第42卷第1期 水生态学杂志 Vol.42,No.1
2021年 1月 Journal of Hydroecology Jan. 2021

DOI:10.15928/j.1674-3075.201907300191

利用季铵盐有机改性铝污泥絮凝除藻试验

赵晓红[1,2],潘 颖[1],韩 柳[1],韦杰文[1],袁春博[1,2]

(1.长安大学建筑工程学院,陕西 西安 710061;
2.长安大学,住房与城乡建设部给水排水重点试验室,陕西 西安 710061)

摘要:选择具有良好吸附沉降性能的给水厂副产物铝污泥作为下沉载体替代粘土,探究季铵盐十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对铝污泥的吸附改性,并将其用于常见淡水小球藻(*Chlorella*)的絮凝去除试验。结果显示:(1)经600℃焙烧后的铝污泥对浓度为36.4 mg/L的CTAB改性溶液吸附能力最强,10 min内即可达到吸附平衡,吸附容量为9.19 mg/g;(2)当改性铝污泥中原始用量为3.0 g/L时,24 h后对藻密度和浊度的去除率可分别达到80.25%和80.05%;(3)改性剂CTAB不会影响铝污泥对磷酸盐的吸附性能,改性前后的铝污泥对磷的最大吸附率分别为90.91%和90.77%,且都在2 h左右达到吸附平衡。研究表明,有机改性铝污泥可初步形成一个除藻抑藻体系,可为藻类的去除和铝污泥的资源化利用提供理论依据及技术支持。

关键词:铝污泥;CTAB;有机改性;小球藻

中图分类号:X820.6 **文献标志码**:A **文章编号**:1674-3075(2021)01-0116-07

藻华伴随着水体富营养化频频发生,已成为我国水生态系统最主要问题之一。引起藻华的浮游生物大部分是藻类,以蓝藻门和绿藻门最为常见,常规处理方法有机械打捞、投加化学药剂和生物控藻等,但传统的物理法耗时费力,化学法不可避免地产生二次污染,生物法又存在见效慢、周期长等缺点。目前国际上较为关注的除藻方法是撒播改性粘土,也被认为是最有前景的除藻方法(Anderson,1997);该法具有效率高、操作方便等优点。通过国内外学者的不断改进,粘土无论在酸改性、聚合氯化铝(PAC)和混合金属层状氢氧化物正电胶体(MMH)等无机改性(曹西华等,2006;Tang et al,2011),还是季铵盐、壳聚糖等有机改性下都取得了满意的除藻效果(蒋茜茜等,2017;Tao & Gao,2019)。但粘土用途广,且大多为耕地土,对于大规模藻华的处理粘土用量大且资源有限,故有待寻找新材料来替代粘土。

铝污泥是给水厂净水过程絮凝沉淀的副产物,表面存在大量铝、硅氧化物活性位点,特殊的不定型结构使其具有较大的比表面积和发达的微孔结构(赵晓红等,2015),这些性质使得铝污泥表面可供吸附的点位较多。铝污泥自身极少含重金属且没有毒性(仇付国和张传挺,2015),已被广泛应用于污水处理和人工湿地等,不会造成二次污染(Zhao et al,2011)。故理论上可利用铝污泥替代粘土作为絮凝除藻中的下沉载体;此外,铝污泥含有大量官能团可与磷酸根形成配体交换机制(Yang et al,2006;杨永哲等,2015),具有良好的吸磷特性,这对水体富营养化的控制具有很高的潜在应用价值。在我国,铝污泥被认为是无污染固体废弃物,每年产量高达200×10^4 t(Li et al,2013),但对铝污泥的再次利用却少之又少。季铵盐化合物是一种常见的表面活性剂,其亲脂性长链与细胞膜磷脂双分子层有很强的结合能力(曹西华和俞志明,2004),并且自身带正电荷的氨基头部能改变铝污泥表面电性,可提高与藻类的碰撞率,达到絮凝的目的。因此,本文首次将季铵盐十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性铝污泥用于藻类的去除试验,旨在对藻类的去除及富营养化水体总磷的控制起积极作用,同时为铝污泥的资源化利用探索新思路。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 铝污泥 本试验铝污泥取自西安市曲江自来水厂,送样检测其主要组成见表1。经前期预试验,粒径<75 μm的铝污泥表现出较慢的沉降性能,可保证与藻类的接触时间,因此本试验采用经自然风干至重量不再变化、研磨过200~300目筛的铝污

收稿日期:2019-07-30

作者简介:赵晓红,1976年生,女,副教授,主要从事人工湿地、给水污泥资源化和水土污染控制研究。E-mail: xzhao@chd.edu.cn

泥,经蒸馏水冲洗(避免表面浮尘影响水体浊度)烘干后,取 3 份分别在马弗炉 200℃、400℃和 600℃条件下焙烧 30 min 后备用,未焙烧铝污泥作为原铝污泥。处理后的铝污泥物理性质见表 2,并购买谢伟楠(2014)絮凝除藻研究中表现良好的河南信阳钠基膨润土(含 85%蒙脱石、高比表面和电负性)作对比。

1.1.2　含藻水配制　试验藻种小球藻(*Chlorella*)购自中国科学院淡水藻种库,编号为 FACHB－8。在光照培养箱内用 BG11 培养液培养,培养温度 25℃,光照条件 2 000 lx,光暗比为 12 h∶12 h,每天取样测量藻密度,待藻种生长至对数期后配制为含藻水(吸光值 $A\approx0.100$,3.4×10^6 个/mL,pH 7.48～8.36,浊度 12.68～13.56 NTU)用于试验。

1.1.3　改性溶液配制　十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)产自天津精细化工厂,分析纯,分子式为 $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$。用超纯水配制浓度为 3.64 g/L 的溶液备用,试验时用蒸馏水稀释至所需浓度,所用其他药品无特殊说明均为分析纯。

表 1　铝污泥的主要成分组成

Tab.1　Primary components of alum sludge

组成	含量/%	主要成分	检测结果/mg·kg^{-1}
无机物	75.93	铝	3.69×10^4
		铁	3.01×10^4
		镁	1.63×10^3
		钙	1.33×10^3
		总氮	9.30×10^3
		总磷	3.58×10^3
		总钾	8.66×10^3
		有效硅	6.35×10^2
有机物	24.07	总有机碳	4.94×10^4

表 2　处理后铝污泥及粘土物理性质

Tab.2　Physical properties of treated alum sludge and clay

性质	原铝污泥	200℃焙烧	400℃焙烧	600℃焙烧	粘土(膨润土)
颜色	深棕色	深褐色	黑褐色	黄色	灰白色
密度/10^3kg·m^{-3}	1.46	1.67	1.75	1.84	1.71
沉淀速度/10^{-3}m·s^{-1}	0.97	0.96	0.93	0.87	0.72

1.2　试验方法

1.2.1　铝污泥对 CTAB 的吸附改性　称取 0.30 g 原铝污泥和 3 种不同温度焙烧后的铝污泥各 5 份,分别置于 150 mL 具塞三角瓶中,将 3.64 g/L 的 CTAB 溶液分别稀释为 18.2、36.4、54.6、72.8、91.0 mg/L,取 100 mL 分别加入三角瓶,置于调速振荡仪(60 次/min),每 5 min 取样,3 000 r/min离心 1 min 后测量上清液中 CTAB 的含量。

1.2.2　改性铝污泥对小球藻的絮凝去除　分别称取 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 g 经 600℃焙烧后的铝污泥投入 100 mL 浓度为 36.4 mg/L 的 CTAB 溶液中,置于恒温振荡仪,每 5 min 取样测量上清液中 CTAB 含量。待吸附平衡后,将改性铝污泥剩余悬浊液(约 30 mL)加入 100 mL 含藻水中,对照组分别投加剩余悬浊液离心分离后的上清液(即未被吸附的游离 CTAB)以及同条件的未改性铝污泥。将含藻水置于六联搅拌器,控制水力条件为 150 r/min搅拌 5 min,30 r/min 搅拌 20 min,静置 30 min 后,每隔 1 h 于液面下 2 cm 处取样测量藻密度和浊度。

1.2.3　改性铝污泥对磷酸盐的吸附　分别量取两组总磷含量为 0.08、0.11、0.14、0.17、0.20 mg/L 的磷酸二氢钾溶液 100 mL 于 150 mL 三角瓶中,其中一组投加吸附平衡的改性铝污泥悬浊液(铝污泥含量 0.3 g),另一组加入等量的蒸馏水铝污泥悬浊液作为对照组。置于调速振荡器(130 次/min),每隔 30 min 取样,经 0.45 μm 针式滤膜抽滤后测定滤液中的总磷含量。以上试验均在室温(22±4)℃下进行,设 3 组平行试验,取平均值。

1.3　分析方法

1.3.1　铝污泥理论沉淀速度　铝污泥在藻液中的沉淀可以近似看作圆球形悬浮颗粒在静水中的自由沉淀,由斯笃克斯公式(严煦世和范瑾初,1999)计算沉淀速度(u):

$$u=1/18[(\rho_p-\rho)/\mu]g\cdot d^2 \quad ①$$

式中:ρ_p 为铝污泥的密度(kg/m^3);ρ 为藻液的密度,取 1.1×10^3 kg/m^3;μ 为藻液运动粘度,取 0.89×10^{-3} Pa·s(25℃);g 为重力加速度,取 9.8 m/s^2;d 为铝污泥粒径,取 0.75×10^{-4} m。

1.3.2　CTAB 含量　采用哈希公司 DR6000 紫外可见分光光度计对 CTAB 溶液在紫外区 190～300 nm范围内进行全波段扫描,在 192 nm 处有明显的吸收峰并与浓度呈线性关系,绘制标准曲线 $A=0.1363+26.41C$ ($R^2=0.9944$);其中,A 为吸光值,C 为 CTAB 的浓度(g/L),并利用以下换算公式求出铝污泥对 CTAB 的吸附量 Γ(mg/g):

$$\Gamma=(A_0-A_{样})/26.41\times10^3 \quad ②$$

式中:A_0 为 CTAB 初始浓度吸光值;A 样为 CTAB 样本浓度吸光值;10^3 为单位换算项。

1.3.3　藻密度　经超声震荡后使藻细胞分散,取样稀释至不同梯度,用 Lugol 碘液固定后在显微镜下用血球计数板计数,并用紫外可见分光光度计测量

680 nm 处的吸光值，二者呈线性关系：$y=-0.069+34.72x$（$R^2=0.9917$）；式中，y 表示藻密度（10^6 个/mL），x 表示 A_{680}，并利用以下关系求出藻密度去除率（RE，%）（胡阳等，2017）：

$$RE=(1-y_0/y_{样})\times 100\% \quad ③$$

式中：y_0 为初始藻密度；$y_{样}$ 为样本藻密度。

1.3.4　浊度和总磷测定　采用 WTW 公司台式 Turb 550 IR 型浊度仪测定；总磷含量测定采用《水和废水监测分析方法》（国家环境保护总局，2002）中钼锑抗分光光度法测定。

2　结果与分析

2.1　铝污泥对 CTAB 的吸附改性

由图 1 可知，不同温度焙烧后的铝污泥对浓度为36.4 mg/L的 CTAB 都在 5 min 内快速吸附，在 10 min左右达到吸附平衡。经 200℃ 和 400℃ 焙烧后的铝污泥与原铝污泥相比，吸附容量没有明显提高，并且受有机物热解不充分的影响，导致吸附平衡时间稍有延长；而经过 600℃ 焙烧后的铝污泥，对 CTAB 的最大吸附量为 9.19 mg/g，吸附率达到 76.68%，悬浊液中剩余的游离 CTAB 浓度为 0.88 mg/L，相较于原铝污泥 2.63 mg/g 的最大吸附量提升了 3.5 倍，说明热处理可大大提升铝污泥对 CTAB 的吸附性能。

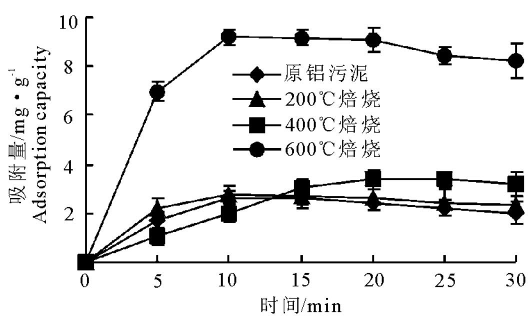


图 1　不同温度焙烧后的铝污泥对 CTAB 的吸附平衡

Fig.1　CTAB adsorption equilibrium of alum sludge calcined at different temperatures

从图 2 不同温度焙烧后铝污泥的吸附效果来看，当 CTAB 浓度在 36.4～54.6 mg/L范围内时，铝污泥对其均表现出较好的吸附性能，但随着改性溶液浓度的进一步提高，吸附容量反而有所下降。

基于曹西华和俞志明（2004）的研究，下沉载体对 CTAB 吸附量越大，对藻类絮凝去除效果越好。因此在后续试验中，采用经 600℃ 焙烧后的铝污泥作为下沉载体，浓度为 36.4 mg/L 的 CTAB 作为改性溶液。

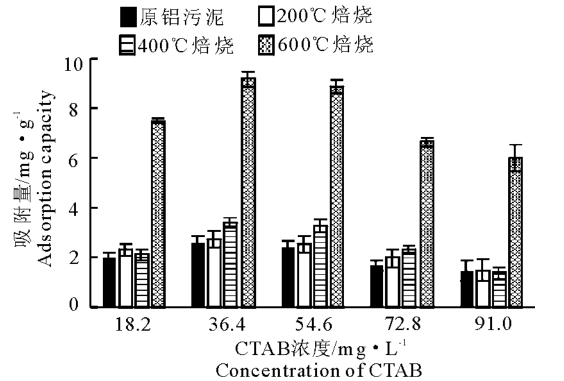


图 2　不同温度焙烧后的铝污泥对 CTAB 的吸附量

Fig.2　Maximum adsorption capacities of CTAB by alum sludge calcined at different temperatures

根据上述吸附平衡和吸附容量数据，通过 Langmuir 模型和 Freundlich 模型进行拟合（马宏娟等，2019）：

$$\text{Langmuir 模型：}\frac{C_e}{q_e}=\frac{1}{Kq_m}+\frac{C_e}{q_m}$$

$$\text{Freundlich 模型：}\lg q_e=\lg K_f+\frac{1}{n}\lg C_e$$

式中：C_e 为平衡时刻溶液中 CTAB 浓度（mg/L）；q_e 和 q_m 分别为单位质量铝污泥对 CTAB 的吸附量及 CTAB 的最大吸附量（mg/g）；K 为与吸附反应焓有关的常数；K_f 为吸附平衡常数；n 为特征常数。

由表 3 各拟合参数的相关关系可以看出，铝污泥对 CTAB 的吸附较符合 Langmuir 吸附模型，经过 600℃焙烧后的铝污泥与模型拟合程度更高，且饱和吸附量（q_m）有了显著提高，拟合数据表明该吸附过程是化学吸附，以单分子层吸附为主。对两种铝污泥吸附前后溶液的 pH 值测定，原铝污泥由 pH 6.88 降至 pH 6.53，焙烧后铝污泥由 pH 6.88 降至 pH 6.76，表明该吸附过程中还存在一定的离子置换反应，可能的原因是铝污泥吸附 CTAB 时置换出了铝污泥中少量 H^+，这与季铵盐在粘土上的吸附情况相似（曹西华和俞志明，2004）。

表 3　Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程参数

Tab.3　Parameters of Langmuir and Freundlich equations

材料	Langmuir 方程			Freundlisch 方程		
	q_m/mg·g^{-1}	K	R^2	K_f	$1/n$	R^2
原铝污泥	2.87	0.08	0.9405	3.89	0.2	0.2604
600℃焙烧	10.05	0.12	0.9662	10.28	0.1	0.2126

对比红外光谱图及相关文献（宁寻安等，2008），图 3 可见，原铝污泥的主要特征峰包括3 436 cm^{-1} 处与 Al 相连的 O－H 伸缩振动吸收峰，1 644 cm^{-1} 处 －C＝C－伸缩振动吸收峰，1 420 cm^{-1} 处 Al－OH

面内弯曲振动吸收峰,1 041、548、455 cm^{-1} 处 Si-O-Si 键反对称伸缩振动吸收峰,这些吸收峰与铝污泥中的主要成分 PAC 及硅铝化合物密切相关;经过 600℃ 高温焙烧及 CTAB 改性处理后,在波数 3 436、1 644、1 420、548 cm^{-1} 处的吸收峰均有所减弱,这是由于高温焙烧使铝污泥中的大部分有机物分解以及结合水散失所致(仇付国等,2016);相比于吸附前,在 2 918 cm^{-1} 和 2 851 cm^{-1} 处出现了 $-CH_2-$ 亚甲基吸收峰,在 792 cm^{-1} 处出现了 $-Br$ 伸缩振动吸收峰,这些都是 CTAB 的特征吸收峰,说明铝污泥成功吸附了 CTAB 并与其形成了复合物。

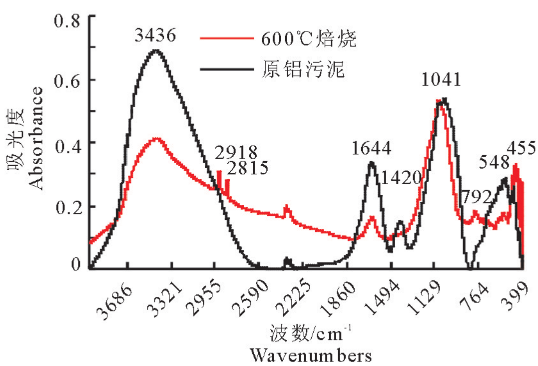


图 3　改性前后铝污泥红外光谱

Fig.3　FTIR images of the alum sludge before and after modification by CTAB

2.2　改性铝污泥对小球藻的絮凝去除

由图 4 可知,当投加的改性铝污泥悬浊液中铝污泥含量为 3.0 g/L 时,前 2 h 内藻密度的去除率为 70.13%,24 h 后可达 80.25%,浊度由 12.68 NTU 降至 2.53 NTU,去除率为 80.05%,表明改性铝污泥絮凝去除藻细胞具有一定的可行性。

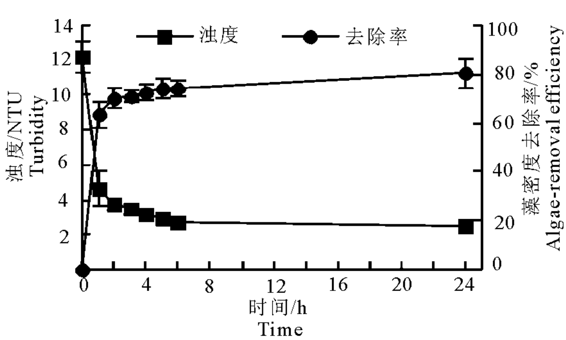


图 4　投加改性铝污泥后浊度及除藻率随时间的变化

Fig.4　Removal of turbidity and algae over time by modified alum sludge

由图 5 可知,未改性铝污泥和上清液(游离 CTAB,浓度为0.88 mg/L)都对藻细胞没有明显的去除效果,而藻密度的去除率却随着改性铝污泥悬浊液中铝污泥含量的增加而升高,说明 CTAB 与铝污泥的复合物才对藻细胞产生絮凝去除作用。

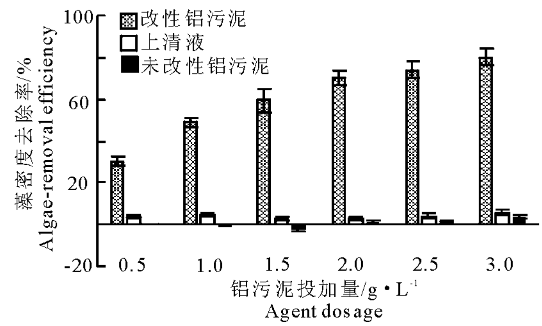


图 5　改性前后的铝污泥及上清液作用 24 h 后对小球藻的去除效果

Fig.5　*Chlorella* removal by raw alum sludge, modified alum sludge and supernatant at 24 h

对于投加的改性铝污泥悬浊液中铝污泥含量为 3.0 g/L 的试验组,絮凝除藻结束后对藻密度进行了 15 d(小球藻扩培周期)的连续监测见图 6,其中对照组为自然生长组。改性铝污泥投加初期(前 6 d)对藻密度有持续降低作用,总去除率可达 92.94%,7 d 后虽有再度生长,但相对于自然生长还是具有明显的抑制作用。

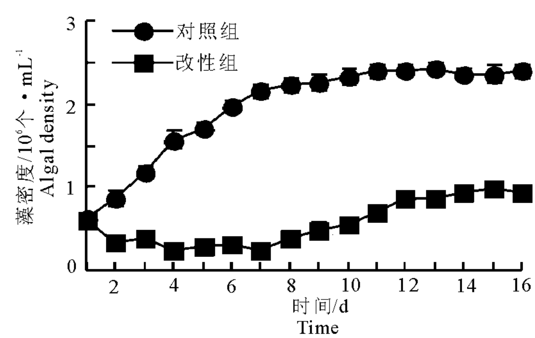


图 6　改性铝污泥对小球藻生长的影响

Fig.6　Effect of modified alum sludge on the growth of *Chlorella* compared with the control group

对 600℃焙烧且经过改性后的铝污泥进行磷吸附试验,由图 7 可知,改性前后的铝污泥对磷的吸附

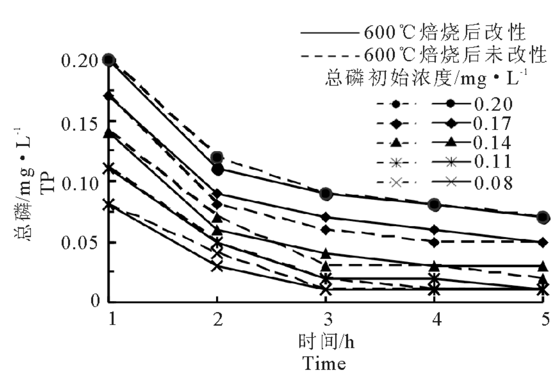


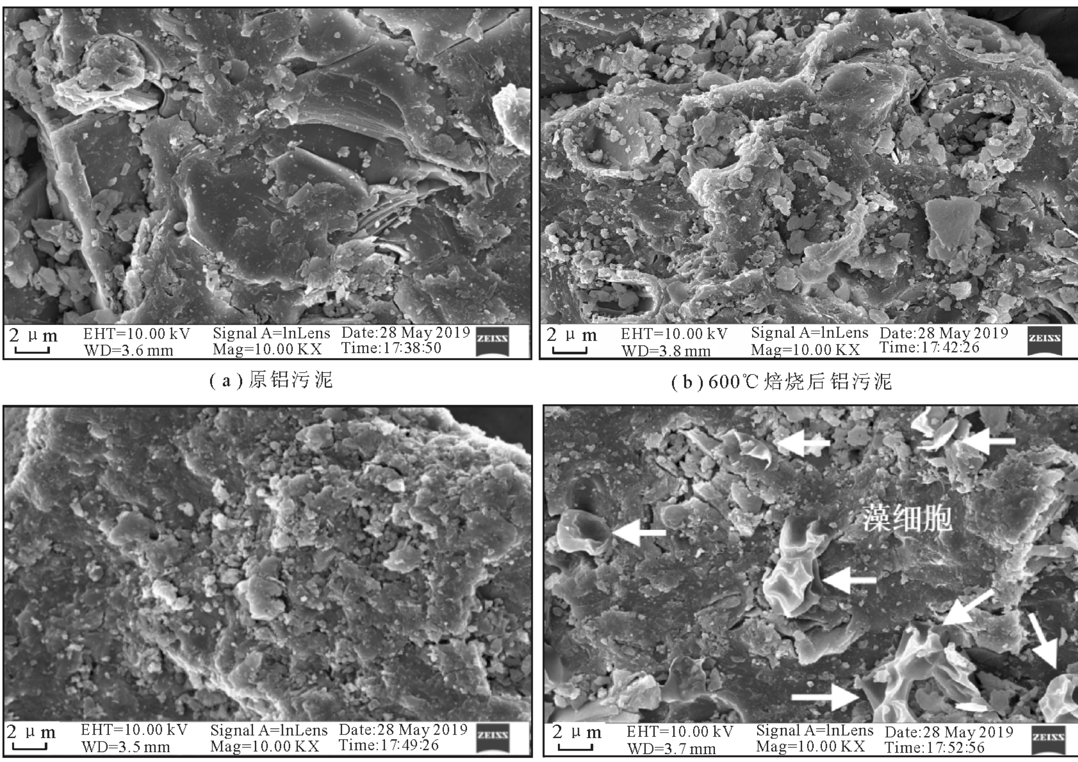
图 7　改性铝污泥对磷酸盐的吸附效果

Fig.7　Adsorption of phosphate by modified alum sludge

都在2 h左右达到平衡,经计算最大吸附率分别为90.91%和90.77%,表明改性物质CTAB不会影响铝污泥对磷酸盐的良好吸附性能。

2.3 扫描电镜分析

图8-a,b分别给出了600℃焙烧前后的铝污泥SEM图,可以观察到焙烧后的铝污泥表面粗糙,结构更为疏松,存在更多孔隙,这就提高了铝污泥孔隙率及比表面积,为CTAB的吸附提供了更多的接触点。CTAB改性600℃焙烧后的铝污泥SEM图见图8-c,可见改性物质已包裹铝污泥,表面孔隙减少且呈现较光滑状态。CTAB改性铝污泥除藻后絮体的SEM图见图8-d,可看到藻细胞与铝污泥结合紧密,且单个铝污泥颗粒上可以吸附数个藻细胞,但其干瘪状态,这是因为样本检测时进行了烘干处理,藻细胞水分散失,另一方面CTAB会破坏藻细胞的细胞壁等结构,使藻细胞凋亡。



(a)原铝污泥 (b)600℃焙烧后铝污泥

(c)CTAB改性铝污泥 (d)絮体

图8 铝污泥和絮体的扫描电镜

Fig.8 SEM images of alum sludge and flocs

3 讨论

3.1 CTAB对铝污泥的改性原理

藻华暴发时水体往往呈弱碱性,在此条件下铝污泥表面由于大量游离羟基的存在而呈负电性(Yang et al,2006),若单独投加铝污泥将与带负电荷的藻细胞相互排斥;而CTAB的亲水基为带正电荷的氨基头部,可通过静电吸附改变铝污泥表面电性从而与藻细胞凝聚。本研究观察到高浓度CTAB导致铝污泥对其吸附容量下降,可能的原因是当高浓度带正电荷的CTAB包裹铝污泥时,铝污泥表面电性短时间内快速反转(负转正),使得静电作用大大降低,从而导致CTAB浓度过高时吸附容量有下降趋势。

本研究表明,经过600℃焙烧后的铝污泥孔隙率及比表面积有所增加,提升了对CTAB吸附性能。吴辉等(2016)指出,焙烧后的铝污泥内部结合水分散失,大部分有机物受热分解从铝污泥的吸附点位上去除,铝污泥性质已基本稳定,因此可提高吸附性能;此外,相同投加量下,经600℃高温焙烧后的铝污泥与原污泥相比密度更大、颗粒数量更多,可增加与CTAB接触率,使得铝污泥对CTAB的吸附得到强化。可见热处理铝污泥能大大提升铝污泥对CTAB的吸附性能,并且10 min内即可到达吸附平衡,非常有利于实际应用时的现场制备。

3.2 改性铝污泥对小球藻的絮凝去除

本研究表明,当投加的改性铝污泥悬浊液中铝污泥含量为3.0 g/L时,24 h后藻密度和浊度的去除率分别达到80.25%和80.05%,且去除率随着悬浊液中铝污泥含量的增加而提高,因此铝污泥的用

量十分关键。研究发现,CTAB改性不会影响铝污泥对磷的吸附能力,关于铝污泥对磷的良好吸附特性,仇付国等(2016)得出典型给水厂铝污泥对磷的饱和吸附量为13.33 mg/g,基于这一特性,改性铝污泥不仅有较高水平的除藻率,还可为富营养化水体总磷的控制提供一定支持。本研究中投加改性铝污泥后,藻细胞有明显地抑制生长现象,这种抑制生长一方面是因为悬浊液中的CTAB改变了藻细胞的抗氧化酶,对细胞生长产生影响(刘淑雅等,2016);另一方面可能是铝污泥短时间内吸附水体中的磷,使氮磷比不能满足藻细胞的生长需求。

曹西华等(2006)用CTAB改性高岭土用量为0.01 g/L时,24 h内对东海原甲藻的去除率大于95%;Wang等(2017)用十二烷基二甲基溴化铵(EDAB)改性粘土用量为0.1 g/L时,72 h内对海洋卡盾藻的去除率达100%;赵雨枫等(2018)利用壳聚糖改性硅藻土用量为0.2 g/L时,2 h内对小球藻的絮凝率达96.16%。与上述研究结果相比,本研究中CTAB改性铝污泥虽有絮凝除藻效果,但投加量较大。分析其原因,铝污泥相较于膨润土等粘土,其密度大且下沉速度较快,导致相同投加量下铝污泥颗粒数量相对较少并未能与藻细胞充分接触;本次试验观察下沉产生的絮体,一部分铝污泥颗粒没有藻细胞包裹,可能是铝污泥表面的羟基性质受pH值、Zeta电位等因素影响较大,并未全部吸附CTAB改性,故有待进一步研究其吸附机理及pH值等因素对改性过程的影响。

综上,有机改性铝污泥可初步形成除藻抑藻体系,一方面对藻类的去除及富营养化水体总磷的控制起了积极作用,另一方面为铝污泥的资源化利用探索了新思路。鉴于投加量较大的问题,有待进一步探究新的改性方式以及不同藻种间的去除差别。

参考文献

曹西华,俞志明,2004. 有机改性粘土去除赤潮生物的机制与方法研究[D]. 青岛:中国科学院海洋研究所.

曹西华,宋秀贤,俞志明,等,2006. 有机改性粘土去除赤潮生物的机制研究[J]. 环境科学,27(8):53-61.

胡阳,钟成华,白瑞,等,2017. 壳聚糖季铵盐改性河沙去除铜绿微囊藻的研究[J]. 环境污染与防治,(5):515-519.

国家环境保护总局,2002. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社.

蒋茜茜,张小凤,陈文清,2017. 壳聚糖改性黏土絮凝去除水中铜绿微囊藻[J]. 四川化工,20(1):54-58.

刘淑雅,俞志明,宋秀贤,等,2016. 改性粘土絮凝法对小球藻(*Chlorella vulgaris*)生理生化性质的影响[J]. 海洋与湖沼,47(4):748-754.

马宏娟,赵晓红,李伟,等,2019. 铝污泥吸附水中磷的影响因素及响应面法优化[J]. 人民长江,50(5):30-35.

宁寻安,李凯,李润生,等,2008. 聚合氯化铝的红外光谱研究[J]. 环境化学,27(2):263-264.

仇付国,张传挺,2015. 水厂铝污泥资源化利用及污染物控制机理[J]. 环境科学与技术,38(4):21-26.

仇付国,孙瑶,陈丽霞,2016. 给水厂铝污泥特性分析及吸附氮磷性能试验[J]. 环境工程,34(4):54-59.

吴辉,任柏铭,王周锋,等,2016. 自来水厂铝污泥制备吸磷砖的技术方法研究[J]. 中国给水排水,(3):35-40.

谢伟楠,范恒,温其旺,等,2014. 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,(2):78-80.

严煦世,范瑾初,1999. 给水工程[M]. 4版.北京:中国建筑工业出版社.

赵晓红,赵亚乾,杨永哲,等,2015. 铝污泥人工湿地污水处理系统小试研究[J]. 中国给水排水,(13):110-115.

赵雨枫,宋新山,曹新,等,2018. 不同壳聚糖改性黏土对小球藻的絮凝效应及絮凝条件优选[J]. 农业工程学报,34(16):206-212.

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

Li Z,Jiang N,Wu F,et al,2013. Experimental investigation of phosphorus adsorption capacity of the waterworks sludges from five cities in China[J]. EcolEng,53:165-172.

Tang Y,Zhang H,Liu X N,et al,2011. Flocculation of harmful algal blooms by modified attapulgite and its safety evaluation[J]. Water Reserach,45(9):2855-2862.

Tao S,Gao M L,2019. Gemini surfactant modified organo-clays for removal of organic pollutants from water: A review[J]. Chemical Engineering Journal,375:1-27.

Wang W W,Yan X Y,Li Y H,et al,2017. Removal Efficiency of Different Gemini Surfactants and Related Modified Clay to Chattonella marina[J]. Water Environment Research,A Research Publication of the Water Environment Federation,89(11):1981-1987.

Yang Y,Zhao Y Q,Babatunde A O,et al,2006. Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge[J]. Separation and Purification Technology,51(2):193-200.

Zhao Y Q,Babatunde A O,Hu Y S,et al,2011. Pilot field-scale demonstration of a novel alum sludge-based constructed wetland system for enhanced wastewater treatment[J]. Process Biochemistry,46(1):278-283.

(责任编辑 万月华)

Flocculation and Removal of Algae by Alum Sludge Modified with an Organic Quaternary Ammonium Salt

ZHAO Xiao-hong[1,2], PAN Ying[1], HAN Liu[1], WEI Jie-wen[1], YUAN Chun-bo[1,2]

(1.School of Civil Engineering, Chang′an University, Xi′an 710061, P.R.China;
2.Key Laboratory of Water Supply and Drainage, Ministry of Housing and Urban-Rural Development, Chang′an University, Xi′an 710061, P.R.China)

Abstract: Excessive growth of algae in eutrophic freshwater threatens aquatic ecosystems and the health of local residents. Among algae removal methods, clay flocculation is the most promising technique and has attracted considerable attention. However, large quantities of clay are required for large scale algae removal and clay resources are finite. Research has shown that alum sludge, a by-product of conventional water treatment, has good adsorption and sedimentation performance and can be used rather than clay. In this study, hexadecyltrimethylamine bromide (CTAB), an organic quaternary ammonium salt, was used to modify alum sludge for the first time and the removal efficiency of *Chlorella* was tested. Results show that: (1) Alum sludge calcined at 600℃ has the best adsorption capacity for CTAB (36.4 mg/L), and adsorption equilibrium was achieved within 10 min (9.19 mg/g); (2) After 24 h, at a dose level of 3.0 g/L, modified alum decreased the algal density and turbidity, respectively, by 80.25% and 80.05%; (3) CTAB had little effect on phosphorus adsorption by alum sludge. Phosphorus removal reached 90.91% and 90.77%, respectively, by raw alum sludge and modified alum sludge, and equilibrium was achieved after 2h in both cases. To summarize, this research demonstrates that a waste product, alum sludge, can be modified and used to remove algae and control phosphorus from eutrophic waters.

Key words: alum sludge; hexadecyltrimethylamine bromide; organic modification; *Chlorella*