

黏土治理藻类和富营养化污染水体研究新进展^{*}

周济元¹, 巩建², 顾金龙¹, 崔炳芳¹, 徐凯²

(1 南京地质矿产研究所, 南京 210016)

(2 滁州恩斯克科技发展有限公司, 滁州 239000)

摘要:江河湖海的富营养化导致湖河蓝藻和沿海赤潮频发是全世界面临的灾害性问题之一。黏土治藻是解决这一环境难题的技术方法之一,在应急治理藻华和赤潮中已取得一定成效。黏土治藻具有一定缺陷,研究黏土的类型、含量、治藻性能、有机和无机改性及其治藻性能、优异性能黏土筛选、复配集成及其治藻、去富营养化性能的技术方法,已取得一系列成果,尤其在藻类和富营养化标本兼治、应急和长效综合治理取得了新突破,展示了其发展的广阔前景。

关键词:黏土;治理;蓝藻和赤潮;藻类和富营养化;综合治理;新进展

中图分类号: X55

文献标识码: A

文章编号: 2096-1871(2016)04-235-11

经济社会的发展导致江河湖海污染日趋严重,富营养化导致河湖蓝藻(又称藻华、水华)和沿海赤潮(红、黄、绿藻的统称)频发,其规模扩大,腐烂发臭,释放藻毒素^[1],影响了饮用水安全、生态环境、人类健康、工农业生产和经济发展,是世界性环境灾害问题。一些国家正通过研究化学、物理和生物技术来解决这一世界性难题,其中黏土治藻是国际广泛关注的技术方法之一^[2-14]。由于黏土分布广泛、无毒无害、成本低廉,在应急治理藻华和赤潮中具有一定成效。自从 1997 年 Anderson^[9]在《Nature》上指出:“天然黏土矿物混凝法是最有希望解决水藻污染的方法之一”以来,黏土治藻便成为研究热点。本文介绍黏土与非黏土、黏土类型和含量、黏土无机和有机改性、优异性能黏土筛选、复配集成技术及除藻性能等取得的进展,以及由黏土应急治藻,黏土应急和长效、标本兼治、藻类和富营养化综合治理取得的新突破。

1 黏土治藻及其局限性

1.1 黏土治藻

黏土治藻始于 1961 年,为消除贮水池中的浮游

生物用粘土矿物研究藻类凝聚作用^[15],将黏土作“增重剂”,与硫酸铝土混合,使除藻率由单纯硫酸铝土的 82% 提高到 90%~99%。代田昭彦^[16-17]将黏土矿物用于海水藻类凝聚试验,发现黏土矿物对藻类生物的凝聚作用与其种类、结构和表面性质有关,其中蒙脱石的凝聚作用最强,其去除率与黏土溶液能否与赤潮生物形成“絮状物”及其大小有关。为了提高黏土治藻的去除率,大须贺龟丸^[18]、丸山俊朗^[19-20]将酸改性黏土治理赤潮,发现用适量酸处理可提高黏土除去赤潮生物的效率。80 年代初,日本在鹿儿岛实验场试验,发现黏土撒布量(干重)在 200~400 g/m² 内对鱼类没有影响,却可杀灭赤潮生物^[21]。1996 年韩国发生大面积赤潮,用 400 g/m² 的投加量,向 260 km² 的水域播撒 60000 t 高岭土类黏土,很快清除了水面以下 2 m 内 90%~99% 的有害藻类,且对其他水生生物未有副作用,当年该水域也未再发生“藻华”爆发^[22]。除黏土矿物外,其它类似矿物也用作治理赤潮凝聚剂,如黑木阳等^[23]用硅酸或硅酸盐沉淀赤潮生物的方法,原料是粒子直径为 0.5~500 nm 的 SiO₂,去除率达 80%,为了增加杀

* 收稿日期:2016-01-04 改回日期:2016-03-21 责任编辑:谭桂丽

基金项目:安徽省科技攻关计划项目“凹凸棒石黏土超细分级提纯及环保产品应用开发”(项目编号:1301042108)。

第一作者简介:周济元,1936 年生,男,教授,博导,从事构造地质学、地质力学、构造动力成岩成矿学和非金属矿研究开发等研究。

灭能力,提高去除率,在上述溶液中添加一定量 $\text{H}_2\text{O}_2^{[24]}$ 。治田有朋^[25]以沸石和多氯化铝或硫酸铝组成的赤潮去除剂,包国佑雄^[26]以水铝英石、腐殖酸为主要成分的赤潮生物强去除剂。

1.2 黏土治藻的局限性

天然黏土矿物虽能使藻类凝聚,但在投加量 $<60\text{ mg/L}$ 时,形成的微小胶体颗粒很难下沉,要增加黏土投加量才能奏效。国际上除藻效果最好的黏土投加量为 200 mg/L ,大面积藻华需向水体投放几十、数百甚至数万吨黏土,生态安全或操作成本难以接受,且与藻类沉入水底的淤泥在海洋中泛起尚不明显,而在浅水湖泊、河流中受风力搅动,泛起较显著。所以,黏土除藻局限于海洋赤潮的应急治理,在淡水湖泊、河流藻华的治理却未推开。究其原因,从研究^[27-29]看主要是黏土与非黏土未予研究与划分,两者的物理化学性能和去藻能力不同;缺乏对粘土种类及其含量、物化性能及其对藻类絮凝性能的研究和筛分;黏土除藻絮凝机理,开始作为“增重剂”^[15],后来认为“静电吸附”,黏土改性未从多方面探索;黏土除藻产生的淤泥沉入湖底受风力搅动再次泛起、二次污染等。

2 黏土与非黏土,黏土矿物的类型、含量与除藻性能

2.1 黏土与非黏土

黏土(clay)一词源于希腊文“ $\gamma\lambda\alpha\sigma$ ”,意思为“粘性的物质”。随着科学技术的发展,人们发现黏土是一种细微的颗粒,称为黏土矿物。黏土即黏土矿物的集合体,其粒度一般为 $<2\text{ }\mu\text{m}^{[30]}$ 。《地球科学大辞典》^[31]定义:“黏土,主要由直径 $<0.0039\text{ mm}$ (重结晶后 $<0.01\text{ mm}$)的黏土矿物所组成的土状沉积物。”“除黏土矿物外,黏土中也含石英、长石等碎屑矿物及菱铁矿、石膏等自生非黏土矿物。”,这种土状沉积物,松散的称为“土”,坚硬的称为“岩”。黏土的特征为:一是组成黏土颗粒的粒径细微($<2\text{ }\mu\text{m}$ 或 $<4\text{ }\mu\text{m}$);二是组成黏土的成分主要为黏土矿物。 $<2\text{ }\mu\text{m}$ 或 $<4\text{ }\mu\text{m}$ 的黏土矿物通常是无序、过渡结构,结晶质、非结晶质的微细质点含水层状、层链状硅酸盐矿物,或指黏土或黏土岩中的次生含水层状、层链状硅酸盐矿物。所以,黏土主要由微细粒径的黏土矿物组成的土状沉积物,常含其它碎屑矿物和非黏土矿物,后者影响黏土的物理化学性能及除藻性能。

2.2 黏土矿物的类型、含量和除藻性能

黏土矿物是含水层状、层链状硅酸盐矿物,由 Si-O 四面体片和 Al(Mg)-O 八面体片按不同方式连接成结构层。由一个四面体片与一个八面体片组成的单位晶层,称为 1:1 结构层,如高岭石、埃洛石等;由两个四面体片夹一个八面体片组成的单位晶层,称为 2:1 结构层,分层状,如蒙脱石、滑石等;层链状,如海泡石、凹凸棒石等。不同成分、结构层组成不同的黏土矿物类型,分为族、亚族和种。族有高岭石—蛇纹石族、叶腊石—滑石族、蒙皂石族、云母族、脆云母族、蛭石族和海泡石—凹凸棒石族^[30]。

黏土矿物在黏土中所占的百分比,称为含量或品位。黏土矿物百分含量在 50% 以上,构成黏土的主体矿物,决定黏土物化性能的主导矿物,含量越高纯度或品位越高,其物化性能越好;反之,小于 40% 及含量很低($<10\%$),则黏土物化性能越差。可见,黏土物化性能的优劣与黏土矿物在黏土中的含量或品位密切相关。

黏土矿物的水理性质,即黏土中加水或将其放入水中的性质,具有可塑性、粘结性、膨胀(润)性、分散性、触变性、悬浮性、凝聚性、吸附性和离子交换性等。不同类型、含量黏土矿物的黏土物理化学性能差异很大,用途也不同,去除藻类的性能有明显差异。余志明等^[32]用膨润土和高岭土(实际为埃洛石)对我国主要赤潮生物种进行絮凝作用研究,首次发现(蛇纹石—高岭石族、高岭石亚族)埃洛石种的絮凝作用远大于(蒙皂石族、蒙脱石亚族)蒙脱石种,认为埃洛石是一种去除赤潮生物更有效的黏土种类。王洪亮等^[33]收集 7 个黏土样品,经 X 射线衍射分析鉴定的黏土矿物成分及含量,分别命名为:A 蒙脱石伊利石黏土,B 蒙脱石黏土,C 蒙脱石黏土,D 蒙脱石黏土,E 蒙脱石黏土,F 蒙脱石黏土,G 斜长石石英钾长石砂土(表 1)。除 G 为非黏土外,其余均为黏土。此外,检测了这些黏土和非黏土的比表面积、zeta 电位,计算了 Si/Al 比值,以中肋骨条藻为试验目标藻类,在配制的 50 mL 中肋骨藻液中添加不同数量的上述黏土,观察不同时间藻的去除率(表 2)。

当黏土添加量为 0.50 g/L ,时间 30 min,在藻的去除率曲线图上 A 最高为 41%,其余为 E、C、D、F、B 曲线依次降低,G 曲线最低(7%);180 min,藻的去除率曲线 C 最高为 84%,A、E、D、F、B 曲线依次降低,A、E、D 为 70% 以上,G 曲线最低(16%);当添加量为 1.0 g/L ,时间 180 min,藻的去除率曲

线分布最高 C 为 91% , A、E、D、F、B 曲线依次降低,A、E、D 均为 80% 以上,G 最低(22%)。

表 2 对照表 1 可知,黏土与非黏土的物理化学性能相差悬殊,比表面积、zeta 电位、含量前者大或高,后者小或很低;Si/Al 前者低,后者高;藻的去除率前者高或较高,后者很低。

表 1 黏土的矿物成分
Table 1 Mineral compositions of clay

样品编号及其名称	矿物组成成分/%								
	蒙脱石	高岭石	伊利石	黏土矿物总量	石英	钾长石	斜长石	方解石	非黏土矿物总量
A 蒙脱石伊利石黏土	25.4	4.5	67.6	97.5	2.5				2.5
B 蒙脱石黏土	81.0			81.0	9.1	9.1	0.8		19
C 蒙脱石黏土	92.1			92.1	2.3	4.4	1.2		7.9
D 蒙脱石黏土	91.6	2.1		93.7	3.7	0.8	1.6	0.2	6.3
E 蒙脱石黏土	85.2		2.6	87.8	6.8	3.2	0.8	1.3	12.1
F 蒙脱石黏土	69.1			69.1	7.5	12.2	11.7		31.4
G 斜长石英钾长石砂土	0.0	1.8		1.8	14.3	74.8	9.1		98.2

表 2 黏土的物理化学性能及除藻率
Table 2 Physical and chemical properties and algae removal rate of clay

样品编号及名称	黏土的物理化学性能			藻的去除率/%	
	比表面积 m ² /g	Zeta(ζ) 电位 mV	Si/ Al	黏土添加量 0.50 g/L,30 min,180 min	黏土添加量 1.0 g/L, 180 min
A 蒙脱石伊利石黏土	44.0414	—15.9	1.35	(41) (79)	2
B 蒙脱石黏土	15.8611	—23.4	2.51	6 6	6
C 蒙脱石黏土	45.3373	—21.9	2.19	3 (84)	(91)
D 蒙脱石黏土	38.6523	—19.6	2.21	4 4	4
E 蒙脱石黏土	60.7555	—19.9	2.32	2 3	3
F 蒙脱石黏土	32.5013	—21.3	2.42	5 5	5
G 斜长石英钾长石砂土	0.3112	—36.1	3.62	(7) (16)	(22)

注:()数据表示藻的去除率,其余数值为曲线分布藻去除率由高到低的排序。

不同黏土类型的物理化学性能不同。蒙脱石伊利石黏土的主体矿物伊利石较高(67.6%),伴生黏土矿物蒙脱石(25.4%)和高岭石(4.5%),黏土矿物总量为 97.5% ,为黏土之首,其 zeta 电位最高、si/Al最低,比表面积第三,藻的去除率为第二或第一;其余为蒙脱石黏土,蒙脱石含量较其高、伴生矿物含量较其低,总量较其低,但比表面积 E、C 较其高,zeta 电位较其低,Si/Al 较其高,C 在延长时间或增加投加量时藻的去除率却领先于 A。

两个不同地点同一类型黏土的黏土矿物含量不同,物理化学性能有差异。一般随含量增加,比表面积、Zeta 电位增高,Si/Al 降低,藻的去除率增高。

唯 B、F 相反,含量分别为 81.0% 和 69.1% ,而比表面积、Zeta 电位、Si/Al 分别为 15.8611 m²/g、—23.4 mV、2.51 和 32.5013 m²/g、—21.3 mV、2.42,藻的去除率前者低于后者,前者位列后者之后。可见,藻的去除率既与黏土的黏土矿物含量有关,也与黏土的比表面积、zeta 电位、Si/Al 等有关。

2.3 治藻黏土的筛分和排序

黏土治藻需要具备的条件为:黏土、一定的黏土类型和含量、一定的比表面积、zeta 电位、电荷性质及其强度等物化性能以及一定的投加量。Sengco M R^[34]考察 25 种天然粘土矿物对赤潮藻类的凝聚作用,发现凝聚作用较强的 12 种天然粘土(矿物)。

潘纲等^[27]研究 26 种粘土矿物凝聚沉降铜绿微囊藻,发现投加量为 0.7 g/L,按平衡除藻率和除藻速率将其分为 3 类(表 3)。

第 1 类矿物 8h 平衡除藻率>90%,去除 50%藻细胞所需时间 t₅₀<30 min,去除 80%藻细胞所需时间 t₈₀<2.5 h;第 2 类矿物 8h 平衡除藻率为 50%~80%,t₅₀<2.5 h,t₈₀>5 h;第 3 类黏土 8 h 平衡除藻率<50%,t₅₀>8 h。当投加量降低至 0.2~0.1 g/L 时,25 种黏土矿物 8 h 平衡除藻率均降到 60% 以下,只有第 1 类海泡石仍接近 90%。进一步对海泡石进行电性改性发现,虽黏土颗粒表面电位的提高(pH7.4 时,Zeta 电位由-24.0 mV 提高到+0.43 mV)可以显著加快海泡石的除藻速率,但其平衡除藻率并未显著提高。单独投加 0.02~0.2 g/L 聚合氯化铝(PAC)时 8 h 平衡除藻率均<40%。

笔者对表 3 分析认为,在 26 种黏土中有 2 种为化学试剂、氧化物,不能列入黏土;6 种未标矿物成分,仅作类比;18 种标有矿物成分。其中黏土名称重复的有海泡石,沸石、斜发沸石类同,黏土名称不同而矿物成分相同的为高岭土、陶土(均为高岭石、伊利石,应为同一种),铁矾土、轻质骨料浮石、膨润土、白泥均为含蒙脱石黏土,非黏土名称高钾长石,除含钾长石非黏土矿物外还含黏土矿物云母。依据平衡除藻率和除藻速率得出的黏土矿物排序依次为Ⅰ类:滑石、海泡石、高岭石,Ⅱ类:凹凸棒石、累托石、伊利石,Ⅲ类:蒙脱石、云母和瓷土等 9 种;有吸附性能而系非黏土有Ⅱ类:轻质页岩(蛋白石)^[34],Ⅲ类:沸石、浮石和硅藻土(美蛋白石,与轻质页岩类同)等 3 种;无吸附性能而系非黏土有Ⅲ类:火山渣和石英,故 26 种只剩 14 种。

表 3 黏土矿物凝聚藻的性能分组与综合分类
Table 3 Performance grouping and comprehensive classification of condensed algae in clay minerals

综合分类	平衡分组	速率分组	黏土矿物名称	密度/g·cm ³	主要矿物成分	产地或来源
第 1 类	I	a	滑石 ¹ (70%)	2.58~2.83	滑石、菱铁矿	辽宁海城
	I	a	三氧化二铁	4.9~5.3		化学试剂(AR)
	I	a	海泡石(90%)	2.5	海泡石、滑石	湖南株州
	I	a	四氧化三铁	5.2		化学试剂(AR)
	I	b	高岭土(80%)	2.6~2.63	高岭石、石英、伊利石	浙江
第 2 类	I	b	轻质页岩	2.23~2.28	石英、钾长石	内蒙古
	I	b	陶土	2.6~2.8	石英、高岭石、伊利石	北京海淀
	II	b	焊条厂海泡石	2~2.5		湖南株州
	II	b	凹凸棒(70%)	2.05~2.3	凹凸棒石、石英	安徽
	II	b	硅泥	2.6~2.65	石英、高岭石	湖南醴陵
	II	c	累托土 ² (80%)	2~3	累托石、云母、高岭石	
第 3 类	II	c	伊利石(65%)	2.6~2.2.9	伊利石、长石、石英	浙江
	III	c	铁矾土	2.75~3	方解石、石英、蒙脱石	河北
	III	c	云母	2.7~3.5		河北灵寿
	III	c	斜发沸石	2.16	石英、沸石、长石	山东
	III	c	轻质骨料浮石	2.7~2.84	长石、蒙脱石、石英	黑龙江长白山
	III	c	膨润土 ² (92%)	2~2.7	蒙脱石	
	III	c	白泥	2.6~2.8	蒙脱石、石英	湖南株州
	III	c	沸石	2~2.3		云南昆明
	III	c	浮石—搓脚石	2.3~2.4		北京
	III	c	镜泊湖浮石	2.7~2.84		黑龙江镜泊湖
	III	c	火山渣	2.7~2.84	斜长石、石英、赤铁矿	浙江
	III	c	硅藻土	0.4~0.9	美蛋白石	吉林
	III	c	瓷土	2.6~2.8		北京海淀
	III	c	高钾长石	2.54~2.62	钾长石、云母	湖南长沙
	III	c	石英	2.65	石英	河北灵寿

注:1)括号内的数值为黏土中主体黏土矿物的百分含量(%)或纯度;2)国家建材工业局地质研究所购得的标准物质。

黏土有一定平衡除藻率和除藻速率,非黏土也同。在同类排序中后者排序靠后、性能相差很大,甚至不具实际意义。这表明平衡除藻率和除藻速率不

仅黏土和非黏土有别,且不同种类黏土和非黏土也不同,甚至相差甚远。

平衡除藻率和除藻速率与黏土主体(有时还伴

生 1 种,如海泡石伴生滑石)或以上(累托石伴生云母、高岭石)黏土矿物的含量或纯度或总含量有关。一般平衡除藻率和除藻速率高,黏土中的主体黏土矿物含量或与伴生黏土矿物的总含量高(I类:海泡石 90%和滑石总含量为 95%以上)或较高。黏土中主体黏土矿物含量或与伴生黏土矿物总含量(如Ⅲ类:膨润土,蒙脱石 92%)高,其平衡除藻率和除藻速率不一定高(在Ⅲ类中仅排序第 5),还受黏土矿物化学成分、晶体结构、zeta 电位和电荷性质等影响。如蒙脱石由二层 Si-O 四面体片夹一层 Al-O 八面体片组成 2:1 结构层,其化学组成变化复杂, Si-O 四面体片的 Si^{4+} 可被 Al^{3+} 替代, Al-O 八面体片的 Al^{3+} 可被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Li^{+} 等替代,引起层间正电荷亏损,形成负电层(每单位晶胞 $-0.6 \sim -0.2$);蒙脱石颗粒表面有未中和的酸基(SiO_3^{2-} 、 HSiO_3^{-})或碱基 $[\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$ 、 $\text{Al}^{3+}]$ 而带电,其电性视颗粒表面未中和的酸基或碱基而定;因蒙脱石结构单元层边缘的破键而带电,其电性随介质 pH 值而定。蒙脱石阳离子交换容量为 $80 \sim 150 \text{ mmol}/100 \text{ g}$,阴离子交换容量 $20 \sim 30 \text{ mmol}/100 \text{ g}$;当其遇带负电性的藻细胞时,排斥力大于吸引力,除藻率很低。而属于高岭石亚族的埃洛石(叙永石)则相反,阳离子交换容量为 $40 \sim 50 \text{ mmol}/100 \text{ g}$,阴离子交换容量为 $80 \text{ mmol}/100 \text{ g}$ ^[36-37],埃洛石的平衡除藻率比蒙脱石高,排序也在前。因此,提高平衡除藻率和除藻速率,需依据所除藻细胞的种类和所带电性,选择相应黏土类型、高或较高黏土矿物含量,比表面积、zeta 电位和相应电性等黏土,以较少投加量,获得高或较高的除藻率和除藻速率。

3 黏土改性

黏土可以治藻并在一定条件下获得较好的除藻效果,但黏土投加量仍较高,除藻效果较低。为了降低黏土在治藻中的投加量,提高除藻率,除依据除藻性能排序选择黏土,还可对黏土进行改性和复配来减少黏土投加量从而提高除藻率和除藻速率,保证环境安全,降低成本。一些学者投入粘土改性试验研究,主要有无机和有机改性。现分述于下:

3.1 无机改性

3.1.1 热、酸改性

用加热、硫酸、盐酸等方法对黏土进行改性,前人已取得一系列成果^[19-21]。靳明建^[38]选择蒙脱石黏土、人工合成水滑石、沸石和凹凸棒石黏土,投加量为 0.7 g/L ,对微囊藻(M.A.942)絮凝去除,去除

率分别为 39.9%、35.7%、26.2% 和 55.0%。再以去除率最高的凹凸棒石黏土进行热、盐酸改性,发现凹凸棒石黏土经最佳温度 450°C 焙烧, 2 h,添加量为 0.2 g/L ,去除率为 87.8%;凹凸棒石黏土经最佳 HCl 浓度 2 mmol/L 酸化,搅拌 1 h,水洗至 $\text{pH}=6$, 105°C 烘干,磨粉,添加量为 0.2 g/L ,去除率为 95.4%。俞志明等^[32]用盐酸对膨润土改性后发现,改性膨润土对藻细胞的絮凝去除率可从 45% 提升至 90%,原因为:(1)蒙脱石粒子有较高的铝离子交换容量和较大的比表面积,铝被氢离子取代后,转化为可吸附于粘土表面的羟基态铝合物,增加粘土表面正电荷,提高桥联作用,增强对赤潮生物的灭杀能力和凝聚作用,能抑制磷从底泥中溶出,降低水域营养盐浓度,净化水体。(2)氢离子与蒙脱石中的可溶性钙、镁离子发生置换,提高膨润土在水介质中的分散性,酸改性黏土对提高黏土矿物的絮凝能力有选择性。对于同种粘土矿物,粒度和投加量不同,与藻细胞发生碰撞机率及其提供的吸附位点不同,对赤潮生物的絮凝去除能力有差异。Siffert B^[39]认为除 SiO_2 外,许多简单氧化物在酸性介质中表面带正电荷,在碱性溶液中带负电荷,主要差异在于零点电位的 pH 值。零点电位的净表面电荷为零。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 零点电位为 9.2,当 pH 值 < 9.2 时,其表面带正电荷;pH 值 > 9.2 时带负电荷,氧化硅在 pH 值 < 2 时均带负电荷。只有在 pH 值 < 9.2 时,氧化硅和氧化铝才能发生静电吸引。如果有盐类存在, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 零点电位的 pH 值将下降。高岭土结构层内电性完全中和,蒙脱石结构层内负电荷高,阳离子交换容量大,两者相差甚远^[35]。高岭土吸附交换离子的部位只有颗粒周缘和裂隙断键^[39],阳离子交换容量为 $3 \sim 15 \text{ mmol}/100 \text{ g}$,阴离子交换容量为 $7 \sim 20 \text{ mmol}/100 \text{ g}$ ^[35],粒径细者稍高。可知高岭土经酸改性后对带负电荷藻细胞去除率提高不大,可能更接近实际。

俞志明等用高岭土对南京玄武湖藻华进行应急治理,南京市环境监测中心检测^[41]认为,应急治理抑制了藻华发展,湖区景观明显改善。形成藻华的微囊藻各湖区下降幅度达 90% 以上,综合污染指数、富营养化程度均有不同程度降低,水体透明度提高 0.14 m ,水质化学耗氧量、高锰酸盐指数、总磷浓度大幅降低,但生态补水主要流经区域 pH 无明显改善,各湖区总氮超标率上升。浮游植物数量下降 93%,浮游动物种群数量上升 47%,底栖动物种类数量无显著变化。相对静止水域细菌总数持平,生态补水流经区域细菌总数下降幅度较大,未发现大

型水生植物、鱼虾批量死亡。沉积物中铜、铅、砷含量无明显差异,汞含量升高,但低于往年监测水平,有机质略有升高,总磷含量有较大幅度上升。

3.1.2 纳米 TiO₂ 光催化剂改性

梅娟等^[42]以钠基蒙脱石为载体,用溶胶—凝胶法制备钠基蒙脱石/TiO₂ 复合材料用于处理水体中的蓝藻。结果表明,钠基蒙脱石/TiO₂ 复合材料经 X 射线衍射分析,部分纳米 TiO₂ 以锐钛矿相为主,少量金红石相,前者起光催化氧化、抑杀蓝藻作用;部分进入钠基蒙脱石层间,使其层间距增大,增加了钠基蒙脱石的比表面积和吸附聚凝蓝藻能力。经正交试验,当钠基蒙脱石负载 TiO₂ 为 3 mmol/g 时,对蓝藻的去除率最高。将其 0.5 g 加入微囊藻为 1225(个/uL)浓度的藻液时,60 min,藻个数去除率最大达 99.8%,叶绿素 α 去除率最大达 97.6%,100 min 浊度由 32.2% 降低至 12.0%。

3.1.3 无机高分子絮凝剂改性

无机高分子改性剂一般选择聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铝铁(PACF)等与黏土复配。安娣等^[43]采用无机高分子絮凝剂聚合氯化铝(PAC)与黏土复合混凝法除藻,认为 PAC 虽对藻类具有良好的凝聚性能,能形成大的絮体沉淀,但絮体疏松,沉降性能差,不能有效分离水藻,除藻率不高;天然黏土矿物虽能使藻类凝聚,但在投放量<60 mg/L 时,形成微小胶体颗粒很难下沉。而将具有优良混凝性能的 PAC 与不同粒径天然黏土矿物复合去除藻类,发现黏土矿物与 PAC 复合后可明显增加絮体的密实程度,加快其沉降速度,减少沉淀絮体体积,使沉淀絮体不再上浮,达到有效分离水藻的目的,同时能有效降低游离水中铝含量和 TOC 含量。悬浮态铝含量增加,溶解态铝含量减少。控制稀释后藻液于 680 nm 处吸光度为 0.030,取藻液 1000 ml 在 ZR4-6 混凝试验搅拌机进行混凝实验,发现不同粒径矿物与 PAC 复合对藻类去除具有良好规律性。在矿物粒径为 160 目,PAC 和高岭土投加量分别为 12 mg/L 和 24 mg/L 时,处理单一藻—颤藻效果最好,浊度和叶绿素 a 去除率分别达 98.2% 和 100%。处理混合藻时所需 PAC 和高岭土的最佳投加量为 14 mg/L 和 24 mg/L,浊度和叶绿素 a 去除率分别达 96.7% 和 98.3%。认为高岭土主要作用是增加水中悬浮颗粒的浓度,增加颗粒间的碰撞机率,在快速搅拌中作为藻类细胞等悬浮颗粒凝结核,形成的一级集团颗粒半径变小、密度变大,加快絮体沉降速度,减少沉淀絮体体积。许小洁等^[44]用联合硅藻土与聚合氯化铝(PAC)强化混凝对原水中藻类、溶解

性有机物及重金属离子的去除研究表明,硅藻土的投加可有效改善絮体的沉降性能,增强藻类的混凝沉淀去除效率,PAC 投加量为 30 mg/L 时,投加 0.1 g/L 硅藻土,叶绿素 a 去除率由 82.5% 提高至 95.9%。该强化混凝过程使原水中溶解性有机物特别是大分子有机物和重金属离子的去除率提高。李盼盼^[45]采用 5 种粘土与 PAC 复合改性的除藻试验表明,粘土与 PAC 复合除藻较单独投加粘土或 PAC 有较大提高。PAC 与粘土的质量比和投加量对粘土复合 PAC 除藻有一定影响,粘土复合 PAC 除藻的最佳配比为 1:5,最佳投加量为 30 mg/L,藻细胞去除率为 87.19%,Chl-a 去除率为 89.16%。杜华琴等^[46]用不同粘土复合聚合氯化铝铁(PAFC)絮凝法去除城市湖泊中的藻类,结果表明不同粘土复合 PAFC 比单独使用 PAFC 或粘土对藻类有更好的去除效果,最佳投加量为 9 mg/L,对叶绿素 α 和浊度的去除率分别为 93.75% 和 90.09% (白粘土)、90.63% 和 93.18% (硅藻土)。与单独投加 PAFC 相比,加入粘土改善了絮体性能,减少了絮体体积。实验确定了最佳 pH 值<8;聚凝的最佳工艺为快搅速度为 300 rpm,搅拌时间为 2 min;慢搅速度为 30 rpm,搅拌时间为 15 min;以先投加粘土后投加 PAFC 为佳。

3.2 有机改性

一些学者经过黏土无机和有机改性对比试验后认为,粘土有机改性更能提高对藻类的网捕、吸附能力,减少有机改性粘土的用量,提高除藻的数量和速度。

曹西华等^[46]用阳离子型有机表面活性剂—十六烷基三甲基溴化铵为改性剂,通过粘土颗粒的表面吸附及离子交换对粘土进行表面改性或插层,用沿海赤潮生物种—东海原甲藻为聚凝对象,发现有机粘土用量为 0.01 g/L 时,该藻 24 h 内去除率达 95%。靳明建^[37]用凹凸棒石黏土经 450℃、2 mmolHCl 活化后,以固/液为 10:1 加入相当于其阳离子交换容量 0.67 倍十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)水溶液,搅拌(1250 r/min)2 h,抽滤,洗涤至上清液无溴离子检出为止,105℃烘干,磨粉。将 0.67 倍 CEC.CTMAB 有机凹凸棒石黏土投加量为 100 mg/L,去除率为 95.2%;200 mg/L,去除率为 97.5%。

刘国锋等^[47]用十六烷基三甲基溴化铵改性原位沉积物,利用搅拌器和沉积物再悬浮发生装置研究烷基铵盐改性物絮凝去除铜绿微囊藻细胞。结果发现烷基铵盐和粘土的添加量分别为 0.3 g/L 和

0.2 g/L, 搅拌停止 30 min 后, 其去除效率达 83.9%; 在絮凝沉降 500 min 后, 水体中藻细胞去除率达 98.9%, 能有效絮凝沉降藻细胞, 水体的浊度相应提高。电镜扫描表明这种活性剂形成的网捕包膜对藻细胞的沉降具有重要作用。但烷基铵盐的杀菌作用会引起藻细胞内含物向水体释放, 该表面活性剂用作改性材料成本高, 可能带来二次污染。

吴萍等^[48]以赤潮异弯藻为研究对象, 对其用有机高岭土和有机膨润土去除进行研究。结果表明, 以新型阳离子表面活性剂双烷基聚氧乙烯基三季铵盐改性的黏土用量为 0.03 g/L 时, 在 24 h 内赤潮异弯藻的去除率达 100%, 而未改性同一用量黏土对赤潮异弯藻则未有去除, 表明改性黏土对赤潮异弯藻的去除能力显著提高。对改性黏土去除赤潮异弯藻的絮凝动力学及对养殖生物日本对虾的生态毒性进行研究, 发现黏土种类、用量、改性剂用量及溶液 pH 值等都影响体系絮凝沉降速率。分析发现, 在黏土体系中引入有机改性剂是提高其除藻能力的主要因素。毒性试验发现所用改性剂对养殖生物的毒性较小, 半致死浓度为 61.9 mg/L, 比传统季铵盐的毒性降低 50 倍左右, 是较安全有效的黏土有机改性剂。

邹华等^[49]用壳聚糖对粘土包覆改性, 絮凝去除铜绿微囊藻。研究表明: (1) 壳聚糖包覆改性粘土既能由壳聚糖粘结架桥絮凝藻细胞, 又能由其表面电性改变凝聚带负电荷藻细胞, 絮凝去除铜绿微囊藻能力大幅提高。各种絮凝除藻能力不同的粘土经壳聚糖包覆改性后都可大幅度提高其絮凝铜绿微囊藻能力至同等水平。改性粘土絮凝作用主要靠包覆于粘土表面的壳聚糖电中和凝聚和粘结架桥作用, 粘土起加速絮体沉降作用。选择不同粘土种类(除藻率 20% ~ 95%) 和比例可控制絮体的沉降速度。(2) 水体离子强度增加有利于粘土对藻类絮凝去除。由于高盐量压缩水中粘土颗粒和藻细胞的双电层, 使其有效碰撞几率增大。与一般粘土除藻相反, 壳聚糖改性粘土在离子强度低(低含盐量)的条件下具有更好的除藻效果, 因其相对低的离子强度更有利于壳聚糖分子链上阳电荷的相互排斥, 有利于壳聚糖分子链的舒展而发挥架桥网捕作用, 利于絮凝除藻。(3) 水体中有机质对其絮凝除藻的负面影响有限, 尚不致于限制其使用; 其在水体 pH 6.5 ~ 9.0 范围内均能有效除藻, 低于或高于该范围, 除藻效率降低或完全丧失; 水体达到一定藻浓度, 其才能有效除藻, 相对高的浓度, 可获得相对较好的除藻效果。(4) 太湖梅梁湾围隔除藻试验证明, 其能在现场快速

有效絮凝除藻, 表明其适合在淡水应用的应急除藻技术。检测和试验证明, 壳聚糖改性粘土及其除藻是安全的, 对水生生物和水生生态没有不良影响。

石静等^[50]对壳聚糖、高岭土、壳聚糖—高岭土复合体进行除藻试验, 以叶绿素 α 和浊度为表征: 高岭土单独除藻、投加量 100 ~ 500 mg/L 去藻能力较低; 24 h 后, 投加量为 100 mg/L 去除率叶绿素 α 最高为 29.2%, 投加量增加至 200 mg/L 时降至 25.4%, 投加量继续增加, 基本保持平衡; 浊度去除率, 投加量 100 mg/L 时最高为 20.8%, 随投加量增加浊度下降, 且较叶绿素 α 下降幅度大。这可能由于随高岭土投加量增加, 不但没有絮凝藻细胞, 反而增加了高岭土颗粒悬浮浓度而加大了浊度所致。壳聚糖单独除藻率, 投加量在 0.8 ~ 6.0 mg/L 内有较好的除藻能力。在 0.1 ~ 0.8 mg/L 内, < 0.4 mg/L, 除藻效果不明显; 叶绿素 α 和浊度去除率均较低, 分别为 $< 40\%$ 和 $< 60\%$; 当投加量增至 0.5 mg/L 时, 除藻效果提高, 叶绿素 α 和浊度的去除率分别为 95.5% 和 90.2%。当壳聚糖投加量超过 0.6 mg/L 后, 去除率呈下降趋势。壳聚糖—高岭土复合体除藻率, 以壳聚糖为 0.6 mg/L、高岭土为 2 ~ 12 mg/L 复合后的除藻效果为: 藻液叶绿素 α 和浊度的去除率均达 90% 以上, 而不同比例高岭土对复合体除藻效果影响较小。壳聚糖—高岭土复合体和壳聚糖的除藻速率, 按壳聚糖 0.6 mg/L、高岭土 12 mg/L 制成复合体和单独壳聚糖对藻液凝聚、沉降速率试验表明, 加入壳聚糖—高岭土复合体的藻液絮体出现较快, 100 r/min 搅拌 7 min, 看到明显絮体, 而加入单独壳聚糖的藻液絮体此时尚不明显。当停止搅拌后, 加入壳聚糖—高岭土复合体的藻液絮体迅速沉降, 仅少量絮体漂浮在表面; 而壳聚糖的藻液絮体大量漂浮, 沉降较慢。静置 0.5 h 后, 壳聚糖—高岭土复合体对铜绿微囊藻液浊度的去除率达 90.9%, 叶绿素 α 去除率达 92.4%; 而投加单独壳聚糖, 藻液浊度的去除率仅为 68.2%, 叶绿素 α 去除率为 65.4%。1 h 后, 投加单独壳聚糖藻液除藻率达最大, 之后, 变化幅度不大。总体看, 壳聚糖—高岭土复合体好于壳聚糖, 比高岭土更好。

李盼盼^[45]采用 5 种粘土与壳聚糖改性的除藻试验表明, 合适的配比及投加量, 5 种粘土对藻细胞和 Chl-a 去除率均能达 90% 以上, 优于粘土与 PAC 复合的除藻。壳聚糖改性粘土除藻, 壳聚糖盐酸溶液中盐酸浓度对改性粘土除藻效果有较大影响, 盐酸浓度较低的壳聚糖盐酸溶液改性粘土除藻效果优于盐酸浓度高的改性粘土; 壳聚糖与粘土的质量比、

投加量和粘土种类对除藻效果均有一定影响。高浓度壳聚糖盐酸溶液改性粘土除藻的最佳配比为 1:20~1:10,最佳投加量为 10 mg/L~20 mg/L;低浓度壳聚糖盐酸溶液改性粘土的合适配比为 1:5~1:2,最佳投量为 20 mg/L~40 mg/L。不同粘土的除藻效果差异较小,相比而言,高浓度壳聚糖盐酸溶液改性粘土中沸石粉的除藻效果比其它 4 种粘土稍好,低浓度壳聚糖盐酸溶液改性粘土中则活性白土的除藻效果更好。5 种壳聚糖改性粘土中除藻效果最好的是配比为 1:5,投加量为 30 mg/L 的低浓度壳聚糖盐酸溶液改性沸石粉,藻细胞去除率为 95.01%,Chl-a 去除率为 95.66%。用壳聚糖改性粘土单独去除铜绿微囊藻、四尾栅藻及梅尼小环藻的效果,对四尾栅藻和铜绿微囊藻的去除效果较好,对梅尼小环藻的去除效果较差。壳聚糖改性粘土去除铜绿微囊藻、四尾栅藻及梅尼小环藻的最佳比例分别为 1:5、1:5 和 1:2;最佳投加量分别为 30 mg/L、30~40 mg/L 和 20 mg/L。对铜绿微囊藻去除效果最好的是配比为 1:5,投加量为 30 mg/L 的改性高岭土,藻细胞去除率为 92.24%,Chl-a 去除率为 95.18%;对四尾栅藻去除效果最好的配比为 1:5,投加量为 30 mg/L 的改性活性白土,藻细胞去除率为 95.01%,Chl-a 去除率为 95.24%;对梅尼小环藻去除效果最好的是配比为 1:2,投量为 20 mg/L 的改性钠基膨润土,藻细胞去除率为 94.44%,Chl-a 去除率为 95.52%。可见,不同种类壳聚糖改性黏土对同一种藻类的去除率有差异,同一种壳聚糖改性黏土对不同种类藻细胞的去除率也不同。

陆贻超等^[51]通过铜绿微囊藻、集胞藻和小球藻絮凝比较,发现具有气囊的铜绿微囊藻比其它两种藻发生再悬浮的幅度更大、次数更多。因此,针对我国水华藻类以微囊藻为主,研究超声波与改性黏土集成技术对藻类的去除。结果表明,超声波与改性黏土集成技术可将藻类去除率明显提高,该法絮体稳定性比单一絮凝法明显增强,对群体形态藻的去除率效果更好;在 40 kHz、160 W 超声波辐照下,铜绿微囊藻的气囊去除率在 95% 以上,细胞壁保存完好,细胞活性不变,藻毒素未因细胞破裂而外释。因此我们认为,超声波与改性黏土集成技术方法是实现我国蓝藻水华的有效方法。

可见,有机改性粘土的添加量有较大降低,藻类去除率高,富营养化有较大幅度降低;其机理为有机改性剂对藻类起架桥网捕、吸附凝聚作用,粘土仅起提高浓度、加快颗粒碰撞、结成密实矾花、加速沉降

作用。因此,对粘土选择性较小,但也有一定差异,故应称为粘土改性有机药剂。对粘土治藻来说,似有喧宾夺主之嫌。有机药剂一般价格昂贵^[52],有些有机改性剂有二次污染,制造工艺技术较复杂等,市场能否接受需要实践检验。

4 改性黏土优势集成与聚凝剂复配综合治理藻类—富营养化

(1)改性或未改性粘土,仅是一种粘土:海泡石粘土、凹凸棒石黏土、膨润土、滑石、埃洛石、高岭土等,考察改性或未改性粘土的投加量、除藻率和除藻速率,或两者比较;(2)多数是考察藻类,少数兼有浊度、COD、TOC 和叶绿素 α 等的去除率;(3)有机改性粘土和絮凝剂复配粘土,多以改性剂或复配剂为主,对藻类起架桥、网捕、吸附、聚凝等主导作用,而粘土起增加悬浮浓度、颗粒间碰撞几率,作悬浮颗粒凝结核,使一级集团颗粒半径变小、密度增大,加速絮体沉降,减少沉积絮体体积和使沉淀絮体不再泛起等辅助作用;(4)有机改性剂的除藻效果好,但其价格昂贵,还有二次污染,制造工艺技术复杂,市场能否接受需要检验。

为此,周济元等^[53-54]在分析大量粘土治藻研究成果基础上,以藻类、富营养化主要成分为治理对象,对参与处理剂配方黏土进行提纯、单项试验,发现未改性凹凸棒石黏土、膨润土、高岭土和沸石岩的去除藻类和富营养化物质较低;改性粘土有较大提高,并有特殊优势性能:高岭土、凹土、膨润土去氨氮 18%~35%,沸石为 67%;去磷:凹土、膨润土 45%~96%,去藻率为 45%~95%;粘土分散悬浮颗粒不易沉降。单独絮凝剂去除率不高,藻类为 45%~65%,富营养化物质为 43%~69%。只有选择去除率高或较高的改性黏土特殊优势性能复配集成,协同增效才能达到理想效果。经正交试验,选择改性凹土、改性膨润土、改性高岭土和聚凝剂,按一定比例复配、混合均匀;按一定比例撒入太湖蓝藻爆发时的蓝藻—富营养化污水中,搅拌、处理,结果表明,原水与处理后水对比,去除率氨氮为 21.31%,COD 为 63.16%,总磷为 96.36%,蓝藻 91%,氨氮去除率偏低。将改性高岭土调整为去除氨氮较高的改性沸石,经复配、混合、处理,结果表明,氨氮去除率由 21.31% 提高至 62%,COD 由 63.16% 提高至 86%,总磷 96%,蓝藻 95%,藻毒素检不出;处理后水的污染物含量分别为 COD <10 mg/L、总磷 0.02 mg/L、氨氮 0.912 mg/L,达到国家 GB18918-2002 及其修改单一级标准的 A 标准。该处理剂经正交处理试验,其配方为改性凹凸棒石黏

土;改性膨润土;改性沸石;聚凝剂=(5~3):(3~1):(1.5~0.5):(4~2),处理剂添加量为 0.5~0.8 g/L,搅拌时间为 1~2 min,pH 值为 6~8,7~10 min 絮凝沉淀,20~30 min 后清澈透明,被称为高效复合藻类-富营养化水处理剂(简称处理剂,下同)。该处理剂除 2007、2009 年太湖,2007、2009、2015 年巢湖等蓝藻爆发时污水实验室和现场围隔处理试验获得了好的效果外,2010 年“鸟巢”和奥运场馆附近的小月河、西土城沟、东土城沟等 16 km 的水环境治理,治理水域面积 30 万 m²,其中 26 万 m² 水面蓝藻爆发、水华聚集,用复合高效蓝藻富营养化水处理剂治理,表明藻类密度得到迅速抑制、藻类消除较快,有效地抑制了水华的发生。

上述表明,该处理剂既可进行蓝藻爆发、应急处理,又可进行富营养化、长效治理,创新之处在于:(1)蓝藻—富营养化综合治理。现有研究成果大多是去除藻类,少数兼有浊度、COD、TOC 和叶绿素 α 等,而复合高效蓝藻—富营养化水处理剂则是藻类—富营养化综合治理。(2)有针对性选择粘土特殊优势性能集成与聚凝剂复配。前人用改性或未改性粘土,仅用一种粘土,然后考察改性或未改性粘土的投加量、除藻率和除藻速率,或两者、多者比较;而有机改性粘土和絮凝剂复配粘土,多以改性剂或聚凝剂为主,对藻类等起架桥、网捕、吸附、聚凝等主导作用,而粘土起增加悬浮浓度、颗粒间碰撞机率,作悬浮颗粒凝结核,使聚凝颗粒半径变小,密度增大,加速絮体沉降,减少沉积絮体体积和使沉淀絮体不再泛起等辅助作用,似有喧宾夺主之嫌。而复合高效蓝藻—富营养化水处理剂则集改性凹凸棒石黏土、改性膨润土、改性沸石的特殊优势性能,与聚凝剂复配,兼除藻类、富营养化,作蓝藻爆发短期应急、富营养化长效治理,标本兼治。(3)制作简单,操作方便,见效快。凹凸棒石黏土、膨润土进行酸、热、对辊挤压,沸石经热活化改性,添加聚凝剂,按一定比例复配,搅拌均匀,制成复合高效蓝藻—富营养化水处理剂;污水处理时,按一定比例撒入,搅拌均匀,蓝藻(赤潮)、富营养化同时去除,在几分至几十分钟即可见清澈水体的处理效果。(4)价格低、无负面影响。有机改性剂除藻效果好,但价格昂贵,具有负面影响。复合高效蓝藻—富营养化水处理剂则既无负面影响,价格适中。投加量较少,净化速度快,去除效果好,无毒无污染。

5 结语

复合高效蓝藻—富营养化水处理剂在现有粘土治藻、去富营养化综合治理具有优势:兼除藻类、富营

养化,可作藻类爆发短期应急、富营养化长效治理,标本兼治,还可变废(藻、氮、磷)为宝(沉淀淤泥作优质、绿色肥料)、生态修复和资源循环利用,国内外鲜见报道,是一项新突破。

参考文献

[1] Anderson D M . Approaches to monitoring , control and management of harmful algal blooms (HABs)[J]. Ocean & Coastal Management , 2009 ,52(7):342-347 .

[2] Shirota A . Extenuation of the red tide organisms [M] . Japanese Fishery Society . Red Tide occurrence Mechanism and control Tokyo : Koseisha Koseikaku,1980 ,105-124 .

[3] Shirota A . Red tide problem and contermesures (1)[J]. International Journal of aguaculture and fisherise technolo - gy , 1989a,(1):195-223 .

[4] Shirota A . Red tide problem and contermesures (2)[J]. International Journal of aguaculture and fisherise technolo - gy , 1989b,1:185-293 .

[5] 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[J].海洋通报,1989,(2):75-85 .

[6] Yu ZhiMing , ZOU Jing Zhong , MA XiNian . Application of clays to removal of red tide organismI. Coagulation of red tide organisms with clays[J]. Chinese Journal of Oce - anology & Limnology ,1994 ,12(3):193-200 .

[7] YU Zhi Ming , ZOU Jing Zhong , MA Xi Nian . Applica - tion of clays to removal of red tide organismsII. Coagula - tion of different species of red tide organism with montmo - rillonite and effect of clay Pret reatment [J]. Chinese Jour - nal of Oceanology & Limnology , 1994 ,12(4):316-424 .

[8] YU Zhi Ming , ZOU Jing zhong , MA Xi Nian . Applica - tion of clays to removal of red tide organismsIII . The co - agulation of kaolin on red tide organisms [J]. Chinese Journal of Oceanololgy & Limnology ,1995 ,13(1):62-70 .

[9] Anderson D M . Turning back the harmful red tide [J]. Nature,1997 ,388(6642):513-514 .

[10] Sample I. Clay spray could spell death for algal blooms [J]. New Scientist , 2000 ,165(2221):16 .

[11] Han M Y , Kim W . A theoretical consideration of algal re - moval with clays [J]. Microchemical Journal , 2001 ,68 (2):157-161 .

[12] Sengcom R . Removal of red-tide and brown-tide cells u - sing clay fbcculational Laboratory culture expenints with Cymnodinium breve and Aureococcus anophagefferens [J]. Marine Ecology Progress Series ,2001 , 210 :41-55 .

[13] Archambault M C , Bricelj V M , Grant J , et al . Effects of

clay used to control harmful algal blooms , on juvenile *Mercenaria mercenaria*[J]. *Journal of Shellfish Research* , 2002 ,21(1) ;395-396 .

[14] PAN G . A method for simultaneously clearing up harmful algal bloms and harnessing organic pollutants to promote the primary productivity in the sea : UK , GB2337749[P]. 2002-03-06 .

[15] 小島禎男 . ブランクトン藻類の凝集処理(I)凝集処理の室内実験[J]. *水処理技術* ,1961 ,(1) ;21-27 .

[16] 代田昭彦 . 赤潮防治策 (特集)[J]. *海洋汚染 , 产业と環境* ,1977 ,(6) ;37-42 .

[17] 代田昭彦 . 赤潮发生机构と対策[m]. 东京 : 恒生社厚生阁 ,1980 ,105-124 .

[18] 大須賀龟丸 . 赤潮处理剂およびその制造方法 : 日本 , 昭 58-32805[P].1983 .

[19] 丸山俊朗 . 酸处理黏土にちる海产赤潮プランクトンの除去[J]. *Nippon Suisan Gakkaishi* ,1987(10) ;1811-1819 .

[20] 丸山俊朗 . 赤潮处理剂 : 日本 , 昭 59-21607[P].1984 .

[21] 张季栋 . 日本赤潮研究和防治 [J]. *海洋开发与管理* , 1996 ,(2) ;45-48 .

[22] 晏全香 , 袁继祖 . 粘土矿物处理富营养化水体藻类的研究进展[J]. *污染防治技术* ,2008 ,21(4) ;24-26 ,65 .

[23] 黒木阳 . 赤潮沉淀法 [N]. 日本公开特许公报 ,1989(A) .

[24] 黒木阳 . 赤潮沉淀法 [N]. 日本公开特许公报 ,1989(B) .

[25] 治田有朋 . 水净化用组成物 [N]. 日本公开特许公报 , 1986 .

[26] 包国佑雄 . 黑音地ぞ原料とする強力凝聚剂制造の方法 [N]. 日本公开特许公报 ,1984 .

[27] 潘纲 , 张明明 , 闫海 , 等 . 黏土絮凝沉降铜绿微囊藻的动力学及其作用机理[J]. *环境科学* ,2003 ,24(5) ;1-10 .

[28] 邹华 , 潘纲 , 程子波 . 粘土原位除藻技术研究[J]. *环境科学* ,2009 ,30(2) ;407-410 .

[29] 潘纲 , 邹华 , 陈灏 . 用湖泊沉积物治理水华和底泥二次污染的技术 : 中国 , ZL 200310113305[P]. 2003-11-10 .

[30] 任磊夫 . 黏土矿物与粘土岩 [M]. 北京 : 地质出版社 , 1992 .

[31] 地球科学大辞典编辑委员会 . 地球科学大辞典 [M]. 北京 : 地质出版社 ,2012 ;489 .

[32] 俞志明 , 邹景忠 , 马锡年 . 一种去除赤潮生物更有效的粘土种类[J]. *自然灾害学报* ,1994 ,(2) ;105-109 .

[33] 王洪亮 , 曹西华 , 宋秀贤 , 等 . 不同黏土对中肋骨条藻的絮凝去除研究[J]. *海洋科学* ,2011 ,35(12) ;15-20 .

[34] Sengco M R , Li A S , Kulis D M , et al . Removal of red- and brown-tide cells using clay flocculation . I. Laboratory culture experiments with *Gymnodinium breve* and *Aureo- coccus anophagefferens* [J]. *Marine Ecology Progress Series* ,2001 ,210(8) ;41-53 .

[35] 李青山 , 陈洁 , 高洁 , 等 . 嫩江蛋白石轻质页岩及在高分子材料中的应用 [J]. *中国非金属矿工业导刊* ,2003 ,36(5) ;21-23 .

[36] Arrhenius G . Clay mineralogy [M]. London : Division of chemical Education ,1954 .

[37] 管俊芳 , 陆琦 , 陈林丽 , 等 . 膨润土深加工的研究进展 [J]. *化工矿产地质* ,2002 ,24(1) ;23-27 .

[38] 靳明建 . 凹凸棒石及其改性对水华微囊藻去除效果的研究 [D]. 杭州 : 浙江大学 ,2008 .

[39] Siffert B . Contribution Au mecanisme D'adsorption des α - amino-acides par La montmorillonite [J]. *Clay Minerals* , 1978 ,13(3) ;255-270 .

[40] 南京大学地质学岩矿教研室 . 结晶学和矿物学 [M]. 北京 : 地质出版社 ,1978 .

[41] 张哲海 . 玄武湖蓝藻水华应急治理成效分析 [J]. *污染防治技术* ,2006 ,19(5) ;56-59 .

[42] 梅娟 , 郝佳瑞 , 余洪杰 , 等 . 蒙脱石 /TiO₂ 复合材料清除蓝藻的实验研究 [J]. *非金属矿* ,2009 ,32(5) ;66-67 ,71 .

[43] 安娣 . PAC 复合不同粒径粘土矿物强化混凝除藻性能研究 [J]. *青岛理工大学学报* ,2007 ,28(10) ;524-526 .

[44] 许小洁 , 吴纯德 , 董琪 , 等 . 联合硅藻土与 PAC 强化混凝处理含藻微污染原水 [J]. *环境工程学报* ,2011 ,5(9) ; 1979-1983 .

[45] 李盼盼 . 利用改性粘土矿物去除藻类的试验研究 [D]. 青岛 : 青岛理工大学 ,2013 .

[46] 曹西华 , 俞志明 . 有机改性粘土去除有害赤潮藻的研究 [J]. *应用生态学报* ,2003 ,14(7) ;1169-1172 .

[47] 刘国锋 , 钟继承 , 张雷 , 等 . 有机改性粘土对铜绿微囊藻的絮凝去除 [J]. *湖泊科学* ,2009 ,21(3) ;363-368 .

[48] 吴萍 , 俞志明 , 杨明桂 , 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 .

[49] 邹华 , 潘纲 , 陈灏 . 离子强度对粘土和改性粘土絮凝去除水华铜绿微囊藻的影响 [J]. *环境科学* ,2005 ,26(2) ;148-151 .

[50] 石静 , 刘春光 , 王君丽 , 等 . 壳聚糖—高岭土复合体去除铜绿微囊藻的试验研究 [J]. *农业环境科学学报* ,2009 , 28(9) ;1914-1918 .

[51] 陆贻超 , 王国祥 , 李仁辉 . 超声波和改性粘土集成技术在去除蓝藻水华上的应用 [J]. *湖泊科学* ,2010 ,22(3) ;421-429 .

[52] 汪多仁 . 甲壳素、壳聚糖的生产和应用 [J]. *印染助剂* , 2000 ,17(4) ;1-4 ,52 .

[53] 周济元 , 巩建 , 顾金龙 . 凹土复合蓝藻-富营养化水处理剂 [C]// 水资源与水环境保护、生态修复技术交流研讨会论文集 ,2012 ;100-102 .

[54] 周济元 , 巩建 , 顾金龙 . 复合高效蓝藻-富营养化水处理剂 : 中国 , ZL2010 1 0255856 .5[P]. 2014-06-25 .

Research Advances of treatment for algae and eutrophic polluted water body using clay

ZHOU Ji-Yuan¹, GONG Jian², GU Jin-long¹, CUI Bing-fang¹, XU Kai²
(1 *Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, Nanjing 210016, China*)
(2 *Chuzhou EnsikeTechnology Development Co., Ltd, Chuzhou 239000, China*)

Abstract: Eutrophication of rivers and lakes is one of the disastrous problems in the world, which can result in frequent occurrence of cyanobacteria and coastal red tide. Clay, as one of the technical approaches to solve this environmental problem, has achieved some successes in the emergency treatment for algal bloom and red tide. Due to natural defects of clay algae, some experts carried out much study on the types and content of clay and its treatment performance for algae, including organic and inorganic modification, clay algae performance, screening and integration of clay with excellent property, and the treatment method for algae and eutrophication. Breakthrough has been achieved especially in solving the problems of algae and eutrophication, and in emergency and long-term comprehensive management. This study demonstrates that clay has broad prospects for its unitilizaiton.

Key words: clay; controlling; cyanobacteria and red tide; algae and eutrophication; comprehensive treatment; new progress

《资源调查与环境》更名为《华东地质》通知

为了进一步突出办刊特色,提升刊物质量,加强学术交流,更好地为广大读者服务,经国家新闻出版广电总局批准(新广出审[2015]1394号),《资源调查与环境》刊名自2016年第37卷第1期(总第149期)起变更为《华东地质》,启用新编国内统一连续出版物号:CN32—1865/P,其他登记项目不变。同时电子信箱更改为:hddzbjb@163.com。

《华东地质》将传承原《资源调查与环境》35年的办刊历史,主要刊载地质调查、地质科研及其相关领域具有基础性、创新性和前瞻性的研究新成果,报道华东地区及国内外其他地区基础地质、矿产地质、水文/工程/环境地质、城市地质、物化遥地质、境外地质、油气地质、生态地质、旅游地质、实验测试、地质信息、各类地质项目进展及动态等,为大地学工作者提供学术交流载体。

热诚欢迎广大地学工作者踊跃投稿与订阅,一如既往地支持本刊工作。

地址:南京市中山东路534号

邮编:210016

电话:(025)84602261

Email:hddzbjb@163.com

网址:http://hddz.paperopen.com/

《华东地质》编辑部