

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.01.005

吸附架桥机理主导下 APAM 的多级絮凝效能

孙志涛, 李 军, 王秀杰, 杜 鹏, 张 阳, 裴晗博

(北京工业大学建筑工程学院 水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室,
北京 100124)

摘 要: 对吸附架桥机理主导下阴离子聚丙烯酰胺(APAM)的絮凝过程进行了研究,通过改变絮凝剂投加工况,对比分析常规絮凝与多级絮凝在污染物去除效果、絮体性能、絮体生长动力学与污泥调理能耗等方面的差异。结果表明,相同投药量下,两级絮凝的出水浊度低于三级絮凝和常规絮凝,两级絮凝在最少的APAM投加量(2 mg/L)下达到最低的出水浊度(19.53 NTU);与常规絮凝相比,两级絮凝的絮体成长速率、平均粒径和沉降速率分别增加12.67%、30 μm 、36.74%。两级絮凝在投加间隔为240 s、投配比为1:1条件下絮凝效能最优,出水浊度为15.34 NTU,絮体沉降速率为1.1 NTU/s,絮体密度达到1.123 4 g/cm³。絮体破碎再絮凝过程中,两级絮凝与常规絮凝破碎后均能恢复至破碎前水平,但破碎后均出现不可逆的絮体结构破损,粒径在0~100 μm 的絮体颗粒增多,粒径>400 μm 的絮体减少,破碎后两级絮凝的絮体强度因子(68.15%)高于常规絮凝(41.63%),两级絮凝的絮体强度和抗破碎剪切能力更高。在剩余污泥调理方面,两级絮凝产生的污泥只需要投加40 mg/L的APAM就可以达到最低的滤饼含水率(75.5%)。因此,两级絮凝可以显著提升除浊效能与絮体性能,是强化絮凝的发展方向。

关键词: 多级絮凝; 阴离子聚丙烯酰胺; 吸附架桥; 絮体特性; 再絮凝; 污泥脱水

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)01-0031-09

Multi-stage Flocculation Efficiency of APAM Led by Adsorption and Bridging Mechanism

SUN Zhi-tao, LI Jun, WANG Xiu-jie, DU Peng, ZHANG Yang, PEI Han-bo

(Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Flocculation process of anionic polyacrylamide (APAM) led by adsorption and bridging mechanism was explored. The differences between conventional flocculation and multi-stage flocculation in pollutants removal, flocculation performance, flocculation growth kinetics and sludge conditioning energy consumption were compared and analyzed by changing flocculant dosing conditions. Under the same dosage, the effluent turbidity of the two-stage flocculation was the lowest, followed by the three-stage flocculation and the conventional flocculation. The two-stage flocculation achieved the lowest turbidity of 19.53 NTU in the effluent at the minimum dosage of APAM (2 mg/L). Compared with conventional

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07111006)

通信作者: 李军 E-mail: lijun904107257@163.com

flocculation, the growth rate of floc, average particle size and sedimentation velocity of two-stage flocculation increased by 12.67%, 30 μm and 36.74%, respectively. The best flocculation performance of the two-stage flocculation was obtained under the condition of dosing interval of 240 s and dosage ratio of 1:1, and the effluent turbidity was 15.34 NTU, the floc sedimentation velocity was 1.1 NTU/s and the floc density reached 1.123 4 g/cm^3 . In the process of floc breakage and re-growth, both the two-stage flocculation and the conventional flocculation could recover to the level before breakage. However, irreversible damage of the floc structure occurred after breakage. Proportion of flocs with sizes of 0–100 μm increased, and proportion of flocs with sizes more than 400 μm decreased. In addition, the strength factor of the two-stage flocculation (68.15%) after breaking was higher than that of the conventional flocculation (41.63%), and flocs produced by the two-stage flocculation had higher strength and stronger shear resistance. In terms of excess sludge conditioning, the lowest water content of filter cake (75.5%) could be achieved by only adding 40 mg/L APAM for the sludge produced by two-stage flocculation. Therefore, two-stage flocculation can significantly improve the turbidity removal efficiency and flocculation performance, which is a promising direction of enhanced flocculation.

Key words: multi-stage flocculation; anionic polyacrylamide; adsorption and bridging; floc characteristics; re-flocculation; sludge dewatering

混凝是混凝剂与有机絮凝剂共同作用实现污染物去除的过程,对比目前强化水处理技术,改变药剂的投加过程和投配比是最有效且节能的强化混凝技术^[1]。在混凝剂投加方式优化方面,方晓博等^[2]在处理微污染原水时改变聚合氯化铝的投加方式,结果表明,与常规混凝相比,分级投加可以提高絮体成长速率、增加絮体粒径、使絮体结构更加密实、提高浊度和有机物的去除效果;在有机絮凝剂投加方式优化方面,李金滢等^[3]在处理低浊度原水时采用助凝+接触絮凝强化工艺,显著降低了出厂水浊度,而且大幅降低了药剂投加量,相应地动力消耗也得以降低,经济效益显著。然而,相关强化混凝研究^[4-5]选用的原水一般为低浊度水,对混凝前半部分(铝盐、铁盐等混凝剂电性中和作用)的絮体性能研究较多,忽略了混凝后半部分(絮凝阶段),高分子聚合物用作絮凝剂时对絮体特性产生的影响,以及复杂水质条件下,药剂投加方式改变对吸附架桥机理主导下絮凝效能的影响。

为此,笔者针对高浊度水,在吸附架桥絮凝机理主导下,研究多级絮凝对絮体成长速率、密度、强度以及污泥脱水性能的影响。主要研究内容包括:①以高浊度水为处理对象,分析多级絮凝和常规絮凝的絮凝效能和絮体特性,选出合适的絮凝剂投加方式;②絮凝剂投加间隔和投配比等参数对多级絮

凝效果具有重要影响,结合出水浊度、絮体特征指标对多级絮凝的影响参数进行优化,以便达到更好的絮凝效果;③研究不同絮凝方式下絮体破碎再絮凝能力;④从药剂投加量和污泥含水率两方面,对比分析多级絮凝和常规絮凝的能耗差异。

1 材料与方法

1.1 实验材料

絮凝剂:阴离子聚丙烯酰胺(APAM),相对分子质量为 3×10^5 ,称取0.4 g APAM溶解于200 mL去离子水中配制成浓度为2 g/L的储备液。

高浊度水:采用高岭土(分析纯)模拟污水中的颗粒物质,将100 g高岭土加入到500 mL去离子水中,调节pH值至7.5,高速搅拌后移入1 L的量筒稀释至刻度线,静置12 h,取上部的800 mL,测其浓度约为100 g/L,配制成储备液。实验所用悬浊液由储备液稀释得到,浓度均为800 mg/L ,相应的浊度为600 NTU^[6]。

1.2 实验方法

1.2.1 常规絮凝实验

将稀释好的悬浊液加入到1 L的搅拌器内,并使用搅拌机进行一系列絮凝实验,确定最佳絮凝剂投加工况,运行参数如下:首先,在300 r/min 下搅拌60 s(预搅阶段);然后在300 r/min 下搅拌60 s(快搅阶段);之后慢搅开始加入APAM,在60 r/min 下搅拌

5 min(慢搅阶段);最后,静沉 5 min,取上清液测定浊度,同时在快搅结束时测定 Zeta 电位。

1.2.2 多级絮凝实验

多级絮凝实验中预搅、快搅、慢搅阶段的搅拌速度和搅拌时间等参数与常规絮凝实验相同,不同的是:两级絮凝在快搅阶段进行一级投药,在慢搅阶段开始时进行二级投药,投药时间点分别为 90、120 s,投配比为 1:1;三级絮凝是在预搅拌阶段时进行一级投药,快搅阶段时进行二级投药,慢搅阶段开始时进行三级投药,投药时间点分别为 30、90、120 s,投配比为 3:3:4。

当研究两级絮凝的影响因素时,在原有工况下,改变两次投药点间隔(0、30、60、120、180、240、300、360 s)和投配比(5:0、4:1、3:2、1:1、2:3、1:4、0:5),沉淀 5 min 后测定浊度和絮体特性变化。

1.2.3 絮体破碎再絮凝实验

在常规絮凝过程慢搅结束时,继续以较大强度(300 r/min)搅拌 1 min 使絮体破碎,再以 60 r/min 慢搅 5 min,然后沉降 5 min,取上清液测定浊度。同时通过激光粒度仪在线检测絮体粒径的变化。

1.2.4 污泥调理实验

取 200 mL 絮凝产生的污泥于 500 mL 烧杯中,启动六联搅拌机,迅速加入一定量的 APAM,在 80 r/min 下慢搅 5 min,静置 10 min,然后进行抽滤,收集滤液,测定污泥滤饼的含水率和滤液浊度。

1.3 分析方法

絮体的分形维数:针对絮体图像,利用 Image J 软件对絮体平均尺寸、特征长度和投影面积进行分析。二维边缘分形维数采用式(1)运用最小二乘法计算^[7]。

$$A \propto P^{2/D_{pf}} \quad (1)$$

式中: A 为单个絮体的投影面积; P 为单个絮体的特征长度; D_{pf} 为所截取的所有絮体的二维边缘分形维数。

絮体密度:抽取上清液至搅拌器底部以上 4 cm 处,在絮体中选取 5~6 个轮廓分明、大小适中、能够反映整体特征的絮体,然后将絮体转移至不同浓度梯度的蔗糖溶液中,观察絮体在溶液中的沉浮状态。若絮体漂浮在蔗糖溶液上层,说明絮体密度小于此浓度下的蔗糖溶液密度;反之,则大于蔗糖溶液密度,根据蔗糖溶液密度表换算絮体密度^[8]。

絮体成长速率:絮凝过程中采用激光粒度仪在线检测絮体粒径变化,通过絮体成长阶段的斜率表征成长速率^[9]。

絮体沉降速率:在絮凝沉淀阶段,于沉淀后 0.5、1、1.5、2、2.5、3、4、5 min 在液面下 3 cm 处取样检测絮凝沉降速率。

滤饼含水率:计算方法见式(2)。

$$p = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: p 为滤饼含水率; m_0 为滤纸和培养皿的总质量,将滤纸置于培养皿中,在烘箱中于 105 ℃烘干 2 h 后称得的质量; m_1 为湿滤饼、滤纸和培养皿的质量之和,将抽滤后的滤纸和滤饼置于培养皿中称得的质量; m_2 为烘干后泥饼、滤纸和培养皿的质量之和,将装有泥饼和滤纸的培养皿置于烘箱中在 105 ℃下烘干 2 h 后称得的质量。

2 结果与讨论

2.1 絮凝效能分析

不同絮凝过程中絮凝剂投加量对出水浊度的影响如图 1 所示,常规絮凝和多级絮凝的总投药量相同。可以看出,投加絮凝剂后,出水浊度呈现断崖式下降,且随着絮凝剂投加量的增加,常规絮凝和多级絮凝的出水浊度均呈现出快速下降后趋于平稳且略有小幅度上升的趋势;不同絮凝剂投加量下,多级絮凝的出水水质均优于常规絮凝。当絮凝剂投加量为 4 mg/L 时,常规絮凝出水浊度达到最低,为 42.78 NTU;当絮凝剂投加量为 2 mg/L 时,两级絮凝和三级絮凝出水浊度达到最低,分别为 19.53、20 NTU。由此可见,絮凝剂多级投加方式可以在较少的投加量下达到更好的絮凝效果,提高絮凝效率。

Zeta 电位是对胶体颗粒之间相互排斥或吸引力的强度的度量,用来表征胶体分散体系的稳定性。Kumari 等^[10]研究混凝过程中发现,当胶体颗粒的 Zeta 电位绝对值>30 mV 时,胶体颗粒的势能大、更分散,不容易发生团聚现象,比较稳定;当胶体颗粒的 Zeta 电位绝对值<30 mV 时,胶体颗粒的势能小、稳定性差,易发生碰撞团聚。而图 1 中絮体的 Zeta 电位在 -10 mV 左右,说明此时胶体颗粒容易发生凝聚、团聚。另外,投加不同量的 APAM 对 Zeta 电位的影响并不明显,随着絮凝剂投加量的增加,Zeta 电位

仅略有增加,表明絮凝过程中胶体颗粒的电性中和并未发生作用^[11],因此引起絮凝沉淀主要是因为高分子聚合物之间的吸附架桥作用。

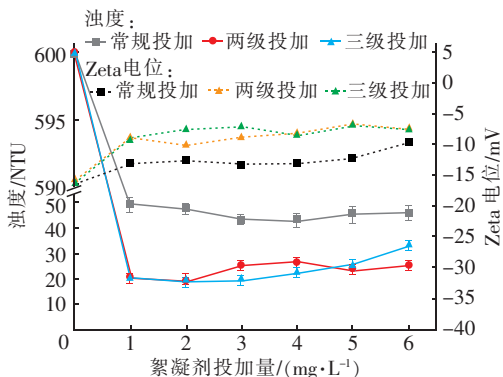


图1 常规絮凝和多级絮凝过程中絮凝剂投加量与浊度、Zeta电位的相关性

Fig.1 Correlation between flocculant dosage and turbidity, Zeta potential during conventional flocculation and multi-stage flocculation process

2.2 絮凝过程中絮体成长动力学

图2为常规絮凝和多级絮凝过程中絮体粒径的变化情况。在常规絮凝过程中,胶体颗粒在2 min后脱稳形成絮体,慢搅阶段絮体快速成长,沉淀阶段增长缓慢,絮体粒径在11 min时达到稳定,最大粒径达到270 μm 。在两级絮凝过程中,胶体颗粒在快搅过程就出现脱稳现象,絮体粒径有少许增加,而后慢搅阶段在2~5 min的时间里,粒径从30 μm 迅速增加到230 μm ,粒径出现大幅度增长,沉淀阶段絮体成长逐渐趋于稳定,粒径出现小幅度上升,最终在11 min趋于稳定,最大粒径达到310 μm 。在三级絮凝过程中,快搅1 min时就出现脱稳现象,粒径开始增加,但慢搅阶段絮体成长较缓慢,在11 min时达到稳定,最大粒径为248 μm 。最终两级絮凝的最大絮体粒径大于常规絮凝和三级絮凝。

絮凝剂投加方式造成常规絮凝和多级絮凝絮体成长趋势的差异。在常规絮凝过程中,絮凝剂在慢搅阶段投加,由于絮凝剂为高分子聚合物,黏度高,絮凝剂在溶液中扩散接触不充分;而在多级絮凝过程中,快搅阶段投加一部分絮凝剂,慢搅阶段继续投加,快搅过程利于絮凝剂在原水中更好地扩散,促进絮体颗粒脱稳,提高胶体颗粒与高分子絮凝剂的碰撞几率。虽然快搅过程由于水力剪切作用不能形成较大絮体,但是快搅阶段胶体颗粒已经

失稳。之后慢搅及沉淀阶段,水力剪切力减弱,胶粒和细微悬浮物依靠高分子聚合链作用,使絮体进一步成长^[12]。

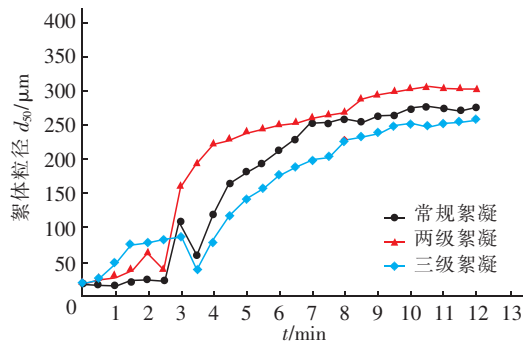


图2 常规絮凝和多级絮凝过程中絮体粒径的变化

Fig.2 Change of floc particle size during conventional flocculation and multi-stage flocculation

对比图1和图2中多级絮凝出水浊度和絮体粒径的变化,多级絮凝投加方式的出水浊度低于常规絮凝,多级絮凝中两级絮凝和三级絮凝的出水浊度相差无几,但是通过絮凝过程的粒径变化发现,两级絮凝更好地实现了胶体失稳和絮体成长的过程。三级絮凝絮体的成长效果差于常规絮凝,原因可能是快搅阶段水力剪切力对絮体结构的破坏时间长,絮体结构内部所形成的结合键与聚合物链被破坏严重,慢搅阶段再次添加絮凝剂的剂量较少,形成的H键数量少,结合键较弱,导致絮体成长速度慢。而两级絮凝,絮体承受剪切力时间短,结合键与聚合物链被破坏较轻,再次添加絮凝剂可以有效地增加其中H键的数量,保证了絮体的增长^[13]。

表1中不同絮凝过程的絮体特性更加验证了多级絮凝能够有效提高絮凝效果与絮体特性。与常规絮凝相比,两级絮凝的絮体成长速率增加了12.67%,平均粒径增加了30 μm ,沉降速率增加了36.74%,絮体密度增加到1.123 4 g/cm^3 ;与常规絮凝相比,三级絮凝的絮体成长速率和粒径均有所下降,但沉降速率和密度均优于常规絮凝;对比两级和三级絮凝,两级絮凝较三级絮凝能够提前2 min达到最优沉降效果与污染物去除效果,同时两级絮凝的絮体特性均优于三级絮凝。综上所述,两级絮凝可以更有效地增加絮体的密实度与沉降速率,进而更加有效地实现固液分离,实现良好的絮凝效果,因此本实验选择两级絮凝方式进行后续研究。

表 1 常规絮凝和多级絮凝的絮体性能

Tab.1 Floc performance in conventional flocculation and multi-stage flocculation

项 目	絮体比成长速率	半径粒径/ μm	沉降速率/ $(\text{NTU}\cdot\text{s}^{-1})$	二维分形维数	絮体密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
常规絮凝	49.57	275	0.781	1.85	1.081 0
两级絮凝	55.85	305	1.068	1.91	1.123 4
三级絮凝	42.06	260	0.864	1.87	1.103 6

2.3 两级絮凝的影响因素

2.3.1 絮凝剂投加间隔

在絮凝剂总投加量为 2 mg/L、分级投加比为 1:1 条件下,研究絮凝剂投加间隔对出水浊度和絮体特性的影响,结果见图 3。由图 3(a)可知,随着絮凝剂投加间隔的延长,出水浊度呈先下降后上升的趋势,而絮体沉降速率与出水浊度呈现负相关性,先缓慢升高后迅速降低,在投加间隔为 240 s 时,出水浊度达到最低,为 15.34 NTU,絮体沉降速率达到最高,为 1.1 NTU/s。当投加间隔<240 s 时,絮体沉降速率不断升高致使絮凝过程中固液分离效果不断提高,出水浊度逐渐降低;当投加间隔>240 s 时,絮体沉降速率降低,出水浊度开始升高,投加间隔为 360 s 时出水浊度较最低浊度增加了 53.3%,说明絮凝剂投加间隔对出水浊度有明显影响。

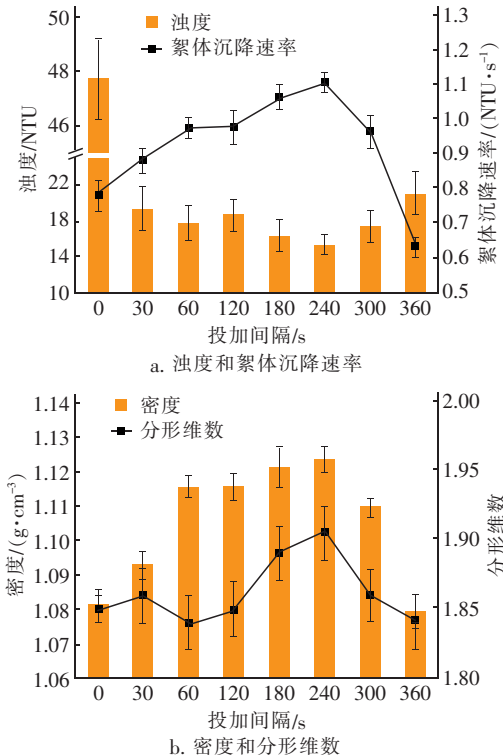


图 3 絮凝剂投加间隔对出水浊度和絮体特性的影响
Fig.3 Effect of flocculant dosing interval on effluent turbidity and floc characteristics

由图 3(b)可知,随着絮凝剂投加间隔的增加,絮体密度和分形维数的变化趋势呈现正相关性,均先上升后下降。这与郭艳等^[12]的研究结果一致。絮体的分形维数是一个很重要的参数,分形维数越低,絮体结构就越松散,有效密度就越低。在絮凝剂投加间隔为 240 s 时,絮体密度达到最大,为 1.123 4 g/cm^3 ,分形维数为 1.91。综上分析,确定两级絮凝的最佳絮凝剂投加间隔为 240 s。

2.3.2 絮凝剂投配比

在絮凝剂总投加量为 2.0 mg/L、投加间隔为 240 s 条件下,研究絮凝剂不同投比对出水浊度和絮体特性的影响,结果如图 4 所示。

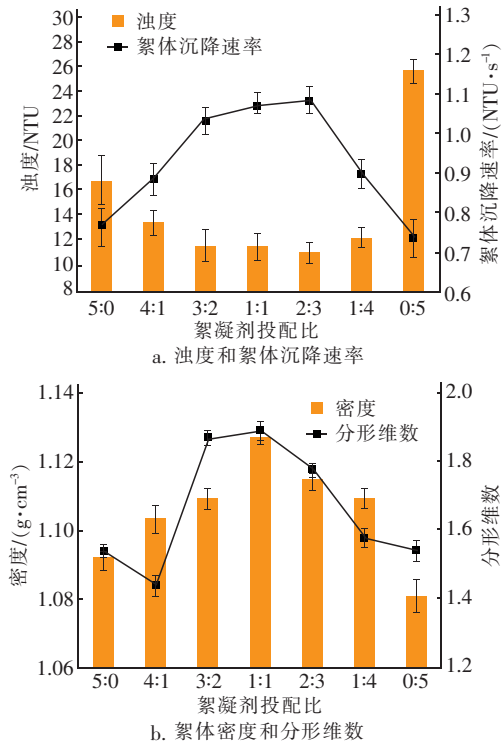


图 4 絮凝剂投加比对沉后水浊度和絮体特性的影响
Fig.4 Effect of flocculant dosing ratio on effluent turbidity and floc characteristics

由图 4(a)可知,随着絮凝剂第二级投加量的增加,出水浊度呈先下降后上升趋势,在投配比为 2:3 时出水浊度最低,为 11.30 NTU,在 3:2、1:1 两种投

配比下出水效果也比较好,出水浊度分别为11.62、11.56 NTU。絮体沉降速率的变化趋势与出水浊度呈现负相关性,在投配比为2:3时达到最大,为1.09 NTU/s。当投配比为5:0和4:1时,在第一级投加絮凝剂过多,快搅阶段充分混合,形成大量微小絮体,但是在第二级由微小絮体形成大絮体过程中,二次投加絮凝剂较少,絮体结构松散、沉降性能差。当投配比为0:5时,投药处于慢搅阶段,絮凝剂扩散不均匀,可利用的活性吸附点位少,絮凝剂利用率低,絮凝效果差。由此表明,当两级絮凝的药剂投配比分别为3:2、1:1、2:3时,絮凝效果较好。

由图4(b)可知,随着絮凝剂投配比的不断变化,絮体密度和分形维数的变化趋势呈现正相关性,絮体密度在1:1投配比下达到最高,为1.13 g/cm³,而且在投配比为3:2、1:1、2:3情况下,絮体分形维数相差无几,絮体密实度均较好。所以两级絮凝的较优药剂投配比为3:2、1:1、2:3,但是考虑到实际工程中操作条件与技术要求,选择1:1的投配比更有利于实现两级投加的絮凝效果。

絮体成长要经历微小絮体、结构松散的大絮体、絮体破碎重组动态平衡、絮体压缩密实稳定的过程,在两级絮凝过程中,絮凝剂投加间隔和投配比均会影响絮体特性参数,进而影响出水水质。投加间隔较短时,后加入的高分子絮凝剂与原有絮体发生吸附竞争作用,导致处于絮体破碎重组过程中的絮体结构被破坏,絮体密度降低,沉降速度变慢;投加间隔过长,又会导致首次投加形成的微小絮体承受剪切力时间太久,内部结合键与聚合物链破损严重。在两级投药过程中,一级投药形成微小絮体,二级投药加速微小絮体形成大絮体的过程。两级投药量的变化对絮体特性也会产生影响,因此合理选择两级絮凝投加间隔和药剂投配比对絮体成长过程十分重要。

2.4 絮体破碎再絮凝性能

不同絮凝方式下絮体破碎及恢复过程的在线粒度检测结果见图5。因为整个破碎再絮凝过程只有阴离子絮凝剂参与,所以吸附架桥和网捕卷扫为主要絮凝作用。由图5可知,常规絮凝与两级絮凝均经历了絮体逐渐成长,在7 min达到最大粒径,之后絮体破碎再逐渐恢复的过程。絮体破碎再恢复的实验现象与俞文正等^[6]的研究不同,其研究指出絮体在吸附架桥为主导的絮凝机理条件下,所形成

的絮体破碎后再絮凝时大小不能恢复到破碎前的水平,且剩余浊度增加。但张忠国等^[9]对水分散型阳离子PAM的絮凝性能分析发现,絮体具有较强的可逆性,在强力搅拌破碎后可迅速还原为结构密实、粒径较大的絮体,并迅速沉降。造成实验结果不同的原因主要是采用的絮凝剂不同,俞文正等^[6]的研究中采用聚合硫酸铝作为絮凝剂。絮凝剂不同,絮凝过程中所产生絮体的内部结合键形式、絮体密实度、颗粒大小、破碎后再絮凝的现象也不同。

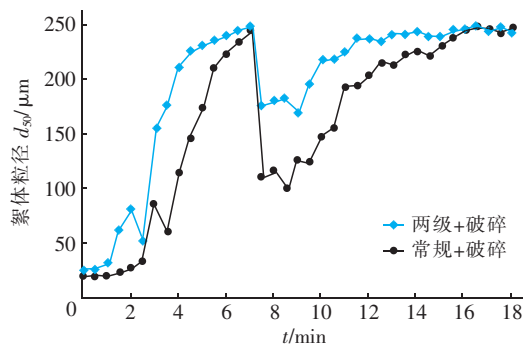


图5 絮体破碎再恢复过程中的粒径变化

Fig.5 Change of particle size during floc breakage and recovery

常规絮凝和两级絮凝在前7 min内均经历絮体成长、粒径逐渐变大的过程,在7 min时絮体粒径达到最大,分别为245、248 μm。不同的是,在快速搅拌絮体破碎时,常规絮凝破碎严重,破碎后最小粒径为102 μm,而两级絮凝的最小粒径为175 μm。慢搅恢复过程中虽然常规絮凝和两级絮凝均可恢复至破碎前的水平,但是两级絮凝在14 min时就可以恢复至初始水平,而常规絮凝在16 min时絮体粒径才得以恢复。由此可见,常规絮凝和分级絮凝对絮体破碎再成长过程具有一定的影响。

表2为常规絮凝和两级絮凝破碎前后的絮体特性参数变化。可以发现,两级絮凝的破碎前絮体成长速率要高于常规絮凝,破碎后絮体的恢复能力也优于常规絮凝。对比破碎前后的出水浊度可知,两种絮凝方式下破碎后的浊度并没有增加,而是略有降低。另外,对絮体的破碎因子(Bf)、恢复因子(Rf)、强度因子(Sf)进行分析发现,两级絮凝的絮体密实度较高,抗冲击负荷能力强,所以絮体破碎因子低,絮体强度因子高。相比之下,常规絮凝虽然也可以恢复至破碎前的水平,但是恢复时间长,絮体强度因子低于分级絮凝,证明常规絮凝破碎后再

絮凝所形成的絮体结构松散,絮体内部有较多的结合水,所形成的污泥含水率较高。

表 2 常规絮凝和两级絮凝破碎前后的絮体特性

Tab.2 Floc characteristics before and after breakage in conventional flocculation and two-stage flocculation

项 目	沉后水浊度/NTU		Bf/%	Rf/%	Sf/%	絮体成长速率/($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	
	破碎前	破碎后				破碎前	破碎后
常规絮凝	33.39	32.65	58.37	95.10	41.63	0.49	0.15
两级絮凝	15.74	13.25	31.85	94.94	68.15	0.73	0.25

综上,常规絮凝与两级絮凝的絮体破碎后均能恢复到初始水平,区别在于两级絮凝的絮体成长速率和破碎后恢复能力均优于常规絮凝,破碎后所形成的絮体强度要高于常规絮凝。如图 6 所示,絮体破碎后,粒径在 0~100 μm 的絮体增多,而粒径>400 μm 的絮体减少,说明絮体破碎再絮凝过程中不可避免地造成絮体簇-簇间的化学键和较低黏附力的活性点位发生破碎,形成颗粒较小的絮体,但破碎后裸露出的活性点位并未失活,破碎后 100~300 μm 的颗粒可以继续利用活性点位促进絮体成长^[13],所以絮体破碎后显示平均粒径可以恢复至破碎前的状态,但是破碎后 0~100 μm 的絮体颗粒在水力剪切力的作用下处于水体上层,较大的絮体处于水体下层,上层絮体颗粒均较小,此时颗粒间化学键数量少,架桥能力弱,絮体强度无法大于破碎剪切力,导致小颗粒增多。APAM 的分级投加,对絮体抗破碎能力和破碎后再絮凝能力有显著影响,两次投加 APAM,絮体成长快,密实度高,絮体破碎后 APAM 表面被包裹的面积减少,裸露面积变大,吸附架桥能力变大,因此两级絮凝的破碎后再絮凝能力更强。

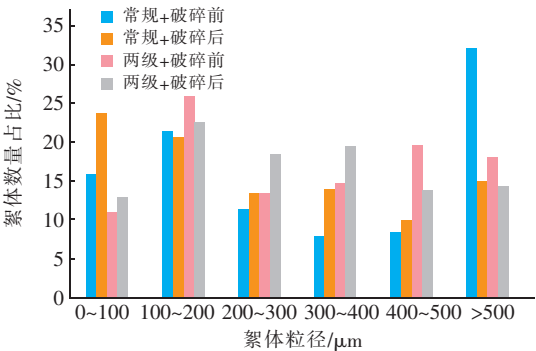


图 6 絮体破碎前后的粒径分布

Fig.6 Distribution of floc size before and after floc breakage

2.5 常规絮凝和两级絮凝的污泥脱水性能

絮凝剂投加量对滤饼含水率和滤液浊度的影响见图 7。随着 APAM 投加量的增加,污泥颗粒碰

撞几率变大,有利于吸附架桥作用,但当 APAM 投加过量时,会导致污泥黏度变大,不利于污泥脱水^[14]。当 APAM 投加量为 60 mg/L 时,对常规絮凝产生的污泥调理效果较好,滤饼含水率为 76.1%,滤液浊度为 11.2 NTU;而当 APAM 投加量为 40 mg/L 时,两级絮凝产生的污泥滤饼含水率就可达到 75.5%,滤液浊度为 10.5 NTU。结合两级絮凝的絮体特性可知,两级絮凝产生的絮体密实度高,污泥含水率较低,在进一步调理时,只需要投加少量的 APAM 就可以达到较优的污泥脱水效果。因此改变絮凝剂投加方式,可以减少 APAM 药剂投加量,同时也可以提高污泥脱水率,使污泥减量化、用药减量化,有利于污水处理向低碳、节能、高效的方向发展。

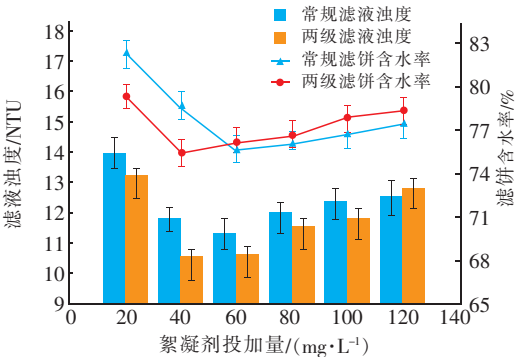


图 7 絮凝剂投加量对滤饼含水率和浊度的影响

Fig.7 Effect of flocculant dosage on water content of filter cake and filtrate turbidity

2.6 絮凝机理分析

絮凝过程中,絮凝剂可以诱导胶体小颗粒快速聚集,提高碰撞速率,在吸附架桥机理主导下的絮凝过程,胶体表面产生的活性点位以及高分子聚合物链的长度影响絮体效能与出水效果。如图 8 所示,常规絮凝过程中,在慢搅阶段加入 APAM,胶体脱稳与吸附架桥均发生在慢搅阶段,APAM 为高分子聚合物,慢搅阶段不利于其扩散,虽然在活性点位和聚合物链的作用下可以产生较大絮体,但是会出现大絮体支链多、长而且末端絮体较小的现象。

长链结构的絮体颗粒价键之间的结合力弱,絮体结构松散、密实度低、沉降性能差。而两级絮凝在快搅阶段提前投加絮凝剂,一方面絮凝剂在原水中能得到充分扩散,胶体脱稳产生大量的活性点位,另一方面快搅阶段适当的水流剪切破碎,使絮体颗粒间形成短链聚合物,短链聚合物连接胶体颗粒,内部结合键强度高,结构紧密,但形成的絮体微小,因此在慢搅阶段继续投加絮凝剂,加速微小絮体成长,使得絮体沉降性能提高,最终实现了良好的出水效果。

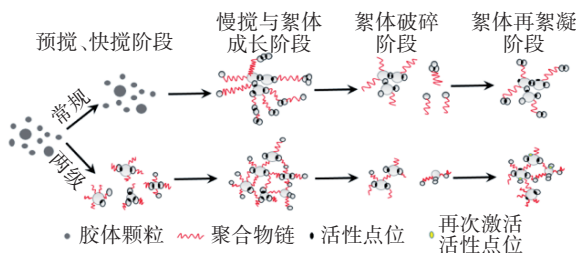


图8 常规絮凝与两级絮凝的絮体形成、破碎和再形成过程
Fig.8 Floc formation, breakage and reformation during conventional flocculation and two-stage flocculation

絮体破碎再絮凝阶段,由于较强的水流剪切力作用,常规絮凝中长链聚合物结构断裂,粒径在0~100 μm 的絮体增多,粒径>400 μm 的絮体减少,破碎过程絮体的簇-簇间的化学键和较低黏附力的活性点位发生破碎,形成颗粒较小的絮体,但破碎后裸露出的活性点位并未全部失活,100~300 μm 的颗粒可以继续利用未失活的活性点位促进絮体成长,所以絮体破碎后平均粒径可以恢复至破碎前的状态。在两级絮凝过程中,絮体结构密实,内部所形成的结合键强度高且多为短链连接,虽然在剪切力作用下发生破碎,但破碎后絮体粒径明显大于常规絮凝;在再絮凝阶段,大于400 μm 的絮体减少,200~400 μm 的絮体明显增多,表明破碎过程多为大絮体的破碎;200~400 μm 的絮体颗粒可以利用未失活的活性点位和聚合物链再次吸附絮体颗粒,从而恢复至破碎前的状态。

3 结论

① 在相同投药量下,两级絮凝的出水浊度低于三级絮凝和常规絮凝,在最少APAM投加量(2 mg/L)下达到最低的出水浊度(19.53 NTU);与常规絮凝相比,两级絮凝的絮体成长速率增加12.67%,平均粒径增加30 μm ,沉降速率增加36.74%。因

此,APAM的两级投加可以显著提高絮凝效能、絮体密实度和沉降性能。

② 两级絮凝的药剂投加间隔与投配比对出水浊度与絮体特性有显著影响,在絮凝剂投加间隔为240 s、投配比1:1条件下两级絮凝效能最优,出水浊度为15.34 NTU,絮体沉降速率为1.1 NTU/s,絮体密度达到1.123 4 g/cm³。

③ 絮体破碎再絮凝过程中,两级絮凝与常规絮凝的絮体破碎后均能恢复至破碎前的水平,破碎后小粒径絮体增多,大粒径絮体减少,但破碎前后出水浊度无明显变化。两级絮凝的絮体强度因子(68.15%)大于常规絮凝(41.63%),说明两级絮凝的絮体结构密实、强度高、抗水力剪切能力强。

④ 在吸附架桥机理主导的絮凝过程中,内部结合键形成的活性点位与高分子聚合物链的长度影响着两级絮凝与常规絮凝的絮体颗粒与结构变化。两级絮凝絮体颗粒内部由于短链聚合物结合力强、内部结合键数量多,其絮体密实度高,破碎过程不易发生断裂。絮体破碎再絮凝过程中,大分子胶体颗粒可以利用聚合物链与未失活的活性点位再次促进絮体成长。

⑤ 当APAM投加量为60 mg/L时,对常规絮凝产生的污泥调理效果较好,滤饼含水率为76.1%、滤液浊度为11.2 NTU;当APAM投加量为40 mg/L时,对两级絮凝产生的污泥调理效果最好,滤饼含水率为75.5%、滤液浊度为10.5 NTU。两级絮凝产生的污泥只需要投加少量的APAM就可以达到较优的脱水效果,使污泥减量化、用药减量化,有利于污水处理向低碳、节能、高效的方向发展。

参考文献:

- [1] 吉青杰. 用强化混凝技术改善水处理效果的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2005.
JI Qingjie. Study on Improving Water Treatment Effect by Enhanced Coagulation Technology [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2005 (in Chinese).
- [2] 方晓博, 杨艳玲, 李星, 等. 分级混凝的除浊效能与絮体特性研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(3): 86-90.
FANG Xiaobo, YANG Yanling, LI Xing, et al. Study on the turbidity removal efficiency and floc characteristics of grading coagulation process [J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(3): 86-90

- (in Chinese).
- [3] 李金滢,赵仲宇. 强化接触絮凝工艺处理微污染原水试验研究[J]. 中国给水排水, 2016, 32(11): 61-63.
LI Jinfu, ZHAO Zhongyu. Enhanced contact flocculation process for treatment of micro-polluted raw water[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(11): 61-63 (in Chinese).
- [4] 时真男,陈伯俭,唐锋兵,等. 预氧化强化混凝工艺处理南水北调-水库掺混原水[J]. 中国给水排水, 2020, 36(9): 36-41.
SHI Zhennan, CHEN Bojian, TANG Fengbing, *et al.* Treatment of source water from South-to-North Water Diversion Project mixed with reservoir water by pre-oxidation enhanced coagulation process [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(9): 36-41(in Chinese).
- [5] SAHU O, MAZUMDAR B, CHAUDHARI P K. Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21: 2397-2413.
- [6] 俞文正,杨艳玲,孙敏,等. 温度和初始颗粒大小对絮体破碎再絮凝的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2010, 42(10): 1572-1576.
YU Wenzheng, YANG Yanling, SUN Min, *et al.* Influence of temperature and the size of initial particles on flocs breakage and re-growth [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2010, 42(10): 1572-1576 (in Chinese).
- [7] 周志伟. 污泥回流强化混凝处理低温低浊水试验研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2012.
ZHOU Zhiwei. Experimental Study on Low Temperature and Low Turbidity Water Treatment by Enhanced Coagulation of Recycling Sludge [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2012 (in Chinese).
- [8] 张晶,张林华,姜冬冬,等. 信号分子对高负荷UASB中ANAMMOX颗粒特性的影响[J]. 中国环境科学, 2018, 38(2): 532-541.
ZHANG Jing, ZHANG Linhua, JIANG Dongdong, *et al.* The effects of signal molecules on the characteristics of ANAMMOX granules in high-loaded UASB reactors [J]. China Environmental Science, 2018, 38(2): 532-541 (in Chinese).
- [9] 张忠国,栾兆坤,赵颖,等. 聚合氯化铝(PACl)混凝絮体的破碎与恢复[J]. 环境科学, 2007, 28(2): 346-351.
ZHANG Zhongguo, LUAN Zhaokun, ZHAO Ying, *et al.* Breakage and regrowth of flocs coagulation with polyaluminum chloride [J]. Environmental Science, 2007, 28(2): 346-351 (in Chinese).
- [10] KUMARI M, GUPTA S K. A novel process of adsorption cum enhanced coagulation-flocculation spiked with magnetic nanoadsorbents for the removal of aromatic and hydrophobic fraction of natural organic matter along with turbidity from drinking water [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 244: 118899.
- [11] 王东升,安广宇,刘丽冰,等. Al_3 的分子学及其在环境工程中的应用[J]. 环境工程学报, 2018, 12(6): 1565-1584.
WANG Dongsheng, AN Guangyu, LIU Libing, *et al.* Molecules of Al_3 and its application in environmental engineering [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(6): 1565-1584 (in Chinese).
- [12] 郭艳,杨艳玲,李星,等. 三种常见混凝机理为主导条件下絮体特性研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(1): 150-155.
WU Yan, YANG Yanling, LI Xing, *et al.* Study on flocs characteristics under three common dominant coagulation mechanisms [J]. China Environmental Science, 2014, 34(1): 150-155 (in Chinese).
- [13] WANG Z, NAN J, YAO M, *et al.* Effect of additional polyaluminum chloride and polyacrylamide on the evolution of floc characteristics during floc breakage and re-growth process [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 173: 144-150.
- [14] 黄申斌. 城市污水处理厂剩余污泥处置的资源化利用效果研究[J]. 环境科学与管理, 2019, 44(10): 87-91.
HUANG Shenbin. Analysis on utilization effect of surplus sludge disposal in municipal sewage treatment plants [J]. Environmental Science and Management, 2019, 44(10): 87-91 (in Chinese).

作者简介:孙志涛(1995-),男,河北承德人,硕士研究生,研究方向为混凝与磁混凝机理。

E-mail:928654246@qq.com

收稿日期:2020-05-19

修回日期:2020-07-30

(编辑:刘贵春)