

铁铝复合改性粘土去除藻华生物的效率与机制初探*

姜凯钦^{1, 2, 3, 4} 俞志明^{1, 2, 3, 4} 曹西华^{1, 2, 3, 4} 姜文彬^{1, 2, 3, 4} 宋秀贤^{1, 2, 3, 4}

(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. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室 青岛 266237; 3. 中国科学院海洋大科学研究中心 青岛 266071; 4. 中国科学院大学 北京 100049)

摘要 粘土表面改性是提高粘土絮凝有害藻华效率的重要方法。本文融合铁系与铝系絮凝剂的优点, 将两者复合, 制备出了不同 Fe 含量的铁铝复合改性粘土, 考察其对东海原甲藻(*Prorocentrum donghaiense*)、赤潮异弯藻(*Heterosigma akashiwo*)和塔玛亚历山大藻(*Alexandrium tamarense*)的去除效率。结果表明, 铁的复合对原改性粘土去除藻华生物的效率具有提升作用, 该作用随 Fe 含量的增加而增大, 最高可达 20%—30%。本研究还采用 Zeta 电位仪和粒子成像测速仪测定了复合改性粘土在海水中的表面特征和絮凝特性, 发现与原改性粘土相比, 铁铝复合改性粘土体系中, 随 Fe 含量的增多, 粘土表面电位最高可提升 15%; 稳定絮凝体指数(γ)降低, 絮体强度增加。因此, Fe 盐的引入, 可以有效提高改性粘土颗粒表面正电性和絮体的抗破坏能力, 从而增强改性粘土的絮凝除藻效果。

关键词 铁铝复合改性粘土; 有害藻华; 表面电性; 絮体强度

中图分类号 X55 doi: 10.11693/hyhz20201200334

有害藻华是浮游植物通过产生藻毒素或增加生物量, 对水生生态系统和人类健康产生危害的现象(Global HAB, 2017)。近年来藻华灾害呈现出暴发规模加大(Anderson *et al.*, 2009; McCabe *et al.*, 2016)、持续时间更长(Soto *et al.*, 2018)、致灾效应加重和全球扩张明显等新特点, 逐渐演变为人类活动胁迫下、频繁发生的异常生态灾害(俞志明等, 2019), 因此对有害藻华治理提出了更高的要求。俞志明等(1994)在 DLVO 理论上, 创新性地建立起改性粘土治理赤潮的絮凝作用模型, 提出了粘土矿物表面改性理论与方法, 实现了安全、高效、大规模的赤潮应急处理处置; Han 等(2001)根据弹道理论和 DLVO 理论分析了粘土凝聚藻细胞的各种影响因素。改性粘土絮凝法被认为是有害藻华应急防治最有前景的方法之一(Anderson, 1997, 2009)。

国内外水处理领域的学者为进一步提高絮凝效

果, 在传统的铝系高分子絮凝剂基础上, 引入其他金属元素形成多核无机高分子絮凝剂, 增强了电中和作用和吸附架桥网捕能力, 从而获得更好的稳定性和絮凝效果。例如, 聚铝盐具有卷扫性能好、絮体大的优点, 通过引入高密度的 Fe^{3+} , 可生成更为紧实, 沉降速度快的絮体(杨开吉等, 2019); 聚铁铝盐无机高分子复合絮凝剂的絮凝过程中可复合发生双电层吸附、电中和、网捕卷扫和吸附絮凝架桥 4 种功效, 处理效果均优于任何单一絮凝剂(劳德平等, 2018)。目前, 铁铝复合改性粘土在藻华治理中主要应用于淡水蓝藻藻华(如微囊藻属、鱼腥藻属、颤藻属等), PAC(聚合氯化铝)以及 $FeCl_3$ 混凝剂中加入红土可在中性或偏酸性的溶液中有效去除水中蓝藻(何维等, 2010); Deng 等人(2017)采用高铁酸盐处理铜绿微囊藻, 将化学氧化同絮凝结合, 可有效治理淡水藻华并分解

* 山东省重大科技创新工程项目, 2019JZZ010808 号; 国家重点研发计划, 2017YFC1404300 号; 2019 年度“泰山学者攀登计划”资助项目。姜凯钦, 硕士研究生, E-mail: jkq1214@163.com

通信作者: 俞志明, 博士生导师, 研究员, E-mail: zyu@qdio.ac.cn

收稿日期: 2020-12-17, 收修改稿日期: 2021-02-19

藻毒素。而在近海藻华灾害治理中,铁盐絮凝剂的应用较少,因此,本文在前人研究基础上,制备了铁铝复合改性粘土,旨在近海藻华灾害处理中,提高粘土絮凝除藻效率和减少粘土用量。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究选用我国近海一些典型藻华生物种东海原甲藻(*Prorocentrum donghaiense*)、赤潮异弯藻(*Heterosigma akashiwo*)和塔玛亚历山大藻(*Alexandrium tamarense*),均取自中国科学院海洋生态与环境科学重点实验室赤潮藻种库,其生物学特征如表1所示。将指数生长期的东海原甲藻、赤潮异弯藻和塔玛亚历山大藻分别接种在L1培养液中,于(20±1) °C,光照强度为72 μmol photons/(m²·s),光暗比12 h:12 h的条件下培养。

表1 东海原甲藻(*Prorocentrum donghaiense*)、赤潮异弯藻(*Heterosigma akashiwo*)和塔玛亚历山大藻(*Alexandrium tamarense*)的特点

Tab.1 The characteristics of *Prorocentrum donghaiense*, *Heterosigma akashiwo* and *Alexandrium tamarense*

藻华生物	生物学特征
东海原甲藻 (<i>Prorocentrum donghaiense</i>)	有细胞壁, 10—30 μm, 无毒
赤潮异弯藻 (<i>Heterosigma akashiwo</i>)	无细胞壁, 10—30 μm, 溶血毒性(葛蔚等, 2010)
塔玛亚历山大藻 (<i>Alexandrium tamarense</i>)	有细胞壁, 30—38 μm, 麻痹性贝类毒素(paralytic shellfish poisoning)(梁玉波等, 2019)

实验所用海水取自青岛近海,经沉淀、沙滤等工程处理后,通过0.45 μm混合纤维膜(上海新亚)过滤,然后在121 °C、103.4 kPa条件下灭菌,其盐度为31±1, pH为8.1±0.2。

实验粘土材料为取自北海的高岭土,其中值粒径为(5.56±0.07) μm,表面电位为(-14.13±0.40) mV,标示为Clay。

1.2 实验方法

1.2.1 改性粘土的制备及藻细胞去除实验 根据俞志明等(1994)的方法使用聚合氯化铝对粘土进行表面改性处理,制得聚合氯化铝改性粘土(polyaluminum chloride modified clay, PAC-MC, MCI)。在此基础上,选择了氯化铁(FeCl₃·6H₂O),制得铁铝复合改性粘土

(Fe/Al-MC),分别设置0%、10%、12.5%、16.7%、25%、100%的不同Fe含量。其中,复合改性粘土中铁铝总摩尔量与PAC-MC中Al摩尔量保持一致。

选取指数生长期中后期的藻液于50 mL比色管中,加入一定量的改性粘土悬浮液至预设浓度,上下颠倒混匀后,放置于常规培养条件下静置3 h,用移液器取上层藻液测定荧光值,同时测定剩余藻液pH值(PHS-3C,雷磁集团,上海,中国)。

去除率(removal efficiency, RE, %)的计算如公式(1):

$$RE(\%) = [1 - (\text{实验组活体荧光值} / \text{对照组活体荧光值})] \times 100\% \quad (1)$$

1.2.2 改性粘土絮体参数测定及计算 采用粒子成像测速仪(FlowMaster, LaVision, Germany)测定絮凝过程中絮体粒径的动态变化。将100 mL海水置于石英比色池中,添加一定量的不同改性粘土母液,至浓度为0.1 g/L,50 r/min下慢速搅拌25 min。待絮体生成后,增加转速,分别为75、100、150和200 r/min的条件下剪切5 min,然后在50 r/min的转速下搅拌10 min。按照每秒3张照片的频率拍摄体系内絮体的影像,测算每秒采集的照片中所有絮体的中值粒径(Dv50),视为该时段絮体的粒径。每两次测定间的时间间隔为1 min。

采用絮体恢复因子(R_f)评价絮体再生能力(Jarvis *et al*, 2005a),稳定絮体指数(γ)评价絮体强度(Jarvis *et al*, 2005b),一般定义如下:

$$R_f = \frac{d_{t_3} - d_{t_2}}{d_{t_1} - d_{t_2}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Lgd}_{t_2} = \text{Lg}C - \gamma \text{Lg}G \quad (3)$$

式中, d_{t_1} 破碎前絮体大小稳定后的平均粒径(μm); d_{t_2} 为破碎后絮体的粒径(μm); d_{t_3} 为破碎后絮体在生长到稳定大小时的平均粒径(μm); C 为絮体强度共系数; G 为平均速度梯度(average velocity gradient, /s)。

其中, R_f 越大,絮体再生能力越强; γ 越小,絮体强度越高,破碎后絮体的中值粒径与施加的剪切力之间关系可参考Bridgeman等(2008)的方程计算得到。

1.2.3 Zeta 电位测定 采用Zeta电位仪(Zetasizer nano ZS, Malvern, UK)测定改性粘土的Zeta电位。测量时,pH保持在6.85±0.05。

2 结果与讨论

2.1 铁铝复合改性粘土对不同藻华生物的去除效果

2.1.1 不同铁盐添加量对改性粘土除藻效率提升的影响 选择了三种不同的典型藻华生物, 研究了铁铝复合改性粘土浓度及不同 Fe 含量对除藻效率的影响。结果如图 1 所示, 铁铝复合改性粘土中铁含量的增多可有效提高去除藻华生物的效率: 与 PAC-MC 相比, 铁铝复合改性粘土作用效果更佳, 对藻细胞具有较高的去除效率; 随 Fe 含量的增多去除率呈现逐渐上升趋势, PAC-MC 在 0.2 g/L 时对亚历山大藻的去除率为 72.0%, 复合氯化铁后, 藻细胞去除率最高可提升至 90%。铁铝复合改性粘土对东海原甲藻和赤潮

异弯藻的去除效果同样可提升 20%—30%; 且达到相同去除率, 铁铝复合改性粘土用量减半, 铁铝复合改性粘土的加入不会促进藻细胞的增殖。

此外, 有害藻华不断发展过程中, 水体有机质含量会大幅增加, 氨基酸、多肽、蛋白质等藻源有机质, 会与铁盐或铝盐絮凝剂发生络合作用(陈伟, 2016), 并且黏附在粘土颗粒表面, 影响絮凝沉降过程, 对金属絮凝剂的绝对投加量需求也会增加。与铝系絮凝剂相比, 铁盐能更有效地去除大分子量的有机物(董秉直等, 2003), 有研究表明, 铁盐对有机物具有更好的去除效果, 较高的藻源有机质对 Fe 盐的絮凝作用影响较小(Wang *et al.*, 2010; Gonzalez-Torres *et al.*, 2014), 因此铁铝复合改性粘土具有更好的絮凝除藻效果。

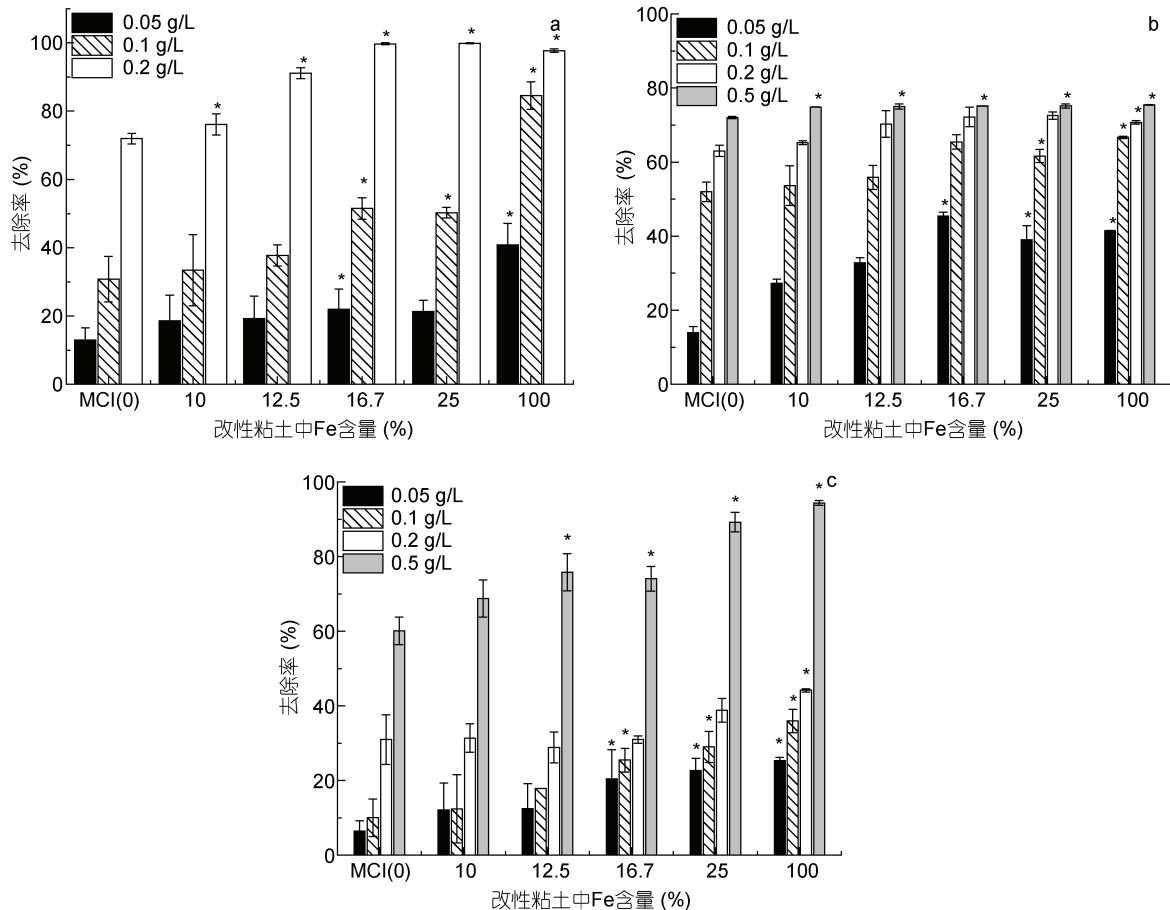


图 1 铁铝复合改性粘土浓度及 Fe 含量对塔玛亚历山大藻(*Alexandrium tamarense*)(a)、东海原甲藻 (*Prorocentrum donghaiense*)(b)和赤潮异弯藻(*Heterosigma akashiwo*)(c)去除率的影响

Fig.1 The removal efficiencies of poly- Al-Fe composite modified clay for *Alexandrium tamarense* (a), *Prorocentrum donghaiense* (b), and *Heterosigma akashiwo* (c) under different Fe content

注: MCl: 聚合氯化铝改性粘土; *: 同对照组(MCl 组)相比具有显著性差异($P < 0.05$)

2.1.2 铁铝复合改性粘土对水体 pH 的影响 去除实验过程中测定了 3 h 后水体 pH 值的变化, 进一

步评估改性粘土对水体酸碱性的影响(图 2)。结果表明, 添加不同改性粘土悬浮液到藻液中, 铝盐和铁盐

改性剂能够发生水解, 导致藻液 pH 值有不同程度的降低; 水体 pH 的变化主要受到添加粘土浓度的影响; 复合改性粘土体系中, 由于铁盐具有更强的水解能力, 随 Fe 含量的增多, 水体 pH 有所下降, 但各实验组的 pH 都接近于对照组, 无显著性差异。

同 PAC 复合后, Al^{3+} 和 Fe^{3+} 通过配位聚合态形式形成复合高聚态, Fe^{3+} 对 pH 的影响会得到缓解, 最高浓度 0.5 g/L 时仍能维持在 7.40—7.80。改性粘土的现场应用中, 粘土的喷洒量要远小于实验室浓度, 因此不会对实际水体的酸碱性产生影响。

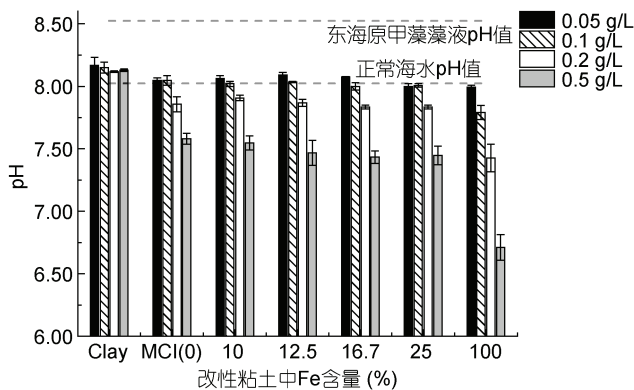


图2 铁铝复合改性粘土浓度及 Fe 含量对藻液 pH 值的影响
Fig.2 pH of algae culture after addition of poly-Al-Fe composite modified clay under different Fe content
注: Clay: 高岭土; MCI: 聚合氯化铝改性粘土

2.2 铁铝复合改性粘土颗粒的絮凝学特征

2.2.1 铁铝复合改性粘土颗粒表面 Zeta 电位变化及其水解作用

Yu 等(1994a)发现, 改性粘土颗粒表面正电性与其对藻华生物细胞去除效率之间存在较好的相关性($R^2 > 0.81$), 改变粘土颗粒表面电性是提高除藻效率的重要途径。实验测定了不同 Fe 含量对 Zeta 电位的影响, 结果如图 3 所示, 铁铝复合改性粘土体系中, 随 Fe 含量的升高 Zeta 电位逐渐升高并趋于稳定, 与 PAC-MC 颗粒表面电位相比具有显著性差异($P < 0.05$)。藻华生物细胞表面带有负电荷, 正电性更强的改性粘土颗粒与藻细胞间的电中和作用更强, 更易于同藻细胞结合, 能够有效增强絮凝除藻作用。

粘土制备过程中 Fe 含量对复合改性粘土母液 pH 的影响如图 4 所示, 结果表明, Fe 的引入对粘土 pH 有不同程度的降低, 这是由于铁盐具有更强的水解、聚合及沉淀能力造成的, 因此相比铝盐絮凝剂, 更易形成高聚合度的聚合物(Lamer *et al.*, 1963), 已有研究

证实 Fe 盐在水解聚合过程中会以 OH^- 作为架桥, 形成 $Fe_2(OH)_2^{4+}$ 、 $Fe_3(OH)_4^{5+}$ 、 $Fe_4O(OH)_4^{6+}$ 等大量的无机高分子化合物(Baes *et al.*, 1981), 在改性粘土的制备过程中大量粘附在颗粒表面。因此与 PAC-MC 相比, 铁铝复合改性粘土在海水体系中具有更强的卷扫网捕作用, 从而增强对藻细胞的捕获能力, 提高除藻效率。

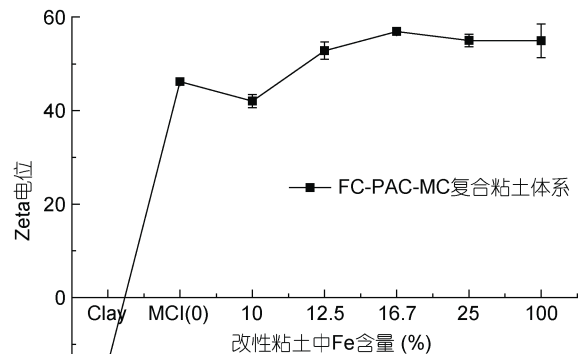


图3 不同 Fe 含量对铁铝复合改性粘土颗粒表面 Zeta 电位的影响

Fig.3 Effect of different Fe contents on Zeta potential of poly-Al-Fe modified clay

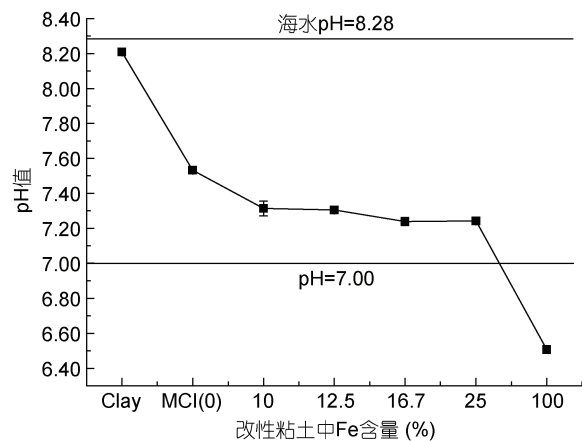


图4 制备过程中不同 Fe 含量对铁铝复合改性粘土母液 pH 的影响

Fig.4 Effect of different Fe contents on pH of poly-Al-Fe modified clay suspension during preparation

2.2.2 铁铝复合改性粘土对絮体粒径变化的影响

改性粘土对藻华生物的絮凝过程主要是碰撞-粘附作用, 粘土颗粒在絮凝沉降过程中与藻细胞发生电中和作用和吸附架桥作用, 形成藻细胞-改性粘土絮团(邱丽霞等, 2017), 两者的有效碰撞是决定絮凝除藻效率的关键因素之一。本实验用粒子成像测速仪检测

铁铝复合改性粘土在海水中的絮体生长情况, 不同 Fe 含量的复合改性粘土絮体的中值粒径(D_{v50})随时间变化如图 5 所示。结果表明, 铁铝复合改性粘土体系中, 相比 PAC-MC, 少量 Fe 的引入会增加絮体粒径; 随着 Fe 含量的增多, 絮体的生长速度逐渐减缓, 达到稳定状态时的粒径也在逐渐减小; 最高 Fe 含量的复合改性粘土絮体生长速度和絮体粒径均低于 PAC-MC。黄青等(2012)在聚硅酸硫酸铁的研究中也发现, Fe 含量的增多, 会促使絮体形貌逐渐向多边形转变, 趋于圆形。

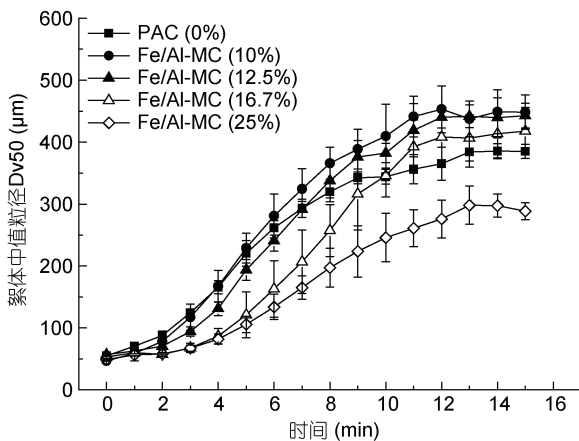


图 5 铁铝复合改性粘土(0.1 g/L)在海水(SW)中絮体粒径随时间的变化

Fig.5 Floc size of poly-aluminum-iron composite modified clay (0.1 g/L) in natural seawater (SW) as the coagulation time

2.2.3 铁铝复合改性粘土对絮体强度及絮体恢复能力的影响 本文通过改变外加搅拌速度模拟不同的外界扰动强度, 研究不同 Fe 含量的铁铝复合改性粘土破碎和再生长情况, 揭示其絮体强度和恢复能力, 铁铝复合改性粘土絮凝体破碎后粒径的对数值与平均速度梯度(G)的对数值均表现出良好的线性相关关系($R^2 > 0.99$), 说明絮凝体的破碎程度与施加的剪切力大小密切相关。结果如图 6 所示, 铁铝复合改性粘土形成的稳定絮凝体, 在外加搅拌的作用下产生了不同程度的破碎, 但随 Fe 含量的增多, 絮体破碎程度不断减缓, Fe/Al-MC (25%)在低搅拌力(75、100 r/min)下, 絮体几乎没有发生破碎现象, 反而呈现一个促进生长的效果。

分析不同 Fe 含量的复合改性粘土在海水中的稳定絮凝指数(γ)及恢复因子(R_f), 结果如表 2 所示, 不同改性粘土的 R_f 均大于 1, 随 Fe 盐的引入, R_f 值有所降低, 絮体的恢复能力减弱。但是随 Fe 含量增多, 稳

定絮凝指数(γ 值)逐渐降低, 稳定絮体的抗破坏能力提高, 絮体强度不断提升, 絮体的沉降性能增强, 对藻细胞具有更牢固的网捕能力, 除藻效率提高, 且在自然水体中具有更强的适应性。

2.3 铁铝复合改性粘土除藻机制初探

2.3.1 铁盐复合对改性粘土絮凝作用的影响 改性粘土法通过表面改性, 使得粘土颗粒表面具有较弱的正电性, 进而通过电中和及压缩双电层作用促进颗粒失稳, 在适当的水力条件或布朗运动下相互碰撞, 通过静电作用使得带负电性的藻细胞吸附在粘土颗粒表面, 从而聚集形成较大的颗粒, 实现快速的沉降(Yu *et al*, 1994a, 2017; 曹百川, 2012), 因此电中和作用在改性粘土治理藻华过程中起着重要作用。铁铝复合改性粘土体系中, 由于多核金属离子的水解作用, 对水体 pH 产生一定程度的扰动, 维持在 7.40—7.80 之间, 沉淀-水解研究中发现, pH 在 7.00—8.00 间, Al 主要形态是 $Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_4^-$ 是 PAC 最佳絮凝成分 Al_3 的前驱物(De *et al*, 1978), 而 Fe 形态主要是 $Fe(OH)_2^+$ (常青等, 1985), 因此在铁铝复合改性粘土体系制备过程中, 随 Fe 含量的增多, 正电性的水解产物比重增大, 在粘土表面发生黏附, 粘土表面会具有更强的正电性。实验结果也表明, 与 PAC-MC 相比, Fe 复合改性粘土表面电位最高可提升 15%左右, 与藻细胞间具有更强的静电吸附力, 进而有效提升其絮凝除藻能力。此外, 铁盐的引入, 会促进金属离子与 OH^- 形成 Fe-Al 羟基共聚物, 能够强烈的吸附在藻细胞表面, 从而增强粘土颗粒与藻细胞间的吸附架桥作用, 有效提高除藻效果。

2.3.2 铁盐复合对改性粘土絮体稳定性的影响 絮凝过程中, 粘土颗粒与藻细胞间的有效碰撞是决定絮凝除藻效率的关键因素, Han 等(2001)认为高碰撞效率取决于粘土颗粒和藻类细胞的大小, 当粘土颗粒与藻类细胞的粒径比越低, 碰撞效率越高。铁铝复合改性粘土体系中, 随 Fe 含量的增多, 絮体的生长速度和絮体粒径逐渐降低, 从而增加了体系中粘土颗粒数, 并减弱了粘土颗粒的自絮凝程度, 在海水中的沉降速度更慢, 粘土颗粒与藻细胞的碰撞几率大增, 吸附扫卷作用时间更长, 有利于絮体与藻细胞的吸附聚集, 从而提高对藻细胞的去除效果。针对铁盐的微絮凝研究中也发现低分子铁盐对颗粒粒径的影响主要是由于其特殊的水解沉淀机理造成, 其聚合过程受聚合临界核数目的限制, 当聚合物进一步水解聚合后, 就会由于

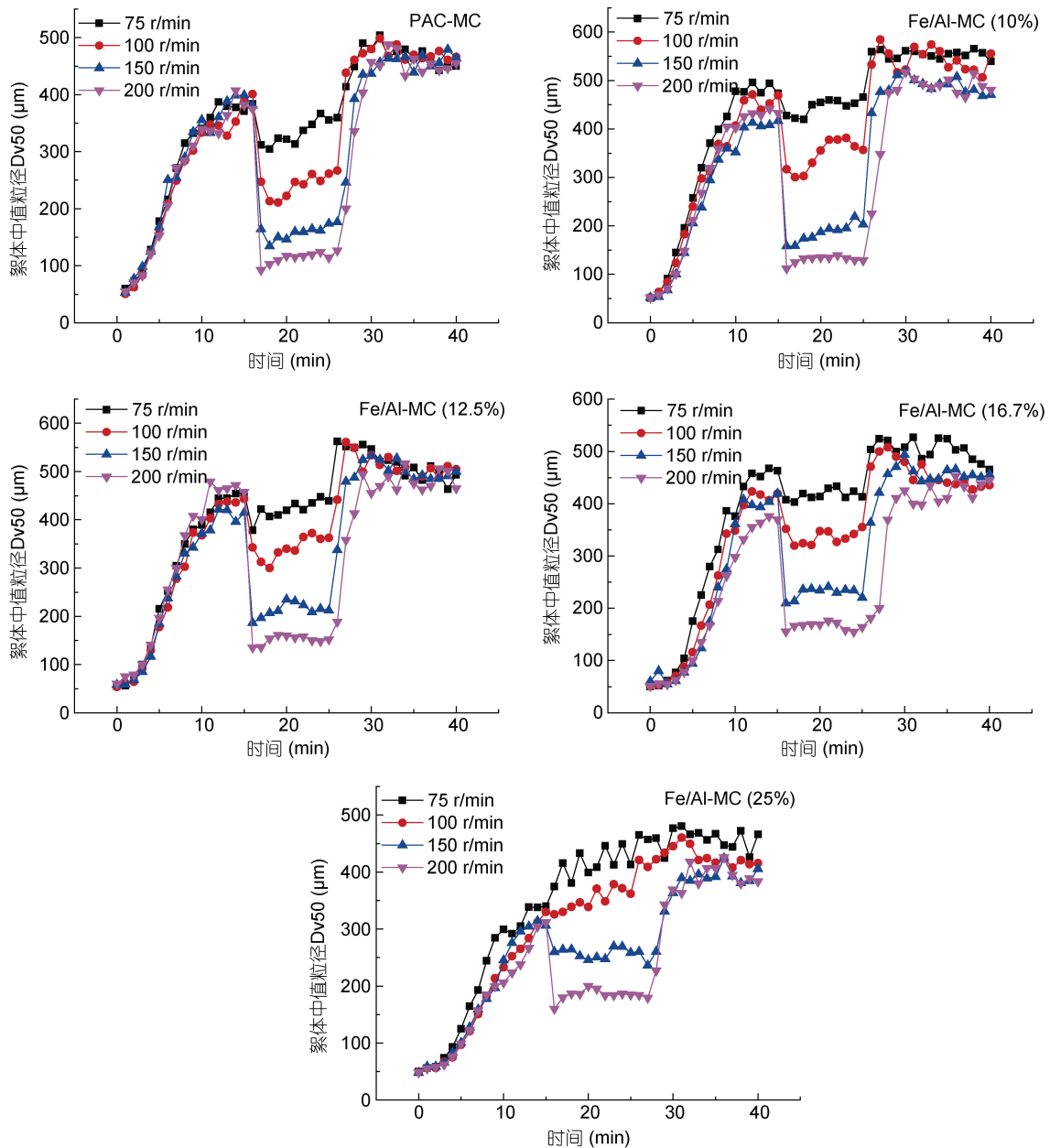


图6 铁铝复合改性粘土(0.1 g/L)在不同搅拌转速下在海水(SW)中絮凝时颗粒粒径变化

Fig.6 Floc size changes of the poly-Al-Fe composite modified clay (0.1 g/L) in natural seawater (SW) in different shear rates

表2 铁铝复合改性粘土(0.1 g/L)在海水(SW)中形成的絮凝体的稳定絮凝指数(γ)和不同搅拌转速(r/min)下的絮凝体恢复因子(R_f)

Tab.2 Stable floc size exponent (γ) and recovery factor (R_f) in different shear rates (r/min) of the poly-Al-Fe composite modified clay in natural seawater (SW)

粘土种类	γ	R_f			
		75 r/min	100 r/min	150 r/min	200 r/min
PAC-MC (0%)	1.125	4.501	1.912	1.330	1.249
Fe/Al-MC (10%)	1.306	3.685	1.771	1.286	1.178
Fe/Al-MC (12.5%)	0.989	3.923	1.644	1.389	1.069
Fe/Al-MC (16.7%)	0.949	1.579	1.229	1.285	1.249
Fe/Al-MC (25%)	0.983	\	\	5.539	7.364

其聚合数超过临界核聚合数目而加速缩径脱水,成核,絮体沉淀迅速变小(孟军等, 2003)。刘扬(2016)的研究也表明,自絮凝程度的降低和粘土颗粒数的增多可有效掩盖海水中离子对改性粘土的影响。

自然海水中,水流、风等物理扰动都可能会使絮凝体破碎(Li *et al.*, 2006),絮凝体强度越低,越容易被破碎成小颗粒絮凝体,使得絮凝沉降性能降低,减弱对藻细胞吸附和网捕能力,甚至造成捕获的藻细胞再释放以及絮凝体再悬浮现象。实验结果表明不同Fe含量的复合改性粘土在海水介质中表现出差异

著的絮凝特征, Fe 盐的引入会影响改性粘土絮体的絮凝行为。在海水介质中, 改性粘土的絮体经过恢复再生阶段后, 达到稳定时的粒径均高于破碎前的稳定粒径, 絮体均表现出很强的恢复能力; 且随 Fe 含量增多, 稳定絮体的抗破坏能力不断提高, 絮凝体抵抗剪切力的能力增强。因此, 在近海有害藻华治理中, 当应对更为复杂的外部环境时, 铁铝复合改性粘土对藻细胞具有更牢固的吸附和网捕能力, 可有效提高除藻效果。

3 结论

本文基于表面改性法, 融合了铁系与铝系絮凝剂的优点, 制备了铁铝复合改性粘土, 进一步提高对藻华生物的去藻效果, 并通过粘土颗粒的絮凝学特征分析, 初步研究其絮凝机制。主要结果如下:

(1) 在原改性粘土中复合铁盐可以显著提高对藻华生物的去藻能力, 最高可提升 20%—30%; 在相同去除效果下, 铁复合后的改性粘土用量减半。

(2) 较原改性粘土, 铁盐的复合可增加改性粘土的表面正电性, 其表面 Zeta 电位最高可提升 15%, 是铁铝复合改性粘土除藻效率提升的原因之一。

(3) 相对原改性粘土, 铁盐复合后可使絮体粒径减小、絮体强度增加, 导致絮体在水体中的稳定性增强, 与藻细胞的作用增加, 进一步提升了其对藻细胞的絮凝能力。

参 考 文 献

刘 扬, 2016. 提高改性粘土除藻效率的机理与方法研究. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所)博士学位论文
 劳德平, 丁书强, 倪 文等, 2018. 含铝铁硅固废制备 PSAF 混凝剂 RSM 优化与结构表征. 中国环境科学, 38(10): 3720—3728
 杨开吉, 姚春丽, 2019. 高分子复合絮凝剂作用机理及在废水处理中应用的研究进展. 中国造纸, 38(12): 65—71
 邱丽霞, 俞志明, 宋秀贤等, 2019. 改性粘土对球形棕囊藻的消除研究. 海洋与湖沼, 50(1): 100—105
 邱丽霞, 俞志明, 曹西华等, 2017. 改性粘土对球形棕囊藻 (*Phaeocystis globosa*) 和东海原甲藻 (*Prorocentrum donghaiense*) 的去除作用. 海洋与湖沼, 48(5): 982—989
 何 维, 朱 毅, 肖强华等, 2010. 红土复合聚合氯化铝以及三氯化铁去除水华藻类的研究. 生态环境学报, 19(3): 550—555
 陈 伟, 2016. 铁钛混凝剂的制备及在除藻和控制藻源膜污染中的应用研究. 重庆: 重庆大学博士学位论文
 孟 军, 李桂平, 王东升等, 2003. 聚合氯化铁在微絮凝—深床过滤工艺中的应用. 环境科学, 24(1): 98—102
 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, 陈楠生, 2019. 国内外赤潮的发展趋势与研究热点. 海洋与湖沼, 50(3): 474—486
 黄 青, 胡小娟, 2012. 聚硅硫酸铁(PFSS)絮凝剂的特性及絮体动态生长过程. 广东化工, 39(5): 27—29
 曹百川, 2012. 铁系混凝剂处理引黄水库水的混凝效果和絮体特性的研究. 济南: 山东大学博士学位论文
 常 青, 汤鸿霄, 1985. 聚合铁的形态特征和凝聚—絮凝机理. 环境科学学报, 5(2): 185—194
 梁玉波, 李冬梅, 姚敬元等, 2019. 中国近海藻毒素及有毒微藻产毒原因种调查研究进展. 海洋与湖沼, 50(3): 511—524
 葛 蔚, 王继芳, 柴 超, 2010. 赤潮异弯藻毒素的溶血活性检测. 海洋环境科学, 29(5): 747—750
 董秉直, 曹达文, 范瑾初, 2003. 铝盐和铁盐去除有机物的特点比较. 中国给水排水, 19(Z1): 69—70
 Anderson D M, 1997. Turning back the harmful red tide. Nature, 388(6642): 513—514
 Anderson D M, 2009. Approaches to monitoring, control and management of harmful algal blooms (HABs). Ocean & Coastal Management, 52(7): 342—347
 Baes C F Jr, Mesmer R E, 1981. The thermodynamics of cation hydrolysis. American Journal of Science, 281(7): 935—962
 Bridgeman J, Jefferson B, Parsons S, 2008. Assessing floc strength using CFD to improve organics removal. Chemical Engineering Research & Design, 86(8): 941—950
 De Hek H, Stol R J, De Bruyn P L, 1978. Hydrolysis-precipitation studies of aluminum(III) solutions. 3. The role of the sulfate ion. Journal of Colloid and Interface Science, 64(1): 72—89
 Deng Y, Wu M Y, Zhang H Q *et al*, 2017. Addressing harmful algal blooms (HABs) impacts with ferrate(VI): Simultaneous removal of algal cells and toxins for drinking water treatment. Chemosphere, 186: 757—761
 GlobalHAB, 2017. Global harmful algal blooms, science and implementation plan. Delaware and Paris: SCOR and IOC, 64
 Gonzalez-Torres A, Putnam J, Jefferson B *et al*, 2014. Examination of the physical properties of *Microcystis aeruginosa* flocs produced on coagulation with metal salts. Water Research, 60: 197—209
 Han M Y, Kim W, 2001. A theoretical consideration of algae removal with clays. Microchemical Journal, 68(2—3): 157—161
 Jarvis P, Jefferson B, Gregory J *et al*, 2005b. A review of floc strength and breakage. Water Research, 39(14): 3121—3137
 Jarvis P, Jefferson B, Parsons S A, 2005a. Breakage, regrowth, and fractal nature of natural organic matter flocs. Environmental Science & Technology, 39(7): 2307—2314
 Lamer V K, Healy T W, 1963. Absorption-flocculation reactions of macromolecules at the solid-liquid interface. Review of Pure and Applied Chemistry, 13: 112—133
 Li T, Zhu Z, Wang D S *et al*, 2006. Characterization of floc size, strength and structure under various coagulation mechanisms. Powder Technology, 168(2): 104—110
 McCabe R M, Hickey B M, Kudela R M *et al*, 2016. An unprecedented coastwide toxic algal bloom linked to

- anomalous ocean conditions. *Geophysical Research Letters*, 43(19): 10366—10376
- Soto I M, Cambazoglu M K, Boyette A D *et al*, 2018. Advection of *Karenia brevis* blooms from the Florida Panhandle towards Mississippi coastal waters. *Harmful Algae*, 72: 46—64
- Wang R M, Wang Y L, He Y F *et al*, 2010. Preparation of solid composite polyferric sulfate and its flocculation behavior for wastewater containing high concentration organic compounds. *Water Science and Technology*, 61(11): 2749—2757
- Yu Z M, Song X X, Cao X H *et al*, 2017. Mitigation of harmful algal blooms using modified clays: theory, mechanisms, and applications. *Harmful Algae*, 69: 48—64
- Yu Z M, Zou J Z, Ma X N, 1994a. Application of clays to removal of red tide organisms I. Coagulation of red tide organisms with clays. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 12(3)
- Yu Z M, Zou J Z, Ma X N, 1994b. 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. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 12(4): 316—324

REMOVAL EFFICIENCY AND MECHANISM OF ALGAL BLOOM ORGANISMS USING POLY-AL-FE COMPOSITE MODIFIED CLAY

JIANG Kai-Qin^{1,2,3,4}, YU Zhi-Ming^{1,2,3,4}, CAO Xi-Hua^{1,2,3,4}, JIANG Wen-Bin^{1,2,3,4}, SONG Xiu-Xian^{1,2,3,4}

(1. CAS Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Laboratory of Marine Ecology and Environmental Science, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China; 3. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The clay surface modification is a key method of improving the flocculation efficiency of harmful algal blooms with modified clay. In this paper, the advantages of Fe and Al series cationic flocculants were combined to prepare poly-Al-Fe composite modified clays with different Fe contents. The removal efficiency of *Prorocentrum donghaiense*, *Heterosigma akashiwo*, and *Alexandrium tamarense* by the composite modified clay was investigated, which showed that the removal efficiency could be improved by 20%—30% with the increase of Fe content. The Zeta potential meter and particle imaging velocimetry were used to study the surface characteristics and flocculation characteristics of the composite-modified clay in seawater. The results show that, compared with PAC-MC (polyaluminum chloride modified clay), the removal efficiency of the poly-Al-Fe composite modified clay increased with Fe content, the clay surface potential was increased by 15%, the stable floc index (γ) was decreased, and the stability of flocs was improved, thus, the flocculation and algae removal ability of the modified clay could be enhanced.

Key words poly-Al-Fe composite modified clay; harmful algal bloom; surface electrical; floc strength