

Mg/Al 水滑石对铜绿微囊藻的去除性能

秦芳, 蒋钦凤, 艾玉明, 张瑶, 蔡灿灿

武汉工程大学环境与城市建设学院, 武汉 430079

摘要 目前用于除藻的黏土矿物表面带负电荷,需通过改性提高黏土矿物的除藻能力,而改性材料会导致成本增加、产生二次污染等,因此研究了直接用表面带正电荷的黏土矿物进行除藻的可行性。通过共沉淀法制备 Mg/Al 水滑石,并用其进行去除铜绿微囊藻的实验研究,探究了吸附剂用量、搅拌时间、铜绿微囊藻初始浓度以及 pH 值对 Mg/Al 水滑石去除铜绿微囊藻的影响。结果表明,吸附剂用量为 1 g/L、搅拌 1.5 h、pH=6~11 是 Mg/Al 水滑石除藻的最佳条件;Mg/Al 水滑石对质量浓度为 0.5~3.0 mg/L 的铜绿微囊藻具有较高的去除率。

关键词 水滑石;铜绿微囊藻;吸附

中图分类号 X703.1

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.25.005

Microcystis aeruginosa Removal Capacity of Mg-Al Hydrotalcite

QIN Fang, JIANG Qinfeng, AI Yuming, ZHANG Yao, CAI Cancan

School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430079, China

Abstract As most clay minerals are negatively charged, they need to be modified to improve the algae removal capacity, which, however, leads to increased cost and secondary pollution. Therefore, this paper explores the feasibility to use positively charged clay minerals for algae removal. Mg/Al hydrotalcite (Mg/Al-LDH) was synthesized by co-precipitation method and its calcination product (Mg/Al-LDO) was prepared by heating Mg/Al-LDH at 400°C. To know the practical applicability, a detailed study of *Microcystis aeruginosa* removal was carried out. The influences of sorbent concentration, stirring time, solution pH, and initial *Microcystis aeruginosa* concentration were investigated. The results indicate that the removal of *Microcystis aeruginosa* was the highest using 1 g/L of Mg/Al-LDO under pH 6-11 with stirring time of 1.5 h. Mg/Al-LDO had relatively high removal capacities at the initial *Microcystis aeruginosa* concentration range of 0.5~3.0 mg/L.

Keywords hydrotalcite; *Microcystis aeruginosa*; adsorption

20年来,水体富营养化日益严重,由水体富营养化导致的水华爆发对人类的正常生活、生产建设和社会活动产生了重大影响,造成巨大的经济和社会损失^[1,2]。因此,找到一种快速高效治理水华的方法是当前亟待解决的问题。

水华爆发主要是蓝藻爆发,其中以微囊藻水华最为严重。目前,水中藻类的去除主要有物理方法^[3]、化学方法^[4,5]和生物处理方法^[6,7]等。化学除藻中普遍采用的方法是黏土矿

物絮凝法^[8],黏土矿物被认为是治理赤潮的天然絮凝剂,常用的有沸石^[9]、蒙脱石^[10]、凹凸棒石^[11]、膨润土^[12]、高岭土^[13]、壳聚糖^[14]等。但大部分天然黏土矿物表面带负电荷,在去除同样带负电荷的藻细胞时存在效率偏低、使用量大等缺点,因此一些学者对黏土矿物进行改性研究,降低黏土矿物表面的负电荷,提高黏土矿物对藻细胞的去除能力。陈鹏涛等^[10]利用天然黏土矿物蒙脱石去除藻类,去除率最高达到40%,对蒙

收稿日期:2014-03-10;修回日期:2014-07-16

基金项目:教育部新世纪优秀人才计划项目(NCET-12-0713);国家自然科学基金项目(51374157);湖北省自然科学基金项目(2013CFA106);武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2013108)

作者简介:秦芳,讲师,研究方向为磷矿浮选理论,电子信箱:122061656@qq.com

引用格式:秦芳,蒋钦凤,艾玉明,等. Mg/Al水滑石对铜绿微囊藻的去除性能[J]. 科技导报, 2014, 32(25): 36-39.

脱石进行季铵盐改性能完全杀死藻细胞,但制备改性材料会导致成本增加、操作过程复杂、产生二次污染等问题;因此,利用表面带正电荷的天然黏土矿物进行除藻具有独特的优势,水滑石是天然矿物中少数的表面带正电荷的黏土矿物,因此利用水滑石吸附表面带负电荷的藻细胞的研究具有重要的现实意义。

水滑石及类水滑石化合物是一类具有层状结构的双金属氢氧化物,在适当的温度下煅烧水滑石获得的煅烧产物比其前驱物有更大的比表面积,且具有“结构记忆”效应,即在水环境中重新吸收阴离子可使其恢复原有的层状结构,提高吸附剂的使用效率。此外,水滑石具有合成简单、成本低廉、耐高温、耐辐射、无二次污染、易再生等优点,使其在污水处理方面的应用越来越广泛。大量研究表明,水滑石对无机阴离子(如砷酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐)^[15,16]、复杂阴离子团(如 ClO_4^- 、 H_2PO_4^-)^[17,18]和有机的阴离子(如腐殖酸)^[19]等都有良好的吸附性能,是一种非常具有发展前景的正电性吸附剂,同时,水滑石对菌类、微生物和藻类的生长有显著的抑制作用^[20,21],因此,利用水滑石去除蓝藻具有可行性。

目前,人们利用合成的水滑石除藻的研究还比较少。本研究以表面带负电荷的铜绿微囊藻模拟含藻废水,研究不同条件下水滑石对水华优势藻的去除性能,探索水滑石在实际自然水体中除藻的最佳条件,以期利用较少的水滑石资源达到最好的除藻效果。

1 实验部分

1.1 试剂

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, HCl 均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 铜绿微囊藻的培养

铜绿微囊藻(*Micyocystis aeruginosa*)由中国科学院武汉水生生物研究所提供。首先配置BG-11培养基^[22],将其分装于4个2000 mL锥形瓶中,置于高压灭菌锅中灭菌。冷却后置于超净工作台上,在无菌条件下用移液管移取20 mL铜绿微囊藻悬浮液于锥形瓶中,摇匀后将锥形瓶置于光照培养箱中培养7 d,培养条件为光强2500 lx,光暗比12 h:12 h,温度 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$,培养过程中向锥形瓶中通入空气。

1.3 水滑石的制备

采用共沉淀法和煅烧法制备Mg/Al水滑石(Mg/Al-LDO),即按金属物质的量之比 $n(\text{Mg}:\text{Al})=1:2:3:4$ 的比例称取 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制混合盐溶液,按物质的量之比 $n(\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3)=1:1$ 的比例称取 NaOH 和无水 Na_2CO_3 配制混合碱溶液;将混合盐溶液和混合碱溶液按一定滴速同时加入不断搅拌的大烧杯中,调节 $\text{pH}=10\sim 11$, 80°C 恒温反应4 h,陈化12 h,用蒸馏水洗涤至 pH 值为中性,洗出Mg/Al水滑石, 100°C 下烘干,马弗炉中 400°C 下煅烧6 h得到Mg/Al水滑石。

1.4 吸附实验

用灭菌后的培养液与藻样稀释混匀配制铜绿微囊藻质量浓度为1 mg/L(以藻细胞中叶绿素a质量浓度计)的藻液,加入质量浓度为1 g/L的Mg/Al水滑石,调节溶液 pH 值为8,搅拌1.5 h后,放入光照培养箱中静置沉降并开始计时,沉降10、20、30、40、60 min后分别取样测定叶绿素a浓度。同时设置一个不加Mg/Al水滑石的空白样品同样条件下进行实验对比。

1.5 分析方法

取5 mL藻样于离心管中, 14000 r/min 离心3 min,取出4 mL上清液,向沉淀物中加入4 mL 95%的乙醇溶液,搅匀,于 4°C 冷藏24 h, 14000 r/min 离心3 min,取3.6 mL上清液于比色皿中,以95%乙醇为空白对照,用UV2800紫外可见分光光度计扫描600~700 nm下的波谱,记录649 nm和665 nm下吸光度值,采用式(1)计算叶绿素a的浓度。

$$C = 13.7A_{665\text{nm}} - 5.76A_{649\text{nm}} \quad (1)$$

其中, C 为藻样中叶绿素a的质量浓度,mg/L; $A_{665\text{nm}}$ 为萃取后叶绿素a在665 nm下的吸光度; $A_{649\text{nm}}$ 为萃取后叶绿素a在649 nm下的吸光度。

然后,按照式(2)计算叶绿素a的去除率

$$R = \left(1 - \frac{C_{\text{样品}}}{C_{\text{对照}}}\right) \times 100\% \quad (2)$$

其中, R 为藻样中叶绿素a的去除率,%; $C_{\text{样品}}$ 为Mg/Al水滑石除藻过程中不同时间段的叶绿素a的质量浓度,mg/L; $C_{\text{对照}}$ 为空白藻样中叶绿素a的质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂用量对Mg/Al水滑石除藻性能的影响

研究了Mg/Al水滑石质量浓度为0.10、0.25、0.50、0.75、1.00 g/L时对铜绿微囊藻的去除效果,图1为吸附剂用量对Mg/Al水滑石除藻性能的影响,其嵌入图为沉降30 min时Mg/Al水滑石对藻细胞去除率随吸附剂用量的变化。由图1可以

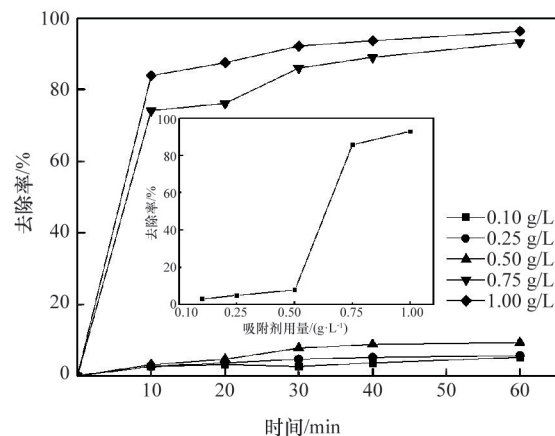


图1 吸附剂用量对Mg/Al水滑石除藻性能的影响
Fig. 1 Effect of sorbent doses on the removal of *M. aeruginosa* by Mg/Al-LDO

看出,随着吸附剂用量的增大,Mg/Al水滑石除藻率逐渐增大,当吸附剂用量为1 g/L时,Mg/Al水滑石能迅速达到90%以上的除藻率。因此,本实验选用1 g/L的Mg/Al水滑石进行除藻实验。

2.2 搅拌时间对Mg/Al水滑石除藻性能的影响

为了保证搅拌强度一致,实验在六联搅拌器上统一搅拌,研究搅拌时间为0.5、1.0、1.5、2.0 h时Mg/Al水滑石对铜绿微囊藻的去除效果。图2为搅拌时间对Mg/Al水滑石除藻性能的影响,其嵌入图为沉降30 min时水滑石对藻细胞去除率随搅拌时间的变化。从图2可以看出,随着搅拌时间的增长除藻率逐渐增大,搅拌1.5 h后Mg/Al水滑石迅速达到较高的除藻率,并且增加搅拌时间除藻率无明显增加,原因是搅拌1.5 h后反应达到完全,吸附饱和。因此,本实验选择搅拌时间为1.5 h。

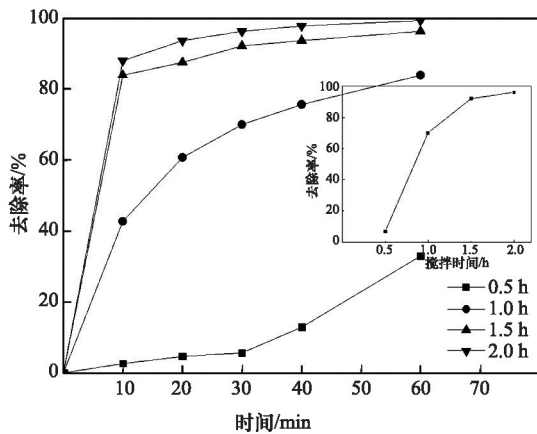


图2 搅拌时间对Mg/Al水滑石除藻性能的影响
Fig. 2 Effect of stirring time on the removal of *M. aeruginosa* by Mg/Al-LDO

2.3 pH值对Mg/Al水滑石除藻性能的影响

在铜绿微囊藻生长初期,溶液pH值为7~8,随着生长时间增长,溶液pH值最高可达10.9,之后溶液pH值逐渐下降,在稳定期时,溶液pH值约为8.5^[23],因此本实验研究pH=6、7、8、9、10、11时Mg/Al水滑石对铜绿微囊藻的去除效果。图3为pH值对Mg/Al水滑石除藻性能的影响,其嵌入图为沉降30 min时水滑石对藻细胞去除率随pH值的变化。从图3可以看出,在pH=6~9时,随着pH值的增高,除藻率有缓慢的增加趋势,而当pH>9时,除藻率略有降低,并在pH=10、11时,除藻率达到稳定,与pH=6、7相近。产生此现象的原因可能是:在pH值过低时,Mg/Al水滑石会部分溶解,pH值过高时,溶液中存在大量的OH⁻[24],OH⁻与带负电的藻细胞产生竞争吸附,因此,Mg/Al水滑石需在适当pH值下才能达到更佳的去藻效果。在蓝藻爆发时,水体pH值范围为7~11,在此条件下Mg/Al水滑石都能达到较高的去除效率。因此,Mg/Al水滑石在实际水体自然环境pH值下具有较好的除藻性能。

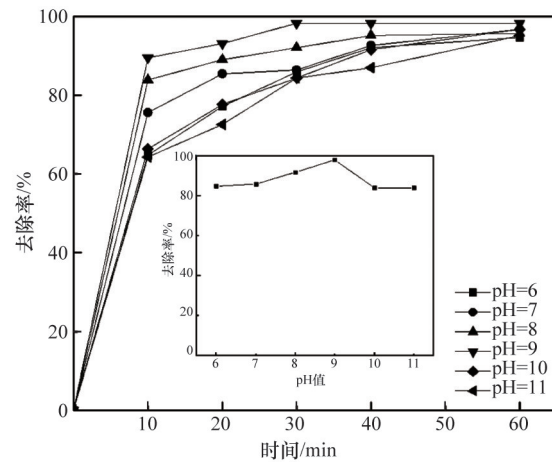


图3 pH值对Mg/Al水滑石除藻性能的影响
Fig. 3 Effect of pH on the removal of *M. aeruginosa* by Mg/Al-LDO

2.4 藻浓度对Mg/Al水滑石除藻性能的影响

在铜绿微囊藻生长初期,藻质量浓度约为0.5 mg/L,随着藻类的生长,藻质量浓度迅速增加,由0.5 mg/L增加到3.0 mg/L,藻类进入稳定期后,藻浓度趋于平衡,因此,本实验研究铜绿微囊藻质量浓度为0.5~3.0 mg/L。图4为藻浓度对Mg/Al水滑石除藻性能的影响,其嵌入图为沉降30 min时水滑石对藻细胞去除率随藻浓度的变化。从图4可以看出,随着藻浓度的增加,Mg/Al水滑石对铜绿微囊藻的去除率开始增加,当藻质量浓度为1.0 mg/L时,去除率达到最大值,继续加大藻浓度,去除率又呈缓慢降低的趋势。产生上述现象的原因可能是:藻浓度过低,Mg/Al水滑石颗粒与藻细胞形成的絮体较小,沉降相对较慢;而藻浓度过高时,单位体积的藻细胞数量增加,但Mg/Al水滑石用量有限,吸附一定量藻细胞后,颗粒吸附量下降,限制了Mg/Al水滑石对藻细胞的去除性能,因此,一定量的Mg/Al水滑石可在适当藻浓度下获得较快较好

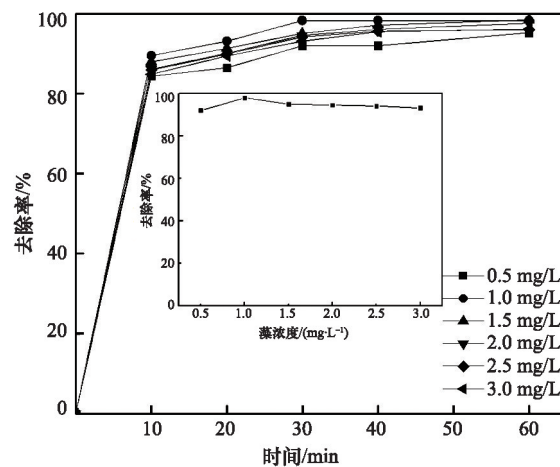


图4 藻浓度对Mg/Al水滑石除藻性能的影响
Fig. 4 Effect of initial concentration on the removal of *M. aeruginosa* by Mg/Al-LDO

的去除效果;随着时间的加长,Mg/Al水滑石在藻质量浓度为0.5~3.0 mg/L时,沉降1 h去除率都可达98%。因此,Mg/Al水滑石既适合低浓度藻类的去除,也适合高浓度藻类的去除。

3 结论

通过共沉淀法制备了Mg/Al水滑石材料,并用其进行去除铜绿微囊藻的实验研究,探究不同吸附剂用量、搅拌时间、pH值以及铜绿微囊藻初始浓度对Mg/Al水滑石除藻性能的影响。结果发现,Mg/Al水滑石在用量为1 g/L、搅拌1.5 h、pH=6~11条件下除藻率可达到98%;Mg/Al水滑石对质量浓度为0.5~3 mg/L的铜绿微囊藻具有良好的去除效果。本研究获得的Mg/Al水滑石迅速高效除藻最佳条件,为今后快速、高效治理水华提供了科学依据。

参考文献(References)

- [1] Westrick J A, Szlag D C, Southwell B J, et al. A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal/inactivation in drinking water treatment[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 397: 1705-1714.
- [2] Dai R, Liu H, Qu J, et al. Cyanobacteria and their toxins in Guanting Reservoir of Beijing, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1/2): 470-477.
- [3] 邵路路. 低强度超声波控藻效果及其机理研究[D]. 浙江: 宁波大学, 2012.
Shao Lulu. Algal control effect and mechanism of low intensity ultrasonic[D]. Zhejiang: Ningbo University, 2012.
- [4] Chen H, Chen J, Guo Y A, et al. Evaluation of the role of the glutathione redox cycle in Cu(II) toxicity to green algae by a chiral perturbation approach[J]. Aquatic Toxicology, 2012, 120/121: 19-26.
- [5] Wu C D, Xu X J, Liang J L, et al. Enhanced coagulation for treating slightly polluted algae-containing surface water combining polyaluminum chloride (PAC) with diatomite[J]. Desalination, 2011, 279: 140-145.
- [6] 王智, 张志勇, 张君倩, 等. 两种水生植物对滇池草海富营养化水体水质的影响[J]. 中国环境科学, 2013, 33(2): 328-335.
Wang Zhi, Zhang Zhiyong, Zhang Junqian, et al. Water quality effects of two aquatic macrophytes on eutrophic water from Lake Dianchi Caohai[J]. China Environmental Science, 2013, 33(2): 328-335.
- [7] 常会庆, 王世华, 徐晓峰, 等. 两种水生植物对重富营养化水体修复效果研究[J]. 水土保持研究, 2012, 19(5): 263-265.
Chang Huiqing, Wang Shihua, Xu Xiaofeng, et al. Effects of two aquatic macrophytes on phytoremediation to severe eutrophic water[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2012, 19(5): 263-265.
- [8] J Saúl G P, An N L B, Dries V, et al. Influence of magnesium concentration, biomass concentration and pH on flocculation of *Chlorella vulgaris*[J]. Algal Research, 2014, 3: 24-29.
- [9] 杜胜蓝, 刘文杰, 臧常娟. 壳聚糖-沸石复合体对铜绿微囊藻的去除效果[J]. 水资源保护, 2013, 29(4): 87-90.
Du Shenglan, Liu Wenjie, Zang Changjuan. Removal of *Microcystis aeruginosa* by chitosan-zeolite composite[J]. Water Resources Protection, 2013, 29(4): 87-90.
- [10] 陈鹏涛, 姜昕宇, 马澜, 等. 绿色有机蒙脱石的制备表征及其抗菌活性[J]. 广州化工, 2013, 41(14): 62-64.
Chen Pengtao, Jiang Xinyu, Ma Lan, et al. Preparation, characterization and antibacterial activity of green organic montmorillonite[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(14): 62-64.
- [11] Tang Y, Zhang H, Liu X N. Flocculation of harmful algal blooms by modified attapulgite and its safety evaluation[J]. Water Research, 2011, 45: 2855-2862.
- [12] 谢伟楠, 范恒, 温其旺, 等. 新型表面活性剂改性膨润土对蓝藻去除性能的研究[J]. 能源与环境, 2014, 2: 78-80.
Xie Weinan, Fan Heng, Wen Qiwang, et al. Removal capacity of blue algae by modified bentonite with new-type surface activator[J]. Energy and Environment, 2014, 2: 78-80.
- [13] 丁洁仪, 葛利云, 邓欢欢, 等. 高岭土对淡水藻类的聚合氯化铝强化混凝去除技术研究[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(9): 76-80.
Ding Jieyi, Ge Liyun, Deng Huanhuan, et al. Removal of *Aeruginosain* freshwater algae by adding Kaolin in PAC flocculation process[J]. Environmental Science and Management, 2013, 38(9): 76-80.
- [14] Pei H Y, Ma C X, Hu W R, et al. The behaviors of *Microcystis aeruginosa* cells and extracellular microcystins during chitosan flocculation and flocs storage processes[J]. Bioresource Technology, 2014, 151: 314-322.
- [15] Grover K C, Komarneni S, Katsuki H. Synthetic hydrotalcite-type and hydrocalumite-type layered double hydroxides for arsenate uptake[J]. Applied Clay Science, 2010, 48: 631-637.
- [16] Wan D J, Liu H J, Liu R P. Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg-Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 195: 241-247.
- [17] Yang Y Q, Gao N Y. Adsorption of perchlorate from aqueous solution by the calcination product of Mg/(Al-Fe) hydrotalcite-like compounds [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 209: 318-325.
- [18] Triantafyllidis K S, Peleka E N, Komvokis V G, et al. Iron-modified hydrotalcite-like materials as highly efficient phosphate sorbents[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 342: 427-436.
- [19] Zhang G C, Wu T, Li Y J, et al. Sorption of humic acid to organo layered double hydroxides in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 191: 306-313.
- [20] Jin S, Paul H F, Jeffrey M M, et al. Removal of bacteria and viruses from waters using layered double hydroxide nanocomposites[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2007, 8(1/2): 67-70.
- [21] 夏枚生, 靳明建, 潘金敏, 等. 水滑石对蛋白核小球藻的生物学效应[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(9): 1237-1242.
Xia Meisheng, Jin Mingjian, Pan Jimmin, et al. Biological effects of layered double hydroxide on *Chlorella pyrenoidosa*[J]. Journal of Chinese Ceramic Society, 2007, 35(9): 1237-1242.
- [22] Xu Y F, Yang J, Ou M M, et al. Study of *Microcystis aeruginosa* inhibition by electrochemical method[J]. Biochemical Engineering Journal, 2007, 36: 215-220.
- [23] 吴剑, 孔倩, 杨柳燕. 铜绿微囊藻生长对培养基pH值和氮转化的影响[J]. 湖泊科学, 2009, 21(1): 123-127.
Wu Jian, Kong Qian, Yang Liuyan. Effect of the growth of *Microcystis aeruginosa* on the pH value and the nitrogen transformation in the medium[J]. Journal of Lake Sciences, 2009, 21(1): 123-127.
- [24] 刘欣. 焙烧水滑石对水中无机阴离子的吸附研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
Liu Xin. Adsorption behaviors of inorganic anions in water on calcined LDH[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.

(责任编辑 王媛媛)