



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202306124

中图分类号 X703

文献标识码 A

圣伟佳, 王威振, 张晋华, 等. 聚合氯化铝/聚丙烯酰胺复合改性凹凸棒土絮凝材料的制备及其除浊除藻效果[J]. 环境工程学报, 2023, 17(10): 3245-3256. [SHENG Weijia, WANG Weizhen, ZHANG Jinhua, et al. Preparation of polyaluminium chloride/polyacrylamide composite-modified attapulgite flocculation material and its removal effect of turbidity and algae[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(10): 3245-3256.]

聚合氯化铝/聚丙烯酰胺复合改性凹凸棒土絮凝材料的制备及其除浊除藻效果

圣伟佳¹, 王威振¹, 张晋华^{1,2,✉}, 尹洪斌^{3,4,✉}

1. 南京理工大学环境与生物工程学院, 南京 210094; 2. 化工污染控制与资源化江苏省高校重点实验室, 南京 210094; 3. 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008; 4. 中国科学院大学南京学院, 南京 211135

摘要 蓝藻水华已成为我国湖库面临的主要环境问题, 而利用黏土治理有害藻华技术在我国应用已有十多年的历史, 是国际上公认的最具发展前景的措施之一。通过选用凹凸棒土(AT)为原材料, 聚合氯化铝(PAC)、聚丙烯酰胺(PAM)作为改性剂, 制备新型复合絮凝材料凹凸棒土-聚合氯化铝-聚丙烯酰胺(AT-PAC-PAM)。比较不同原料配比条件下复合絮凝材料的除浊效果, 并对絮凝材料改性前后微观形貌、物化性质进行表征分析, 然后通过单因素实验对复合絮凝材料除浊除藻条件进行优化, 最后采用电子显微镜观察不同絮凝材料处理藻液所生成的絮体形貌差异。研究结果表明: AT-PAC-PAM 絮凝材料的最佳原料组分质量配比为 $m(AT):m(PAC):m(PAM)=100:20:0.2$; 材料改性后铝离子含量增加、表面积增加、孔径增大、空隙增多, 使得吸附能力增强; 在相同实验条件下, AT-PAC-PAM(20%) 除浊除藻效果最优, 其最佳条件为 pH=7、复合絮凝材料质量浓度为 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、藻液初始浊度 50 NTU、慢搅转速 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、慢搅时间 20 min、沉淀时间 30 min; 在对絮体微观观察中发现, 复合絮凝材料 AT-PAC-PAM 加强了吸附架桥和网捕作用, 使所形成的絮体密集紧实, 从而促进藻-土复合絮体的沉降, 具有很好的应用前景。

关键词 除浊除藻; 最佳配比; 材料表征; 影响因素; 絮体形貌

城市湖泊是城市生态系统的重要组成部分, 对人们的娱乐生活、休闲活动等具有重要的作用。然而, 随着经济的高速发展, 造成大量污染物进入城市河道以及湖泊, 造成城市河湖普遍出现富营养化问题, 蓝藻水华暴发, 破坏湖泊生态系统稳定, 引起城市景观水体环境恶化^[1-3]。有研究^[4-6]表明, 水浊度是与湖泊生态系统健康和提供生态系统服务有关的较重要的水质参数之一。作为城市的重要景观水体, 城市河湖存在着大量悬浮的胶体颗粒, 水体浊度较高, 使得水体透明度降低, 不仅影响城市湖泊生态系统的结构和功能^[7-8], 而且还影响人类的水供应, 降低城市湖泊的娱乐价值。目前, 针对城市河湖水体高浊/藻问题的解决办法主要有物理冲稀、絮凝沉降等。其中, 絮凝已被归类为快速去除藻类和浊度的最具成本效益和最简单方便的方法^[9-11], 而在絮凝过程中, 絮凝剂是至关重要的^[12-13]。

自 1990 年以来, 天然黏土絮凝有害藻华的能力已得到认可, 并开始作为一种低成本和环保的材料应用于工程项目中^[14-15]。黏土絮凝是基于水悬浮液中黏土颗粒的物理和化学性质。由于带有不同的表面电荷, 黏土颗粒与其他黏土或非黏土颗粒形成聚集体或絮凝物, 从而增加其重量, 使这些含有藻类细胞的絮凝物沉入底部^[16]。之后藻类细胞分解释放的营养物质可以被淹没的植被利用, 并促进从以有害藻华为主的水域向以植被为主的水域的转变^[17-18]。与成本相对较高且对环境影响较大的化学和生物方法相比, 黏土絮凝被认为是最

收稿日期: 2023-06-29; 录用日期: 2023-08-30

基金项目: 江苏省水利科技项目(2021031)

第一作者: 圣伟佳(1999—), 男, 硕士研究生, 1587530506@qq.com; ✉通信作者: 张晋华(1965—), 女, 博士, 副教授, jhzhang123@aliyun.com; 尹洪斌(1979—), 男, 博士, 研究员, hbyin@niglas.ac.cn

有前途和最实用的控制/缓解技术^[19]。然而,天然黏土在去除藻类细胞方面效率低下,在仅使用天然黏土进行絮凝条件下需要高剂量 ($0.25\sim 2.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),以实现相对较高的 (>90%) 去除效率^[20-22],但黏土的高负荷使用可能会引起生态问题^[23]。因此,为减少黏土的使用,提高有害藻华的去效率,需要开发不同的改性剂来增加其比表面积、孔径和表面活性位点等方式,提高其吸附性能^[24-25]。

凹凸棒土 (attapulgite, AT) 是一种具有层链状结构和纳米棒状晶体形态的天然含水富镁铝硅酸盐黏土矿物^[26], 具有较大的比表面积、丰富的纳米孔道和活性表面基团等特点,因而表现出优异的吸附性、催化性、离子交换性和化学惰性等诸多特性^[27]。由于其独特的层状结构和孔隙,经常被用作环境污染控制和修复的吸附剂^[28]。张红兵等^[29]将壳聚糖改性凹凸棒土作为小球藻的絮凝剂,研究得出在最佳絮凝条件下,对小球藻的絮凝率可达 88.7%。JIN 等^[30]制备了一系列由不同原料配比的阳离子淀粉-凹凸棒土复合混凝剂分别凝固初始浊度为 80 NTU 的高岭土悬浮液和叶绿素 a 为 $0.25\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的小球藻悬浮液,其最大浊度和叶绿素 a 去除率分别为 92.2% 和 100%。董锐等^[31]选择三元接枝改性壳聚糖与凹凸棒土进行复配,在最佳絮凝条件下对小球藻去除率可达 98.8%。周庆等^[32]研究采用凹凸棒土与聚合氯化铝 (polyaluminum chloride, PAC) 复合改性来去除藻类,结果表明,改性后絮凝材料对蓝藻的去除率显著高于原料本身和原料直接复配,去除率可达 97.15% 左右。越来越多研究表明,有机和无机改性剂的联合使用能够增强黏土对有害藻华的去效率^[33-35]。聚丙烯酰胺 (polyacrylamide, PAM) 是一种环境友好型的有机高分子絮凝剂,由于支链上的酰胺基对悬浮颗粒物具有较强的吸附能力、价格便宜等特点,在水处理中得到广泛应用。张雅琪等^[34]使用 PAC-PAM 复合改性黏土去除抑食金球藻,取得了较好去除效果。

针对城市河湖高浊度以及高藻等环境问题,本研究拟利用凹凸棒土为改性材料,通过与聚合氯化铝以及聚丙烯酰胺进行复配组合,研发出一种可用于城市河湖水体浊度以及藻类去除的复合絮凝材料。同时,将该复合絮凝材料用于高藻水体除浊除藻实验,探讨单因素对新型复合絮凝材料去除浊度以及藻类的影响,以优化最佳应用条件。最后,拟通过研究电子显微镜下观察到的藻细胞形态以及投加不同复合絮凝材料所形成的絮体形貌差异,结合改性材料前后的理化性质,探究该复合絮凝材料的除浊除藻机理。

1 材料与方法

1.1 实验药剂与仪器

主要药剂:凹凸棒土 (大于 100 目,江苏盱眙);高岭土 (CP, 国药集团化学试剂有限公司);聚合氯化铝 (AR, 天津鼎盛鑫有限公司);聚丙烯酰胺 (平均分子量:1 000 万, AR, 国药集团化学试剂有限公司)。

主要仪器:紫外分光光度计 (UV-2550, 岛津)、扫描电子显微镜 (Sirion200, 美国 FE 电子光学公司)、比表面积测试仪 (ASAP2020, 美国 Micromeritics 公司)、X 射线衍射仪 (X'Pert MPD, 荷兰 Nalytical 公司)、电感耦合等离子体发射光谱仪 (Prodigy7, 美国 Teledyne Leeman Labs 公司)、电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS2000, 美国安捷伦公司)、傅里叶变换红外光谱仪 (iS50, 美国 Nicolet 公司)。

1.2 复合絮凝材料制备

称取若干份质量为 5 g 的 AT 置于不同的 500 mL 烧杯中,分别称取 PAC、PAM、PAC 和 PAM,使得的 PAC 质量 (以 Al_2O_3 计) 为 AT 质量的 4%、5%、6%、8%、10%、20% 和 30%, PAM 的质量为 0.1%~0.5%,将 PAC、PAM 依次加入不同的烧杯中,分别量取一定量的去离子水使其搅拌溶解,最后再将溶解的 PAC、PAM 倒入含 AT 的烧杯中,搅拌混匀。静置 30 min 后,放入恒温干燥箱中,在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烘至恒重,取出静置冷却,即制备出不同原料配比的 AT-PAC、AT-PAM、AT-PAC-PAM 复合絮凝材料,研磨以备后续材料表征和絮凝实验。

1.3 絮凝实验

使用磁力搅拌器在室温条件下对模拟水体 (浊度为 30 NTU 的高岭土悬浊液、不同浊度的藻液) 进行絮凝实验。量取 1 L 模拟水体于 2 L 的烧杯中,调节 pH,加入一定质量的复合絮凝材料,使用磁力搅拌器以 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 快速搅拌 2 min,并以 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 慢速搅拌 25 min,移除搅拌器后静置沉降 30 min,等待絮凝物完全沉降,用移液管取液面以下约 2 cm 处的上覆水^[36],测定水样浊度和叶绿素 a。研究了 pH、复合絮凝材料投加量、藻液初始浊度、慢搅转速、慢搅时间、静置时间对浊度和藻类去除的影响,以优化实验条件。

1.4 分析方法

1) 浊度测定法。藻液和悬浮颗粒物的吸光度大小可以间接反应藻细胞生物量和悬浮颗粒物数量。紫外分光光度计操作简单, 响应时间短, 当波长在 680 nm 时, 对藻类和浊度的吸收系数最大, 具有最好的灵敏度和准确性。所以, 本研究使用波长为 680 nm 时的吸光度作为测定水体浊度。

2) 叶绿素 a 测定法。用量筒量取待测藻液 100 mL, 用 0.45 μm 微孔滤膜进行抽滤, 将抽滤后的滤膜用滤纸吸干表面水分并剪切成长条后放入 15 mL 离心管中, 放置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下冷藏 24 h, 在室温下融化后加入 10 mL 90% 丙酮溶液, 用铝箔包好, 放置于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 避光浸泡提取 12 h, 在浸泡过程中要颠倒摇匀 2~3 次。样品取出后, 经离心机 $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 取上清液于分光光度计分别读取 630、645、663、750 nm 波长的吸光度。

试样中叶绿素 a 的质量浓度按照式 (1) 进行计算; 样品中叶绿素 a 的质量浓度按照式 (2) 进行计算。

$$\rho_1 = 11.85 \times (A_{664} - A_{750}) - 1.54 \times (A_{647} - A_{750}) - 0.08 \times (A_{630} - A_{750}) \quad (1)$$

式中: ρ_1 为试样中叶绿素 a 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; A_{630} 、 A_{647} 、 A_{664} 、 A_{750} 依次为试样在 630、645、663、750 nm 波长下的吸光度值。

$$\rho = (\rho_1 V_1) / V \quad (2)$$

式中: ρ 为样品中叶绿素 a 的质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; ρ_1 为试样中叶绿素 a 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V_1 为试样的定容体积, mL; V 为取样体积, L。

3) 材料表征。利用电感耦合等离子体质谱 (ICP) 和 BET 比表面积测试 (BET) 对不同复合絮凝材料进行表征, 探究 AT 及其复合改性材料的元素含量、比表面积和孔径大小等指标。为了更好的了解絮凝材料的化学键和官能团信息, 使用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 对 AT 及复合改性材料进行分析, 扫描范围为 $500\sim 4\ 500\text{ cm}^{-1}$, 以研究复合材料的结构特征。最后在扫描电镜 (SEM) 下直接观察 AT 及复合改性材料的表面形貌, 进一步了解改性前后材料的表面特征。

4) 絮体微观结构检测。使用正置式显微镜检测不同材料絮凝藻类沉降后絮体的微观结构, 用胶头吸管缓慢吸取稀释后藻液以及烧杯底部沉降絮体, 避免破坏絮体结构。将吸取的藻液或絮体放置于洁净干燥的载玻片上, 将一片干净的盖玻片倾斜 $30^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 缓慢下压排除气泡, 使用吸水纸将盖玻片边缘水分吸干, 放置在显微镜下观测藻细胞形态及分布情况以及不同絮凝材料絮凝后絮体的结构差异。

2 结果与讨论

2.1 复合絮凝材料最佳原料组分配比确定

为了对比研究 PAC 和 PAM 在不同配比情况下对水体浊度去除效果的影响, 通过加入质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、不同比例的 PAC-PAM 到浊度为 30 NTU 的高岭土悬浊液中进行除浊实验, 其中 PAC 与 PAM 的质量比分别为 5:1、10:1、20:1、30:1、50:1 和 100:1。如图 1 所示, 随着 PAC 与 PAM 的质量比从 5:1 增加 100:1, 水体的浊度去除率由 80.69% 增加到 97.67%, 说明当 PAM 相对用量越少, 对浊度的去除效果反而越好, 原因可能是由于 PAM 相对用量越多时, 对悬浮颗粒物或胶体表面的排斥作用越大, 从而对悬浮颗粒物的絮凝和沉降也有一定的影响。此外, 当 PAC、PAM 的质量比为 100:1 时相比较于 5:1 时浊度去除效果提高了 15%, 说明 PAM 的少量添加就可以对 PAC 起到较好的助凝效果并有效的减少 PAC 的使用量, 降低过量的 PAC 对水体的二次污染, 因此, 本实验选用最佳质量比 PAC:PAM=100:1。

为了探究复合絮凝材料 AT-PAC、AT-PAC-PAM 的最佳原料组分配比, 分别使用不同 PAC 质量比 (其中 PAC 质量为 AT 质量的 4%、5%、6%、8%、10%、20%、30%) 的复合絮凝材料

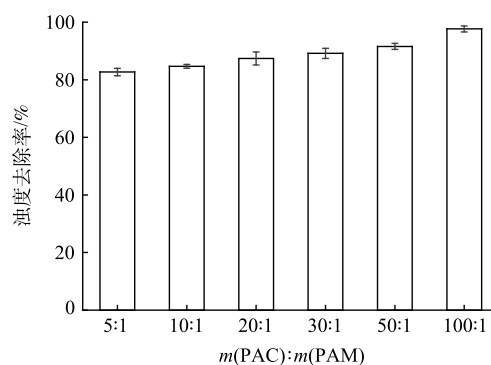


图 1 不同比例 PAC、PAM 对水体浊度的去除效果

Fig. 1 Removal effect of water turbidity by PAC and PAM with different proportions

AT-PAC、AT-PAC-PAM(其中 PAC 与 PAM 质量比为 100:1)对浊度为 30 NTU 的高岭土悬浊液进行除浊实验,其中投加的复合絮凝材料质量浓度均为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,实验结果如图 2 所示。可见,在相同实验条件下,随着 PAC 质量比从 4% 不断增加至 30% 时,AT-PAC、AT-PAC-PAM 复合絮凝材料的浊度去除率均先增加,然后逐渐趋于稳定,除浊率分别从 47.19%、60.33% 升高至 91.06%、95.18%,说明增加适量的 PAC 浓度可以有效增强絮凝材料的浊度去除效率。在相同 PAC 质量比条件下,AT-PAC-PAM 复合絮凝材料的浊度去除率均高于 AT-PAC 复合絮凝材料,说明 AT-PAC-PAM 复合絮凝材料除浊性能要优于 AT-PAC 复合絮凝材料。此外,在实验过程中发现,复合絮凝材料 AT-PAC-PAM 絮凝速度较快,并且可以在短时间内形成较大的絮体,静置一段时间后也没有上浮,稳定性较强。由于 AT-PAC-PAM 复合絮凝材料中 PAC 质量比 20% 与 PAC 质量比 30% 的浊度去除率几乎相等,但却大大减少了 PAC、PAM 的用量,降低了水体二次污染风险。因此,本实验同时选用复合絮凝材料 AT-PAC-PAM(20%、30%)(其中 PAC 质量比分别为 20%、30%,PAC 与 PAM 质量比为 100:1)进行实验。

2.2 材料表征及分析

为了探究 AT 及其复合絮凝材料的元素含量、比表面积和孔径大小等指标,利用 ICP 和 BET 对不同材料进行表征,测定结果如表 1 所示。AT 中含有 Cu、Na、K、Ca、Mg、Al、Fe 等元素,其中 Ca、Mg、Al 是 AT 的主要元素,Ca、Mg 离子在一定程度上能促进表面电中和作用减少混凝剂的使用。复合絮凝材料 AT-PAC(20%)、AT-PAC-PAM(20%) 中的 Al 含量相对于天然凹凸棒土分别增加了 $32 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $23.71 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;比表面积均有所增加,分别由 $61.72 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 升高至 $73.38 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $92.20 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$;材料孔径均增大,相对于 AT 孔径(3.41 nm)分别增加了 30.49 nm 和 34.39 nm。因此,可能是由于改性后铝离子含量增加、表面积增加、材料孔径增大,所以复合絮凝材料表现出较好絮凝效果。

表 1 凹凸棒土及复合絮凝材料的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of attapulgite and composite flocculation materials

絮凝材料	La/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Al/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ca/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Fe/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Mg/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	P/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cu/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Na/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	BET/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
AT	0.03	47.91	40.32	33.92	8.20	56.24	0.80	0.02	2.15	61.72	3.41
AT-PAC(20%)	0.10	79.91	26.28	20.92	4.38	38.15	0.40	0.03	2.20	73.38	33.90
AT-PAC-PAM(20%)	0.45	71.62	26.09	23.28	4.85	37.94	0.42	0.04	4.41	92.20	37.80

由于不同原料组分配比的复合絮凝材料宏观表现差异不大,为了更好的了解材料的化学键和官能团信息,在 $500\sim 4500 \text{ cm}^{-1}$ 内进行 FTIR 测试,结果如图 3 所示。天然凹凸棒土在 848.5 cm^{-1} 处出现 Si—O 的对称伸缩振动吸收峰, 982.6 cm^{-1} 为 Si—O 伸缩振动峰^[37], 1675 cm^{-1} 属于水的—OH 弯曲振动峰^[38], 3419.2 cm^{-1} 和 3552.2 cm^{-1} 分别归属于沸石水和配位水, 3620.3 cm^{-1} 处的吸收峰属于八面体配位键和 Mg、Fe 等金属阳离子相连的羟基伸缩振动峰^[39]。AT-PAC(20%) 的红外图谱在 3428 cm^{-1} 处的—OH 伸缩振动峰,是由 PAC 中与铝离子相连的—OH 和材料中水分子中

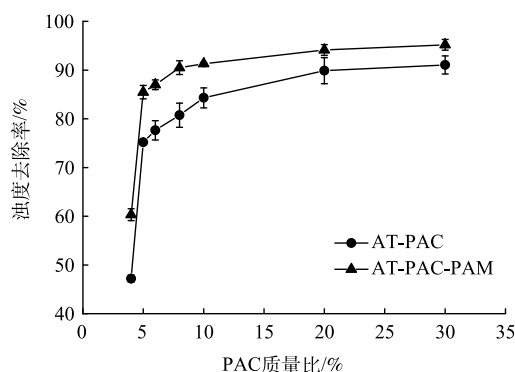


图 2 不同复配比例复合絮凝材料对水中浊度的去除效果

Fig. 2 Removal effect of water turbidity by composite flocculation materials with different compound ratios

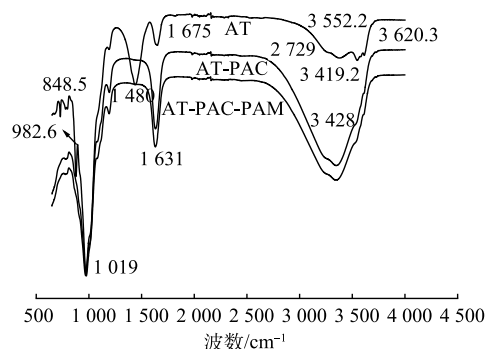


图 3 凹凸棒土及复合絮凝材料红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of attapulgite and composite flocculation material

—OH 基团伸缩振动形成, 峰面积较大说明材料中含有较多的—OH 基团。在 $1\ 631\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是水分子边角振动吸收峰, 属于 PAC 的特征吸收峰^[40], 说明 PAC 和 AT 成功复配。与 AT-PAC(20%) 相比, AT-PAC-PAM(20%) 峰面积较大, 在 $2\ 729\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了—CH₂—特征吸收峰, 在 $1\ 019\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 Si—O—C 振动峰, 说明 AT 和 PAM 发生了接枝共聚反应^[41]。

为了进一步了解改性前后材料的表面特征, 对原料 AT 及复合絮凝材料进行 SEM 表征, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 天然凹凸棒土呈现出由单体棒状单晶体聚集而成的聚集体, 层片状结构不明显, 经过复合改性后, 从棒晶结构变为扁平状。其中 AT-PAC-PAM(20%) 表面呈层片状结构, 排列规则, 且存在较多孔隙, 可能是复合絮凝材料表现出较好絮凝效果的原因之一。

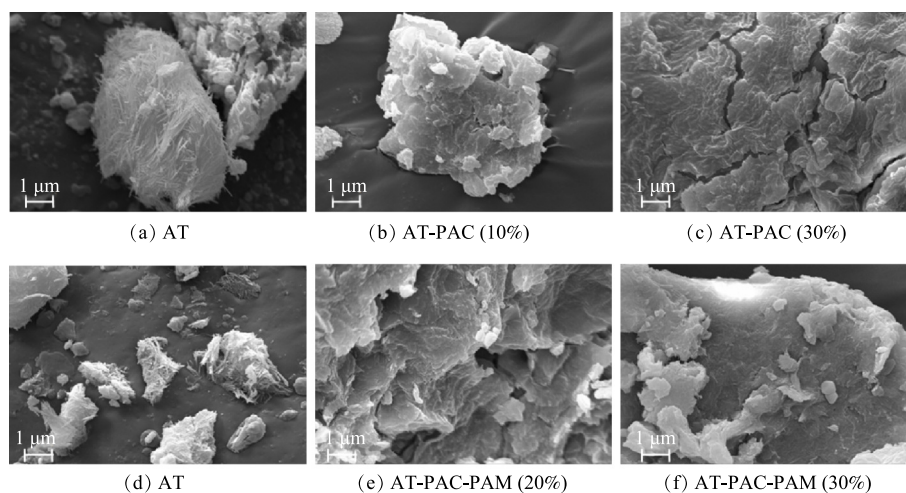


图 4 不同絮凝材料的扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of different flocculation materials

2.3 絮凝效果的影响因素研究

1) pH 对絮凝效果的影响。水体 pH 对絮凝剂的作用和影响是比较明显的, pH 决定了铝盐絮凝剂的存在状态, 从而影响 Zeta 电位和絮体的形成。每种絮凝剂都有其特定的 pH 适用范围, 在此范围外, 絮凝剂不仅无法起到正常的絮凝作用, 反而可能会造成二次污染, 因此水体 pH 对絮凝剂的性能和絮凝效果有重要的影响。

利用浓度为 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 调节浊度为 30 NTU 藻液的 pH 分别为 3、5、7、8、9 和 11, 考察在不同 pH 条件下, 复合絮凝材料对其浊度、叶绿素 a 的去除效果, 从而确定复合絮凝材料适用的水样 pH 范围。如图 5 所示, 随着水样 pH 从 3 增加到 11, 浊度和叶绿素 a 去除率均呈现出先增加再趋于稳定, 最后逐渐下降的趋势, 即 AT-PAC(20%、30%)、AT-PAC-PAM(20%、30%) 在 pH=7 时浊度去除率达到最优, 分别为 98.40%、90.7%、99.54%、95.38%; 叶绿素 a 去除率在 pH=5 时达到最优, 分别为 93.30%、90.73%、96.27%、93.20%。综上所述, 四种复合絮凝材料在水样呈现出中性及弱酸性条件下分别对浊度、藻类的去除效果显著提高。原因可能是当水样 pH 较低时, 水样中的 H⁺会抑制复合絮凝剂中 PAC 的水解, 此时絮凝体系中的电中和及双电层吸附作用较弱, 悬浮颗粒物和藻细胞难以脱稳絮凝, 所以使得絮凝效果不佳。当水体 pH 呈现弱酸性和中性时, 溶液中 OH⁻相较于强酸性条件下增多, 使得复合絮凝剂中 PAC 更易于发生水解, 随着絮凝剂中金属离子的水解产物单核及多核羟基络合物增加, 更易于和水中带有负电的藻细胞和悬浮颗粒物等发生电中和、吸附架桥形成絮体, 使得絮凝效果达到最优, 并且随着絮体的增加、絮体表面积增大以及网捕卷扫的作用, 使悬浮颗粒物通过吸附共沉淀作用去除^[42]。但当水样 pH 过高时, 溶液中的 OH⁻会与悬浮颗粒物、藻细胞发生竞争性吸附, 从而使得高分子链上的吸附电位会被更多的 OH⁻取代并生成沉淀, 即复合絮凝剂中 PAC 水解产物发生改变^[43], 铝的形态由正电多核络合物转化为 Al(OH)₃ 凝胶或 Al(OH)₄⁻负离子, 造成电中和作用减弱, 从而浊度和藻类的去除效果变差^[44]。

2) 投加量对絮凝效果的影响。絮凝剂投加量是影响絮凝性能的重要参数。为了确定复合絮凝材料最佳投

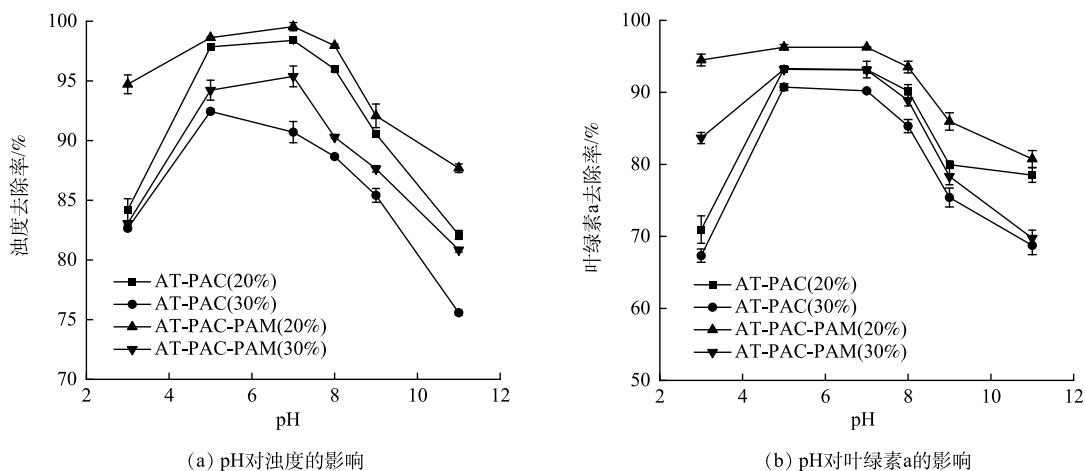


图5 藻液 pH 对絮凝效果的影响

Fig. 5 Effect of algae solution pH on flocculation effect

加量, 分别称取质量浓度为 5、10、20、50、60、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AT-PAC(20%、30%) 和 AT-PAC-PAM(20%、30%) 进行絮凝藻液实验。由图 6 可见, 浊度和叶绿素 a 的去除率随着絮凝剂投加量从 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 均呈现出先增加、后逐渐下降的趋势。4 种复合絮凝剂在同一投加量条件下除浊除藻效果大不相同^[45], 均是 AT-PAC-PAM(20%)>AT-PAC(20%)>AT-PAC-PAM(30%)>AT-PAC(30%)。其中 AT-PAC(20%)、AT-PAC(30%)、AT-PAC-PAM(20%) 在投加量为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时浊度去除效果达到最优, 浊度去除率分别为 97.64%、95.42%、98.87%; 而 AT-PAC-PAM(30%) 浊度去除的最佳投加量为 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率为 97.24%; 当复合絮凝材料投加量为 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, AT-PAC(20%、30%)、AT-PAC-PAM(20%、30%) 的叶绿素 a 去除率均达到最高, 依次为 96.79%、93.69%、97.74%、94.87%。原因是当絮凝剂投加量过小, 水解所形成的胶体分子无法完全脱离稳态形成团状絮体或絮体很小, 密度和水接近而难以沉降, 从而使得絮凝效果无法达到预期要求; 随着投加量的不断增加, 胶体离子形成絮体而沉降, 藻细胞所带负电荷逐渐被水解产物的正电荷中和从而趋向等电点, 藻细胞的可凝聚性增大, 容易聚集长大而沉降; 而当絮凝剂投加量过多时, 絮凝剂分子链上正电荷密集, 与水中的负电荷静电吸引, 发生电中和作用后, 局部正电荷过剩, 使得水样中 ζ 电位 (荷电的胶粒与分散介质间的电位差) 由负转正, 此时藻细胞会受范德华力的作用与絮凝剂产生的带正电的胶体粒子相互排斥, 阻碍了进一步的吸附架桥作用, 从而发生再稳现象, 导致絮凝效果相较于最佳投加量时有所下降。

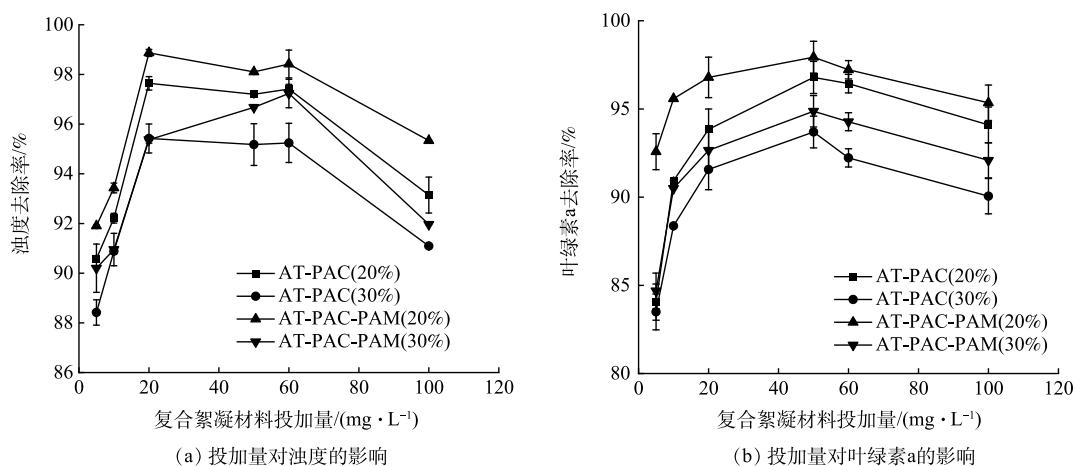


图6 复合絮凝剂投加量对絮凝效果的影响

Fig. 6 Effect of compound flocculants dosage on flocculation effect

3) 藻液初始浊度对絮凝效果的影响。将藻液原水分别配置成浊度为 5、10、20、50、100、150 NTU 左右的模拟藻液, 考察浊度去除率以及叶绿素 a 去除率随藻液初始浊度值的变化, 从而确定复合絮凝材料适用的藻液初始浊度范围。由图 7 可看出, 随着藻液初始浊度的不断增大, AT-PAC-PAM(20%) 的除浊除藻效果都优于其他 3 种复合絮凝材料, 对浊度的去除率可达 96.66%, 叶绿素 a 去除率可达 96.94%。由于 PAC、PAM 两者复配时不仅发挥了 PAC 的吸附电中和作用, 而且又充分利用了 PAM 的吸附架桥、大分子链缠绕作用, 使得絮凝剂表面所带的正电荷增加, 提高了静电吸附能力, 同时也增大了水解产物的体积以及分子链的支化度, 增强了吸附架桥能力, 以高分子聚合物为链接, 可架桥形成更多更大的絮体^[46-47]。

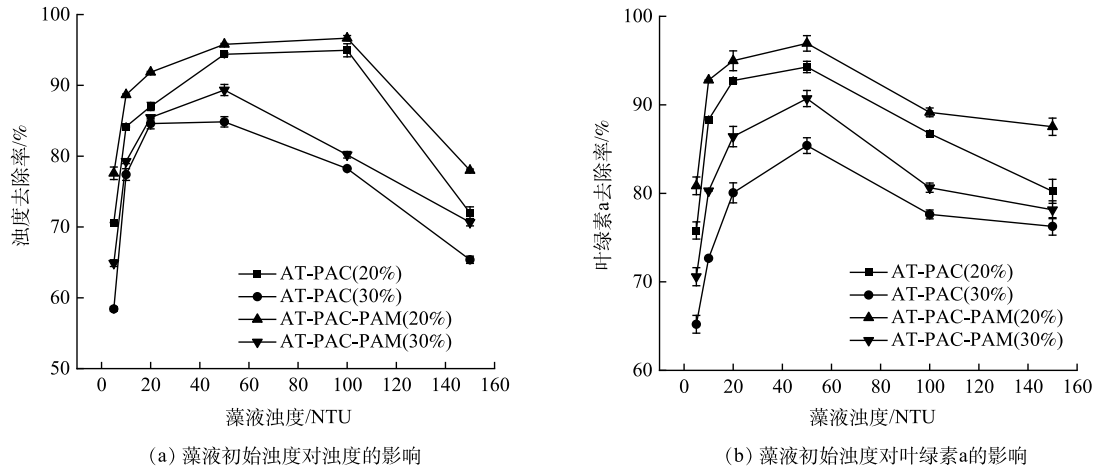


图 7 藻液初始浊度对絮凝效果的影响

Fig. 7 Effect of initial turbidity of algal liquid on flocculation effect

当藻液初始浊度由 5 NTU 增加到 100 NTU 时, 复合絮凝材料 AT-PAC-PAM(20%)、AT-PAC(20%) 的浊度去除率逐渐升高, 然后呈现逐渐下降的趋势; 复合絮凝材料 AT-PAC-PAM(30%)、AT-PAC(30%) 的浊度去除率随着藻液初始浊度从 5 NTU 增加到 50 NTU 而逐渐升高, 随着藻液初始浊度从 50 NTU 增加到 150 NTU 而逐渐降低; 4 种复合絮凝剂 AT-PAC(20%、30%)、AT-PAC-PAM(20%、30%) 的叶绿素 a 去除率均呈现先增加后降低的趋势, 且都在藻液初始浊度为 50 NTU 时达到最佳, 叶绿素 a 去除率依次为 94.2%、85.40%、96.94%、90.71%。其原因是当藻液初始浊度较低时, 悬浮颗粒物和藻细胞较少, 絮凝材料表面有充足的吸附位点可以与悬浮颗粒物和藻细胞结合, 从而可以提高絮凝材料对藻液的除浊除藻效果。但随着藻液浊度的持续增加, 絮凝材料表面的吸附位点被不断被占据, 当吸附位点被悬浮颗粒物和藻细胞完全占据并覆盖后, 就会影响胶体颗粒之间的吸附架桥作用, 从而出现再稳的现象^[48]。如果再继续增加藻液的初始浊度而絮凝材料的剂量一定时, 由于絮凝所形成的絮体数量不变, 絮体的比表面积没有增加, 悬浮颗粒物和藻细胞却不断增加, 这样反而会导致絮凝材料的除浊除藻效果降低。

4) 慢搅转速对絮凝效果的影响。一般在加入絮凝剂后, 为了增加颗粒之间的碰撞频率、颗粒与絮凝剂的接触机会, 往往要对其进行搅拌处理。其中快速搅拌有助于碰撞吸附, 慢速搅拌有利于形成大颗粒而易于沉淀, 因此通常采取先快后慢的搅拌方式, 这样更加有利于絮凝剂的分散以及絮体的成长和沉淀。本实验通过改变慢搅转速来研究最佳慢速搅拌强度, 分别调节慢搅转速为 100、110、120、130、140、150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。如图 8 所示, 慢搅转速会对浊度及叶绿素 a 去除率产生显著影响。复合絮凝材料 AT-PAC-PAM(20%) 除浊除藻效果始终明显优于其他 3 种复合絮凝材料, 并且随着慢搅转速的不断升高, 其浊度去除率和叶绿素 a 去除率分别维持在 92.93%~97.86% 和 93.89%~96.26%, 均处于较高的去除效率, 说明该絮凝材料所形成的絮体稳定性能较好。随着慢搅转速从 100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 不断升高到 150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 反而导致浊度以及叶绿素 a 去除率呈现出相反的趋势, 4 种复合絮凝材料 AT-PAC(20%、30%)、AT-PAC-PAM(20%、30%) 的浊度去除率分别从 97.16%、92.42%、97.87%、93.37% 不断降低至 89.20%、83.20%、92.93%、85.60%。其原因可能是由于慢搅转速过快, 导致已经絮凝形成的大颗粒的絮团在搅拌产生的剪切力作用下被搅碎, 变成不能沉淀的微小颗粒, 且难以重新组合, 从而降低絮凝效果, 所以使得降低对浊度、叶绿素 a 的去除率。

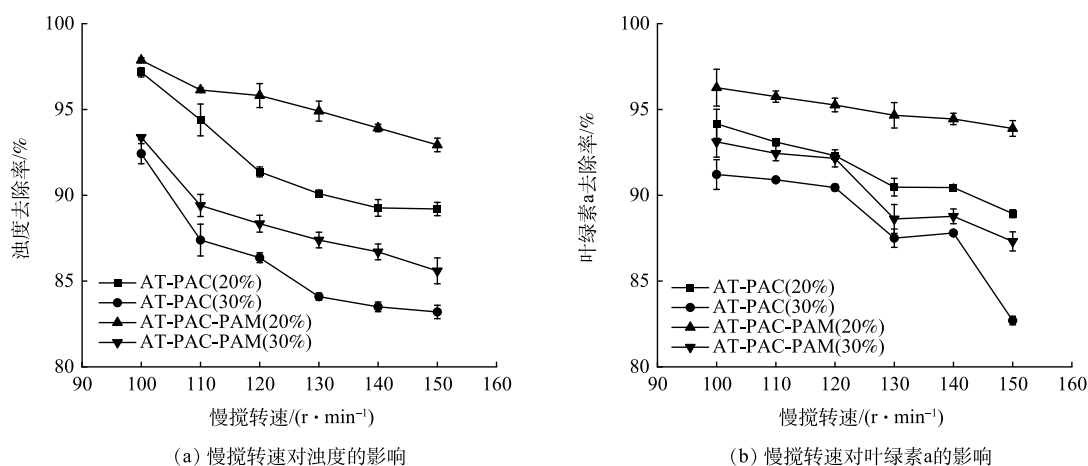


图8 慢搅转速对絮凝效果的影响

Fig. 8 Effect of slow stirring speed on flocculation effect

5) 慢搅时间对絮凝效果的影响。通过设置不同的慢搅时间 5、10、20、30、40、50 min 进行絮凝实验,从而确定复合絮凝材料最佳的慢搅时间范围。实验结果如图 9 所示,随着慢搅时间的不断增大,浊度以及叶绿素 a 去除率呈现先增加后降低的趋势,四种复合絮凝材料 AT-PAC(20%、30%)、AT-PAC-PAM(20%、30%) 均在慢搅时间 20 min 时,除浊除藻效果达到最优,浊度去除率分别为 93.61%、91.13%、96.96%、92.91%;叶绿素 a 去除率分别为 96.01%、93.01%、97.44%、94.66%。在慢搅转速一定的情况下,絮凝效果由搅拌时间决定。当慢搅时间太短(小于 20 min),由于絮凝剂与水样混合的不够均匀以及扩散不彻底、不利于相互间的协调作用,絮体还未能对水中颗粒物进行进一步的吸附就已经沉降,使得絮凝剂无法得到充分利用,从而导致絮凝效果较差;当体系处于慢搅时,随着搅拌时间不断增加,搅拌速率较低,剪切力小,增加了复合絮凝材料与藻细胞、悬浮颗粒物碰撞的机会,且已形成的絮体继续吸引其他未被絮凝的藻细胞、悬浮颗粒物形成更大的絮体,从而不断絮凝沉降;但是慢搅时间过长会打破已经形成的絮体,从而导致无法形成可以沉淀的絮体,影响絮凝剂吸附和卷扫捕集作用,使得絮凝效果反而下降。

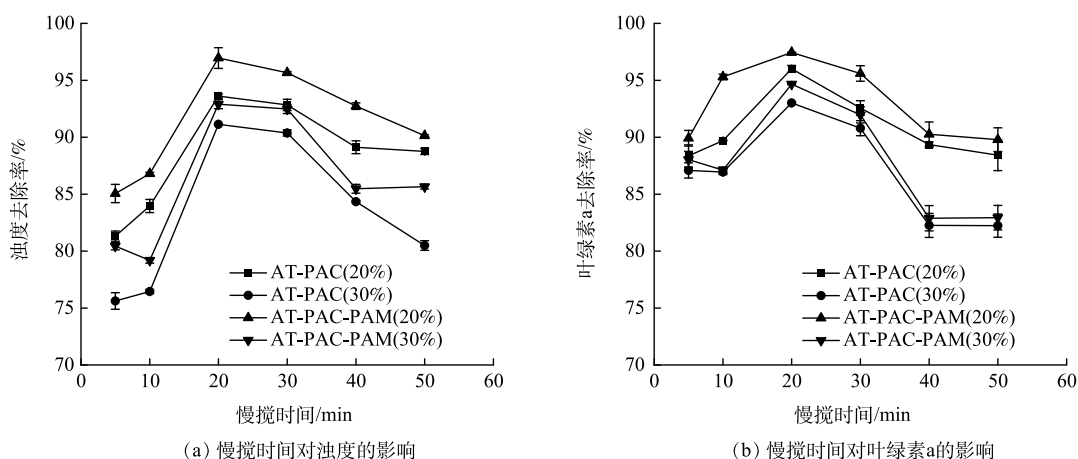
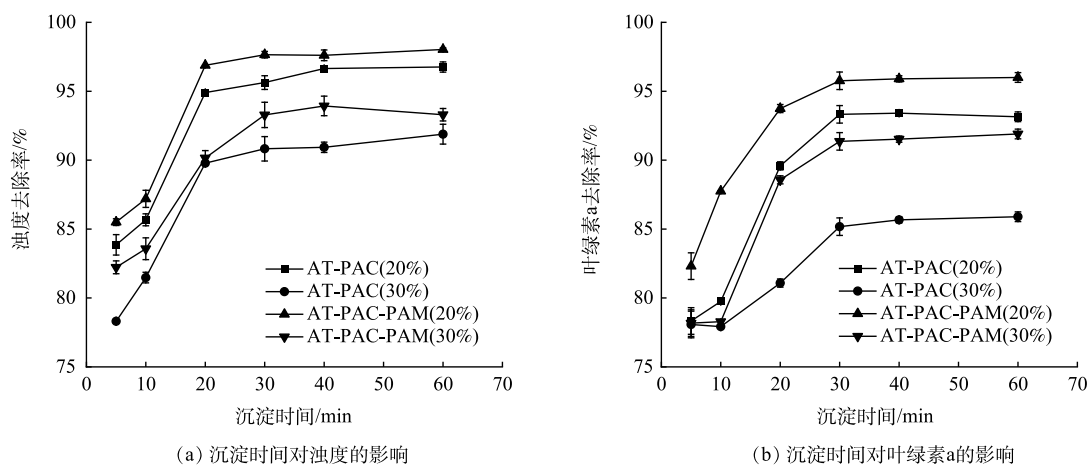


图9 慢搅时间对絮凝效果的影响

Fig. 9 Effect of slow stirring time on flocculation effect

6) 沉淀时间对絮凝效果的影响。通过设置不同的静置沉降时间 5、10、20、30、40、60 min,从而确定复合絮凝材料最佳的沉淀时间范围。由图 10 可知,随着沉淀时间不断增加,絮体逐渐沉降,浊度去除率、叶绿素 a 去除率均呈现先增加后平稳的趋势,且四种复合絮凝材料 AT-PAC(20%、30%)、AT-PAC-PAM(20%、30%) 均在沉淀时间 30 min 后浊度去除率、叶绿素 a 去除率基本维持稳定。由于絮凝沉淀时间

太短 (小于 30 min), 絮凝后所形成的絮体还没有聚集成团下沉, 没有沉淀完全, 导致絮凝效果不佳, 从而使对浊度和叶绿素 a 去除效果不佳。此外, 絮凝剂以及部分的絮体没有得到充分延展, 悬浮颗粒物和藻细胞也远远没有达到吸附饱和状态, 这也是沉淀时间过短导致絮凝效果不佳的原因之一。



(a) 沉淀时间对浊度的影响

(b) 沉淀时间对叶绿素a的影响

图 10 沉淀时间对絮凝效果的影响

Fig. 10 Effect of precipitation time on flocculation effect

2.4 絮体微观观察

图 11 为在显微镜下观察到的藻细胞形态及分布情况以及投加不同絮凝材料后絮凝沉降的絮体形貌差异。如图 11(a) 所示, 在未添加任何絮凝剂条件下, 自然条件下的藻细胞呈现均匀分散、稳定的状态。图 11(b) 显示仅添加凹凸棒土后藻细胞开始凝聚, 但只是形成了较为密集的藻细胞团, 并没有形成较为稳定的絮体结构。图 11(c) 显示单独使用 PAC 絮凝藻液, 所形成的絮体较为疏松。图 11(d) 同时添加 PAC 和 PAM 材料絮凝后, 藻细胞凝聚在一起形成明显的细胞团颗粒, 但是絮体结构松散, 没有形成密集紧实的絮体。图 11(e) 中将 PAM 替换成凹凸棒土, 形成了矾花的絮体颗粒。由图 11(f) 可见, 相比较于絮凝剂 PAC-PAM, 在复合絮凝剂 AT-PAC-PAM 中, 随着凹凸棒土的加入可增加絮体密实度且减少絮体体积, 并且网捕

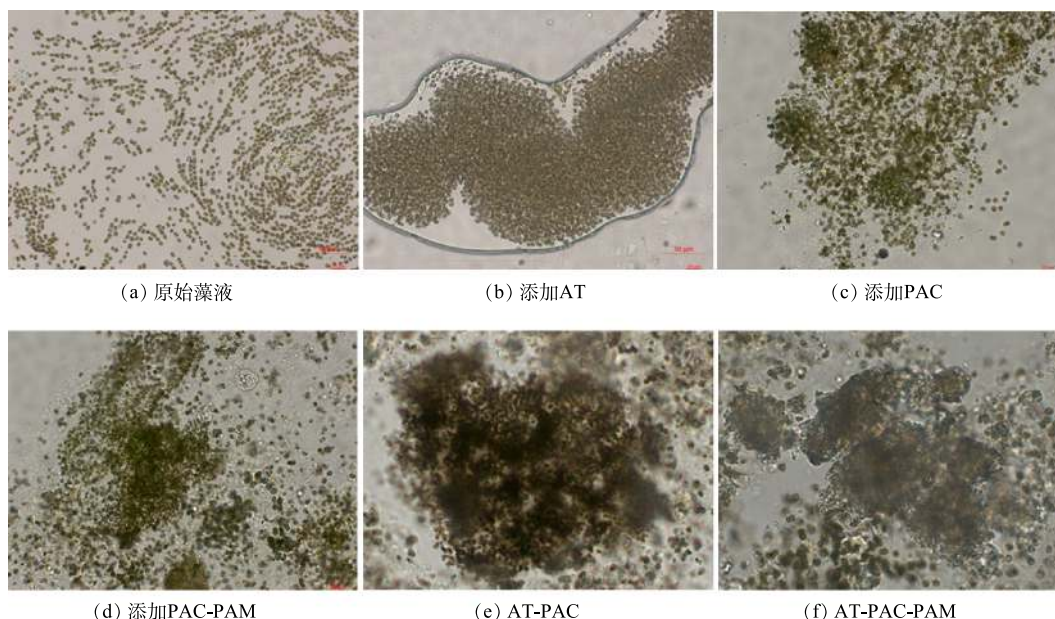


图 11 原始藻类及投加不同复合絮凝材料后絮体的显微镜观察照片

Fig. 11 Microscopic observation of primitive algae and flocs after adding different composite flocculation materials

卷积了周围大量的微小絮体,并使絮体分布更均匀;PAC的投加,水解产生阳离子高聚物,在吸附架桥、网捕作用等多种特性的共同作用下,促进藻-土复合絮体的沉降;PAM的添加增强了吸附架桥能力,更有利于絮体的生成和稳定。可以观察到藻细胞在凝聚过程中始终保持完整的球状形态,说明复合絮凝材料凝聚除藻过程未使藻细胞破裂,因而不会像化学杀藻剂那样促使藻细胞内藻毒素的释放,造成水体藻毒素增大的现象。

3 结论

1) AT-PAC-PAM材料的最佳组分质量配比为 $m(\text{AT}):m(\text{PAC}):m(\text{PAM}) = 100:20:0.2$ 。

2) 材料改性后铝离子含量增加、表面积增加、孔径增大。红外表征结果显示改性后在 $1\ 631\ \text{cm}^{-1}$ 出现PAC的特征吸收峰,即PAC和AT成功复配;在 $1\ 019\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了Si—O—C振动峰,说明AT和PAM发生了接枝共聚反应;SEM表征结果表明AT-PAC-PAM材料为规则的层片状结构,表面存在较多孔隙。

3) 藻液初始浊度以及pH对除浊除藻的影响相比较于其他因素较大。絮凝材料AT-PAC-PAM(20%)除浊除藻最佳条件为pH=7、复合絮凝材料浓度为 $60\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、藻液初始浊度50 NTU、慢搅速度 $100\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、慢搅时间20 min、沉淀时间30 min。

4) 复合絮凝剂AT-PAC-PAM的絮凝机理为,凹凸棒土的加入可增加絮体密实度,从而减少絮体体积,并且网捕卷积周围大量的微小絮体,并使絮体分布更均匀;同时由于PAC的投加,水解产生铝离子高聚物,在吸附架桥、网捕作用等多种特性的共同作用下,促进藻-土复合絮体的沉降;PAM的添加增强了吸附架桥能力,更有利于絮体的生成和稳定。

参考文献

- [1] 陈天宇,刘常清,史小丽,等.近十年洪泽湖富营养化状态变化趋势及原因分析[J].环境科学,2022,43(7):3523-3531.
- [2] 秦伯强.浅水湖泊湖沼学与太湖富营养化控制研究[J].湖泊科学,2020,32(5):1229-1243.
- [3] 马健荣,邓建明,秦伯强,等.湖泊蓝藻水华发生机理研究进展[J].生态学报,2013,33(10):3020-3030.
- [4] ANGRADI T R, RINGOLD P L, HALL K. Water clarity measures as indicators of recreational benefits provided by U. S. lakes: Swimming and aesthetics[J]. Ecological Indicators, 2018, 93: 1005-1019.
- [5] BHATERIA R, JAIN D. Water quality assessment of lake water: A review[J]. Sustainable Water Resources Management, 2016, 2(2): 161-173.
- [6] ZHENG G, DIGIACOMO P M. A simple water clarity-turbidity index for the Great Lakes[J]. Journal of Great Lakes Research, 2022, 48(3): 686-694.
- [7] HILT S, KÖHLER J, ADRIAN R, et al. Clear, crashing, turbid and back – long-term changes in macrophyte assemblages in a shallow lake[J]. Journal of Great Lakes Research, 2013, 39(10): 2027-2036.
- [8] JEPPESEN E, JENSEN J P, SØNDERGAARD M. Trophic dynamics in turbid and clearwater lakes with special emphasis on the role of zooplankton for water clarity[J]. Hydrobiologia, 1999, 408(2): 217-231.
- [9] PIERCE R H, HENRY M S, HIGHAM C J, et al. Removal of harmful algal cells (Karenia brevis) and toxins from seawater culture by clay flocculation[J]. Harmful Algae, 2004, 3(2): 141-148.
- [10] LI S, HU T, XU Y, et al. A review on flocculation as an efficient method to harvest energy microalgae: Mechanisms, performances, influencing factors and perspectives[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 131: 110005.
- [11] GHERNAOUT B, GHERNAOUT D, SAIBA A. Algae and cyanotoxins removal by coagulation/flocculation: A review[J]. Desalination and Water Treatment, 2010, 20(1-3): 133-143.
- [12] YANG R, LI H, HUANG M, et al. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment[J]. Water Research, 2016, 95: 59-89.
- [13] WEI H, GAO B, REN J, et al. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review[J]. Water Research, 2018, 143: 608-631.
- [14] ANDERSON D. Turning back the harmful red tide[J]. Nature, 1997, 388: 513-514.
- [15] 徐祥云,彭君,和智坤.改性原位粘土去除滇池蓝藻[J].安徽农业科学,2013,41(10):4576-4577.
- [16] TANG Y, ZHANG H, LIU X, et al. Flocculation of harmful algal blooms by modified attapulgite and its safety evaluation[J]. Water Research, 2011, 45(9): 2855-2862.
- [17] PAN G, MIAO X, BI L, et al. Modified local soil (MLS) technology for harmful algal bloom control, sediment remediation, and ecological restoration[J]. Water, 2019, 11(6): 1123.
- [18] ZHANG H G, SHANG Y Y, LYU T, et al. Switching harmful algal blooms to submerged macrophytes in shallow waters using geo-engineering methods: Evidence from a 15 N tracing study[J]. Environmental Science and Technology, 2018, 52(20): 11778-11785.
- [19] HAGSTRÖM J A, SENGCO M R, VILLAREAL T A. Potential methods for managing Pymnesium parvum blooms and toxicity, with emphasis on clay and barley straw: A Review[J]. Journal of the American Water Resources Association, 2010, 46(1): 187-198.

- [20] YU Z, SENGCO M R, Anderson D M. Flocculation and removal of the brown tide organism, *Aureococcus anophagefferens* (Chrysophyceae), using clays[J]. *Journal of Applied Phycology*, 2004, 16(2): 101-110.
- [21] PAN G, ZHANG M M, CHEN H, et al. Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils. I. Equilibrium and kinetic screening on the flocculation of *Microcystis aeruginosa* using commercially available clays and minerals[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141(2): 195-200.
- [22] SENGCO, LI A S, BONVECHIO K, et al. Removal of red- and brown-tide cells using clay flocculation. I. Laboratory culture experiments with *Gymnodinium breve* and *Aureococcus anophagefferens*[J]. *Marine Ecology-progress Series - MAR ECOL-PROGR SER*, 2001, 210: 41-53.
- [23] RIVERA P P L, ORIZAR I S, SAN DIEGO-MCGLONE M L, et al. Harmful Algal Bloom (HAB) mitigation using ball clay: Effect on non-target organisms[J]. *Journal of Environmental Science and Management*, 2013, 16: 36-43.
- [24] LIU Y L, WALKER H W, LENHART J J. Adsorption of microcystin-LR onto kaolinite, illite and montmorillonite[J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 696-705.
- [25] LIU Y L, WALKER H W, LENHART J J. The effect of natural organic matter on the adsorption of microcystin-LR onto clay minerals[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 583: 123964.
- [26] 董文凯, 王文波, 王爱勤. 凹凸棒石功能化及其吸附应用研究进展[J]. *高分子通报*, 2018(8): 87-98.
- [27] 关文贤, 王志红, 聂锦旭, 等. 改性凹凸棒土负载纳米铁的制备及性能[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(12): 6940-6946.
- [28] KOUTSOPOULOU E, PAPOULIS D, TSOLIS-KATAGAS P, et al. Clay minerals used in sanitary landfills for the retention of organic and inorganic pollutants[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 49(4): 372-382.
- [29] 张红兵, 李俊磊. 壳聚糖改性凹凸棒土絮凝小球藻的研究[J]. *应用化工*, 2021, 50(4): 997-999.
- [30] JIN J, XIA W, HU P, et al. Efficient removal of algae and turbidity from water by a composite coagulant composed of a cationic starch and attapulgite[J]. *Science China Technological Sciences*, 2022, 65(12): 2979-2989.
- [31] 董锐, 王宁宁, 周健, 等. 改性壳聚糖-凹凸棒石复合絮凝剂絮凝采收小球藻[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(2): 709-716.
- [32] 周庆, 韩士群, 严少华. 聚合氯化铝与黏土的改性对富营养水体磷和蓝藻的同步去除[J]. *环境化学*, 2015, 34(11): 2059-2066.
- [33] SENGCO M R, ANDERSON D M. Controlling harmful algal blooms through clay flocculation [J]. *Eukaryot Microbiol*. 2004, 51(2): 169-172.
- [34] 张雅琪, 俞志明, 宋秀贤等. 改性黏土对褐潮生物种 *Aureococcus anophagefferens* 的去除研究[J]. *海洋学报(中文版)*, 2013, 35(3): 197-203.
- [35] LI L, PAN G. A universal method for flocculating harmful algal blooms in marine and fresh waters using modified sand. *Environ Sci Technol* [J]. 2013, 47(9): 4555-4562.
- [36] 王阳, 车丽君, 杜馨悦, 等. 3种天然高分子絮凝剂对浊度去除效果的比较研究[J]. *应用化工*, 2020, 49(6): 1448-1451.
- [37] AUGSBURGER M S, STRASSER E, PERINO E, et al. Ftr and mössbauer investigation of a substituted palygorskite: Silicate with a channel structure[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1998, 59(2): 175-180.
- [38] 高翔云, 高孝礼, 汪建明. 盱眙凹凸棒石黏土的中红外和近红外光谱特征研究与应用[J]. *江苏科技信息*, 2016(9): 51-54.
- [39] 何晓梅. 热处理—有机改性凹凸土的制备及除藻除浊效能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2014.
- [40] 尤俊杰. PAC-改性淀粉复合絮凝剂的制备及性能研究[D]. 荆州: 长江大学, 2019.
- [41] 杨艳. 凹凸棒的表面改性及其聚合物复合絮凝剂、助凝剂的合成及应用研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2007.
- [42] 赵爽, 徐梦辰, 汪艳. 聚合氯化铝铁的制备、使用及混凝机制研究[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(7): 36-41.
- [43] 李波, 施武, 陈芝海. 复合絮凝剂PAFSC-PAM对化工制药废水的絮凝效果[J]. *化学与生物工程*, 2021, 38(1): 47-50.
- [44] 王林. PAC与硅藻土强化混凝处理水中铜绿微囊藻影响因素的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [45] 郑铭灏, 赵飞, 张净瑞, 等. PAC-PAM复合絮凝剂处理燃煤电厂脱硫废水的研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(5): 178-182.
- [46] 刘博, 周秋生, 李小斌, 等. 硫酸钴溶液氧化-水解除铁及除铁渣的水热处理[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(11): 2672-2683.
- [47] 赵鹏飞. 聚合氯化铝聚丙烯酰胺絮凝效果分析与优化[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2019, 39(2): 37-41.
- [48] 曲艳萍, 户文硕, 李红翠, 等. 粉煤灰/壳聚糖复合材料处理高浊水的研究[J]. *山东科学*, 2020, 33(3): 126-132.

(责任编辑: 曲娜)

Preparation of polyaluminium chloride/polyacrylamide composite-modified attapulgite flocculation material and its removal effect of turbidity and algae

SHENG Weijia¹, WANG Weizhen¹, ZHANG Jinhua^{1,2,*}, YIN Hongbin^{3,4,*}

1. School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Key Laboratory of Chemical Pollution Control and Resource Utilization in Jiangsu Province, Nanjing 210094, China; 3. Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China

Abstract Cyanobacterial blooms have become the main environmental problems faced by lakes and reservoirs in our country, and the technology of using clay to control harmful algal blooms has been used for more than ten years, which is internationally recognized as one of the most promising measures. A new composite flocculation material, attapulgite-polyaluminum chloride -polyacrylamide (AT-PAC-PAM), was prepared by selecting attapulgite (AT) as the raw material and polyaluminum chloride (PAC) and polyacrylamide (PAM) as modifiers. The turbidity removal effects of the composite flocculation materials with different raw material ratios were compared, the microscopic morphology and physical and chemical properties of the flocculating materials were also characterized before and after modification. Then, the turbidity and algae removal conditions of the composite flocculation materials were optimized through single-factor experiments, and finally, electron microscopy was used to observe the differences in the morphology of the flocs produced by different flocculating materials treating algal solutions. The results showed that the optimum ratio of m(AT):m(PAC):m(PAM) was 100:20:0.2 for the AT-PAC-PAM flocculation materials; the modification of the materials increased the aluminium ion content, the surface area, the void space and the pore size, which enhanced the adsorption capacity. Under the same experimental conditions, AT-PAC-PAM (20%) had the most remove effects of turbidity and algae. The optimal conditions were following: pH7, composite flocculating material mass concentration of 60 mg·L⁻¹, and the initial turbidity of the algae liquid of 50 NTU, slow stirring speed of 100 r·min⁻¹, 20 min slow stirring and 30 min settling. It was found that the composite flocculation material AT-PAC-PAM enhanced the adsorption bridging and net trapping effects, resulting in the formation of dense and compact flocs, thus promoting the settlement of algae-soil composite flocs, which has good application prospects.

Keywords turbidity and algae removal; optimum ratio; material characterization; influencing factors; flocs morphology