

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.15.010

磁混凝对黑臭水体中污染物的去除特性

方 华^{1,2}, 杨 顺¹, 赵金字¹, 李吴波¹, 于江华^{1,2}

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院 大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏南京 210044; 2. 南京信息工程大学 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究实验室, 江苏 南京 210044)

摘 要: 在工艺优化基础上,深入开展了混凝、磁混凝、回流磁泥混凝3种工艺对黑臭水体中污染物的去除特性与机制研究。结果表明,微米级磁种粒径对磁混凝除浊效果影响不显著,快搅阶段投加磁种和回流磁泥的除污效果较好。磁混凝和回流磁泥混凝主要通过提高不溶性污染物的去除能力来强化对黑臭水体中氨氮、总磷和COD等指标的去除效果。磁混凝和回流磁泥混凝可形成更为致密、紧实的磁性絮体,可大幅提升沉降速度。回流磁泥可使水中微粒表面电位显著下降,大幅减少混凝剂投加量。

关键词: 磁混凝; 回流磁泥; 黑臭水体; 除污效能; 混凝机制

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)15-0070-05

Characteristics of Magnetic Coagulation for Pollutants Removal from Black and Odorous Water

FANG Hua^{1,2}, YANG Shun¹, ZHAO Jin-yu¹, LI Wu-bo¹, YU Jiang-hua^{1,2}

(1. Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technologies, School of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environmental Monitoring & Pollution Control, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: This paper investigated the characteristics and mechanism of three processes including coagulation, magnetic coagulation and magnetic coagulation with mud reflux for pollutants removal from black and odorous water on the basis of process optimization. The particle size of micron magnetic seeds had no significant effect on the turbidity removal performance of magnetic coagulation, and the pollutants removal performance was better when adding magnetic seed and refluxing magnetic mud in rapid stirring stage. Magnetic coagulation and magnetic coagulation with mud reflux enhanced the removal performance of ammonia nitrogen, total phosphorus and COD from black and odorous water by improving the removal ability of insoluble pollutants. Magnetic coagulation and magnetic coagulation with mud reflux formed denser and more compact magnetic floc, which greatly improved the settling velocity. The returned magnetic mud significantly decreased the surface potential of colloidal particles in water, and thus greatly

基金项目: 国家重点研发计划项目(20180300048); 江苏省研究生实践创新计划项目(SJCX20_0306)

通信作者: 方华 E-mail: fanghua@nuist.edu.cn

reduced the dosage of coagulant.

Key words: magnetic coagulation; magnetic mud reflux; black and odorous water; pollutants removal efficiency; coagulation mechanism

磁混凝工艺是将混凝与磁分离过程相结合的一种新型水处理技术,其既可加速絮体下沉、缩短沉降时间,又可同步强化混凝除污效能^[1]。该工艺已被广泛应用于重金属废水处理、污水厂提标改造和黑臭水体旁路治理等领域^[2-3]。但其在应用中也存在投药量大、产泥量高、磁种分离回收困难、能耗高等问题^[4]。鉴于此,可将经磁混凝沉淀后形成的磁性污泥直接回流至混凝段,形成回流磁泥混凝工艺,既可简化污泥中磁种分离回收过程、降低能耗,也可充分利用污泥的絮凝活性,减少药剂投量。笔者以黑臭水体为研究对象,在优化混凝、磁混凝和回流磁泥混凝工艺条件的基础上,分析了3种工艺的除污特性和机制,旨在为快速、高效的黑臭水体处理新技术的开发和应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 实验用水与试剂

实验用水取自南京市江北新区某受污染河流,水质常年属于轻度黑臭,主要水质指标如下:pH为6.8~7.1,浊度为40~60 NTU, NH_4^+-N 为8~12 mg/L, TP为0.5~2 mg/L, COD为42~90 mg/L。

实验试剂:聚合氯化铝(PAC),工业级,配制浓度为2 g/L的水溶液待用;聚丙烯酰胺(PAM),工业级,配制浓度为0.1 g/L的水溶液待用;磁种为工业级 Fe_3O_4 粉末,粒径分别为18、25、48 μm ;所用回流磁泥为磁混凝所得沉淀物,浓度以磁种含量计。

1.2 实验方法

采用六联电动搅拌机开展实验。混凝条件:先投加PAC,300 r/min快搅1 min;再投加PAM,120 r/min中搅3 min;后60 r/min慢搅5 min;静沉5 min后,在液面下2 cm处取样。磁混凝和回流磁泥混凝实验中,分别在混凝过程中投加磁种和回流磁泥。

对絮体进行冷冻干燥处理,采用光学显微镜观察絮体的形貌,并捕集图像。将混凝出水置于500 mL的量筒中,混匀后测定沉降120 s时浑液面的下降高度,计算絮体沉降速度。

1.3 分析项目及方法

氨氮、总磷和COD均采用标准方法进行测定,

pH采用pH计测定,浊度采用浊度仪测定,颗粒表面Zeta电位采用马尔文Zetasizer Nano ZS纳米粒度及Zeta电位分析仪测定。

2 结果与讨论

2.1 磁种投加条件

在PAC和PAM投加量分别为80和0.1 mg/L的条件下,当磁种投加量为100和500 mg/L时,对于中等浊度的黑臭原水,粒径为18、25、48 μm 磁种的磁混凝出水浊度均可降至3 NTU以下,除浊效果较好,可见磁种粒径对磁混凝效果的影响不显著。磁混凝中,磁种可通过成核作用与脱稳胶体形成磁性絮体。磁种粒径越小则比表面积越大,更容易形成磁性絮体;但粒径过小,磁种间的团聚作用增强,则会削弱其与胶体间的絮凝。实验采用的磁种均为微米级,可有效形成絮体,促进沉降,因此差异不大,这也与相关研究的结果一致^[5]。

磁种投加阶段和投加量对出水浊度的影响如图1所示。

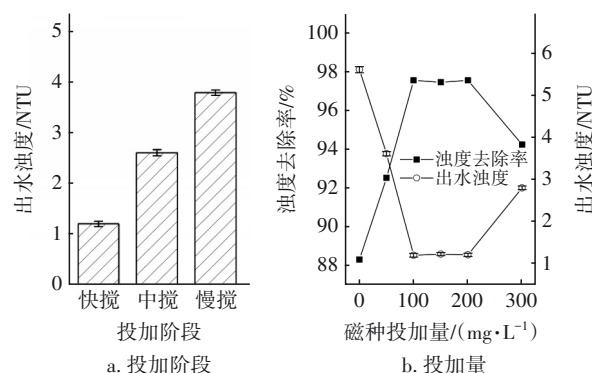


图1 磁种投加阶段和投加量对出水浊度的影响

Fig.1 Effect of magnetic seed dosing stage and dosage on effluent turbidity

从图1(a)可知,磁种投加阶段不同,则出水浊度也不同,出水浊度由小到大的投加阶段排序为快搅、中搅、慢搅。快搅阶段投加磁种,可利用较大速度梯度增加其与脱稳胶粒碰撞的几率,有利于磁性絮体的形成。从图1(b)可知,投加磁种后,混凝除浊效果显著改善。随着磁种投加量的增加,浊度去除率先快速上升后趋于稳定,最后呈下降趋势。磁

种投加量高反而会引起磁混凝除污效果下降,这可能是由于过量投加磁种会导致磁种间的团聚,从而减少了其对胶体絮凝的促进作用^[6]。针对该黑臭水体,选择磁种粒径为48 μm 、快搅阶段投加、投加量为100 mg/L 可获得较优的磁混凝除污效果。

2.2 回流磁泥投加条件

回流磁泥回流阶段和投加量对出水浊度的影响如图2所示。从图2(a)可以看出,快搅阶段投加回流磁泥的除污效果小幅优于其他投加阶段,与磁混凝中的规律一致。快搅阶段桨片转速高,可使回流磁泥充分破碎,磁种与絮体有效分离,有助于混凝过程中磁性絮体的产生,保障了处理效果。而中、低速搅拌阶段投加回流磁泥时,部分未分解的回流磁泥会因粒径和密度较大而直接沉降,使大量磁种无法参与后续混凝过程,因而不能对混凝起到促进作用,这也与相关研究的结果一致^[7]。由图2(b)可知,随着回流磁泥投加量的增加,浊度去除率呈现先上升后下降的趋势。当回流磁泥投加量约为300 mg/L 时,浊度去除率达到较优值。这可能是因为磁泥回流带入了大量絮体,过量絮体不能被再次混凝而充分去除,导致了出水水质变差。综合来看,磁泥回流至快搅阶段投加且投加量为300 mg/L 时,回流磁泥的混凝效果较佳。

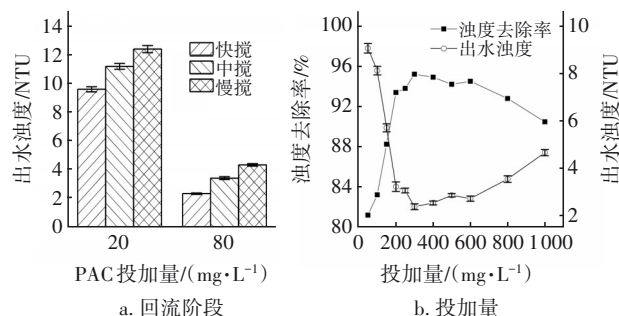


图2 回流磁泥回流阶段和投加量对出水浊度的影响

Fig.2 Effect of return stage and dosage of magnetic mud on effluent turbidity

2.3 混凝剂投加量的影响

PAC投加量对出水浊度的影响如图3所示。可知,随PAC投加量的增加,3种混凝工艺对浊度的去除率均呈现先上升后稳定的趋势。混凝、磁混凝、回流磁泥混凝分别在PAC投加量约为120、80、40 mg/L 时,浊度去除效果较优,且去除率相近,分别为91%、97%、95%。而在低混凝剂投加量条件下,回流磁泥混凝和磁混凝对浊度的去除率大幅高于常

规混凝,表现出显著的强化混凝作用。达到相同除污效果时,回流磁泥混凝可大幅节约混凝剂用量,降低药剂成本,技术经济优势明显。

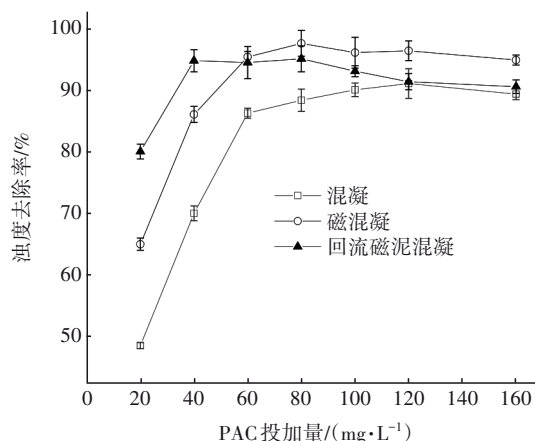


图3 PAC投加量对出水浊度的影响

Fig.3 Effect of PAC dosage on effluent turbidity

2.4 污染物去除特性

以优化后工艺条件开展混凝、磁混凝、回流磁泥混凝实验,3种混凝工艺的除污特性如图4所示。

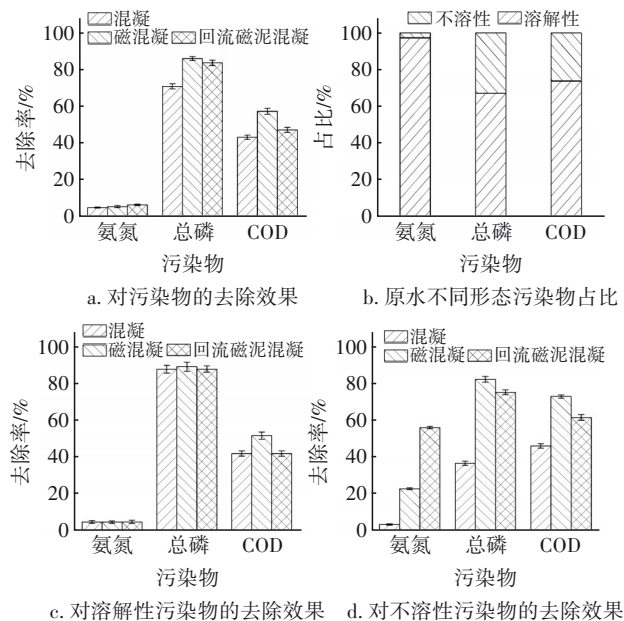


图4 3种混凝工艺的除污特性

Fig.4 Pollutants removal characteristics of three coagulation processes

从图4(a)可以看出,3种混凝工艺对不同污染物的去除效果呈现一致的规律,即对总磷的去除率较高(>70%),对COD的去除效果较显著(>40%),但对氨氮的去除效果较差(<10%)。磁混凝和回流磁泥混凝对不同污染指标的去除效果均在一定程

度上高于常规混凝。从图4(b)可知,原水中构成氨氮、总磷和COD的污染物均主要以溶解态存在,且溶解态占比表现为氨氮>COD>总磷,这与不同工艺对不同污染物的去除效果正好相反。从图4(c)、(d)可知,3种混凝工艺对溶解性污染物的去除效果较为接近,且除总磷外(其去除机制为化学除磷^[8]),均显著低于对不溶性污染物的去除效果。而磁混凝和回流磁泥混凝对不溶性污染物的去除显著优于常规混凝。这一方面表明,混凝工艺去除的对象主要是不溶性物质,而对溶解性污染物的去除能力较弱^[9],既解释了不同污染指标间去除效能的差异,也证实了磁混凝和回流磁泥混凝的主要除污机制和去除对象仍与常规混凝相一致;另一方面表明,磁混凝和回流磁泥混凝主要是通过提高对不溶性物质的去除能力来强化混凝效果。

磁混凝对总磷和COD的去除效果小幅优于回流磁泥混凝,是由于PAC投加量大,且回流磁泥中含有前期去除的污染物,可能会在新一轮混凝中释放出来,对出水水质造成不利影响。3种混凝工艺对黑臭水体中氨氮的去除能力很弱,因此强化氨氮的去除应成为后续磁混凝工艺改进的重要方向。

2.5 絮体的形貌和沉速

3种混凝絮体的形貌和沉速如图5所示。

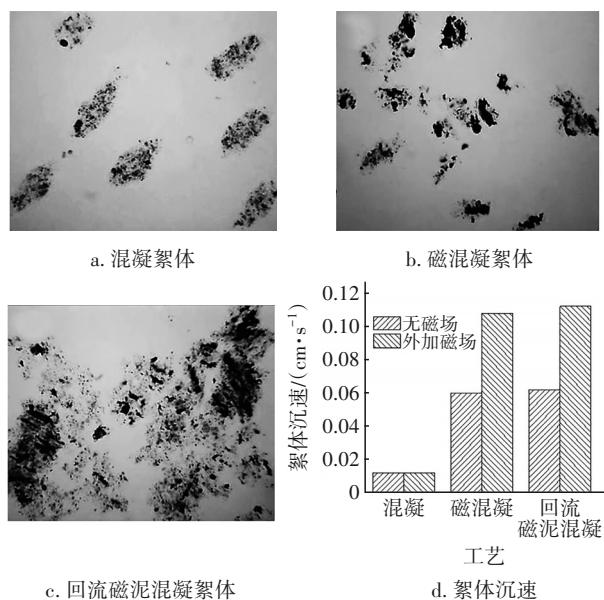


图5 絮体的形貌与沉速

Fig.5 Morphology and settling velocity of floc

相较于结构较为松散的混凝絮体,磁混凝絮体的结构更为致密紧凑,磁种(黑色)均匀分布在整

絮体中。而回流磁泥混凝中,絮体尺寸更大、浓度更高,但较磁混凝絮体松散。这一方面表明,回流磁泥混凝具有较高的絮体浓度,可利用接触絮凝作用提升混凝效果;但另一方面,高絮体浓度也可能在沉降过程中造成部分微小絮体的逃逸,进而使得沉淀后出水水质下降^[10]。从图5(d)可知,磁混凝和回流磁泥混凝絮体的沉速相当,且大幅快于混凝絮体。无磁场和外加磁场条件下,两种磁性絮体的沉速分别可达混凝絮体沉速的5倍和9倍左右,可见磁性絮体具有更大的密度,可大幅加快絮体的沉降速度,外加磁场则可进一步加速沉降。磁混凝在沉降时长方面较常规混凝具有明显优势。

2.6 絮体表面电位

3种工艺Zeta电位的变化如图6所示。加入磁种和回流磁泥均可使微粒表面Zeta电位的绝对值减小;加入PAC后,微粒表面Zeta电位的绝对值大幅下降,并趋近于零。由磁种表面Zeta电位随pH的变化可知,磁种等电点约为pH=7.30,而实验所用原水pH约为6.97(低于等电点),因此磁种在混凝体系中呈正电性,对原水中带负电的微粒具有一定电性中和作用,使其Zeta电位绝对值下降。而回流磁泥中微粒接近电中性(同沉降后微粒),且可能含有活性混凝剂成分,可通过吸附电中和以及压缩双电层等凝聚机制,使反应体系中胶体微粒的Zeta电位显著下降。这也解释了回流磁泥混凝可降低混凝剂投加量的原因。

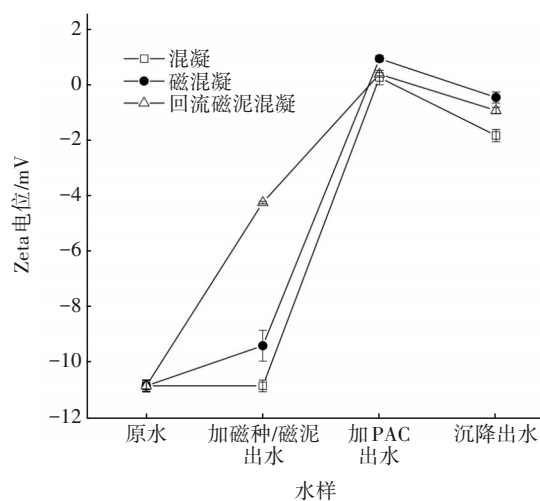


图6 3种工艺Zeta电位的变化

Fig.6 Change of Zeta potential of three processes

3 结论

① 磁种粒径对磁混凝除浊效果的影响不显

著,在快搅阶段投加且投加量为100 mg/L时可获得较优的磁混凝效果。磁泥回流至快搅阶段且投加量为300 mg/L时,回流磁泥的混凝效果较佳。投加磁种和回流磁泥可强化混凝效果,且回流磁泥混凝可大幅节约混凝剂用量。

② 磁混凝和回流磁泥混凝对黑臭水体中氨氮、总磷和COD等污染物的去除效能均高于常规混凝。磁混凝可促进对不溶性污染物的去除,但对溶解性有机物的去除效果改善不显著。提升氨氮去除效果是后续磁混凝工艺改进的重要方向。

③ 相较于常规混凝,磁混凝和回流磁泥混凝可形成更为致密紧实的磁性絮体,沉降速度大幅提升。加入磁种和回流磁泥均可使水中微粒表面Zeta电位的绝对值下降,从而减少了混凝剂投加量。

参考文献:

- [1] 黑国翔. CoMag磁混凝工艺在一级A提标改造中的应用[J]. 中国给水排水, 2011, 27(22): 97-99.
HEI Guoxiang. Application of CoMag magnetic coagulation to upgrading for first level A criteria [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(22): 97-99(in Chinese).
- [2] 魏锋, 曹名帅. 改良型氧化沟+磁混凝沉淀工艺用于污水处理厂扩容提标[J]. 中国给水排水, 2019, 35(18): 55-57, 63.
WEI Feng, CAO Mingshuai. Application of improved oxidation ditch and magnetic coagulation sedimentation process in expansion and upgrading of WWTP [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(18): 55-57, 63 (in Chinese).
- [3] 郁片红. 磁混凝/强化耦合生物膜工艺用于河道水质提升[J]. 中国给水排水, 2019, 35(18): 83-87.
YU Pianhong. Application of magnetic coagulation sedimentation/enhanced hybrid biofilm reactor in river water quality improvement [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(18): 83-87(in Chinese).
- [4] ZHANG H Y, YANG L, ZANG X M, *et al.* Effect of shear rate on floc characteristics and concentration factors for the harvesting of *Chlorella vulgaris* using coagulation-flocculation-sedimentation [J]. Science of the Total Environment, 2019, 688: 811-817.
- [5] 王晓杰, 董文艺, 王宏杰, 等. 磁絮凝工艺处理受污染河水研究[J]. 水处理技术, 2018, 44(5): 75-78, 83.
WANG Xiaojie, DONG Wenyi, WANG Hongjie, *et al.* Study on treatment of polluted river water by magnetic flocculation process [J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(5): 75-78, 83(in Chinese).
- [6] 阳旭, 甘树, 闻圣, 等. 高浊度原水磁加载混凝应急饮用水处理实验研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(9): 104-108.
YANG Xu, GAN Shu, WEN Sheng, *et al.* Experimental study on magnetic coagulation technology for emergency drinking water treatment of high-turbidity raw water[J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(9): 104-108(in Chinese).
- [7] 涂家勇. 水厂污泥回流强化低浊微污染水混凝效果试验研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016: 14-15.
TU Jiayong. Effect Study on Enhanced Coagulation of Low Turbidity and Micro-polluted Water by Sludge Reflux in Waterworks [D]. Changsha: Hunan University, 2016: 14-15 (in Chinese).
- [8] 王少康, 程方, 郭兴芳, 等. 磁粉在磁加载混凝深度除磷中的作用机理分析[J]. 环境工程学报, 2019, 13(2): 302-309.
WANG Shaokang, CHENG Fang, GUO Xingfang, *et al.* Mechanism analysis of magnetic powder function in deep phosphorus removal by magnetic coagulation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(2): 302-309(in Chinese).
- [9] 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.
- [10] LV M, ZHANG Z H, ZENG J Y, *et al.* Roles of magnetic particles in magnetic seeding coagulation-flocculation process for surface water treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 212: 337-343.

作者简介: 方华(1976-), 男, 江苏无锡人, 博士, 副教授, 主要从事水污染控制理论与技术方面的科研与教学工作。

E-mail: fanghua@nuist.edu.cn

收稿日期: 2021-01-24

修回日期: 2021-02-10

(编辑: 任莹莹)