

快速磁絮凝工艺的后絮凝现象分析及控制技术研究

刘文彬^{1,2}, 肖志伟³, 白茹真^{1,2}, 房宏艳^{1,2}, 王捷^{1,2}

(1. 天津工业大学 环境与化学工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 天津市水质安全评价与保障技术工程中心, 天津 300387; 3. 交通运输部环境保护中心, 北京 100013)

摘要: 针对某磁絮凝装置应急处理黑臭水体出水的后絮凝问题, 基于现场使用的混凝药剂聚合氯化铝(PAC)和聚丙烯酰胺(PAM)设计试验, 利用红外光谱分析等手段, 证实后絮凝现象与高分子助凝剂 PAM 的投加量直接相关。通过分析上清液 Zeta 电位等指标, 确定最优操作条件如下: PAC 投量为 50 mg/L, PAM 投量为 0.5 ~ 2 mg/L, 沉降 15 ~ 30 min, 该条件可有效保证混凝效果, 减少出水后絮凝现象, 保障磁絮凝装置处理黑臭水体的出水水质稳定达标。

关键词: 黑臭水体; 快速磁絮凝工艺; 后絮凝; 聚丙烯酰胺; 浊度; Zeta 电位

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)19-0087-06

Investigation and Control Technology of Subsequent Flocculation from Rapid Magnetic Flocculation Process

LIU Wen-bin^{1,2}, XIAO Zhi-wei³, BAI Ru-zhen^{1,2}, FANG Hong-yan^{1,2}, WANG Jie^{1,2}

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. Tianjin Engineering Center for Safety Evaluation of Water Quality & Safeguards Technology, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 3. Environmental Protection Center <Ministry of Transport>, Beijing 100013, China)

Abstract: To solve the subsequent flocculation of effluent from a magnetic flocculation device for the treatment of the malodorous black water, a series of experiments were carried out on the coagulant (PAC) and coagulant aid (PAM) used at site. FTIR results showed that the phenomenon of subsequent flocculation was directly related to the PAM dosage. The Zeta potential values of supernatant were analyzed, and the optimal condition were determined, which had 50 mg/L PAC, 0.5 - 2 mg/L PAM, and 15 - 30 min settling time. The phenomenon of subsequent flocculation was effectively decreased and the effluent quality of malodorous black water was ensured.

Key words: malodorous black water; rapid magnetic flocculation process; subsequent flocculation; polyacrylamide; turbidity; Zeta potential

随着城镇化的快速发展, 城市污水排放量不断增加。大量污染物进入水体, 导致出现季节性或终年黑臭问题, 严重威胁居民的生活和健康^[1-2]。黑

臭水体的生态系统结构严重失衡, 使水体完全丧失使用功能, 成为目前较为突出的水环境问题^[2-4], 亟需有效的针对性措施对水体进行快速处理。

根据污染程度与治理目标的不同,黑臭水体治理可分为应急治理、水质改善和长效保持3个阶段。其中,应急处理针对黑臭严重的水体,采取有效措施,快速缓解和消除黑臭现象^[5]。磁絮凝技术基于传统常规混凝沉淀工艺,通过投加磁粉形成更加密实的磁性絮体,大大强化了对水中悬浮污染物的絮凝结合能力^[6-7],加快沉降速度,有效缩短沉降时间^[8-9]。同时磁粉可以回收再利用^[10-11],能有效处理越来越广泛的水体有机微污染和高浊度污染情况,并能针对不同来源和组分的复杂混合废水,实现原位快速应急处理。然而,磁絮凝技术的高效能和短停留时间,易受到外部工艺条件、温度及药剂等多方面的影响,造成絮凝不充分、药剂泄漏,进而产生后絮凝现象,影响水体的感官。因此,笔者结合河北某地区磁絮凝工艺治理黑臭水体的示范项目,对于高效磁絮凝工艺的应用及水质保障技术进行深入研究,以为现场装置运行操作条件的优化提供理论支持,实现磁絮凝装置出水水质的稳定达标。

1 材料与方 法

河北某地磁絮凝应急水处理项目,主要用于所在地的黑臭河流的应急处理。除投加 12.5 mg/L 磁种(主要成分为 Fe_3O_4)外,分别采用 50~80 mg/L 聚合氯化铝(PAC)和 25~40 mg/L 聚丙烯酰胺(PAM)作为混凝剂和助凝剂,运行期间为夏秋季,现场温度为 20~30℃,水力停留时间为 8 min 左右,处理污水量为 4 000 m^3/d 。

随着装置的运行,出水渠下游出现后絮凝现象而导致水体泛白,通过排检,初步推测可能是出水中残留的助凝剂 PAM 所致。针对这一问题,笔者根据现场排污渠中原水工况开展了试验研究。

1.1 试验试剂

无机高分子混凝剂聚合氯化铝(PAC),有效含量(以氧化铝计) $\geq 30\%$,40目,执行质量标准 GB 15892—2003;有机高分子助凝剂聚丙烯酰胺(PAM,阳离子型),有效含量 $\geq 88\%$,50目,执行质量标准 GB 13940—2003。

1.2 试验方法

小试在可编程的六联混凝搅拌装置中进行。将原水搅匀后分别注入 6 个 1 L 的烧杯中,将配制好的不同比例的混凝剂及磁粉放入加药管。试验在室温(20±2)℃下进行。模拟现场条件,小试操作条件设定如下:以 250 r/min 快速搅拌 1 min,100 r/

min 中速搅拌 1 min,60 r/min 慢速搅拌 10 min;磁粉在搅拌前加入混匀,在快速搅拌开始时加入 PAC,中速搅拌时加入 PAM;搅拌结束后静置,随后对混凝后上清液的浊度、pH 值、COD、Zeta 电位等指标进行检测。

1.3 分析项目与方法

温度:水银温度计;浊度:HACH-2100P 便携式浊度分析仪;pH 值:雷磁 PHS-25 数显式 pH 计;COD:快速消解分光光度法;Zeta 电位:Nano-ZS90 纳米粒径电位分析仪;UV₂₅₄:HACH-DR6000 紫外可见分光光度计;红外光谱:NICOLET 6700 FT-IR 智能傅里叶红外光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 现场工艺条件下的混凝试验

基于现场工艺条件对污水渠原水进行试验,目的在于依靠该部分试验数据并结合现场情况,再现和研究现场所发生的磁絮凝装置出水后絮凝现象。现场污水渠原水水质如下:温度为 18~23℃、pH 值为 7.29~7.63、浊度为 23.6~37.57 NTU、COD 为 89~221.46 mg/L、UV₂₅₄为 0.216~0.243 cm^{-1} 、Zeta 电位为 -14~-17.6 mV、电导率为 0.208~0.226 mS/cm。根据现场混凝药剂投加量:PAC 为 50 mg/L、PAM 为 25 mg/L、磁粉为 12.5 mg/L 对原水进行混凝试验。试验结果表明,混凝后上清液 pH 值与原水十分接近,几乎不随沉降时间的变化产生波动;而在沉降阶段,上清液浊度呈现出一直增大的趋势,随着沉降时间的推移,渐渐呈现出乳白色,该现象与浊度从 23.75 NTU 上升到 45.28 NTU 的变化趋势相吻合;在原水 COD 为 89 mg/L 的情况下,混凝可实现的 COD 去除率为 40% 左右。

2.2 PAM 投加量对出水水质的影响

综合现场工艺条件的试验结果,设计考察了不同 PAM 投加量下各指标随沉降时间的变化情况。试验在室温(20±2)℃下进行,PAC 投加量为 50 mg/L,磁粉投加量为 12.5 mg/L,PAM 投加量分别为 0、0.5、2、5、10、25 mg/L。

2.2.1 上清液 pH 值和 COD 的变化情况

混凝沉降结束后,上清液 pH 值和 COD 的变化情况如图 1 所示。与原水相比,混凝后上清液的 pH 值略微降低,这是由于 PAC 加入后水解成不同的铝盐胶体形态消耗 OH^- 所致^[12]。而 pH 值在沉降期间相对稳定,各时间节点的 pH 值几乎没有差异,说

明混凝沉降后体系内部并无明显酸碱反应过程发生,因此可以排除酸碱物质导致后絮凝出水泛白的现象。另外,当pH值较稳定时,不会对Zeta电位的测量产生明显影响^[13]。

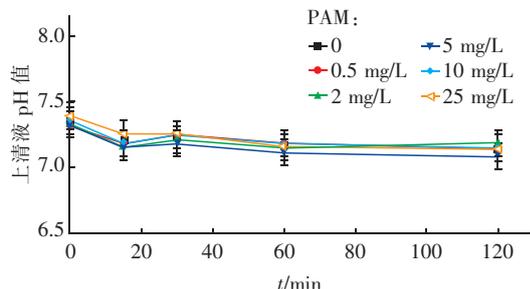


图1 不同PAM投加量下上清液pH值随沉降时间的变化情况

Fig. 1 Changes of pH value of supernatant with settling time under different PAM dosages

原水COD均值为195.57 mg/L,混凝后上清液的COD值为100~125 mg/L。不同PAM投加量对COD的去除效果差别不明显,基本维持在40%~50% (均值约为45%),且上清液COD值不随沉降时间发生明显变化,表明磁絮凝对黑臭水体中COD类有机污染物的去除效果较为稳定。

2.2.2 上清液浊度的变化

上清液浊度是本研究重点关注的指标,其反映出水水质在表观上的澄清程度,是评价后絮凝现象的重要指标。因此,设计考察了不同PAM投加量下混凝沉降后上清液浊度的变化情况,原水浊度为23.7~28.9 NTU,上清液浊度随沉降时间的变化如图2所示。

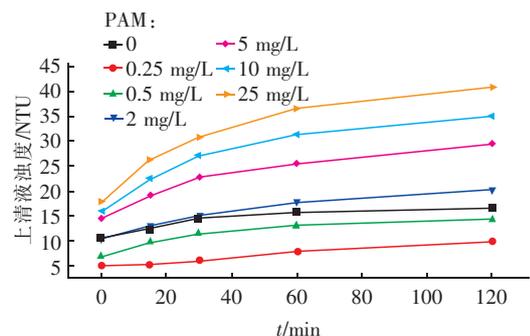


图2 不同PAM投加量下上清液浊度随沉降时间的变化情况

Fig. 2 Changes of turbidity of supernatant with settling time under different PAM dosages

由图2可知,混凝搅拌结束时浊度最低,随着沉

降时间的增加,不同PAM投加量下上清液浊度均上升,且PAM投加量越大,其对应的上清液浊度越高,因此推测后絮凝现象与PAM的投加量有关。

当PAM投加量超过5 mg/L时,随着沉降时间的延长,各组上清液浊度明显上升,120 min后呈现不同程度的白色浑浊状态,后絮凝程度较为严重;PAM投加量为0、0.25、0.5、2 mg/L时,各组上清液的澄清度较高,没有出现白色浑浊现象,说明后絮凝程度较轻。PAM投加量为0.25 mg/L时上清液最为澄清,且沉降2 h后上清液浊度仍不超过10 NTU,说明该组的混凝效果最好。

综上,认为上清液泛白与PAM投量过多有关,目前应将PAM投量控制在2 mg/L以下,在0.25 mg/L左右可尽可能地减缓出水后絮凝泛白现象。

2.3 后絮凝现象的影响因素分析

2.3.1 温度对后絮凝现象的影响

为初步了解上清液泛白物质的性质,进行了上清液浊度随温度变化的试验。采用混凝烧杯试验结束后静置沉降2 h以上的泛白上清液,在不同温度下对其进行浊度检测,结果如图3所示。

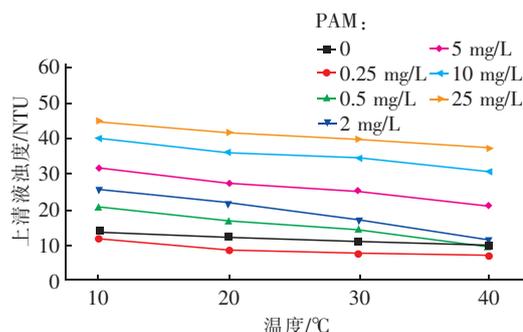


图3 上清液浊度随温度的变化

Fig. 3 Changes of turbidity of supernatant with temperature

从图3可以看出,随着温度的升高,各组上清液浊度不断降低,该现象在后絮凝程度较严重的组尤为明显,说明温度对造成后絮凝的物质特性有很大的影响。试验中发现,混凝上清液在温度达到60 °C以上再停止加热后,随着温度逐渐降低恢复至室温,其浊度不会同时恢复到室温时的水平,说明60 °C以上温度对造成后絮凝现象的物质性质影响较大,系统中可能涉及物理或化学反应,从而影响了浊度值。

2.3.2 傅里叶变换红外光谱分析

为了对上清液泛白物质进行定性分析,对试验所用PAM干粉、静置沉淀2 h后混凝上清液烘干物质、加热后混凝上清液烘干物质进行了傅里叶变换

红外光谱分析,获得的红外光谱如图4所示。

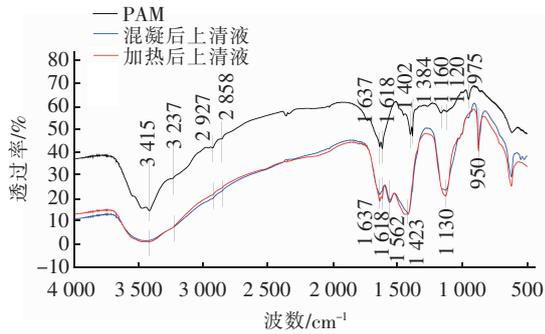


图4 PAM和静置沉降2 h后上清液加热前后烘干物质的红外光谱

Fig. 4 Infrared spectra of PAM and dried materials before and after heating with settling for 2 h

从图4可以看出,3 415 cm^{-1} 处为酰胺N—H伸缩振动;2 927和2 858 cm^{-1} 处分别为亚甲基和甲基C—H伸缩振动;1 637 cm^{-1} 处为酰胺羰基的伸缩振动,对应于酰胺I (C=O伸缩振动);1 618 cm^{-1} 处为酰胺II (N—H弯曲振动)的特征峰;1 402 cm^{-1} 处为酰胺C—N和N—H混合面内弯曲振动;1 160和1 120 cm^{-1} 处分别为硫酸根对称和不对称伸缩振动;1 618 cm^{-1} 和1 402 cm^{-1} 处吸收峰在阳离子化产物谱图中表现明显,与C—N伸缩振动有关。上述特征符合阳离子聚丙烯酰胺的特征^[14]。

静置沉降2 h后上清液加热前后烘干物质的红外图谱几乎完全吻合,可以判断为同一种物质,证明加热使上清液浊度降低的现象与物质本身性质有关,加热过程中该物质不涉及化学反应而引起浊度降低现象。

上清液泛白物质谱图中除了含有1 637、1 618 cm^{-1} 处的酰胺羰基特征峰和1 423 cm^{-1} 处的酰胺C—N振动峰,与纯品聚丙烯酰胺的谱图相比,1 130 cm^{-1} 处酰胺基吸收峰表现更加明显,这与聚丙烯酰胺的溶解过程有关,因为随着聚丙烯酰胺的溶解,酰胺基在体系中的分布更加均匀分散,酰胺基吸收峰随之增强;1 130 cm^{-1} 也可代表硫酸类物质,水体中如果含有表面活性剂类物质(通常为硫酸盐),也可能导致该变化;另外发生变化的振动峰出现在1 562、975 cm^{-1} 附近,975 cm^{-1} 处可能代表着P—O伸缩振动和P—OH伸缩振动,其中P—O代表有机磷化合物,P—OH代表磷酸盐,说明聚丙烯酰胺形成絮体时卷入了原水中的含磷化合物;而1 562 cm^{-1} 处峰的强度较小,代表 NH_3^+ 对称变角振动,可

能与絮体形成过程中卷积氮物质有关^[15]。

与纯品PAM图谱对比后发现,混凝上清液中的泛白物质具有PAM的显著特征,说明导致上清液泛白的物质与PAM直接相关。

3 基于Zeta电位的工艺条件优化

Zeta电位是表征胶体分散系稳定性的重要指标,其数值与胶态分散的稳定性相关^[16-17]。Zeta电位(正或负)越高,体系越稳定,即溶解或分散可以抵抗聚集;反之,Zeta电位(正或负)越低,越倾向于凝结或凝聚。在本研究中,后絮凝现象与混凝胶体再稳有关,为了更好地描述本研究中混凝过程的特征、混凝试验现象及结论,考察了混凝后上清液Zeta电位的变化情况。原水Zeta电位值为-16 mV左右,投加不同量PAM混凝后的上清液Zeta电位如图5所示。可以看出,当PAM投加量控制在0.5~2 mg/L时,Zeta电位更接近于临界电势,表明上清液沉降稳定性最差,更利于胶体颗粒的聚集,混凝效果较好。当PAM投加量超过2 mg/L时,难以达到电荷中和使胶体脱稳的目的,混凝效果较差。同时还发现,投加0.5、2 mg/L的PAM时上清液更为澄清,说明此时混凝效果最好。

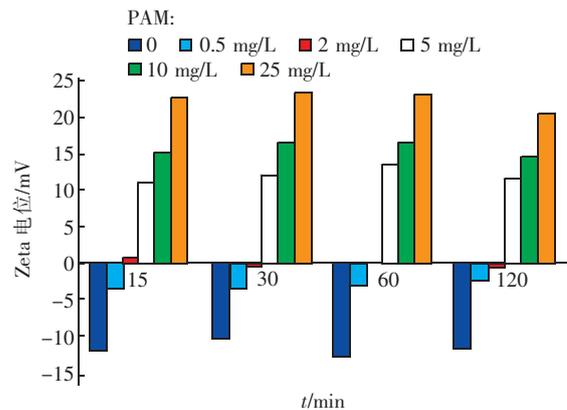


图5 不同PAM投加量下上清液Zeta电位的变化情况

Fig. 5 Changes of Zeta potential of supernatant under different PAM dosages

Zeta电位的变化同时反映出后絮凝现象与PAM投加量直接相关。因此,在选择PAM作为助凝剂时,应先进行烧杯试验,合理控制投加量,以保证出水水质。

4 结论

① 磁絮凝工艺处理黑臭水体的后絮凝现象与助凝剂PAM的投加直接相关。通过傅里叶红外光谱表征可知,引起后絮凝现象导致出水泛白的物质

与PAM吻合度极高,推测该物质是由过量的PAM与原水中的乳化剂或磷酸盐卷积混合形成的。

② PAC投加量为50 mg/L时,不同PAM投加量下磁絮凝对原水COD的去除效果相差无异,均在45%左右,因此调整PAM用量不会对黑臭水体整体处理效果产生较明显的影响。

③ 当PAM投加量超过5 mg/L时,易导致明显的后絮凝现象,因此必须严格控制PAM剂量。基于Zeta电位的分析,本研究认为PAM最适投加量为0.5~2 mg/L。

参考文献:

- [1] 李晓,宋桂杰,邓佑锋,等. 深圳市典型黑臭水体治理效果分析[J]. 中国给水排水,2018,34(14):101-104.
Li Xiao, Song Guijie, Deng Youfeng, *et al.* Analysis of typical black-odorous river governance effect in Shenzhen [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(14):101-104 (in Chinese).
- [2] 吕佳佳,杨娇艳,廖卫芳,等. 黑臭水形成的水质和环境条件研究[J]. 华中师范大学学报:自然科学版,2014,48(5):711-716.
Lü Jiajia, Yang Jiaoyan, Liao Weifang, *et al.* Study on the water quality and environmental conditions of the formation of black-odorous water [J]. Journal of Huazhong Normal University: Natural Sciences, 2014, 48(5):711-716 (in Chinese).
- [3] 徐敏,姚瑞华,宋玲玲,等. 我国城市水体黑臭治理的基本思路研究[J]. 中国环境管理,2015(2):74-78.
Xu Min, Yao Ruihua, Song Lingling, *et al.* Primary exploration of general plan of the urban black-odor river treatment in China [J]. Chinese Journal of Environmental Management, 2015(2):74-78 (in Chinese).
- [4] 邹平,江霜英,高廷耀. 城市景观水的处理方法[J]. 中国给水排水,2003,19(2):24-25.
Zou Ping, Jiang Shuangying, Gao Tingyao. Treatment method for municipal scenic water [J]. China Water & Wastewater, 2003, 19(2):24-25 (in Chinese).
- [5] 胡洪营,孙艳,席劲瑛,等. 城市黑臭水体治理与水质长效改善保持技术分析[J]. 环境保护,2015,43(13):24-26.
Hu Hongying, Sun Yan, Xi Jinying, *et al.* Treatment and water quality improvement technology of black-and-malodorous water body in urban area [J]. Environmental Protection, 2015, 43(13):24-26 (in Chinese).
- [6] 王东升,张明,肖峰. 磁混凝在水与废水处理领域的应用[J]. 环境工程学报,2012,6(3):705-713.
Wang Dongsheng, Zhang Ming, Xiao Feng. Application of magnetic coagulation in water and wastewater treatment [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(3):705-713 (in Chinese).
- [7] 胡家玮,李军,陈瑜,等. 磁絮凝在强化处理受污染河水中的应用[J]. 中国给水排水,2011,27(15):75-77,81.
Hu Jiawei, Li Jun, Chen Yu, *et al.* Application of magnetic flocculation technology in enhanced treatment of polluted river water [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(15):75-77,81 (in Chinese).
- [8] 陈瑜,李军,陈旭雯,等. 磁絮凝强化污水处理的试验研究[J]. 中国给水排水,2011,27(17):78-81.
Chen Yu, Li Jun, Chen Xuluan, *et al.* Study on enhanced treatment of sewage with magnetic flocculation technology [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(17):78-81 (in Chinese).
- [9] Sakai Y, Miama T, Takahashi F, *et al.* Simultaneous removal of organic and nitrogen compounds in intermittently aerated activated sludge process using magnetic separation [J]. Water Research, 1997, 31(8):2113-2116.
- [10] 周建忠,靳云辉,罗本福,等. 超磁分离水体净化技术在北小河污水处理厂的应用[J]. 中国给水排水,2012,28(6):78-81.
Zhou Jianzhong, Jin Yunhui, Luo Benfu, *et al.* Application of superconducting magnetic separation water purification technology in Beixiaohe Wastewater Treatment Plant [J]. China Water & Wastewater, 2012, 28(6):78-81 (in Chinese).
- [11] 白雪,李生涛,顾剑,等. 磁分离系统稳定运行分析研究[J]. 中国给水排水,2012,28(21):138-141.
Bai Xue, Li Shengtao, Gu Jian, *et al.* Operation of magnetic separation system in a WWTP [J]. China Water & Wastewater, 2012, 28(21):138-141 (in Chinese).
- [12] 冯利,汤鸿霄. 铝盐最佳混凝形态及最佳pH范围研究[J]. 环境化学,1998,17(2):163-169.
Feng Li, Tang Hongxiao. The study on the best flocculation species and pH range of aluminum salt [J]. Environmental Chemistry, 1998, 17(2):163-169 (in Chinese).
- [13] 李敏,宗栋良. 混凝中Zeta电位的影响因素[J]. 环境科技,2010,23(3):9-11,16.

- Li Min, Zong Dongliang. Influence factors on Zeta potential in coagulation[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 23(3): 9-11, 16(in Chinese).
- [14] 陈和生, 邵景昌. 聚丙烯酰胺的红外光谱分析[J]. 分析仪器, 2011(3): 36-40.
Chen Hesheng, Shao Jingchang. Analysis of polyacrylamide by infrared spectroscopy[J]. Analytical Instrumentation, 2011(3): 36-40(in Chinese).
- [15] 翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2016.
Weng Shifu, Xu Yizhuang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis[M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2016(in Chinese).
- [16] 刘惠君. ζ 电位作为无机混凝剂水处理性能评价指标的可行性实验研究[J]. 水处理技术, 2002, 28(2): 78-81.
Liu Huijun. Study of ζ potential as evaluating index of coagulants treatment capacity[J]. Technology of Water Treatment, 2002, 28(2): 78-81(in Chinese).
- [17] 许小洁, 吴纯德, 叶健, 等. 基于 Zeta 电位的硅藻土复配剂强化混凝研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(10): 151-153, 165.

- Xu Xiaojie, Wu Chunde, Ye Jian, *et al.* Enhanced coagulation by diatomite blends based on Zeta potential [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(10): 151-153, 165(in Chinese).



作者简介:刘文彬(1992-),男,河南信阳人,硕士,主要研究方向为磁絮凝技术在地表水处理中的应用。

E-mail: liuwenbinxyz@126.com

收稿日期: 2019-02-12

(上接第86页)

参考文献:

- [1] 莫罹, 黄霞, 吴金玲, 等. 混凝-微滤膜净水工艺的膜污染特征及其清洗[J]. 中国环境科学, 2002, 22(3): 258-262.
Mo Li, Huang Xia, Wu Jinling, *et al.* Characteristics of membrane pollution and its cleaning in a coagulation - microfiltration combination process for water purification [J]. China Environmental Science, 2002, 22(3): 258-262(in Chinese).
- [2] Kimura K, Hane Y, Watanabe Y. Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water[J]. Water Res, 2004, 38(14/15): 3431-3441.
- [3] 朱建文, 顾渊, 代荣. 饮用水深度处理中膜清洗方式的研究[J]. 中国给水排水, 2009, 25(23): 41-44.
Zhu Jianwen, Gu Yuan, Dai Rong. Research on cleaning of membrane used in advanced water treatment [J]. China Water & Wastewater, 2009, 25(23): 41-44(in Chinese).
- [4] Weng C I, Chang K T. The effect of an external magnetic field on the structure of liquid water using molecular dynamics simulation [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(4): 043917.1-043917.6.

- [5] 陈龙甫, 姚娟娟, 张智, 等. 超声波除藻的机制以及安全性研究进展[J]. 四川环境, 2014, 33(1): 150-153.
Chen Longfu, Yao Juanjuan, Zhang Zhi, *et al.* A research progress review on the mechanics and safety of algae removal by ultrasonic [J]. Sichuan Environment, 2014, 33(1): 150-153(in Chinese).



作者简介:张晓岚(1972-),女,天津人,硕士,高工,研究方向为净水污泥资源化及给水处理。

E-mail: zhangxiaolan1129@sina.com

收稿日期: 2019-03-12