

一种提高粘土矿物去除赤潮生物能力的新方法*

俞志明 邹景忠 马锡年

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

提要 在研究粘土颗粒与赤潮生物絮凝作用的基础上, 建立了粘土表面改性对其絮凝作用影响的理论模型, 认为改变粘土颗粒的表面性质是提高其去除赤潮生物能力的主要途径, 提出在粘土中引入 PACS (聚羟基氯化铝) 的改性方法。结果表明, 对于微型原甲藻 (*Prorocentrum minimum*) 体系, 粘土中引入微量 PACS 后, 其去除率达 90% 以上的高岭土用量由原来的 2g/L 降至 0.1g/L, 去除效率提高近 20 倍。考察了 PACS 分子量对其促进粘土矿物去除赤潮生物作用的影响, 发现不同制备条件的 PACS 其促进作用亦不相同, 得到了最佳性能的 PACS。

关键词 粘土矿物 治理赤潮 新方法 聚羟基氯化铝

赤潮是一种全球性的海洋灾害, 用粘土矿物去除赤潮生物是目前国际上治理赤潮的常用方法 (Shirota, 1989)。但是, 如何提高粘土矿物去除赤潮生物的能力, 减少粘土的用量, 一直是该方法存在的主要问题 (俞志明等, 1993)。作者曾分别考察了粘土矿物对中国沿海主要赤潮生物种的去除能力, 并从理论上提出了增加粘土颗粒与生物细胞间絮凝作用的途径和方法¹⁾。本文在此基础上, 提出引入 PACS, 改变粘土表面性质的新方法, 建立了粘土表面改性对其絮凝作用影响的理论模型, 研究了 PACS (聚羟基氯化铝) 对粘土去除赤潮生物的促进作用, 为治理赤潮提供了一个新的, 高效的粘土体系。

1 理论模型

粘土颗粒表面羟基具有两性性质, 在水溶液中有以下反应:



$\mathcal{K}_{a_1}^{in'}$, $\mathcal{K}_{a_2}^{in'}$ 分别为表面羟基解离常数。若只考虑表面反应的化学作用和库仑作用, 则反应自由能 ΔG 可表达为:

$$\Delta G = \Delta G_{chem} + \Delta G_{coul} \quad (1)$$

根据公式(1), 反应 (I), (II) 可分别表示为:

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2241 号。国家博士后基金和山东省自然科学基金(93E0157)资助课题。

收稿日期: 1993 年 8 月 23 日, 接受日期: 1993 年 11 月 25 日。

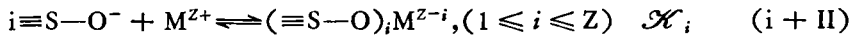
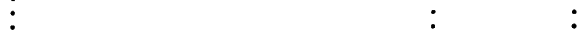
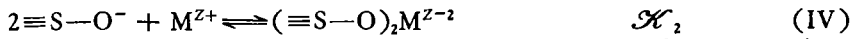
1) Yu Zhiming et al., 1994, Application of clays to removal of red tide organisms, *Chinese J. Oceanol. Limnol.* (待刊).

$$\mathcal{K}_{a_1}^{int} \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \varphi\right) = \frac{\{\equiv\text{S}-\text{OH}\} [\text{H}^+]}{\{\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+\}} \quad (2)$$

$$\mathcal{K}_{a_2}^{int} \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \varphi\right) = \frac{\{\equiv\text{S}-\text{O}^-\} [\text{H}^+]}{\{\equiv\text{S}-\text{OH}\}} \quad (3)$$

式中, φ 为表面电位; F 为法拉第常数; R 为气体常数; T 为绝对温度; $\{\}$ 为表面官能团浓度。

在粘土溶液中加入带有 $+Z$ 电荷的大分子 M^{Z+} , 与表面羟基的主要反应有:



假设上述表面存在形式处于同一电位上, 根据(1)式同理可得:

$$\mathcal{K}_i \cdot \exp\left(-\frac{ZF}{RT} \varphi\right) = \frac{\{(\equiv\text{S}-\text{O})_iM^{Z-i}\}}{\{\equiv\text{S}-\text{O}^-\}^i [M^{Z+}]} \quad (4)$$

忽略溶液中其他电解质的表面配位作用, 并假设其表面电荷主要由表面羟基产生, 则其表面电荷密度 σ 可表达为:

$$\sigma = \frac{F}{A} \left[\{\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+\} - \{\equiv\text{S}-\text{O}^-\} + \sum_{i=1}^Z (Z-i) \{(\equiv\text{S}-\text{O})_iM^{Z-i}\} \right] \quad (5)$$

$$\sigma \text{ 与 } \varphi \text{ 有以下关系: } \varphi = \frac{1}{C} \sigma \quad (6)$$

式中, A 为颗粒的总表面积 (m^2/L); C 为表面电容。

表面总官能团浓度 S_T 可表达为:

$$S_T = \{\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+\} + \{\equiv\text{S}-\text{OH}\} + \{\equiv\text{S}-\text{O}^-\} + \sum_{i=1}^Z i \{(\equiv\text{S}-\text{O})_iM^{Z-i}\} \quad (7)$$

大分子 M^{Z+} 的总浓度为:

$$C_M = [M^{Z+}] + \sum_{i=1}^Z \{(\equiv\text{S}-\text{O})_iM^{Z-i}\} \quad (8)$$

根据上述模型, 粘土颗粒表面电位 φ 与 M^{Z+} 总吸附浓度 C 的关系如图 1 所示 (实线)。该关系表明, 粘土颗粒的表面电位变化与 M^{Z+} 有关: 1) M^{Z+} 的吸附能力越强, 吸附量越大, 粘土颗粒表面向正电性变化越大, 由负到正并逐渐增强; 2) Z 值越高, 改变相同 $\Delta\varphi$ 值所需 C 越小, 上述过程越快。

根据另文¹⁾的讨论, 粘土颗粒与生物细胞间的静电作用可表达为:

$$V_R = \frac{\varepsilon r_a r_b (\varphi_a^2 + \varphi_b^2)}{4(r_a + r_b)} \left\{ \frac{2\varphi_a \varphi_b}{\varphi_a^2 + \varphi_b^2} \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa H_0)}{1 - \exp(-\kappa H_0)} \right] + \ln [1 - \exp(-2\kappa H_0)] \right\} \quad (9)$$

由此得到在粘土体系中引入大分子 M^{Z+} 对 V_R 的影响(图 1 中虚线所示): 由于细

1) 同 226 页脚注 1)。

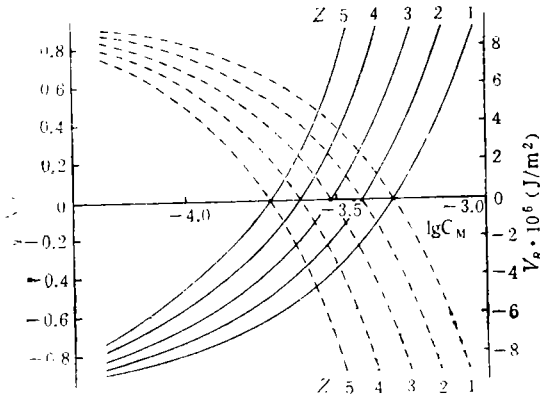


图1 第二组分 M^{2+} 的浓度对粘土表面电位 φ 和粘土颗粒-赤潮生物静电相互作用 V_R 的影响的理论模拟曲线

Fig. 1 The theoretical analog curves that the concentration of the second component M^{2+} affecting clay surface potential φ and electrostatic interaction V_R between clay particle and red tide organism $p\mathcal{S}_1^{int} = 4.67, p\mathcal{S}_2^{int} = 8.10; \lg \mathcal{S}_i = 2; C_M = 0.01 \text{ mol/L}; C = 200 \mu\text{F/cm}^2; A = 45 \text{ m}^2/\text{g}; T = 298; \text{pH} = 8.2; S_T = 760 \mu\text{mol/g}; k^{-1} = 3.35 \times 10^{-4} \mu\text{m}, r_a = 35 \mu\text{m}, r_b = 50 \mu\text{m}; \varphi_a = -0.278 \text{ V}; H_0 = 1.27 \times 10^{-3} \mu\text{m}$.

胞表面带负电,粘土颗粒与生物细胞间的静电排斥作用随着 M^{2+} 的加入逐渐减弱,并可转变成吸引作用。该转变过程的强弱与表面 φ 的改变完全一致。

由上述理论模型分析可以得出以下结论:粘土体系中引入大分子 M^{2+} 可以增加和促进粘土与赤潮生物间的絮凝作用;其增加幅度与 M^{2+} 的性质有关, M^{2+} 的吸附能力越强、正电荷数越多,促进作用越强。由此为提高粘土矿物去除赤潮生物的能力,提供了理论依据和指导。

2 实验部分

2.1 材料与试剂 高岭土和蒙脱土分别取自江苏吴县和青岛日庄,使用前经多步纯化处理,纯度达 90% 以上。PACS 为本实验室制备,分别用滴定法(黄文彬等, 1992)和毛细管粘度计测定其碱化度和粘度。

2.2 赤潮生物培养 微型原甲藻 (*Prorocentrum minimum*) 藻种引自香港大学,在 20°C , 3 000 lx 白色荧光灯照, L:D = 14:10 下, SWII (Iwasaki, 1961) 培养液中培养。实验用细胞密度达 5×10^4 — 10^5 cell/ml。

2.3 实验过程 絮凝实验见 Yu 等(1994)¹⁾。颗粒物电泳实验,配制约 1g/L 的粘土悬浮液,在 $\text{pH} = 8$ 的条件下,分别加入不同浓度的 PACS。利用 DXD-2 型电视显微电泳仪测定悬浮液中粒子的电泳速度,应用 Helmholtz-Smoluchowski 公式 (Hiemenz, 1977) 计算其电动电位 ζ 。其他实验过程均同另文¹⁾。

3 结果与讨论

水溶液中的铝离子通常以配位正八面体的水合络离子形式存在。由于其缺电子性质,在不同的碱化和制备条件下,可形成 $[\text{Al}_n(\text{OH})_{3n-Z}]_m$ (PACS) 的聚合物形式。该聚合物正电荷多、分子链长、分子量大,具有极强的吸附能力 (Kinniburgh et al., 1981)。根

1) 同本文 226 页脚注 1)。

据上述理论模型可以判断, 是一种理想的促进粘土颗粒与赤潮生物絮凝作用的表面改性物质。

3.1 PACS 对粘土矿物去除赤潮生物的促进作用 图 2 为粘土中加入微量 PACS (6 mg/L) 对其去除微型原甲藻 (*P. minimum*) 百分率的影响。结果表明, 无论对高岭土还是蒙脱土, 加入 PACS 都大大提高了粘土对赤潮生物的去除能力。例如, 在粘土用量为 0.1g/L 时, 高岭土对 *P. minimum* 的去除率由原来的 39% 上升至 91%; 蒙脱土则由 18% 升至 56%。去除率达 90% 以上所需的高岭土用量由原来的 2g/L 降至 0.1g/L, 去除效率提高近 20 倍以上。目前尚未见报道去除效率如此高的粘土体系。

根据前面理论模型讨论, 粘土中加入 PACS 后, 由于其强烈的吸附作用, PACS 与粘土颗粒表面发生 (III)-(i + II) 反应, 且平衡强烈向右移动, 使粘土颗粒表面由原来负电性逐渐降低, 直至表面电荷反转, 产生正电性表面, 如图 1 中实线所示。对该粘土体系的电泳实验证明了上述理论分析的合理性(图 3)。随着 PACS 浓度的增加, 粘土颗粒表面电动电位 ζ 逐渐升高, 当 PACS/粘土(重量比)为 2.5/1 000 和 14/1 000 时, 高岭土和蒙脱土分别发生表面电荷反转, ζ 电位由负值转变为正值。 ζ 电位的变化在 PACS 刚加入时最明显, 当 $\zeta > 0$ 后, 变化较缓慢。该现象表明, 静电作用对吸附和絮凝起着极重要的作用。

由于赤潮生物细胞表面为负电性, 所以粘土颗粒表面这种电性变化改变了两者间的静电相互作用。如图 1 中虚线所示, 其原来的静电排斥作用逐渐减弱, 并可转变为相互吸引, 所以大大增加了粘土颗粒与生物细胞间的絮凝作用, 提高了粘土去除赤潮生物的能力。

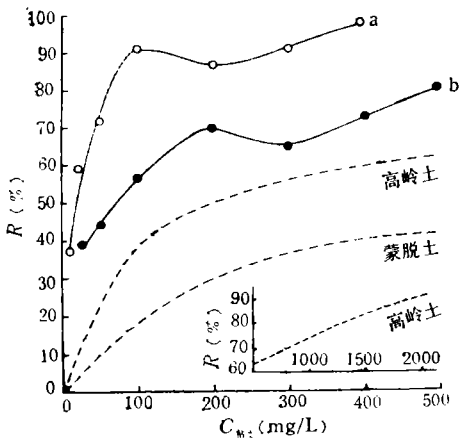


图 2 PACS 对粘土矿物絮凝微型原甲藻的促进作用

Fig. 2 The enhancement of the coagulation of clays with *P. minimum* by PACS

a. 高岭土 + PACS (6mg/L); b. 蒙脱土 + PACS (6mg/L)。虚线为未加 PACS; 20°C。

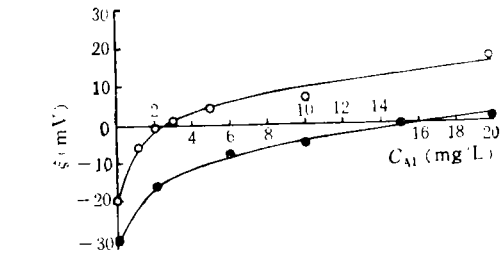


图 3 PACS 浓度对粘土颗粒表面电位的影响

Fig. 3 The effect of the concentration of PACS on the surface potential of clay particles

—○—高岭土; —●—蒙脱土。粘土浓度 1g/L; 18°C。

图 2 中 R- C_{M_t} 曲线的形状也反映出粘土表面电性变化对其絮凝作用的上述影响。根据絮凝动力学研究(全文另发), 赤潮生物的减少应与絮凝剂浓度成正比, 即

$$\frac{dN_{ab}}{dt} = k_i N_a N_b \tag{10}$$

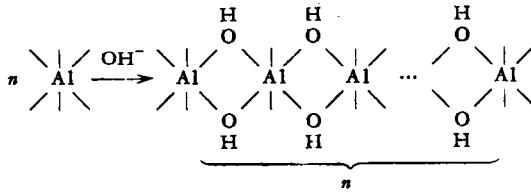
式中, N_a, N_b 分别为细胞密度和粘土粒子浓度; k_i 为速率常数; t 为时间。

所以,通常去除率 R 应随粘土浓度增大而逐渐增高(图 2 中虚线)。但当加入 PACS 后,其曲线出现两个拐点:当 R 达到第一个拐点后,随着粘土浓度的增大, R 值降低,至第二个拐点后又逐渐增高。由式(5),(6)不难判断, PACS 加入量一定时,随着粘土浓度的增加, $\{=S-O^-\}$ 增大, φ 值降低。从静电作用角度考虑,絮凝作用应随粘土浓度增加而降低,与动力学角度分析正好相反。两种因素综合结果导致粘土-PACS 体系的 $R-C$ 粘土曲线出现拐点。见图 3。

由此可见,加入 PACS 改变了粘土与赤潮生物间的静电作用是其提高粘上去除赤潮生物能力的主要原因。除此以外,由于 PACS 大分子量、长分子链的特点,它还可改善粘土与赤潮生物间的范德华作用,并能在粘土颗粒与生物细胞间形成“桥联作用”。所以, PACS 的制备方法和性质将对其促进作用有较大的影响。

3.2 PACS 的制备性质对其促进作用的影响

3.2.1 碱化度的影响 水合铝离子在不同的碱化条件下,可发生如下反应:



该反应表明,碱化度越大,分子链越长,分子量亦越大。对不同条件制备的 PACS 粘度测定证明了该规律(表 1):粘度值随碱化度增大依次增大,表明分子量逐渐增高。

表 1 不同条件制备的 PACS 的碱化度与粘度

Tab. 1 The alkalinities and viscosities of PACS prepared under various conditions

碱化度(%)	60	47	32
粘度 ($10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{s}$)	3.85	3.65	3.43

不同碱化度的 PACS 对粘土去除赤潮生物的影响如图 4 所示。该图表明,在一定粘土浓度体系中,随着 PACS 量的增加,粘土对赤潮生物的去除率逐渐升高;其中, PACS 的碱化度愈高,促进去除赤潮生物的作用愈明显。实验发现,使用不同碱化度的 PACS,去除率可相差 20% 以上,其中碱化度为 60% 的 PACS 最有效。该现象是因为 PACS 的分子量越大,分子链越长,其分子在粘土颗粒表面上的吸附能力越强。因此,对粘土表面的改性作用也越大,对其絮凝作用的促进也越明显。该改性作用不仅表现在静电作用方面,在范德华作用方面也是如此: PACS 使粘土颗粒表面离子化程度增加,导致其 Hamaker 常数增大(Parfitt et al., 1978); 另外,也使粘土粒子的平均半径增加。由此,根据前文¹⁾讨论不难证明,加入 PACS 后的粘土体系与生物细胞间的范德华作用 V'_d 大于加入前的 V_d 。除此以外, PACS 的分子链愈长,对周围的生物细胞作用半径愈大,“桥联作用”愈显著,在实验中表现出,絮状物的尺寸增大,更加疏松、明显,絮凝效果更好(图 5)。

所以,欲提高 PACS 的促进作用,从理论上讲应尽量提高其碱化度。但实验发现,过

1) 同本文 226 页脚注 1)。

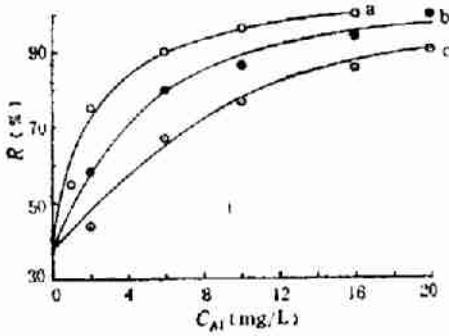


图 4 不同碱化度的 PACS 对高岭土絮凝微型原甲藻的促进作用

Fig. 4 The enhancement of the coagulation of kaoline with *P. minimum* by PACS with various alkalinities

碱化度: a. 60%, b. 47%, c. 32%; 高岭土: 100mg/L; 20℃。

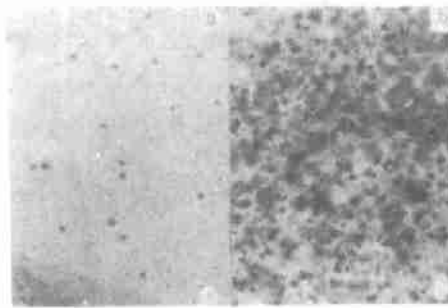


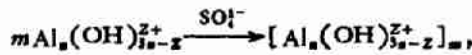
图 5 PACS-高岭土体系对微型原甲藻的絮凝作用

Fig. 5 The coagulation of the system of PACS-kaoline-with *P. minimum*

a. 加 PACS-高岭土前的微型原甲藻细胞形态; b. 加 PACS-高岭土后的细胞形态,椭圆形黑点为被絮凝的藻细胞,细微的黑粒为粘土颗粒,阴影部分为 PACS 产生的絮凝物,椭圆形的空壳为絮凝后被杀死、分解的细胞。

高的碱化度可导致 PACS 稳定性降低,破坏絮凝效果。为了解决这一矛盾,我们采用了利用硫酸根阴离子增聚的方法来提高其分子量。

3.2.2 Al/SO₄²⁻ 比的影响 硫酸根阴离子的存在可使 Al_n(OH)_{n-2}^{z+} 发生如下增聚反应:



产物的聚合度与 Al/SO₄²⁻ 有关。通常, Al/SO₄²⁻ 越小,聚合度越大,分子量越高(表 2)。

表 2 Al/SO₄²⁻ 对 PACS 粘度的影响

Tab. 2 Effect of Al/SO₄²⁻ (molar ratio) on the viscosity of PACS

Al/SO ₄ ²⁻ (摩尔比)	6	8	16
粘度 (10 ⁻⁴ Pa·s)	3.92	3.85	3.67

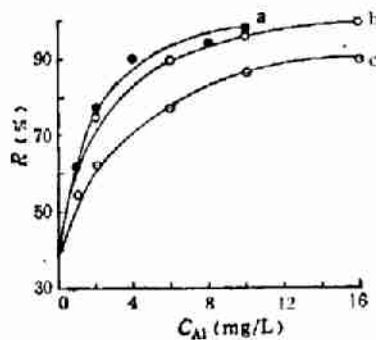


图 6 不同 Al/SO₄²⁻ 摩尔比的 PACS 对高岭土絮凝微型原甲藻的促进作用

Fig. 6 The enhancement of the coagulation of kaoline with *P. minimum* by PACS with various molar ratio of Al/SO₄²⁻

a. 6/1; b. 8/1; c. 16/1. 粘土: 100mg/L; 20℃。

但实验发现, Al/SO_4^{2-} 太小(<6)也可导致 PACS 稳定性降低。

不同 Al/SO_4^{2-} 的 PACS 对促进粘土矿物去除赤潮生物作用的影响表明(图 6)随着 Al/SO_4^{2-} 的降低,其促进作用增强,表现出与碱化度相同的影响规律。证明了利用硫酸根增聚的方法是提高 PACS 促进作用的方法之一。

参 考 文 献

- 俞志明等,1993,治理赤潮的化学方法(综述),海洋与湖沼,24(3): 314—318。
 黄文彬等,1992,聚合硫酸铁中碱化度的测定,工业水处理,12(1): 32—34。
 Hiemenz, P. C., 1977, Principles of colloid and surface chemistry, Marcel Dekker, Inc. (New York), p. 462。
 Iwasaki, H., 1961, The life-cycle of *Porphyra tenera* in vitro, Biol. Bull., 121: 172—187。
 Kinniburgh, D. G. et al., 1981, Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces, ed. by Anderson, M. A. and Rubin, A. J., Ann Arbor Science Publishers, inc., pp. 81—142。
 Parfitt, G. D. et al., 1978, Stability of colloidal dispersions in nonaqueous media, Surface and Colloid Science ed. by Matijevic, E., Plenum Press, (New York), p. 171。
 Shiota, A., 1989, Red tide problem and countermeasures, Int. J. Aqu. Fish. Technol. 1: 25—38; 195—223。

A NEW METHOD TO IMPROVE THE CAPABILITY OF CLAYS FOR REMOVING RED TIDE ORGANISMS*

Yu Zhiming, Zou Jingzhong, Ma Xinian

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao 266071)

ABSTRACT

A theoretical model based on study on the coagulation of red tide organisms with clays shows that the surface modification of clays affects the coagulation and is the main way to improve the capability for clays to remove red tide organisms. The improved method of adding PACS (polyhydroxy aluminum chloride) in clays is first proposed. The results show that the concentration of kaoline at which the removal ratio of *Prorocentrum minimum* is more than 90% decreases to 0.1 g/L from 2 g/L, and that removal efficiency increasing almost 20 times, due to addition of PACS. The effects of PACS molecular weight on the improvement are also examined. It was found that PACS prepared under different conditions are different in the improvement. PACS with the optimum performance was obtained.

Key words Clay minerals Control red tide New method PACS

* Contribution No. 2241 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.