

# 悬浮液中硫酸根对改性粘土去除藻华生物效率的影响\*

刘 扬<sup>1,2</sup> 俞志明<sup>1</sup> 曹西华<sup>1</sup> 宋秀贤<sup>1</sup> 张雅琪<sup>1,2</sup> 林勇新<sup>1,2</sup>

(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 青岛 266071; 2. 中国科学院大学 北京 100049)

**摘要** 本文研究了改性粘土悬浮液中硫酸根对其去除藻华生物效率的影响, 通过 Zeta 电位、沉降速率和粒径分布等分析了改性粘土对藻华生物的去效率, 探讨了硫酸根与改性粘土的作用机制。结果显示: 改性粘土对抑食金球藻(*Aureococcus anophagefferens*)的去效率随悬浮液中硫酸根浓度的增加呈现先降低后升高的趋势, 改性湖北土和改性江苏土对抑食金球藻去除率较低时(<40%)的硫酸根浓度分别为  $6.46 \times 10^{-3}$ — $2.42 \times 10^{-1}$  mol/L 和  $6.46 \times 10^{-3}$ — $2.42 \times 10^{-2}$  mol/L; 改性粘土颗粒的 Zeta 电位随着硫酸根浓度的增加而降低, 然后保持相对稳定; 悬浮液中改性粘土颗粒的沉降速率和中值粒径  $D_{50}$  呈现先增加后降低的趋势, 对于改性江苏土, 在硫酸根浓度为  $2.42 \times 10^{-2}$  mol/L 时颗粒的沉降速率最大。综上所述, 悬浮液中硫酸根主要通过降低粘土颗粒表面电荷密度、桥联改性粘土组分和影响粘土颗粒分散性等作用影响改性粘土对藻华生物的去效率。

**关键词** 硫酸根; 改性粘土悬浮液; 去除藻华生物; Zeta 电位; 中值粒径

**中图分类号** X52 doi: 10.11693/hyhz20130700100

改性粘土法治理有害藻华, 具有成本低、来源广、效率高、污染小等优点, 被认为是最具推广应用价值的方法(Anderson, 1997)。实际应用时, 通常是先按一定比例将改性粘土材料与现场水混合, 配制成改性粘土悬浮液, 然后将该悬浮液喷洒至藻华水体表面。前期研究发现, 海水配制改性粘土悬浮液的除藻效率低于淡水(Yu *et al.*, 2004)。Yu 等(2004)研究认为其可能原因是, 海水分散改性粘土颗粒的表面电位更低、密度大而沉降速度快, 导致改性粘土-藻细胞作用减弱。近期相关研究进一步表明, 海水中的硫酸根是造成海水和淡水配制改性粘土去除效率差异的一个重要因素(张雅琪, 2013), 但对硫酸根离子如何影响改性粘土去除有害藻华效率的机制尚不清楚。

改性粘土消除藻华的主要机制是利用粘土材料的絮凝聚集能力, 通过粘土颗粒与藻细胞之间的絮

凝作用吸附、包夹藻细胞, 达到沉降去除过量藻华生物的效果。由于改性粘土悬浮液是一个不稳定的体系, 小颗粒极易相互聚集成更大个体的絮体, 其除藻的有效絮凝能力很容易受到悬浮液理化因子的影响。已有研究表明, 改性粘土悬浮颗粒的 Zeta 电位、沉降速率和粒径分布等是影响改性粘土絮凝藻华生物效率的重要指标。Zeta 电位为颗粒表面电荷分布的度量值, 可以用来反映颗粒之间相互排斥或吸引的强度。颗粒的表面电位越低, 颗粒之间的排斥力越小, 颗粒越倾向于凝聚。溶液中的离子浓度和类型会影响颗粒表面的电位分布和大小, 当颗粒之间吸引力超过了排斥力, 分散被破坏而发生絮凝(Shammas, 2005)。改性粘土悬浮液中颗粒的粒径分布和沉降速率能够影响絮凝作用的过程和时间。

褐潮是一种由微小型生物抑食金球藻(*Aureococ-*

\*国家自然科学基金“创新研究群体科学基金”项目, 41121064 号; 国家重点基础研究发展计划(973)项目, 2010CB428706 号; 国家自然科学基金青年基金项目, 40906055 号; 河北省国土资源专项资金综合类项目 2013045661 号; 海洋公益性行业科研专项项目, 201305003 号。刘扬, 硕士研究生, E-mail: ecosea@outlook.com

通讯作者: 曹西华, 博士, 副研究员, E-mail: caoxh@qdio.ac.cn

收稿日期: 2013-07-22, 收修改稿日期: 2013-09-04

*occus anophagefferens*)引起的有害藻华,近年来,相继在美国(1985)(Sieburth *et al.*, 1988)、南非(1997)(Probyn *et al.*, 2001)和中国(2009)暴发,造成了巨大的经济和生态损失(Cosper *et al.*, 1987; Probyn *et al.*, 2001)。前期研究表明,改性粘土去除褐潮生物的效率低于一些常见藻华生物的去除率,并且海水配制的改性粘土悬浮液去除效率较低(Sengco *et al.*, 2001; Yuet *et al.*, 2004)。本文在上述研究基础上,以抑食金球藻(*Aureococcus anophagefferens*)为去除对象,进一步研究了悬浮液中硫酸根浓度对改性粘土除藻效率的影响,分析了海水配制改性粘土除藻效率低的原因,为进一步提高改性粘土治理有害藻华效率提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 藻种的培养

实验用抑食金球藻(*Aureococcus anophagefferens*)购自美国国家海洋藻类和微生物中心(NCMA),细胞直径约 2 $\mu\text{m}$ 。在(20 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$ ,光照强度 2500lx、光照周期 12h : 12h、L1-Si 培养基(Guillard *et al.*, 1993)中培养,定时摇匀后用活体荧光仪(TD-700, Turner Designs, US)测定其荧光值。藻液的荧光值与藻细胞密度之间存在显著的正相关关系( $R^2=0.9983$ ,  $P<0.01$ ),可以用藻液荧光值代替藻细胞密度进行计算(张雅琪等, 2013)。取指数生长期的藻液进行实验,细胞密度约为(3—5) $\times 10^9$  cell/L。

### 1.2 粘土悬浮液配制及实验内容

实验用的粘土分别取自江苏省和湖北省,使用前经表面改性处理(俞志明等, 1994),分别称之为改性湖北土(GXHB)和改性江苏土(GXJS)。使用时加入一定体积的分散介质(淡水、海水或不同浓度的硫酸钠溶液),混匀,制成改性粘土悬浮液。

配制改性粘土悬浮液时所用的淡水经超纯水纯化装置(Milli-Q, US)处理;所用海水经沉淀、过滤处理后,用 0.45 $\mu\text{m}$  混合纤维膜(上海新亚)过滤,其盐度为 30 $\pm$ 1。参考天然海水中硫酸根浓度(2.42 $\times 10^{-2}$  mol/L)和预实验的结果,分别使用超纯水配制含有一系列梯度浓度硫酸根(9.69 $\times 10^{-4}$ 、2.42 $\times 10^{-3}$ 、4.84 $\times 10^{-3}$ 、6.46 $\times 10^{-3}$ 、9.69 $\times 10^{-3}$ 、2.42 $\times 10^{-2}$ 、1.21 $\times 10^{-1}$ 、2.42 $\times 10^{-1}$ 、6.05 $\times 10^{-1}$ 、1.21 mol/L)的改性粘土悬浮液。使用这些改性粘土悬浮液,考察不同硫酸根浓度下改性粘土颗粒的 Zeta 电位、絮凝动力学、粒径分布及其对抑食金球藻去除效率的影响。实验过程中所使用的其他试剂均为分析纯(上海国药集团)。

## 1.3 实验方法及实验指标的测定

**1.3.1 去除效率的测定** 选取 50mL 处于指数生长期的藻液置于 50mL 比色管中。加入一定量的改性粘土悬浮液,使体系中改性粘土的终浓度分别为 0.1、0.25g/L,混匀,静置 3h 后测定荧光值,设置三重实验。

去除效率的计算:

$$\text{去除效率(\%)} = \left( 1 - \frac{\text{处理组荧光值}}{\text{对照组荧光值}} \right) \times 100\%$$

**1.3.2 沉降速率的测定** 取适量用超纯水分散的改性粘土悬浮液于装有 50mL 不同浓度硫酸钠溶液的比色管中,上下颠倒混匀后,用分光光度计(SPECTRUM 722E)测定不同时间时的透光率。

**1.3.3 Zeta 电位的测定** 将改性粘土悬浮液静置,充分作用后,用 Zeta 电位仪(Zetasizer nano ZS, Malvern, UK)测定各悬浮液中粘土颗粒的 Zeta 电位。

**1.3.4 粒径大小的测定** 配制不同浓度的硫酸钠溶液,测定改性粘土在不同浓度硫酸根溶液中的粒径分布变化(Mastersizer A3000, Malvern, UK)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 悬浮液中硫酸根浓度对改性粘土去除藻华生物效率的影响

悬浮液中硫酸根的存在对改性粘土去除藻华生物效率有较大影响,呈现出先降低后升高的趋势。在硫酸根浓度为 0—2.42 $\times 10^{-3}$  mol/L 条件下,其对改性粘土去除抑食金球藻效率的影响较小;随着硫酸根浓度增加(>2.42 $\times 10^{-3}$  mol/L),改性粘土的除藻效率先逐渐降低,后又随着硫酸根浓度的增加而逐渐升高(图 1)。硫酸根对不同种类改性粘土悬浮液的影响不同,对于湖北土和江苏土,去除率较低时(<40%)的硫酸根浓度范围分别为 6.46 $\times 10^{-3}$ —2.42 $\times 10^{-1}$  mol/L 和 6.46 $\times 10^{-3}$ —2.42 $\times 10^{-2}$  mol/L。当改性湖北土悬浮液中硫酸根浓度大于 2.42 $\times 10^{-1}$  mol/L 或改性江苏土悬浮液中浓度大于 2.42 $\times 10^{-2}$  mol/L 时,其对抑食金球藻的去除效率随硫酸根浓度的增加而增加(图 1)。两种改性粘土在除藻效率上的差异可能与它们不同的粘土粒径分布、矿物组成和表面特征有关。改性湖北土和改性江苏土具有不同的粒径分布,粒径差异是引起去除效率不同的原因之一(Han *et al.*, 2001);两种改性粘土因矿物组成的差异而具有不同的密度,导致其在海水中的沉降速率不同,与藻华生物相互作用的过程和时间也不同。研究结果显示,含有高浓度和低浓

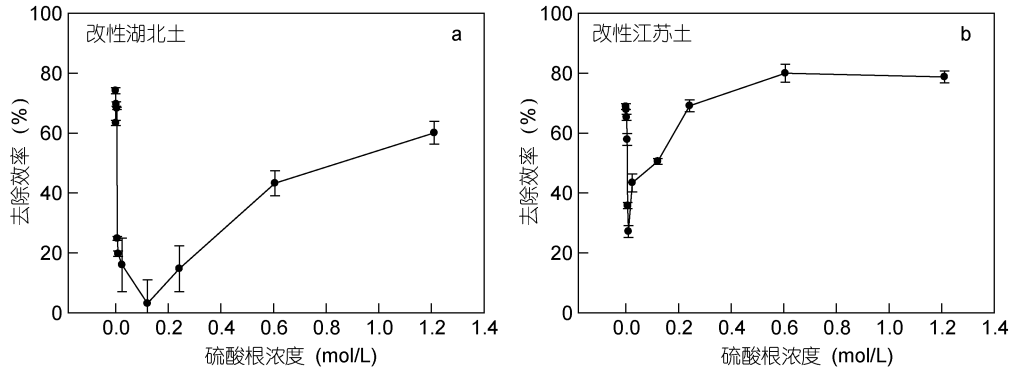


图1 悬浮液中硫酸根浓度对改性粘土去除抑食金球藻效率的影响

Fig.1 Effects of sulfate ion in suspension on the removal efficiency of *Aureococcus anophagefferens* by modified clay

度硫酸根的改性粘土悬浮液都具有较高的去除效率,这为我们研发适于海水使用的高效改性粘土提供了一种新思路。

## 2.2 硫酸根浓度对改性粘土悬浮液性质的影响

### 2.2.1 悬浮液中硫酸根浓度对改性粘土颗粒 Zeta 电位的影响

粘土颗粒经表面改性处理后,其表面电位由负电性转变成正电性(俞志明等, 1994)。改性粘土颗粒的 Zeta 电位随着硫酸根浓度的增加而降低,低浓度的硫酸根即可引起 Zeta 电位的急剧降低(图 2)。带负电的硫酸根吸附到改性粘土上,降低了颗粒表面的正电荷密度,引起改性粘土表面 Zeta 电位的降低。随着硫酸根在改性粘土表面吸附量的进一步增加,颗粒表面电位逐渐由正电性变为负电性。本实验中改性湖北土和改性江苏土悬浮液等电点时硫酸根浓度分别在 0.125mol/L 和 0.025mol/L 附近。等电点的不同可能是由于湖北土和江苏土具有不同种类的矿物组成。矿物颗粒表面的形态学特征差异较大,从而导致颗粒表面双电层的分布,电性、电荷的分布和强弱,以及与其他颗粒的静电力和范德华力都有较大差异(蒋展鹏等, 1993)。这些差异会影响粘土颗

粒在电场中的运动迁移速度,是造成两种改性粘土等电点不同的原因之一。

改性粘土 Zeta 电位和其对抑食金球藻的去除效率之间存在一定的相关性(图 3)。对改性湖北粘土来说,粘土用量为 0.1g/L 时,Zeta 电位在 0—60mV 范围内,随着改性粘土 Zeta 电位的升高,去除效率不断升高,但这种升高不是无限制的;在粘土用量为 0.25g/L 时,当 Zeta 电位超过 20mV,随着表面电位的升高,去除效率不再升高。对改性江苏粘土而言,Zeta 电位在 0—20mV 之间时,随着 Zeta 电位的升高去除率不断升高,之后随着 Zeta 电位的进一步升高,由于粒径、沉降速率等因素的影响,去除率不再提高。该实验结果表明,在现场应用改性粘土时,为了保证改性粘土去除藻华生物的高效性,在使用过程中除了要尽量使改性粘土颗粒保持较高的正电性外,根据藻类特征和粘土粒径、矿物组成等理化性质选择合适种类的粘土也很重要。研究显示,使用海水配制的改性湖北土和改性江苏土的 Zeta 电位较低(分别为 5.79mV 和 10.03mV),是导致其去除有害藻华生物效率较低的重要因素之一,这与 Yu 等(2004)的观点一致。

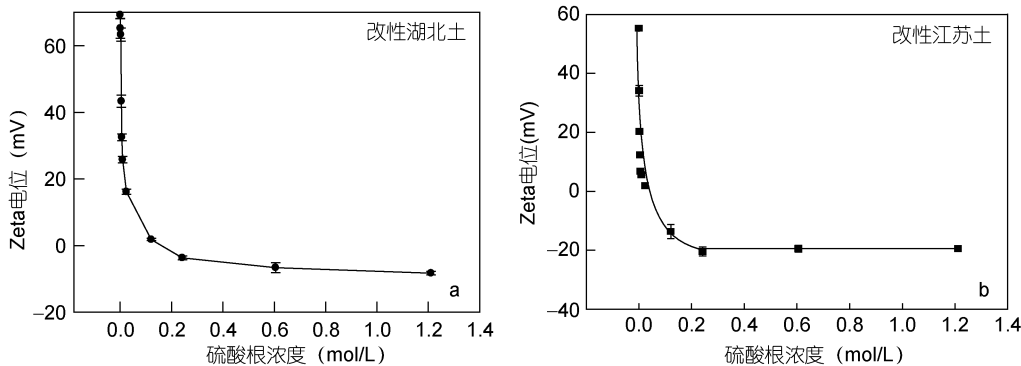


图2 硫酸根浓度对改性粘土颗粒 Zeta 电位的影响

Fig.2 Effects of sulfate ion on zeta potential of modified clay particles

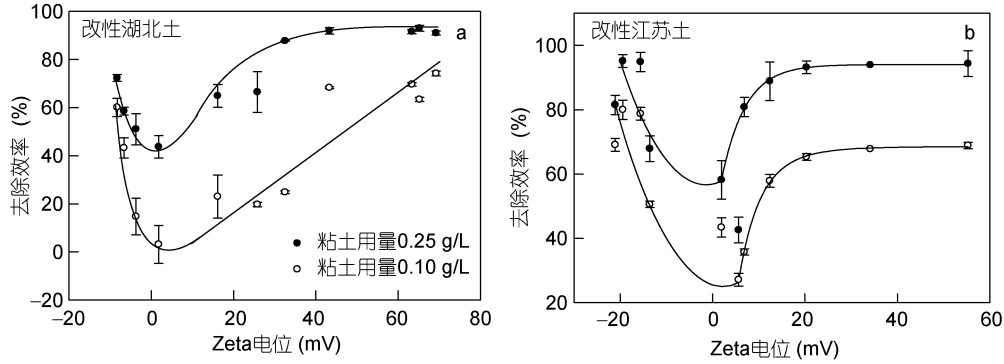


图 3 改性粘土 Zeta 电位和其对抑食金球藻去除效率的关系

Fig.3 Relationship between removal efficiency of *Aureococcus anophagefferens* and zeta potential of modified clay

当改性粘土颗粒表面 Zeta 电位变为负值后, 随着改性粘土悬浮液中硫酸根浓度增加, Zeta 电位缓慢降低, 后保持相对稳定(图 2), 但是粘土对抑食金球藻的去除效率却呈上升趋势(图 1)。这是因为悬浮液中的硫酸根浓度较高时, 改性粘土颗粒表面 Zeta 电位为负值, 改性粘土自身絮凝的程度降低, 分散性增强。此时, 虽然粘土颗粒表面 Zeta 电位为负值, 但是粘土表面形貌复杂不规则, 在颗粒表面边缘部分存在正电荷, 这些区域有利于粘土-藻华生物的絮凝 (Olphen, 1977)。此外, 俞志明等(1994)认为硫酸根可以增聚聚合氯化铝(PAC)分子, 分子链延长, 其“架桥”和“网捕”的能力增强。在高浓度硫酸根作用下, PAC 分子的“架桥”和“网捕”作用的增强能够起到促进絮凝的作用, 使改性粘土对抑食金球藻的去除效率升高。

因此, 随着悬浮液中硫酸根浓度的增加, 在硫酸根浓度小于等电点时, 改性粘土对抑食金球藻的去除以电中和作用为主; 在硫酸根浓度大于等电点时, 改性粘土对抑食金球藻的去除以高浓度硫酸根条件

下增强的“架桥”和“网捕”作用为主。

2.2.2 悬浮液中硫酸根浓度对改性江苏土絮凝动力学的影响 江苏土砂质少、粒径小, 悬浮性好, 此部分选用江苏土研究粘土的絮凝动力学。根据碰撞理论及俞志明等(1995)的研究表明, 絮凝时改性粘土颗粒之间的碰撞可以用双分子反应来处理, 体系的透光率与  $t$  时刻体系中总颗粒的数量有如下关系:

$$N_t \propto 1 - T\%$$

式中,  $T$  为体系透光率(%);  $N_t$  为  $t$  时刻体系中改性粘土颗粒的总数; 颗粒之间絮凝越快, 体系中颗粒数目越少, 根据以上公式可知, 透光率随时间的变化可以反映体系絮凝速率的大小。

悬浮液中硫酸根对改性江苏土的絮凝动力学特征有较大影响。在硫酸根浓度低于  $2.42 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  时, 随着浓度增加, 改性江苏土悬浮液的透光率逐渐增加, 表明其絮凝速率增加(图 4a); 在硫酸根浓度高于  $2.42 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  时, 随着浓度的增加, 透光率逐渐降低, 当悬浮液中硫酸根的浓度达到  $1.21 \text{ mol/L}$  时, 改性江苏土悬浮液的沉降速率与淡水接近(图 4b)。

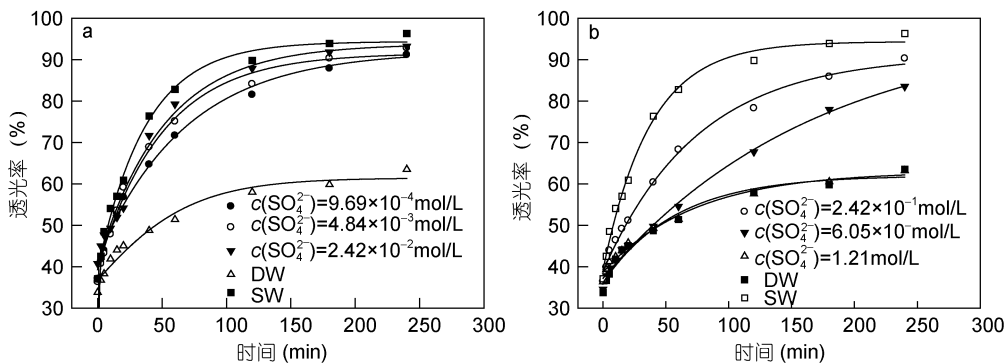


图 4 硫酸根浓度对改性江苏土悬浮液絮凝动力学的影响

Fig.4 Effects of sulfate ion on the flocculation kinetics of modified clay dispersion

a: 硫酸根浓度( $c(\text{SO}_4^{2-}) < 2.42 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ); b:  $c(\text{SO}_4^{2-}) > 2.42 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ; DW: 淡水; SW: 海水

改性粘土悬浮液体系的稳定性是由于改性粘土颗粒相互接近时它们之间的双电层斥力与范德华引力共同作用的结果,当颗粒之间排斥力小于吸引力时,颗粒发生絮凝(Shammas, 2005)。在改性江苏土悬浮液中硫酸根浓度低于  $2.42 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  时,随着硫酸根浓度的增大,粘土颗粒表面的正电性逐渐降低(图 2),颗粒之间的排斥力减弱。颗粒克服排斥力相互靠近所需要的能量降低,粘土颗粒之间有效碰撞的次数增加,改性粘土自身絮凝的速度增加。悬浮液中的硫酸根除了引起改性粘土颗粒 Zeta 电位的降低外,江淑英等(1988)认为,硫酸根可以以配位键和非配位键的形式对聚合氯化铝分子起桥连作用,从而增强聚合氯化铝的“架桥”和“网捕”作用,能够对改性粘土的自身絮凝起到了促进作用。何伟光等(1989)研究发现,正四面体构型的硫酸根会取代聚合氯化铝水解产物  $\text{Al}_{13}$  中偏铝酸根,使聚离子的化合价提高,絮凝能力增加。当硫酸根浓度高于  $2.42 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  时,改性江苏土颗粒表面逐渐转变成较强的负电性(图 2),颗粒之间彼此的排斥力逐渐增大,其对改性粘土悬

浮液的稳定能力大于配位等其他因素对改性粘土颗粒的脱稳能力,改性江苏土悬浮液分散性增强。

**2.2.3 硫酸根浓度对改性江苏土粒径分布的影响**  
当悬浮液中改性粘土颗粒表面 Zeta 电位高时,悬浮液分散性较好。随着硫酸根浓度的不断增加,改性江苏土颗粒表面的正电位的降低使颗粒之间的静电排斥力逐渐减弱,在“网捕”等其他因素的共同作用下粘土颗粒自我凝聚的能力增强。如图 5 所示,当硫酸根的浓度小于  $2.42 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  时,随着硫酸根浓度的增加,体积密度最高点逐渐向粒径增大的方向移动,显示大颗粒所占的比例增加;当硫酸根的浓度大于  $2.42 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  时,大颗粒也有增加的趋势,但是由于此时悬浮液较强的离子强度和粘土颗粒较低的表面电位,溶液的分散性增强,改性粘土小颗粒的体积密度增加。使用体积中值粒径  $D_{50}$  描述粘土颗粒的粒度大小,随着硫酸根浓度的增加,中值粒径呈现先升高后降低的趋势,在硫酸根浓度为  $6.46 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ — $1.21 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  时中值粒径较大(图 6),此时改性粘土的自身絮凝程度较强。

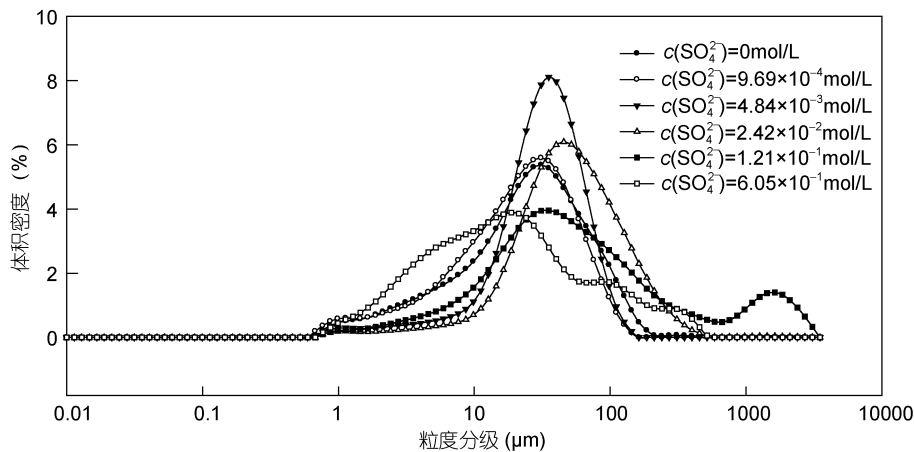


图 5 硫酸根浓度对改性江苏土粒径分布的影响

Fig.5 The effects of sulfate ion concentration on size distribution of the GXJS clay

由于大颗粒较快的沉降速度和“阻滞”效应的存在(Yu *et al.*, 2004),其对藻华生物的去除效率较低(图 6)。悬浮液中改性粘土颗粒中值粒径与去除效率存在负相关关系( $R^2=0.8695$ ,  $P<0.0001$ )(图 7),小颗粒所占的体积密度增加,有利于提高对抑食金球藻的去除效率。

### 2.3 悬浮液中硫酸根影响改性粘土去除藻华生物效率的机制分析

改性粘土悬浮液中硫酸根通过改变颗粒表面电荷密度、桥联改性粘土组分以及影响粘土颗粒分散性

等作用,影响悬浮液的性质,从而影响改性粘土对藻华生物抑食金球藻的去除效率。

粘土改性后颗粒表面带正电荷,在其周围溶液中会形成负离子的双电层,负二价的硫酸根压缩改性粘土颗粒表面的扩散双电层。双电层变薄,颗粒之间的排斥能逐渐降低甚至消失,颗粒相互靠近时克服排斥力所需要的能量降低。同时,硫酸根离子降低了颗粒表面的正电荷密度,引起改性粘土表面电位降低(图 2),导致悬浮液中改性粘土颗粒之间有效碰撞的次数增加,其自身絮凝速率增加(图 4a)。改性粘

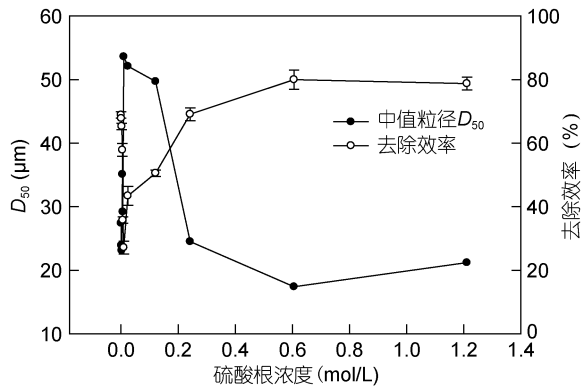


图 6 悬浮液中改性江苏土去除抑食金球藻效率及其颗粒中值粒径  $D_{50}$  随硫酸根浓度的变化

Fig.6 Relationship between concentration of sulfate ion, removal efficiency, and median size  $D_{50}$  of the GXJS clayin suspension

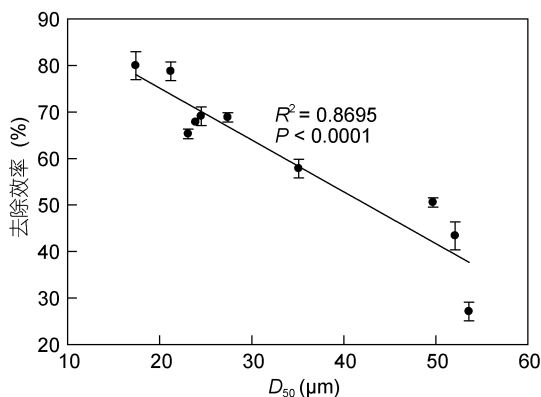


图 7 悬浮液中改性江苏土颗粒中值粒径与其对抑食金球藻去除效率的关系

Fig.7 Relationship between median size  $D_{50}$  and removal efficiency of *Aureococcus anophagefferens* with GXJS clay

土的 Zeta 电位和其对藻华生物的去除效率之间存在显著相关性(图 3)。使用海水配制的改性粘土悬浮液 Zeta 电位较低, 颗粒自身容易发生絮凝, 形成的絮体电位低、沉降速度快, 与带负电的藻细胞作用较弱, 导致去除效率不高, 而淡水配制改性粘土悬浮液正电性较高, 这是淡水配制改性粘土悬浮液去除效率高于海水配制改性粘土的一个原因。因而去除海水中的硫酸根有利于提高其对藻华生物的去除效率。

正四面体构型的硫酸根会取代聚合氯化铝水解产物  $Al_{13}$  中的偏铝酸根, 聚离子的化合价提高, 絮凝能力增加(何伟光等, 1989)。硫酸根可以以配位键和非配位键的形式对聚合氯化铝分子起桥连作用, 从而增强聚合氯化铝的“架桥”和“网捕”作用, 能够对改性粘土的自身絮凝起到了促进作用(江淑英等, 1988)。随着硫酸根浓度的增加, 以上几种作用促进改性粘

土自身絮凝呈粒径不同的颗粒絮体(图 5)。

把自身絮凝过的改性粘土悬浮液加入到藻液中, 改性粘土自身形成的絮体颗粒可进一步与藻细胞絮凝。悬浮液中的硫酸根促进粘土颗粒之间自我絮凝形成的粒径较大粘土絮体颗粒, 在与藻细胞相互作用时, 大颗粒在重力作用下沉降速率大, 迅速离开藻细胞所在的水层。而尺寸较大的粘土絮体颗粒在下降过程中引起的水流会阻止藻细胞等小粒径颗粒的靠近。粘土颗粒-藻细胞相互碰撞的次数降低, 形成的絮体少。因此, 改性粘土絮凝后, 改性粘土颗粒之间形成的絮体在与藻细胞作用时, 有效碰撞的次数降低, 对藻细胞的沉降能力下降。

当硫酸根浓度高于  $2.42 \times 10^{-2} \text{mol/L}$  时, 改性江苏土颗粒表面逐渐转变成较强的负电性(图 2), 粘土颗粒之间彼此的排斥力逐渐增大, 改性江苏土悬浮液分散性增强(图 4b)。悬浮液中强的离子强度同时压缩了粘土颗粒表面的双电层, 使颗粒之间发生碰撞的几率变大。此时, 虽然粘土颗粒表面 Zeta 电位为负值, 但是粘土表面形貌复杂不规则, 在颗粒表面边缘部分存在正电荷, 这些区域的碰撞有利于粘土-藻华生物的絮凝(Olphen, 1977)。此外, 硫酸根增聚 PAC 分子, 增强了“架桥”和“网捕”作用, 能够起到促进絮凝的作用。

### 3 结论

(1) 改性粘土悬浮液中的硫酸根对改性粘土去除藻华生物效率有较大影响。增加改性粘土悬浮液中的硫酸根浓度, 改性粘土对抑食金球藻的去除效率呈现先降低后升高的趋势。对于改性湖北土和改性江苏土, 去除率较低时( $<40\%$ )硫酸根的浓度范围分别为  $6.46 \times 10^{-3} - 2.42 \times 10^{-1} \text{mol/L}$  和  $6.46 \times 10^{-3} - 2.42 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 。

(2) 改性粘土颗粒的 Zeta 电位随着硫酸根浓度的增加而降低, 然后保持相对稳定; 悬浮液中改性粘土颗粒的沉降速率呈现先增加后降低的趋势, 对于改性江苏土, 在硫酸根浓度为  $2.42 \times 10^{-2} \text{mol/L}$  时颗粒的沉降速率最大。

(3) 改性粘土悬浮液中的硫酸根能够影响改性粘土悬浮液的性质, 如改变颗粒表面电荷密度、桥联改性粘土组分以及影响粘土颗粒的分散性等, 影响其对藻华生物的去除效率。在硫酸根浓度小于改性粘土颗粒等电点浓度时, 改性粘土对抑食金球藻的去除以电中和絮凝作用为主; 在硫酸根浓度大于等电点浓度时, 以高浓度硫酸根增强的“架桥”和“网捕”作用为主。

## 参 考 文 献

- 江淑英, 袁有宪, 解维域, 1988. 硫酸根增聚羟基氧化铝的絮凝研究. 青岛科技大学学报 (自然科学版), 9(4): 1—15
- 何伟光, 林森树, 李卓美, 1989. 一种高效水处理剂 PACS-3. 水处理技术, 15(4): 228—233
- 张雅琪, 2013. 改性粘土对褐潮生物种 *Aureococcus anophagefferens* 的去除研究. 青岛: 中国科学院海洋研究所硕士学位论文, 22—35
- 张雅琪, 俞志明, 宋秀贤等, 2013. 改性粘土对褐潮生物种 *Aureococcus anophagefferens* 的去除研究. 海洋学报, 35(3): 197—203
- 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, 1995. 粘土矿物去除赤潮生物的动力学研究. 海洋与湖沼, 26(1): 1—6
- 蒋展鹏, 涂方祥, 杨志华, 1993. 粘土颗粒的形态对胶体稳定性的影响. 中国给水排水, 9(2): 8—12
- Anderson D M, 1997. Turning back the harmful red tide. Nature, 388(6642): 513—514
- Cosper E M, Dennison W, Carpenter E J *et al*, 1987. Recurrent and persistent brown tide blooms perturb coastal marine ecosystem. Estuaries, 10(4): 284—290
- Guillard R, Hargraves P, 1993. *Stichochrysis immobilis* is a diatom, not a chrysophyte. Phycologia, 32(3): 234—236
- Han M Y, Kim W, 2001. A theoretical consideration of algae removal with clays. Microchemical Journal, 68(2): 157—161
- Olphen H V, 1977. An Introduction to Clay Colloid Chemistry: For Clay Technologists, Geologists, and Soil Scientists. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Probyn T, Pitcher G, Pienaar R *et al*, 2001. Brown tides and mariculture in Saldanha Bay, South Africa. Marine pollution bulletin, 42(5): 405—408
- Sengco M R, Li A S, Tugend K *et al*, 2001. Removal of red- and brown-tide cells using clay flocculation. I. Laboratory culture experiments with *Gymnodinium breve* and *Aureococcus anophagefferens*. Marine Ecology-Progress Series, 210, 41—53
- Shammas N K, 2005. Coagulation and flocculation. In: Wang L K, Hung Y T, Shammas N K eds. Handbook of Environmental Engineering, Physicochemical Treatment Processes, vol. 3. The Humana Press, Totowa, NJ, 2005 (Chapter 4): 103—139.
- Sieburth J M, Johnson P W, Hargraves P E, 1988. Ultrastructure and ecology of *aureococcus anophagefferens* gen. et sp. nov. (*chrysophyceae*): The dominant picoplankton during a bloom in Narragansett bay, Rhode Island, summer 1985. Journal of Phycology, 24(3): 416—425
- Yu Z, Sengco M R, Anderson D M, 2004. Flocculation and removal of the brown tide organism, *Aureococcus anophagefferens* (*Chrysophyceae*), using clays. Journal of applied phycology, 16(2): 101—110

## EFFECTS OF SULFATE ION IN SUSPENSION ON MODIFIED CLAY PARTICLES IN REMOVING HARMFUL ALGAL ORGANISMS

LIU Yang<sup>1,2</sup>, YU Zhi-Ming<sup>1</sup>, CAO Xi-Hua<sup>1</sup>, SONG Xiu-Xian<sup>1</sup>, ZHANG Ya-Qi<sup>1,2</sup>, LIN Yong-Xin<sup>1,2</sup>

(1. Key laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** In present study, we investigated the effects of sulfate ion in suspension on modified clay particles in removing brown tide organism *Aureococcus anophagefferens*. Zeta potentials, size distribution, and coagulation rates were employed to study the mechanism of sulfate ion on modified clay particle behaviors. Clay samples used for the experiment were taken from Jiangsu and Hubei termed GXJS and GXHB, respectively. Correlations between zeta potential, coagulation rates, and removal efficiency were analyzed. The results show that as the concentration of sulfate ion increase in modified clay suspension, the removal efficiency by modified clay on *Aureococcus anophagefferens* decreased gradually and then increased. The removal efficiency was low (<40%) when the concentration was between  $6.46 \times 10^{-3}$ — $2.42 \times 10^{-1}$  mol/L and  $6.46 \times 10^{-3}$ — $2.42 \times 10^{-2}$  mol/L for GXHB clay and GXJS clay respectively. The zeta potential of the modified clay particle decreased gradually with increasing concentration of sulfate ion, and then remained stable. Zeta potential of clay particles was positively correlated with the removal efficiency of *Aureococcus anophagefferens* by modified clay. The coagulation rates and median size  $D_{50}$  rose gradually, and then decreased gradually. The coagulation rates reached the maximum at the sulfate ion concentration of  $2.42 \times 10^{-2}$  mol/L for GXJS clay. The effects of sulfate ion on properties of modified clay suspension were caused by decreasing the surface charge density on modified clay particles, interacting with the ingredient of modified clay, and affecting the transformation of the hydrolysis production, etc.

**Key words** sulfate ion; modified clay suspension; harmful algal organisms; zeta potential; median size