

改性膨润土对赤潮藻种及海水中 DRP、COD 的去除效应

周慈由 方志山 郑爱榕 李颖

(厦门大学海洋系, 厦门 361005)

摘要 实验室研究了不同条件制备的改性膨润土对赤潮生物及海水中 DRP、COD 的去除效应。结果表明:改性膨润土有效 Al 为 1.5% 时去除效应最好。经 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 改性的膨润土在 $\text{pH}=5.5$ 时去除效应最佳。改性膨润土的去除效率随 Al/SO_4 比值增加而增加。改性膨润土添加絮凝剂醋酸甲壳质和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 提高了去除功效。

关键词 改性膨润土 聚羟基铝 去除效应 中肋骨条藻

1 引言

赤潮是全球性的海洋灾害,如何有效地防止和治理是当今海洋工作者关注的重要课题。采用粘土矿物去除赤潮生物的方法,具有对环境无污染、对其他生物无毒害、成本低廉、来源丰富、使用方便等优点,故引起国际上的普遍重视,并有许多成功的先例^[1]。近几年来,针对粘土矿物处理方法存在用量大,溶胶性差,絮凝去除率不够高等问题,进行一些粘土改性处理的研究^[2~6],如大须贺龟丸、丸山俊朗研究的酸化膨润土^[7];俞志明进行蒙脱土体系、高岭土体系引入 PACS (聚羟基氯化铝) 组分进行粘土表面改性研究^[8]。这些研究对絮凝去除率有一定的提高。

本研究采用钠化- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 二步改性膨润土,并引入有机絮凝剂 (0.4% 甲壳质醋酸溶液) 和助絮凝剂 [$0.25\% \text{Ca}(\text{OH})_2$] 的处理方法,试图减少粘土用量,提高处理效率,为我省丰富的膨润土资源的进一步开发利用开辟新径。

2 材料与方法

2.1 实验材料

中肋骨条藻 (*Skeletonema costatum*): 由中国科学院海洋研究所提供。用厦门沿岸海水 ($\text{pH}=8.0 \pm 0.2$, 氯度 = 12 ± 1) 经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,高压消毒后加入 $f/2$ 配方培养基,在

本文于 1997-11-25 收到,修改稿于 1998-03-26 收到。

第一作者简介:周慈由,男,50岁,讲师,现从事海洋化学、海洋环境化学研究。

1 560 lx, L:D=12:12, 28°C 下进行纯种培养.

膨润土: 产于福建武平, 为 Ca 型膨润土, 蒙脱石含量为 71%, CEC (阳离子交换容量) 为 98.5×10^{-3} mol/100g 土, 膨胀倍数 10. 属于 2:1 层型结构粘土矿物.

0.4% 甲壳质醋酸溶液: 商品级, 溶于 1% 醋酸溶液.

膨润土的改性制备方法: 钠化- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 改性膨润土 (文中称二步改性土): 在膨润土中加入蒸馏水, 搅拌 10 min, 使其充分膨胀, 然后加入 10% Na_2SO_4 溶液, 继续搅拌 10 min, 即钠化. 再加入不同浓度改性剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 搅拌 20 min, 静置, 倾去上清液即得悬浮液; 干样则要先抽滤, 在 80°C 干燥, 在 105°C 下活化 1 h, 研磨, 过 100 目筛.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 一步改性 (文中称一步改性土): 膨润土中加入蒸馏水, 搅拌 10 min, 后加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 搅拌 20 min, 静置, 倾去上清液即得悬浮液.

酸化改性: 膨润土中加入 200 cm^3 2 mol/dm^3 HCl, 75°C 水浴加热, 每 10 min 搅拌一次, 共 3 h, 静置, 抽滤, 80°C 干燥, 105°C 活化 1 h (文中称酸化土).

2.2 实验方法

在 300 cm^3 三角烧瓶中加入 170 cm^3 消毒过滤海水和 $f/2$ 营养盐, 接入中肋骨条藻, 使总体积为 200 cm^3 , 藻密度约为 10^4 个/ cm^3 , 在 28°C 下稳定 1 d, 然后加入改性膨润土, 缓慢搅动 10 min, 静置 20 min, 让其充分与藻种及介质接触交换, 吸附絮凝, 而后加入 2 cm^3 有机絮凝剂 (0.4% 甲壳质醋酸溶液) 和 5 cm^3 助絮凝剂 [$0.25\% \text{Ca}(\text{OH})_2$], 测定不同时间的消光值, 从而计算絮凝去除率^[4]. 经 1 d 后, 用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜抽滤, 滤膜用 90% 丙酮萃取, 测其荧光强度, 计算藻种实际死亡去除率, 滤液则供 pH、COD、DRP (溶解活性磷) 测定^[9].

3 结果与讨论

3.1 不同制备条件和不同用量改性膨润土的去除效应

3.1.1 不同改性膨润土对处理效果的影响

为探讨不同改性膨润土对处理效果的影响, 在同一实验条件下, 分别加入: (1) 酸化土; (2) 一步改性土; (3) 二步改性土; (4) 原土作处理剂, 加入量为 1 g/dm^3 . 与空白样 (COD 为 4.03 mg/dm^3 , DRP 为 $172.6 \mu\text{g/dm}^3$) 对照.

实验结果 (图 1) 表明, 不同改性膨润土对 COD、DRP 的去除率影响不大. (1)、(2)、(3)、(4) 对 COD 和 DRP 的去除率分别是 80% 和 98%、80% 和 94%、86% 和 90%、80% 和 62%, 但相对原土是较好的. 尤其以二步改性土对 COD 效果最佳. 显然, 改性后的膨润土对处理效果影响是明显的.

引起上述处理效果的差异是由于膨润土的改性机制不同而引起的. 因为 (1) 酸化土是 H^+ 进入膨润土的层间, Al^{3+} (有时也有 Mg^{2+}) 被置换出来而优先吸附在膨润土颗粒负电荷表面 (一般室温下几小时便可平衡), 在水溶液中水解: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$. 这种酸化土主要依靠转

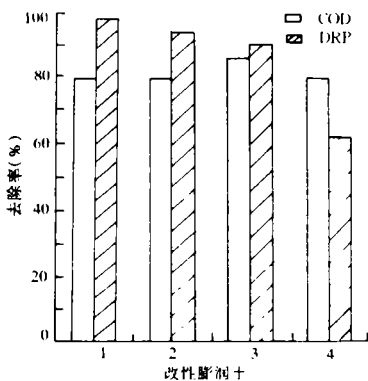


图 1 不同改性膨润土对处理效果的比较

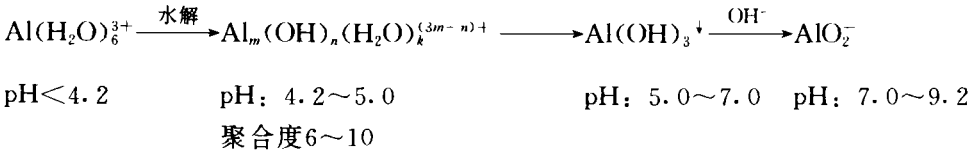
移至颗粒表面的 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ 或再继续聚合成多核羟基铝的吸附作用来处理. 但毕竟聚合羟基铝的量是有限的; 当然也可能由于酸化, 造成层间剥离, 增大比表面积和表面带电性. (2) 引入聚合羟基铝, 也是一种膨润土表面改性, 但由于外界加入铝盐, 可以形成更多的吸附在膨润土表面的聚合羟基铝, 增大了对表面带负荷的藻种的吸附点位. (3) 二步改性土是通过加入钠盐置换出层间 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子, 使层间电荷变得更负, 有利于将 Al^{3+} 引入层间, 同时将钙型膨润土转变成钠型膨润土^[3], 并有可能使膨润土由原来的集合体状态分散成单晶体, 层间发生膨胀剥离, 增大了比表面积和更多的表面聚合多核羟基铝, 从而提高了吸附能力. 即经二步改性后, 不仅膨润土的表面, 而且在层间都得到了改性, 有了更多的吸附点位.

3.1.2 不同 pH 值制备条件下的改性膨润土对处理效果的影响

取等量的已钠化改性膨润土 3 份, 分别调 pH 为 2.9、5.5、9.2, 加入等量的 $0.033 \text{ mol/dm}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 充分搅拌 20 min, 静置, 倾去上清液制得不同聚合度, 不同形态铝的改性膨润土.

结果(图2)表明, pH 为 5.5 时所制备的改性膨润土处理效果最佳, 1 d 后藻种死亡去除率可达 76.9%, 比 pH 为 2.9 的高 7.7%, 比 pH 为 9.2 和原土分别高 65.4% 和 23.1%.

Black 等人所建议的方程^[10]:



正好反映了上述处理结果: 在 pH 为 2.9 时, 主要以水合铝形式存在, 加入介质中, 经水解可形成 $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 水合羟基化合物; 而在 pH 为 9.2 时, 主要以 AlO_2^- 形式存在, 带负电荷, 与表面带负电荷的藻种失去了电性作用. 只有在 pH 为 4.2~5.0 时, 才能形成聚合度 6~10 的多核聚合羟基铝 [如 $\text{Al}_6(\text{OH})_{10}^{+}$], 它可明显增大去除效果. 本研究所制备改性土条件为 pH=5.5, 主要应是 $\text{Al}_m(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_k^{(3m-n)+}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ 的混合形式存在, 因而相对有较大的去除率.

3.1.3 有效 Al 的含量对絮凝速率及藻去除效果的影响

分别用有效 Al 与膨润土的重量比为 0.5%、1%、1.5%、2%、4% 制备的改性悬浮土样进行实验 (用量为 1 g/dm^3), 结果表示于图 3. 可见有效 Al 含量为 1.5% 的絮凝速率最快. 在 10 min 时去除率为 60%, 分别比 0.5%、1%、2% 和 4% 的大 10%、9.23%、20% 和 37.52%. 大于 1.5% 的改性膨润土的絮凝速率相对减慢, 可以推测此时的改性膨润土的表面电荷正好由负变成正, 即达到等当点. 这与俞志明等^[8]人所测的 $[\text{Al}^{3+}]$ 与电荷电位的关系是相类似的.

图 4 的结果表明, 随着有效 Al 含量的增加, 藻种死亡去除率也增加. 这是由于随着有效

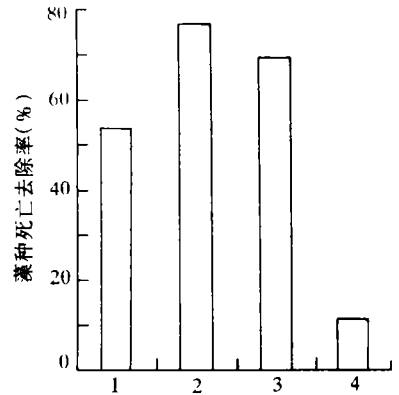


图 2 不同 pH 值制备时的处理效果

1. 原土 2. pH=5.5
3. pH=2.9 4. pH=9.2

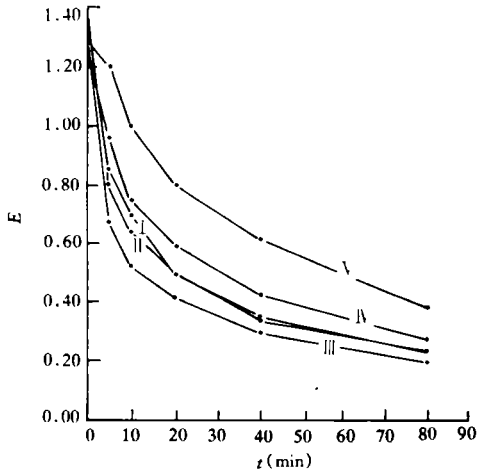


图3 有效铝/膨润土对絮凝速率的影响

I: 5×10^{-3} II: 10×10^{-3} III: 15×10^{-3} IV: 20×10^{-3} V: 40×10^{-3}

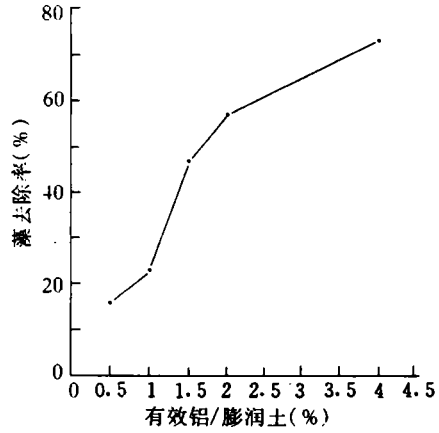


图4 有效铝与藻去除率的关系

Al含量的增加,膨润土表面与层间所含有的正电荷增大,从而与表面带负电荷的藻种吸附聚沉而引起去除率增大。

3.1.4 Al/SO₄²⁻比对处理效果的影响

用浓度分别为0.01 mol/dm³、0.1 mol/dm³、0.2 mol/dm³的Na₂SO₄和相同浓度的AlCl₃(0.01 mol/dm³)改性的二步改性土进行对照实验,用量为1 g/dm³。

结果(图5)发现Al/SO₄²⁻增大,藻种死亡去除率也增大。0.2 mol/dm³的比0.1 mol/dm³、0.01 mol/dm³的分别增大了8.94%、39.83%。虽然Al/SO₄²⁻越小,聚合度越大,分子量越高,但Al/SO₄²⁻太小,引起聚合羟基铝的稳定性减弱,破坏了絮凝效果。两种因素互相作用,导致出现上述结果。

3.1.5 不同用量的二步改性土对处理效果的影响

将用量为0.5 g/dm³、1.0 g/dm³、2.0 g/dm³、3.5 g/dm³、5.0 g/dm³的二步改性土进行对

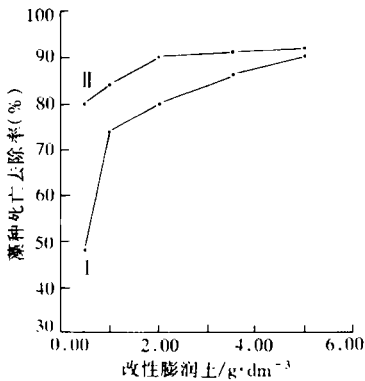
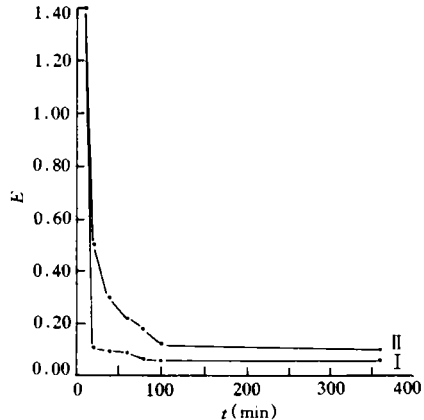
图5 Al/SO₄²⁻对藻种死亡去除率的影响

图6 改性膨润土用量与处理效果的关系

I. 无加有机絮凝剂 II. 有加有机絮凝剂

照实验(见图6), 由曲线可以得到, 随着二步改性土用量的增大, 藻种死亡去除率也增大, 5.0 g/dm^3 的比 3.5 g/dm^3 、 2.0 g/dm^3 、 1.0 g/dm^3 和 0.5 g/dm^3 的分别高4%、10%、16%和42%。

3.2 有机絮凝剂和助絮凝剂对处理效果的影响

二步改性土加入10 min后, 缓慢搅动, 静置20 min, 使改性土充分与介质和藻种接触, 吸附。然后加入有机絮凝剂和助絮凝剂, 充当交联架桥的作用, 使原来分散的吸附絮凝体, 联结成缔合状聚集体, 少量助絮凝剂是让其达到等当点, 从而形成片块状聚集体, 快速下沉, 使聚集体尽快脱离真光层, 加速藻种的死亡。这不仅提高了絮凝量, 同时也提高了絮凝速率。

3.2.1 对絮凝速率和介质的DRP和藻种死亡去除率

往两份同样的藻液加入二步改性土(1 g/dm^3), 10 min后, 其中一份加入 2 cm^3 有机絮凝剂 0.4% 甲壳质醋酸溶液和 5 cm^3 助絮凝剂 $0.25\% \text{ Ca(OH)}_2$, 同时进行分光测定。其结果如图7所示。

结果可知, 加入有机絮凝剂和助絮凝剂10 min后, 藻的去除率是91.67%, 而只加二步改性土10 min后的去除率是64.29%。显然有机絮凝剂和助絮凝剂有利于提高絮凝速率和藻去除率。随着吸附时间的增大, 吸附逐渐趋于平衡。

由图8也可看出, 加入有机絮凝剂后, DRP去除率都保持在90%以上(I曲线), 而且不随土量的变化而发生明显的变化(I为无有机絮凝剂的曲线)。

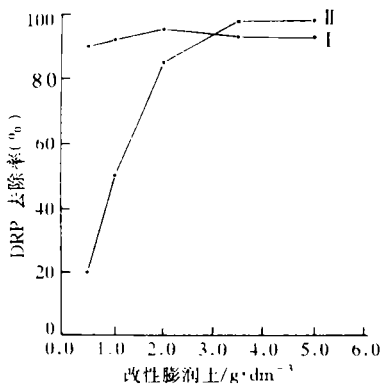


图7 添加有机絮凝剂对絮凝速率的影响

1. 添加有机絮凝剂 I. 未添加有机絮凝剂

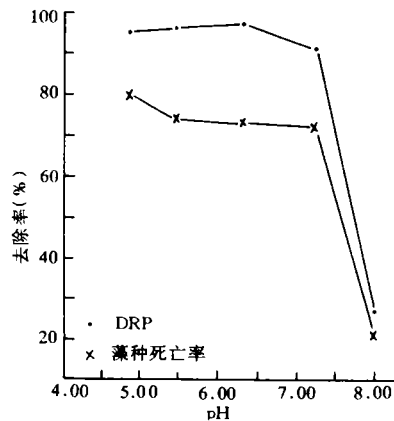


图8 添加有机絮凝剂对DRP去除率的影响

1. 添加有机絮凝剂 I. 未添加有机絮凝剂

3.2.2 助絮凝剂对缓解海水pH值的影响

在改性膨润土去除中肋骨条藻的过程中, pH值是影响藻种、DRP去除率的重要因素(见图9)。当pH值升高时, 去除率却降低, 最佳的去除范围是pH为4~7。这对海水介质的pH值变化过大, 虽然对藻种的去除率提高了, 但同时海水中的其他生物也会造成伤害, 所以有效地控制介质的pH值是必须的。

由于有机絮凝剂是 0.4% 甲壳质醋酸溶液, 而且 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 也呈酸性, 会使介质pH值大大降低, 有时可使 $\text{pH} < 3$ 。助絮凝剂 Ca(OH)_2 不但可以加速絮凝作用, 而且还可以缓解pH值的变化。海水介质pH值变化通常是 $7.5 \sim 8.5$, 加入絮凝剂和助絮凝剂后, pH值的变化是

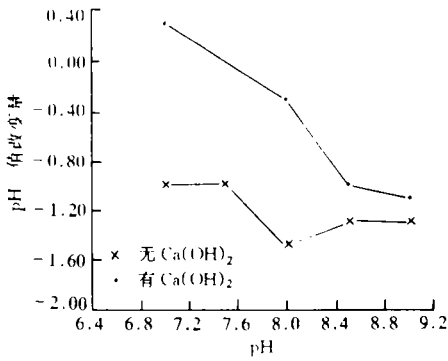


图9 介质 pH 值对处理效果的影响

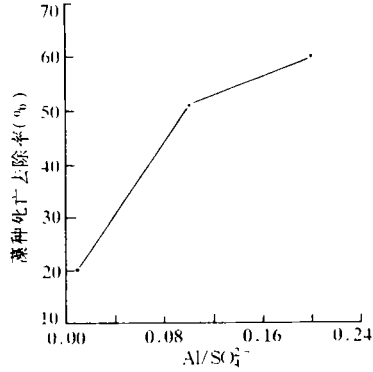


图10 助絮凝剂对海水 pH 值的影响

7.6±0.3, 而未加助絮凝剂的 pH 值变化是6.8±0.7, ΔpH 相应比前者大1 (图10). 所以说 Ca(OH)₂能有效地控制介质 pH 值的变化.

4 结论

4.1 综上所述钠化、Al₂(SO₄)₃聚合羟基化二步改性膨润土的综合处理效果比原土, 一步改性土、酸化土对赤潮生物中肋骨条藻的处理效果明显.

4.2 pH, Al/SO₄²⁻和有效 Al 对铝的聚合度的影响, 是导致改性膨润土的去除率和絮凝速率不同的重要因素.

4.3 有机絮凝剂 (0.4% 甲壳质醋酸溶液) 和助絮凝剂 [0.25% Ca(OH)₂] 可以提高改性膨润土的絮凝速率和去除率. 其中助絮凝剂还可缓解介质 pH 值的变化.

本文得到陈慈美副教授的指导, 表示衷心的感谢.

参考文献

- 1 愈志明, 马锡章, 谢阳. 粘土矿物对海水中主要营养盐的吸附研究. 海洋与湖沼, 1995, 26 (2): 208~213
- 2 陈慈美, 苏泽彤. 蒙脱石-Ca(OH)₂对河口区赤潮的抑制效应及其机制的实验室模拟研究. 海洋通报, 1989, 8 (2): 75~85
- 3 陈天虎, 汪家权. 蒙脱石粘土改性吸附剂处理印染废水实验研究. 中国环境科学, 1996, 16 (1): 60~63
- 4 愈志明, 邹景忠, 马锡章等. 粘土矿物去除赤潮生物的动力学研究. 海洋与湖沼, 1995, 26 (1): 1~6
- 5 于广利, 王远红, 田学琳等. 甲壳胺回收食品加工废水中蛋白质研究. 海洋科学, 1994, (3): 1~3
- 6 Timothy A Woife, Turgut Demirel, E Robert Baumann. Adsorption of organic pollutants on montmorillonite treated with amines. J. Water Pollut. Control Fed., 1986, 58 (1): 69~76
- 7 华泽爱. 赤潮灾害. 北京: 海洋出版社, 1994, 120~122
- 8 愈志明, 邹景忠, 马锡章. 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, 1994, 25 (2): 226~232
- 9 海洋监测规范. 北京: 海洋出版社, 1992
- 10 严言正. 论铁离子的水解机理. 环境污染与防治, 1986, (3): 17~19

Effect of bentonite modified removing red tide organisms and DRP、COD of sea water

Zhou Ciyou,¹ Fang Zhishan,¹ Zheng Airong,¹ Li Ying¹

1. *Department of Oceanography, Xiamen University, Xiamen 361005*

Abstract—Laboratory research has been done into the effect of bentonite modified to remove red tide organisms and DRP, COD of the sea water under various conditions. The results show that the effect of bentonite containing efficacious Al 15% removes the most. The efficiency of bentonite modified by Na_2SO_4 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ at pH 5.5 was the very best. The efficiency of bentonite modified increases with a rise of adding Al/ SO_4 ratio. Removal efficiency of bentonite modified with additive coagulant acitic chitin and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ increases.

Key words bentonite modified, polyhydroxyl aluminium, removal efficiency, *Skeletonema costatum*