基氯化铵单体接枝制得阳离子淀粉。

F₆₉₁粉是一种天然高分子的植物胶粉,分子量分布为 1 500 ~ 1 000 000,它含有 50%左右的纤维素,20%左右水溶性多糖,30%左右木质素和丹宁,其中起絮凝作用的成分主要是多聚糖,而纤维素尽管分子量较高,但由于其分子链中有较多羟基相互缔合成氢键,使分子链紧密结合在一起,形成纤维束,不溶于水而不起絮凝作用。因此改性 F₆₉₁粉的目的在于通过一定的化学反应,在纤维素(包括纤维素和多聚糖等)分子链上连上特定活性基团,增加其水溶性和分子链上的活性基团点,从而达到增强药剂絮凝净化的效果。尹华等¹⁵研究了用阳离子醚化剂改性 F₆₉₁粉,并取得了较理想的结果;夏晓明等则用环氧丙基三甲基氯化铵改性 F₆₉₁粉,得到的阳离子絮凝剂 SFC 絮凝效果要好于聚丙烯酰胺阳离子絮凝剂 PAM-C。

这两类通过用阳离子改性所得到的产品,一方面具有良好的水溶性,分子量分布宽,具有广谱性

絮凝效果;另一方面荷正电,适合絮凝去除赤潮生物。另外,此类产品最突出的优点是价廉易得,可大批量生产。针对赤潮治理,需要选定具有合适分子量宽度、荷电密度的改性产品,以保证有良好的絮凝沉降性能。

1.3 改性有机黏土

在赤潮治理方面,黏土物质的研制、应用是较成功的一类。黏土矿物作为一种天然吸附剂,被认为是一种治理赤潮的天然凝聚剂,具有来源丰富、成本低、无污染等优点,在国际上受到高度重视。因而从实验室到养殖场,乃至天然海域作了大量的实验研究。实验表明,黏土矿物对赤潮生物的凝聚作用与其种类、结构和表面性质等因素有关,其中高岭土的凝聚作用最强,其去除率高与黏土溶液能否和赤潮生物形成“絮凝物”,以及形成的大小有关,通常悬浮颗粒表面电荷愈多形成的“絮凝物”愈大,去除率愈高。由于原土溶胶性质较差,针对该不足,发展了改性黏土。但实验过的改性试剂只局限于羟基金属离子盐,而据文献报道用季铵盐阳离子表面活性剂改性膨润土,制得有机膨润土,能大大改善膨润土的吸附性能,其去除有机物的能力比原土高几十至几百倍。Wolfe 等用脂肪铵盐改性蒙脱土以增强其吸附有机污染物的能力,发现用不同碳链季铵盐改性的膨润土,其层间距,空容及内表面较原土增大,由此改善了膨润土吸附水中有机物的性能。实验结果显示天然蒙脱土只要通过适当的改性,其吸附性能可以同活性炭相媲美。朱利中等¹⁶对有机膨润土去除水中有机物的性能、机理及影响因素作了较为系统的研究,研究结果表明:有机膨润土去除有机物的能力比原土高;有机膨润土对水中去除有机物的去除率及饱和吸附容

量与改性所用的季铵盐阳离子表面活性剂种类、碳链长度及浓度有关,还与有机物本身的性质及其与有机膨润土之间的作用方式有关。Smith 的研究表明用短碳链阳离子改性的膨润土对非极性有机物呈非线性吸附,是表面吸附作用的结果,而用较长碳链阳离子改性的膨润土对非极性有机物呈线性吸附,是有机物在膨润土的碳链疏水介质中分配作用的结果。基于黏土絮凝去除赤潮生物时,主要是利用吸附沉降原理,因此改性黏土时所选有机物较理想的目标是链长适度的季铵盐阳离子表面活性剂。

但迄今文献报道最多的是将有机膨润土用于吸附处理水中的非离子有机污染物,有机膨润土用于吸附处理水中的极性,离子型有机污染物的研究非常少,它在实际废水处理中的应用及回收利用的研究还刚刚起步。因此筛选高效有机膨润土,研究有机膨润土吸附处理海水中的离子型赤潮生物的机理,影响因素及规律将是今后研究的一个重点。

1.4 复合絮凝剂

目前高分子絮凝科学的发展已步入广泛应用复合型絮凝剂或联合应用有机、无机时代¹⁷。陈立丰用实验证明无机有机絮凝剂复合作用效果优于两者单独作用。该文指出,无机有机高分子絮凝剂复合使用,可以除去有粗到细的各种悬浮颗粒。表 1 列出了悬浮粒子大小与絮凝剂使用的范围。从表中可以看出:有机无机复合絮凝剂会对赤潮生物产生更有效的絮凝作用。

2 结语

以上试剂虽然还未见有在赤潮治理中应用的报道,但根据以上理论分析,作者认为它们会在赤潮治理中发挥作用。总起来看,在海水



表 1 悬浮粒子大小与絮凝剂使用的范围

粒径 (cm)	粒子类别	不同絮凝剂有效范围	
10^{-1}	粗砂 纤维屑	高 分 子 絮 凝 剂	单 独 用
10^{-2}	细沙		
10^{-3}	淀粉颗粒		
10^{-4}	细菌 赤潮生物粒子		
10^{-5}	膨润土 蛋白质		
10^{-6}	胶体 表面活性剂	无 机 有 机 絮 凝 剂 复 合 并 用	

体系中,为克服海水的高盐度及 pH 值不能随意调控的特点,根据絮凝沉降规律结合各种絮凝剂及赤潮

生物的特点,所选有机絮凝剂最好符合以下几点要求:(1)分子量适度,以因分子量的增加所提高的絮凝效果与因此受盐度影响而降低效果达到最佳平衡为宜;(2)荷正电,且电荷密度较高者为优;(3)无毒、溶解性好、易降解者优;(4)价廉易得。

参考文献

- 1 黎 钢 张海松 刘海同.环境科学,1999,3:51~54
- 2 常 青 傅金镒 郗兆龙.絮凝原理。兰州:兰州大学出版社,1993。249
- 3 童兴龙 杨建平 朱瑞芬等.化学通报,1999,6:(网络版)
- 4 马喜平 胡星琪 徐 俊。化学世界,1997:422~425
- 5 尹 华 彭 辉 肖 锦。环境化学,1999,1:70~75
- 6 朱利中 陈宝梁.环境科学进展,1998,3:53~61
- 7 李为群 刘 健 赵宇华.环境污染与防治,1997,3:32~36

(本文编辑:张培新)