

# 粘土矿物去除赤潮生物的动力学研究\*

俞志明 邹景忠 马锡年

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

王利峡

(青岛化工学院, 青岛 266042)

**提要** 于1992年4—9月进行粘土矿物絮凝赤潮生物(微型原甲藻)的动力学研究;考察粘土种类、浓度、第二组分(PACS)和pH等因素对絮凝速率的影响,建立粘土矿物絮凝赤潮生物的动力学模型,从理论上分析和讨论各种因素的影响,并提出提高絮凝速率的方法和途径。结果表明,高岭土体系的絮凝速率大于蒙脱土体系,其速率方程可用双分子反应来描述。其中,速率常数随絮凝过程发生变化;粒子间的相互作用能和作用半径是控制和影响絮凝速率的主要因素。实验发现,虽然增加粘土浓度能提高絮凝速率,但并非是很有效的方法,在粘土中引入PACS则是最有效的途径。

**关键词** 絮凝动力学 粘土矿物 赤潮生物

采用粘土矿物去除赤潮生物具有对环境无污染,成本低、使用方便等优点,引起了国际上的普遍重视(Shirota, 1989)。粘土矿物对赤潮抑制作用的本质是粘土颗粒与赤潮生物细胞的絮凝作用(俞志明等, 1993)。Yu等(1994)系统研究了不同粘土矿物对我国沿海主要赤潮生物种的絮凝作用以及各种因素的影响,并在此基础上提出一种提高粘土矿物去除赤潮生物能力的新方法(俞志明等, 1994)。由于絮凝沉降是一个动力学过程,所以研究粘土矿物对赤潮生物的去除作用不仅要考虑其去除率,而且还要考虑其去除速率。作者于1992年4—9月对粘土矿物去除赤潮生物——微型原甲藻进行了动力学研究,旨在考察各种因素对其絮凝速率的影响,建立相应的絮凝动力学模型,探讨提高絮凝速率的主要方法和途径,为其应用奠定基础。

## 1 实验部分

**絮凝沉降速率的测定:** 移取一定细胞密度的微型原甲藻 (*Prorocentrum minimum*) 藻液 40ml 于比色管中,加入配制好的粘土溶液 2ml, 迅速摇匀后, 在 20°C、420nm 波长下测定不同时间光的透过率, 并取中间液层溶液测定细胞密度。实验其他部分均同前文 (Yu et al., 1994)。

## 2 结果与讨论

**2.1 理论** 根据碰撞理论, 溶胶的聚沉是靠分子间的碰撞来实现的。所以, 粘土颗粒与赤潮生物间的絮凝过程可以用双分子反应来处理, 其絮凝速率可表示为:

\* 国家博士后基金及山东自然科学基金资助项目, 93E0157。俞志明, 男, 出生于 1959 年 5 月, 博士后, 副研究员。  
收稿日期: 1993 年 8 月 23 日, 接受日期: 1993 年 10 月 11 日。

$$\frac{dN_{ab}}{dt} = k\alpha N_a N_b \quad (1)$$

式中,  $N_{ab}, N_a, N_b$  分别是单位体积中粘土-细胞絮凝产物、细胞和粘土颗粒数目;  $k$  为速率常数;  $\alpha$  为生成絮凝产物的有效碰撞数在总碰撞次数中所占比例 ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ), 可表达为 (Partfitt et al., 1978):

$$\alpha^{-1} = 2a \int_{2a}^{\infty} \exp\left(\frac{V}{RT}\right) r^{-2} dr \quad (1a)$$

其中,  $r$  是两粒子间距;  $2a$  为其最短距离;  $V$  为其相互作用能 ( $>0$  表示排斥, 反之表示吸引)。

根据颗粒的不同迁移方式,  $k$  的表达式也不同。对于本实验体系, 只考虑异向絮凝和差速沉降,  $k$  可表达为 (O'Melia, 1978):

$$k = \frac{2}{3} \frac{k_B T}{\eta} \frac{(d_a + d_b)^2}{d_a d_b} + \frac{\pi g(\rho - 1)}{72\nu} (d_a + d_b)^3 (d_a - d_b) \quad (1b)$$

这里,  $k_B$  为 Boltzmann 常数;  $T$  是绝对温度;  $\rho$  为粘土颗粒密度;  $\nu$  是动力粘度;  $g$  为重力加速度;  $d_a$  和  $d_b$  分别是细胞和粘土颗粒的直径。

在本实验中, 我们采用  $\lambda = 420\text{nm}$  的透光度来表示体系中颗粒物数目的变化, 其透光度  $T\%$  的变化不仅是由于粘土-细胞间的絮凝所致, 而且还包含由于粘土颗粒自身的絮凝引起的变化。所以,  $T\%$  反映的是体系中总的颗粒数目。以  $\sum_{k=1}^{\infty} N_k$  表示其总粒子数目, 根据式(1)得:

$$-\frac{d \sum_{k=1}^{\infty} N_k}{dt} = k_{ab} \sum_{a=1}^{\infty} \sum_{b=1}^{\infty} N_a N_b + k_{bb} \sum_{b=1}^{\infty} N_b^2 = k_t \left[ \sum_{k=1}^{\infty} N_k \right]^2 \quad (2)$$

令  $N_t = \sum_{k=1}^{\infty} N_k$  为  $t$  时刻的总粒子数目, 式(2)变化为:

$$-\frac{dN_t}{dt} = k_t N_t^2 \quad (3)$$

其中

$$N_t \propto 1 - T\% \quad (3a)$$

$$k_t = k\alpha \quad (3b)$$

由上述推导可以发现, 颗粒物浓度、大小以及相互作用能, 均可影响絮凝速率。进一步分析式(1b)可得, 当  $d > 1\mu\text{m}$  时, 式(1b)中第一项可以忽略, 即絮凝过程以差速沉降为主; 当  $d < 1\mu\text{m}$  时, 则以异向絮凝(式中第一项)为主。另外, 根据式(3)和式(3a)可以通过透光度  $T\%$  随时间的变化反映其絮凝速率的大小, 从而为絮凝动力学的研究提供一个简便、有效的实验方法。

**2.2 粘土种类和浓度对絮凝速率的影响** 图1为不同粘土种类(高岭土和蒙脱土)絮凝微型原甲藻的透光度  $T\%$  随时间  $t$  的变化关系曲线。该图表明高岭土体系的絮凝速率高于蒙脱土体系; 其絮凝速率在反应初期均较慢, 而后逐渐增快, 至反应后期又逐渐减慢, 整个  $T\%-t$  曲线呈 S 型。

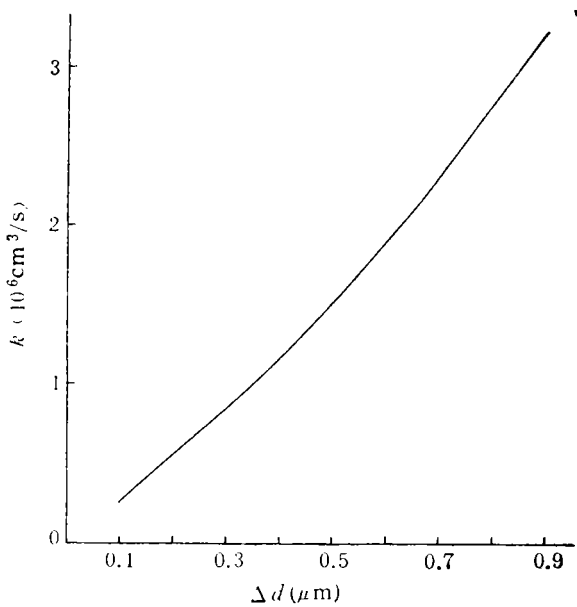
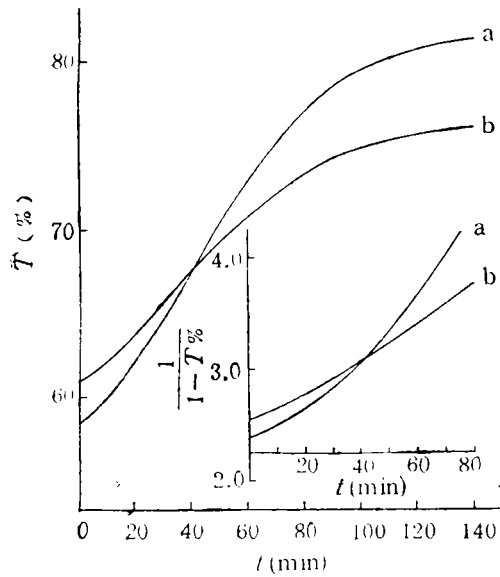


图 1 不同粘土种类对絮凝速度的影响

图 2 颗粒物直径变化对絮凝速率常数 k 值的影响

Fig. 1 The effect of various clays on coagulation rate of *P. minimum*

$C_{粘土} = 0.1 \text{ g/L}; C_{PACS} = 6 \text{ mg/L}; 20^\circ\text{C}$ . a. 高岭土体系; b. 蒙脱土体系。

Fig. 2 The effect of particle diameter on the constant  $k$  of coagulation rate of *P. minimum*

$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}; T = 293 \text{ K}; \eta = 1.08 \text{ 厘泊}; \nu = 2.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}; \rho = 2.48 \text{ g/cm}^3; d = 3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 。

设体系初始颗粒物总数为  $N_0$ , 积分式(3)得:

$$\frac{1}{N_t} - \frac{1}{N_0} = k_t \cdot t \tag{4}$$

根据通常的二级反应,  $\frac{1}{N_t} - t$  应为直线关系。但图 1 表明  $\frac{1}{1-T\%} - t$  为一向上弯曲的弧线。该现象说明  $k_t$  值在其絮凝过程中并非保持恒定, 随絮凝反应的进行, 逐渐增大。这是由絮凝过程本身特点所决定的: 式 (1b) 表明颗粒物的大小影响速率常数  $k$  值 (图2), 随着颗粒物尺寸的增大,  $k$  值逐渐升高。在絮凝反应初期, 颗粒物直径较小,  $k$  值较低絮凝速率亦较小; 随着反应的进行, 颗粒物尺寸逐渐增大,  $k$  值相应增高, 絮凝速率亦逐渐增大, 直至达到形成一个相对稳定尺寸的絮状物沉淀下来。所以,  $k$  值在絮凝过程中是逐渐增大的,  $\frac{1}{1-T\%} - t$  曲线呈上弯的弧线形式。由于絮凝后期  $N_b \rightarrow 0$ , 导致絮凝速率下降, 所以整个  $T\% - t$  曲线呈 S 型。

由式(3b)还可以发现,  $k_t$  值除了与颗粒物尺寸有关外, 还与  $\alpha$  有关, 即粒子间的相互作用能也影响方程(3)的速率常数。根据前文 (Yu et al., 1994) 讨论, 高岭土体系的  $V$  值低于蒙脱土体系, 由式(1a)可以判断高岭土体系的  $k_{t(高)}$  > 蒙脱土体系的  $k_{t(蒙)}$ 。本文的实验结果与之完全相符: 比较图 1 中两种粘土体系的  $\frac{1}{1-T\%} - t$  曲线斜率发现,  $k_{t(高)}$  始终大于  $k_{t(蒙)}$ 。所以, 高岭土对微型原甲藻的絮凝速率高于蒙脱土。由此也进一步证明前

文所述模型和讨论的正确性和合理性。

图 3 是提高粘土浓度对絮凝速率的影响。该图表明随着粘土浓度的增加,  $d(T\%)/dt$

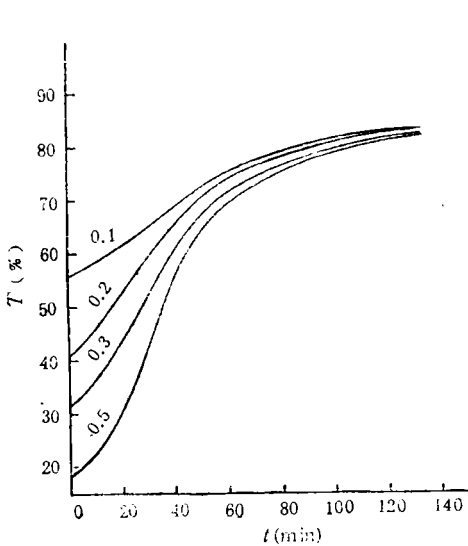


图 3 高岭土浓度(g/L)对絮凝速率的影响  
 Fig. 3 The effect of concentration of kaolin on coagulation rate of *P. minimum*  
 $C_{PACS} = 6\text{mg/L}; 20^\circ\text{C}$ .

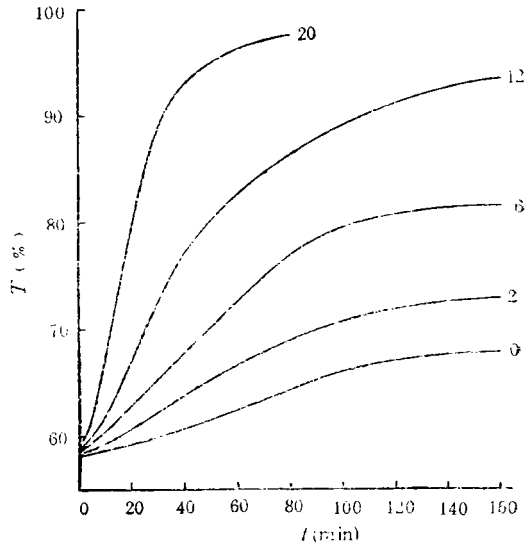


图 4 高岭土体系中PACS不同浓度(mg/L)对絮凝速率的影响(20°C)  
 Fig. 4 The effect of various concentration of PACS in the system of kaolin on coagulation rate of *P. minimum* (at  $20^\circ\text{C}$ )

增大, 絮凝速率加快。该结果主要是由两个因素造成的: 1.  $N_b$  增大使粘土颗粒与细胞间碰撞几率相应增加, 即式(2)中第 1 项值增加; 2.  $N_b$  增大也加快了自身絮凝速率——式(2)中第 2 项值增加。所以, 不同粘土浓度体系的最后  $T\%$  值相差不大。由此可以判断, 仅仅靠增加粘土浓度  $N_b$  提高对赤潮生物的絮凝能力和絮凝速率并非是最有效的方法。作者认为改变公式(3)中的  $k_t$  值是最佳的途径。

**2.3 第二组分 PACS 对絮凝速率的影响** 俞志明等(1994)曾指出在粘土体系中引入 PACS 大大提高了粘土矿物去除赤潮生物的能力。本文对其动力学研究表明, PACS 对絮凝速率也产生较大的促进作用。如图 4 所示: 体系中 PACS 浓度的增加导致其  $d(T\%)/dt$  逐渐增大, 絮凝速率明显加快; 当 PACS 浓度达  $20\text{mg/L}$  时, 透光度  $T\%$  在  $30\text{min}$  内由  $58\%$  上升到  $90\%$  以上, 其  $k_t$  值较未加 PACS 体系提高了约 16 倍以上。

俞志明等(1994)曾论述了 PACS 提高粘土矿物去除赤潮生物能力的两个主要原因: 1. 提高粘土颗粒表面电位, 导致  $V_R$  降低, 并由排斥能转变为吸引能; 2. PACS 的桥联作用增大了粘土颗粒的有效作用半径。同样, PACS 的这两种作用也是改变其絮凝速率常数  $k_t$  的主要原因。

由于 PACS 提高了粘土颗粒与赤潮生物间的吸引作用, 大大增加粘土颗粒与赤潮生物细胞碰撞生成絮凝产物的几率。其表现为引入 PACS 导致公式(1a)中  $V$  值下降,  $\alpha$  相应提高,  $k_t$  值增大。  $V$  对  $\alpha$  的这种影响极为显著, Gregory 曾对其做了估计, 发现当

$V$  值由  $5k_B T$  升至  $25k_B T$  时,  $\alpha$  值则由  $2.5 \times 10^{-2}$  下降至  $10^{-9}$ , 降低了几百万倍; 可以导致原沉降一半 ( $t_{1/2}$ ) 需 2h 的不稳定分散体系变成一个长期稳定的分散体系; 而当  $\alpha = 1$  时, 该沉降过程只需约 3min (Ives, 1978)。由此可见, 改变  $V$  值、提高  $\alpha$  值是 PACS 提高絮凝速率的主要原因, 也是大幅度提高絮凝速率的有效途径。

除此以外, 吸附在粘土颗粒表面上 PACS 的较长分子链增加了粘土颗粒与周围细胞作用的有效半径, 由公式(1b)和图 2 可知也能导致  $k$  的增高。该观点已被不同结构的 PACS 对絮凝速率的影响实验所证实。图 5 是不同碱化度和  $Al/SO_4^{2-}$  比的 PACS 对絮凝  $T\% - t$  曲线的影响, 结果表明随着 PACS 碱化度和  $Al/SO_4^{2-}$  比的提高, 絮凝速率逐渐增大。由于碱化度和  $Al/SO_4^{2-}$  是表征 PACS 分子量的指标之一, 碱化度和  $Al/SO_4^{2-}$  比越大, 分子量越高, 分子链越长, 所以该实验结果与上述观点完全一致。

由此可见, 粘土体系中引入第二组分 PACS 不仅提高了粘土矿物去除赤潮生物的能力, 而且还大幅度提高了其沉降速度, 所以粘土/PACS 体系是一种治理赤潮的高效粘土体系。

**2.4 pH 对絮凝速率的影响** 图 6 为 pH 对高岭土-PACS 体系絮凝微型原甲藻的  $T\% - t$  曲线的影响。该图表明, 随着体系 pH 的升高絮凝速率逐渐增大。我们认为升高 pH 能加快絮凝速率的原因主要来自于两个方面: 1. PACS 在碱性条件下极不稳定,

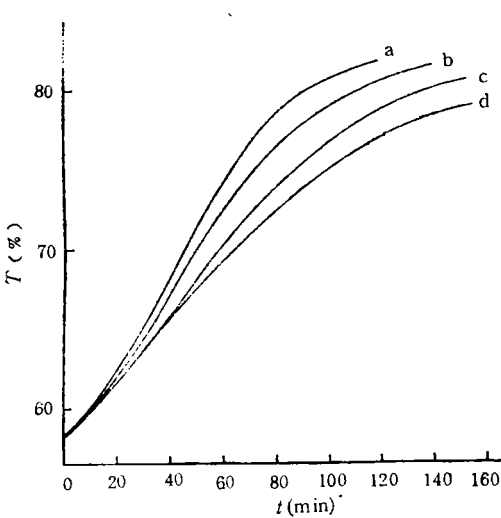


图 5 PACS 的结构性质对絮凝速率的影响

Fig. 5 The effect of structure character of PACS on coagulation rate of *P. minimum*

$C_{\text{高岭土}} = 0.19\text{g/L}$ ;  $C_{\text{PACS}} = 6\text{mg/L}$ ;  $20^\circ\text{C}$ 。PACS 的  $Al/SO_4^{2-}$ : a. 6/1; b-d. 8/1。PACS 的碱化度: b. 60%; c. 47%; d. 32%。

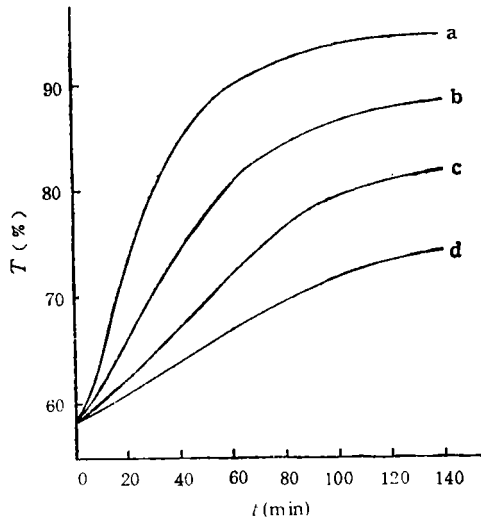
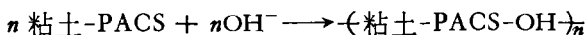


图 6 pH 对絮凝速率的影响

Fig. 6 The effect of pH on coagulation rate of *P. minimum*

$C_{\text{高岭土}} = 0.19\text{g/L}$ ;  $C_{\text{PACS}} = 6\text{mg/L}$ ;  $20^\circ\text{C}$ 。pH: a. 9.9; b. 9.0; c. 8.3; d. 6.5。

能够发生以下聚沉反应:



所以随着 pH 升高,反应向右进行加剧,沉降速度加快; 2. pH > 9 时,海水中  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  等金属离子也易生成絮状物,携带其他颗粒物沉淀下来,导致絮凝速度加快。但在实际应用时难以调节体系的 pH 值。为克服这一困难,根据上述反应式可采用以下方法:增加 PACS 浓度,使反应向右进行;提高 PACS 碱化度,使有效聚沉 PACS 的 pH 值尽量降低。

### 参 考 文 献

- 俞志明、邹景忠、马锡年,1994,一种提高粘土矿物去除赤潮生物能力的新方法,海洋与湖沼,25(2): 226—232。  
 俞志明、邹景忠、马锡年等,1993,治理赤潮的化学方法,海洋与湖沼,24(3): 314—318。  
 Ives, K. J., 1978, Rate theories. In *The Scientific Basis of Flocculation*, ed. by Ives, Sijthoff and Noordhoff, Alphen aan den Rijn, The Netherlands, pp. 37—62。  
 O'Melia, C. R., 1978, Coagulation in wastewater treatment, In *The Scientific Basis of Flocculation*, ed. by Ives, Sijthoff and Noordhoff, Alphen aan den Rijn, The Netherlands, pp. 219—268。  
 Partfitt, G. D., Peacock, J., 1978, Stability of colloidal dispersions in nonaqueous media, In *Surface and Colloid Science*, ed. by Matijevic, Plenum Press (New York), p. 167。  
 Shirota, A., 1989, Red tide problem and countermeasures, *Int. J. Aqu. Fish. Technol.*, 1: 25—38, 195—223。  
 Yu Zhiming, Zou Jingzhong, Ma Xinian, 1994, Application of clays to removal of red tide organisms, *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, 12(3): 193—200。

## STUDY ON THE KINETICS OF CLAYS REMOVING RED TIDE ORGANISMS

Yu Zhiming, Zou Jingzhong, Ma Xinian

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao 266071*)

Wang Lixia

(*Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042*)

### ABSTRACT

The kinetics of red tide organism (*Prorocentrum minimum*) coagulation with clays is studied in Apr.—Sept., 1992. The effects of different kinds and concentrations of clays, of the second component PACS (polyhydroxy aluminum chloride) added in clays, and of pH on the coagulation rate are examined. A model of the kinetics of red tide organisms coagulation with clays is established, which theoretically addresses the factors affecting the coagulation rate and suggests ways to increase the coagulation rate. The results show that the coagulation rate is more rapid in the system of kaolin than in that of montmorillonite, and that the kinetics equation for these systems describes bimolecular reaction, in which the rate constant is varied in the process of coagulation. The potential energy and radius of interaction between clay particles and organism cells are the major factors controlling the coagulation rate. It is found that the increase of clay concentration can accelerate coagulation, but is not the most effective way. Adding PACS in clays appears to be the most effective way of increasing the coagulation rate.

**Key words** Coagulation kinetics Clays Red tide organisms