

有机改性粘土对赤潮藻絮凝沉降的动力学研究

吴萍^{1,2}, 俞志明^{1*}

(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. 山东理工大学化学工程学院, 淄博 255049)

摘要:采用分光光度计法和活体荧光计法, 研究了吉米奇类表面活性剂双烷基聚氧乙烯基三季铵盐(DPQAC)改性粘土对2种赤潮生物赤潮异弯藻和锥状斯氏藻的絮凝沉降动力学, 比较2种实验方法的不同, 并对几种影响絮凝沉降的因素进行了研究。结果表明, 传统的分光光度计法进行动力学研究时, 有机粘土对赤潮藻的絮凝沉降较好地符合双分子反应动力学模型, 而采用活体荧光计法进行实验时, 有机粘土对赤潮藻的絮凝沉降很好地符合双曲线动力学模型, 利用活体荧光计法进行实验时避免了前者由于粘土沉降导致的体系透光率的快速变化, 更好地反映了赤潮藻细胞絮凝沉降实质。2种动力学实验方法都表明, 高岭土体系的沉降速率要略高于膨润土体系, 提高粘土、改性剂的用量以及体系的pH值都能加快沉降速率, 其中提高改性剂的用量是增加去除率和加快沉降速率的最有效方法。

关键词: 双烷基聚氧乙烯基三季铵盐; 改性粘土; 沉降速率; 絮凝动力学

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)07-1518-06

Study on the Kinetics of Organo-clay Removing Red Tide Organisms

WU Ping^{1,2}, YU Zhi-ming¹

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Science, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. College of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: The kinetics of red tide organisms (*Heterosigma akashiwo* and *Scrippsiella trochoidea*) coagulation with clays modified by dialkyl-polyoxyethenyl quaternary ammonium compound (DPQAC) was studied using spectrophotometer and fluorometry, and the effects of different kinds and concentrations of clays, the second component DPQAC added in clays and pH on the coagulation rate were examined. When using spectrophotometer, the coagulation kinetics of red tide organism coagulation with organo-clays is well fit for the bimolecular reaction model; while using fluorometry, it is fit for the hyperbola model much better. Moreover, the results also prove that using fluorometry can avoid the great change of permeance efficiency caused by clays' sedimentation when using spectrophotometer, which has available avoided the influence of clays' sedimentation and reflected the essential of algal coagulation and sedimentation well and truly. The results of two studying methods show that the coagulation rate is more rapid in the system of kaolin than in that of bentonite; increasing the concentration of clays and DPQAC and increasing pH all can accelerate coagulation, and among those increasing the concentration of DPQAC is the most efficient way of increasing the removal efficiency and coagulation rate.

Key words: DPQAC; modified clay; sedimentation rate; coagulation kinetics

有害赤潮的频繁暴发, 加之其危害的扩大, 对海水养殖业乃至整个海洋生态系统及人类的身体健康都造成极大危害和威胁, 赤潮治理的研究已经引起人们的广泛关注。赤潮治理的方法有很多种, 其中利用有机改性粘土去除赤潮生物是目前赤潮研究者的研究热点^[1~6]。粘土矿物去除赤潮生物的本质是粘土颗粒与赤潮生物细胞的絮凝作用^[7], 而有机改性粘土在去除赤潮生物过程中则是靠有机改性剂对赤潮生物的灭杀和粘土对赤潮生物絮凝的协同作用^[8], 所以其去除赤潮生物的能力有了明显提高。由于有机粘土对赤潮生物的絮凝沉降是一个动力学过程, 所以研究其对赤潮生物的去除作用不仅要考虑其去除效率, 还要考虑其去除速率。实验采用了2种不同的实验方法——分光光度计法和活体荧光计法, 选用了新型吉米奇类表面活性剂双烷基聚氧乙烯基三季铵盐(DPQAC)为粘土改性剂^[9], 针对改性

后的粘土对赤潮异弯藻和锥状斯氏藻的絮凝沉降动力学情况进行了研究, 并用2种动力学模型对实验结果进行了拟合。目的在于比较2种动力学实验方法的不同, 考察各种影响因素对其絮凝沉降速率的影响, 探讨提高絮凝沉降速率的有效途径, 以期为实际应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

TD-700 活体荧光计(Turner); 722 光栅分光光度

收稿日期: 2006-07-27; 修订日期: 2006-11-08

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2001CB409710); 青岛市自然科学基金项目(02-2-kj-yk-32); 国家自然科学基金重点项目(50339040); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-232)

作者简介: 吴萍(1976~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境化学和分析化学, E-mail: wuping@sdut.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zyu@ms.qdio.ac.cn

计(上海分析仪器制造厂);GXZ型智能光照培养箱(宁波江南仪器厂)。

1.2 实验材料

双烷基聚氧乙烯基三季铵盐,由河南省道纯化工技术有限公司生产;高岭土,取自江苏吴县白泥厂,过筛,取200~300目用于实验;膨润土,取自山东淄博,过筛,取200目用于实验。赤潮异弯藻(*Heterosigma akashiwo*, H. A.)和锥状斯氏藻(*Scrippsiella trochoidea*, S. T.)由中国科学院海洋研究所分离、纯化后,在20℃±1℃、2 000lx 光照和12 h 光暗循环条件下,在f/2 培养液中培养。

1.3 实验方法

移取一定量指数生长期(5.0×10⁴~1.0×10⁵ cells/mL)的赤潮藻藻液于一系列50 mL的比色管中,加入相同浓度的有机粘土溶液,迅速摇匀后取其中一比色管测初始透光率(分光光度计法)或活体荧光值(活体荧光计法),其他的静置于微藻培养箱中,每隔一定的时间取样测定体系的透光率或者活体荧光值,直到体系的透光率或荧光值变化不再明显时,停止测定。比较体系透光率或荧光值随时间的变化,从而判断体系中藻细胞的去除沉降速率。

2 理论基础

絮凝是一个“接近-接触-粘结”的过程,颗粒是否接近、接触取决于颗粒之间的相互运动和碰撞,与颗粒物浓度、大小有关,是碰撞频率的问题;能否粘结取决于颗粒交互作用能的势垒大小,是碰撞效率的问题^[10]。通常认为颗粒的碰撞是由3种作用引起的,即:由布朗运动引起的异向絮凝,由水体紊动引起的同向絮凝,颗粒和絮团的差速沉降^[11]。根据碰撞理论,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:

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

式中,N_{ab}、N_a 和 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;α 为生成絮凝产物的有效碰撞数在总碰撞次数中所占的比例(0≤α≤1),可表达为^[12]:

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

式中,r 为两粒子间距;2a 为最短距离;V 为其相互作用能。

由于本实验是室内模拟实验,不考虑水体的紊动引起的同向絮凝,只考虑异相絮凝和差速沉降,k

可表达为^[13]:

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

式中,k_B 为 Boltzmann 常数;T 为绝对温度;ρ 为粘土颗粒密度;ν 为动力粘度;g 为重力加速度;d_a 和 d_b 分别为细胞和粘土颗粒的直径。实际上,只有小颗粒才能进行布朗运动,当 d < 1 μm 时,以异向絮凝为主,式中第2项可以省略;随着颗粒的增大,当 d > 1 μm 时,布朗运动基本消失,絮凝过程以差速沉降为主,式中的第1项可以省略^[14,15]。

本实验中颗粒之间的絮凝既包括粘土与藻细胞间的絮凝,也包括粘土颗粒间自身的絮凝。以 $\sum_{k=1}^{\infty} N_k$ 表示其总粒子数目,根据式(1)得:

$$-\frac{d \sum_{k=1}^{\infty} N_k}{dt} = k_{ab} \sum_{a=1}^{\infty} \sum_{b=1}^{\infty} N_a N_b + k_{bb} \sum_{b=1}^{\infty} N_b^2 = k_t \left[\sum_{k=1}^{\infty} N_k \right]^2 \quad (4)$$

令 N_t = $\sum_{k=1}^{\infty} N_k$ 为 t 时刻的总粒子数目,式(4)变化为:

$$-\frac{dN_t}{dt} = k_t N_t^2 \quad (5)$$

其中

$$N_t \propto 1 - T \quad (6)$$

$$k_t = k\alpha \quad (7)$$

分光光度计实验方法是采用λ=420 nm 的透光率 T(%)随时间的变化来表示体系中总的颗粒物数目的变化,从而反映其絮凝速率的大小,活体荧光计实验方法中则是通过体系活体荧光值随时间的变化来表示体系中藻细胞数目的变化,进而反映出粘土对藻细胞絮凝沉降速率的大小,式(4)中第2项可以忽略不计,排除了粘土颗粒物之间自身的絮凝沉降的影响,更能从本质上反应出粘土对赤潮藻细胞的絮凝沉降效率。

3 结果与讨论

3.1 分光光度计法进行动力学研究

3.1.1 粘土种类、用量对赤潮异弯藻沉降速率的影响

图1为DPQAC改性高岭土和膨润土对赤潮异弯藻沉降速率的影响,改性粘土的用量为30 mg/L(其中改性剂的用量为3 mg/L),从图1中可以看出

体系的透光率变化较慢,达到90%以上需要10多h,由此可见这种有机改性粘土对赤潮异弯藻的絮凝沉降速率比较慢.比较2种粘土体系的透光率变化,两者都是在最初的0.5 h变化最为明显,这主要是由于粘土的快速沉降导致的.另外,从总体趋势上可以看出,有机高岭土对赤潮藻的沉降速率要略高于有机膨润土,但是两者最终的透光率相差不大,说明2种有机改性粘土对赤潮异弯藻的最终的去除效果相差不大.

根据通常的二级反应, $1/(1-T)-t$ 应为直线关系,对图1中的数据进行分析可知二者具有很好的线性关系,相关系数达到0.97以上,由此可见,在用分光光度计法进行絮凝动力学测定时,粘土与赤潮藻的沉降反应较好地符合双分子反应动力学模式,这与俞志明等^[16]的研究结果是一致的.此外,由图1还可以看出随着时间的增长,图中趋势点有上弯的趋势,这可能是因为随着絮凝沉降的进行,颗粒物的粒径逐渐增大,造成沉降速率常数增大.

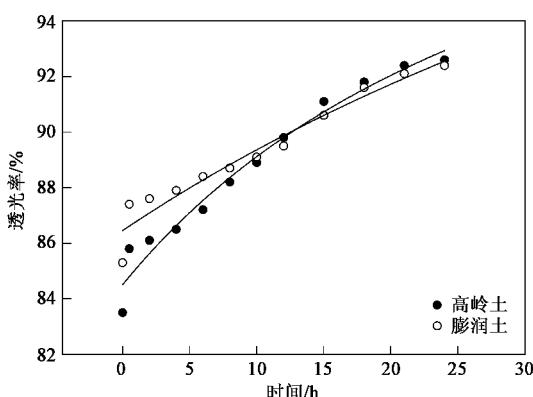


图1 不同种类的改性粘土对赤潮异弯藻沉降速率的影响

Fig.1 Effect of various clays modified by DPQAC on coagulation rate of *Heterosigma akashiwo* (H.A.)

图2是高岭土在不同用量时对沉降速率的影响,实验中固定DPQAC用量为3 mg/L,高岭土浓度变化范围为30~120 mg/L.由图2可见随着粘土浓度的增加,絮凝沉降速率明显加快.这是因为粘土用量增加使得粘土颗粒与藻细胞之间的碰撞几率增加,同时也增加了粘土颗粒本身的絮凝速率,因此体系总的沉降速率就明显增加.但是,从图2中还可以看出,增加粘土的用量只是在开始沉降的前一段对体系的透光率的变化影响较大,而体系最终的透光率都相差不大,并且粘土用量越大,体系最终的透光率反而更小,这是因为增加粘土的用量在提高絮凝沉降赤潮藻能力的同时也由于粘土的大量加入

降低了体系的透光率,由此可见,仅靠增加粘土用量来提高其对赤潮生物的去除率和去除速率并不是最有效、最理想的方法.

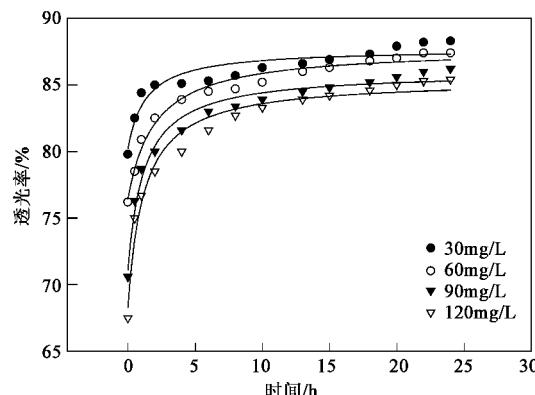


图2 改性粘土中高岭土的用量对赤潮异弯藻沉降速率的影响

Fig.2 Effect of various concentration of kaolin in organo-clay on coagulation rate of H. A.

3.1.2 改性剂用量对赤潮异弯藻沉降速率的影响

图3是固定高岭土用量为30 mg/L,改变DPQAC的用量时沉降速率的变化情况.从图3中可以看出,改性剂的用量对沉降速率影响的情况比较复杂,呈先升后降的趋势.当其用量在0~4 mg/L时,沉降速率随改性剂用量的增加而增加,这是因为改性剂用量增加对藻细胞的灭杀作用增强.但是当用量继续增加至6~8 mg/L时,透光率在前0.5 h还有所上升,然后就基本上不再上升甚至还有所下降,实验中可见溶液的颜色变成绿色,将此溶液用活体荧光计进行测定,发现活体荧光值很高,这是由于藻细胞破裂释放出叶绿素所致.此时絮凝曲线不再很好地符合双分子反应动力学曲线,这主要是由于2方面的原因造成的,其一是当改性剂的用量达到一定程度时由于表面张力作用使没有细胞外壳的赤潮异弯藻细胞破裂,释放出叶绿素,导致体系的透光率下降;其二是改性剂用量太大,大量的表面活性剂吸附在粘土颗粒表面将其包覆,使颗粒保持分散,因而其絮凝沉降性能反而变差^[17].

3.1.3 pH值对赤潮异弯藻沉降速率的影响

在该实验中,pH值的设置应接近海水的pH值,因为溶液的酸性或者碱性太强都容易直接导致藻细胞的死亡,并且也没有实际意义.因此实验中设置pH值分别为6.70、7.65、8.60、9.25,固定有机粘土的用量同前,测定其沉降速率.从图4中可以看出,絮凝沉降速率随pH值的升高而提高,去除率也相应的提高,这是因为pH值升高使得海水中的钙、镁等

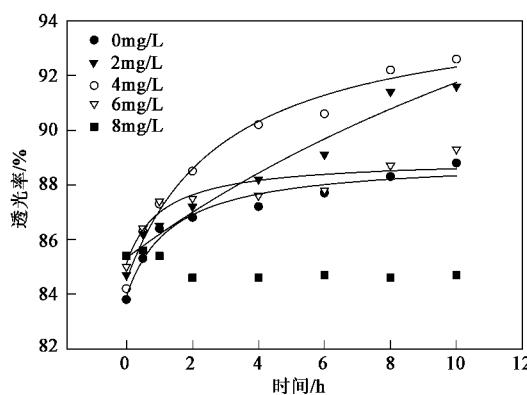


图3 改性粘土中DPQAC用量对赤潮异弯藻沉降速率的影响

Fig.3 Effect of various concentration of DPQAC in organo-clay on coagulation rate of H. A.

金属离子容易形成絮状物沉淀,在其沉降的过程中容易携带其他粒子一起沉降下去,导致絮凝速率加快。虽然实际应用中无法调节海水的pH值来提高去除率和沉降速率,但是在治理小范围的养殖区赤潮时可以用合理的方法适当改变一下水体的pH值来达到好的去除效果。

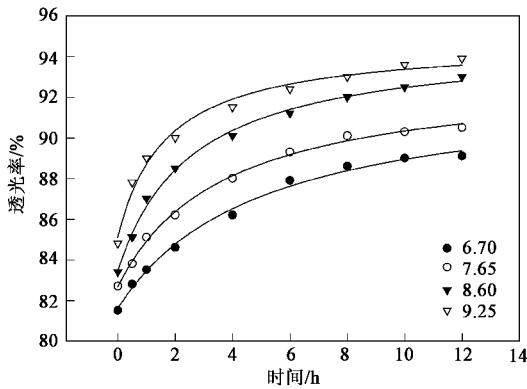


图4 pH值对改性粘土对赤潮异弯藻沉降速率的影响

Fig.4 Effect of pH on coagulation rate of H. A.

3.2 活体荧光计法进行动力学研究

3.2.1 粘土种类、用量对锥状斯氏藻沉降速率的影响

用该种方法进行实验时,首先对赤潮异弯藻的沉降情况进行了研究,在改性剂用量较低的情况下,实验结果可以很好地用双曲线模型进行拟合,但是由于赤潮异弯藻没有细胞壁容易破裂释放出叶绿素,在提高改性剂用量的情况下容易导致藻细胞破裂,释放出的叶绿素也能显示活体荧光值,不能很好地表达去除率和沉降速率,所以在用活体荧光计法进行实验时选用的是具有比较坚硬的细胞外壳的锥

状斯氏藻。图5是有机粘土的种类对其沉降速率的影响,有机粘土用量同前,由图5可见,不同种类的有机粘土对锥状斯氏藻的沉降速率影响不大,高岭土体系的沉降速率略高于膨润土体系,二者都是在前2 h沉降速率很快,絮凝曲线几乎成线性关系,此时絮团生长较快,随着时间的增加,絮团生长缓慢,当达到一定粒径后由于粒子碰撞效率下降和絮团破裂的共同结果絮团不再长大,絮凝沉降速率减慢,絮凝曲线出现平台区,这与刘恒等^[18]的研究是一致的。另外,锥状斯氏藻在7~8 h之内就能够几乎完全沉降,沉降速率明显高于赤潮异弯藻,这是因为其藻细胞个体较大,利于沉降。

对图5中的数据分析发现,当利用双曲线模式: $c/c_0 = 1 - t/(a + bt)$ 进行拟合时得到很好的结果,对上式进行变换得到 $1/(1 - c/c_0) = a/t + b$,将 $1/(1 - c/c_0)$ 与 $1/t$ 进行线性拟合,拟合时用体系的活体荧光值代替浓度(因为藻细胞的浓度与活体荧光值之间具有正相关性),二者的相关性很好,相关系数都在0.98以上,由此可见利用活体荧光计法对粘土沉降赤潮藻的动力学进行研究时,其沉降模式可以很好地用双曲线动力学模型进行拟合,陈洪松等^[19,20]曾经利用这种模型对细颗粒泥沙静水絮凝沉降动力学进行拟合,也得到了很好的结果。

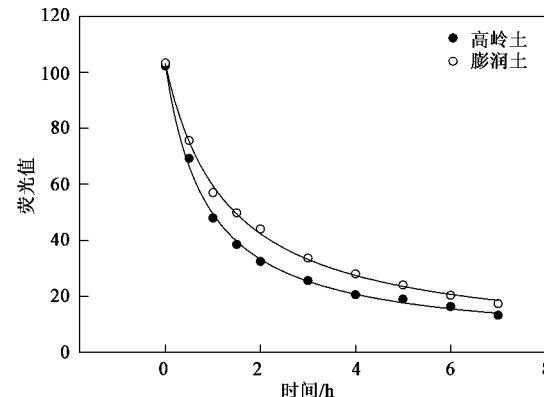


图5 不同种类的改性粘土对锥状斯氏藻沉降速率的影响

Fig.5 Effect of various clays modified by DPQAC on coagulation rate of *Scrippsiella trochoidea* (S.T.)

图6是有机高岭土的不同用量对锥状斯氏藻沉降速率的影响,由图6可以看出,粘土用量的变化对锥状斯氏藻的沉降速率有较大影响,随着粘土用量的增加沉降速率增大,这一点与前边的实验结果是相似的。不同的是图6中体系荧光值并没有随着粘土用量的增加有很大变化,最终的荧光值也相差不

大,说明粘土用量的增加虽然提高了对赤潮藻的沉降速率,但对最终的去除率影响却不是很大。此外,从图6中还可以看出虽然粘土用量升高幅度较大,但是体系的活体荧光值变化幅度却不很大,这明显不同于用分光光度计进行动力学速率测定时,由于粘土的用量不同导致透光率有很大变化的现象,因此使用活体荧光计进行动力学研究更能从本质上说明赤潮藻细胞的沉降问题。但无论用哪种方法进行研究,都可以看出只是增加粘土的用量并不能高效的提高去除率和沉降速率。

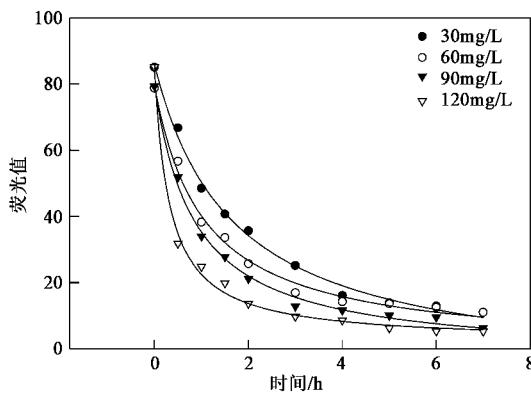


图6 改性粘土中高岭土的用量对锥状斯氏藻沉降速率的影响

Fig. 6 Effect of various concentration of kaolin in organo-clay on coagulation rate of S.T.

3.2.2 改性剂用量对锥状斯氏藻沉降速率的影响

图7是不同用量的DPQAC对沉降速率的影响,由图7可见其用量为2 mg/L时,体系荧光值随沉降时间的变化不大,说明在此用量条件下,只是抑制了锥状斯氏藻的生长,并没有显著地灭杀去除作用。而用量在4~8 mg/L时,则显著的降低了体系的荧光值,藻细胞的数量明显减少。其中在前4 h的体系的荧光值变化情况是4 mg/L>6 mg/L>8 mg/L,但是相差并不大,而且体系最终的荧光值随着改性剂用量的增加而降低,8 mg/L用量的荧光值最低,说明改性剂的用量增大时,对赤潮藻最终的去除率升高,但是在去除率达到一定程度后再增加改性剂的用量并不能显著地提高沉降速率,由此可见在去除赤潮藻的过程中,要达到高的去除率和去除速率,改性剂和粘土的用量必须合适。

3.2.3 pH变化对沉降速率的影响

图8是pH的变化对锥状斯氏藻沉降速率的影响情况,从图8中可以看出在实验设置的4个pH值条件下,体系的荧光值的变化速率随着pH值的升高而加快,因此沉降速率也随着pH的升高而加快,

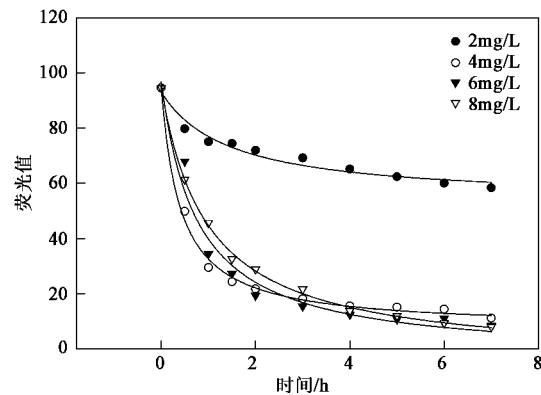


图7 改性粘土中DPQAC用量对锥状斯氏藻沉降速率的影响

Fig. 7 Effect of various concentration of DPQAC in organo-clay on coagulation rate of S.T.

这一趋势与赤潮异弯藻的沉降趋势是相同的,但是相对后者而言,pH的变化对锥状斯氏藻沉降速率的影响幅度并不大。这是因为锥状斯氏藻藻细胞本身的体积较大,在正常的海水pH值条件下添加有机粘土后就比较容易沉降,稍微改变体系pH值对其絮凝沉降的影响不是很大。

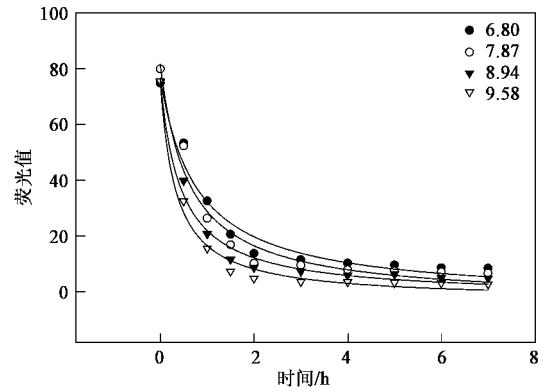


图8 pH值对改性粘土对锥状斯氏藻沉降速率的影响

Fig. 8 Effect of pH on coagulation rate of S.T.

4 结论

(1) 利用分光光度计法进行动力学实验时,其絮凝沉降模式很好的符合双分子反应动力学模型;而用活体荧光计法进行动力学实验时,其絮凝沉降更好的符合双曲线型沉降动力学模型。

(2) 活体荧光计法避免了用分光光度计测定时由于有机粘土的加入导致透光率的大幅度变化,更能够准确地反映絮凝沉降的实质。

(3) 2种实验方法都表明高岭土体系的沉降速率要略高于膨润土体系,提高粘土的用量,改性剂的

用量以及体系的 pH 值都能够加快沉降速率, 其中提高改性剂的用量是增加去除率和加快沉降速率最有效的方法。

参考文献:

- [1] Anderson D M. Turning back the harmful red tide [J]. Nature, 1997, **388**: 513~514.
- [2] Shirota A. Red tide problem and countermeasure [J]. International Journal of Aquaculture and Fisheries Technology, 1989, **1**: 25~38, 195~223.
- [3] 吴萍, 俞志明, 宋秀贤. 烷基多糖季铵盐改性粘土治理赤潮研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(11): 2164~2169.
- [4] 邹华, 潘纲, 陈灏. 克聚糖改性粘土对水华优势藻铜绿微囊藻的絮凝去除[J]. 环境科学, 2004, **25**(6): 40~43.
- [5] 曹西华, 宋秀贤, 俞志明. 改性粘土去除赤潮生物及其对养殖生物的影响[J]. 环境科学, 2004, **25**(5): 148~152.
- [6] 刘振儒, 田重威. 壳聚糖复合粘土矿凝聚铜绿微囊藻的研究[J]. 环境工程, 2004, **22**(3): 80~82.
- [7] 俞志明, 邹景忠. 治理赤潮的化学方法[J]. 海洋与湖沼, 1993, **24**(3): 314~318.
- [8] 曹西华. 有机改性粘土去除赤潮生物的机制与方法[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2004. 62~64.
- [9] 吴萍, 俞志明, 杨桂朋, 等. 新型表面活性剂改性粘土去除赤潮藻研究[J]. 海洋与湖沼, 2006, **37**(6): 511~516.
- [10] 杨铁笙, 熊相中, 詹秀玲, 等. 粘性细颗粒泥沙絮凝研究概述 [J]. 水利水运工程学报, 2003, **2**: 65~77.
- [11] Du G L. Modeling coagulation kinetics incorporating fractal theories: a fractal rectilinear approach [J]. Water Research, 2000, **34**(7): 1987~2000.
- [12] Partfitt G D, Peacock J. Stability of colloidal dispersions in no aqueous media [A]. In: Surface and Colloid Science [C]. New York: Plenum Press, 1978. 167.
- [13] O'Melia C R. Coagulation in wastewater treatment [A]. In: The Scientific Basis of Flocculation [C]. Alphen aan den Rijn, the Netherlands: Sijthoff and Noordhoof, 1978. 219~268.
- [14] 钟淳昌. 净水厂设计[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986. 29~50.
- [15] 武道吉, 谭凤训. 紊流絮凝动力学初探[J]. 工业水处理, 1999, **19**(6): 6~7.
- [16] 俞志明, 邹景忠, 马锡年. 粘土矿物去除赤潮生物能力的动力学研究[J]. 海洋与湖沼, 1995, **26**(1): 1~6.
- [17] 冉千平, 黄荣华, 马俊涛. 低电荷密度的两性高分子絮凝剂絮凝机理初步探讨[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, **19**(2): 146~149.
- [18] 刘恒, 钟本合, 庞国维, 等. 磷矿酸解渣与聚丙烯酰胺絮凝动力学[J]. 化工学报, 2002, **53**(3): 246~250.
- [19] 陈洪松, 邵明安. NaCl 对细颗粒泥沙静水絮凝沉降动力学模式的影响[J]. 水利学报, 2002, **8**: 63~67.
- [20] 陈洪松, 邵明安. 有机质对细颗粒泥沙净水絮凝沉降特征的研究[J]. 泥沙研究, 2001, **3**: 35~39.