

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.07.003

# 复合磁种混凝与磁混凝处理黑臭水体效能比较

李璇<sup>1</sup>, 刘武平<sup>2</sup>, 周琼<sup>3</sup>, 方华<sup>3</sup>, 杨顺<sup>3</sup>, 赵金字<sup>3</sup>

(1. 江苏省环境工程技术有限公司, 江苏 南京 210019; 2. 中国市政工程西南设计研究总院有限公司, 四川 成都 610081; 3. 南京信息工程大学 环境科学与工程学院, 江苏 南京 210044)

**摘要:** 在制备和表征纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -沸石复合磁种的基础上,系统比较了混凝、磁混凝和复合磁种混凝三种工艺对黑臭水体的处理效能。结果表明,复合磁种中铁元素含量约为20.0%,沸石的骨架结构和成分未被改变。聚合氯化铝(PAC)和磁种投加量分别为60 mg/L和1~2 g/L时,磁混凝和复合磁种混凝可获得较优的黑臭水体处理效果。磁混凝可强化混凝效果,提高对浊度、TP和COD的去除率,但无法有效去除氨氮;复合磁种混凝可有效去除水中氨氮,全面提升出水水质。黑臭水体中的污染物主要以溶解态形式存在,混凝和磁混凝不能有效去除溶解性污染物,因此对氨氮和COD的去除效果较差;但可通过化学除磷获得较高的TP去除率。复合磁种混凝可利用沸石的离子交换和吸附作用强化对溶解性污染物的去除,获得较好的氨氮和COD去除效果;同时,还可利用负载的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 实现极限除磷。

**关键词:** 磁混凝; 复合磁种; 沸石; 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 黑臭水体

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)07-0013-06

## Comparison of Treatment Efficiency of Composite Magnetic Seed Coagulation and Magnetic Coagulation on Black and Odorous Water

LI Xuan<sup>1</sup>, LIU Wu-ping<sup>2</sup>, ZHOU Qiong<sup>3</sup>, FANG Hua<sup>3</sup>, YANG Shun<sup>3</sup>, ZHAO Jin-yu<sup>3</sup>

(1. Jiangsu Environmental Engineering Technology Co. Ltd., Nanjing 210019, China;  
2. Southwest Municipal Engineering Design & Research Institute of China, Chengdu 610081, China; 3. School of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

**Abstract:** Based on preparation and characterization of nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and zeolite composite magnetic seed, the treatment efficiency of coagulation, magnetic coagulation and composite magnetic seed coagulation on black and odorous water was compared. The results showed that the content of iron in the composite magnetic seed was about 20.0%, and the skeleton structure and composition of zeolite were not changed. When PAC dosage was 60 mg/L and magnetic seed dosage was 1-2 g/L, magnetic coagulation and composite magnetic seed coagulation could obtain optimal removal effects on black and odorous water. Magnetic coagulation enhanced the coagulation effect and increased the removal rate of turbidity, TP and COD, but could not effectively remove ammonia nitrogen. The composite magnetic seed

基金项目: 江苏省自然科学基金资助面上项目(BK20221564); 江苏省环保集团科研项目(1001)

通信作者: 方华 E-mail: fanghua@nuist.edu.cn

coagulation effectively removed ammonia nitrogen in water and comprehensively improved effluent quality. The pollutants in black and odorous water mainly existed in the form of dissolved state, and coagulation and magnetic coagulation could not effectively remove dissolved pollutants, so the removal effects of ammonia nitrogen and COD were poor. However, higher TP removal rate was obtained through chemical phosphorus removal. Composite magnetic seed coagulation could strengthen the removal of dissolved pollutants by ion exchange and adsorption of zeolite, and obtained better ammonia nitrogen and COD removal. Moreover, composite magnetic seed coagulation achieved complete phosphorus removal by loaded nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

**Key words:** magnetic coagulation; composite magnetic seed; zeolite; nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; black and odorous water

磁混凝是通过在常规混凝过程中投加 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁种形成磁性絮体,利用重力或磁力实现快速固液分离的一种新型强化混凝技术<sup>[1]</sup>。磁种的加入可改善混凝效果、增加絮体密度、提高沉降速度,因此相较于常规混凝,磁混凝具有快捷、高效、混凝剂投加量小等优势,已在黑臭水体治理、污水深度处理和初期雨水净化等各类水处理工程中被大量应用<sup>[2-3]</sup>。但相关研究也发现,磁混凝对水中污染物的去除以悬浮物和胶体为主,对溶解性污染物,如黑臭水体中的氨氮和有机物的去除效能较低<sup>[4]</sup>,无法实现出水水质的全面提升。在混凝过程中引入吸附是强化混凝技术发展的重要方向,可有效提高对溶解性污染物的去除效果<sup>[5]</sup>。为此,以廉价吸附剂——沸石为基底材料,采用共沉淀法<sup>[6]</sup>制备了一种兼具磁性和吸附性能的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -沸石复合磁种,并开展了混凝、磁混凝和复合磁种混凝等工艺处理黑臭水体的系统比较,以期新型磁混凝工艺开发和黑臭水体处理效能提升提供技术参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 原水水质与试剂

实验原水取自南京市江北新区某黑臭河道,pH为7.6,浊度为69 NTU,COD为80 mg/L,氨氮为4.85 mg/L,总磷为2.65 mg/L,呈地表水劣V类水质。

聚合氯化铝(PAC)的氧化铝含量为30%,配制成为2 g/L溶液待用;阴离子型聚丙烯酰胺(PAM)的相对分子质量为 $300 \times 10^4$ ,配制成0.1 g/L溶液待用; $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁种为工业级,粒径为48  $\mu\text{m}$ ;人造沸石购自国药集团,为300目;其他试剂均为分析纯。

### 1.2 复合磁种制备与表征

复合磁种以人造沸石为基底材料,采用共沉淀

法负载纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 后制得。制备过程如下:将 $\text{FeSO}_4$ 和 $\text{FeCl}_3$ 溶液按设定比例混合,并投加一定量的人造沸石,滴加NaOH至溶液为碱性,恒温搅拌反应;对反应产物洗涤、抽滤,恒温干燥抽滤产物即得纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -沸石复合磁种,研磨后筛分备用。

磁种结构采用X射线衍射仪(XRD,岛津XRD-6100)和JSM-7800F扫描电镜(SEM)测试分析,磁种中元素含量采用X射线能谱仪(EDS,牛津X-max 80)测试分析。

### 1.3 混凝实验

混凝、磁混凝和复合磁种混凝实验采用六联搅拌机在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 室温条件下进行,先投加磁种(如需)和PAC,快速搅拌(300 r/min)1 min;再投加PAM(1 mg/L),中速搅拌(120 r/min)3 min;然后慢速搅拌(60 r/min)5 min;混凝结束后静沉5 min,在液面以下2 cm处取上清液,测定水质指标。

测定絮体沉速时,将混凝后的混合液定量于1 000 mL量筒中,混匀后静置,测定沉降120 s时浑液面下降高度,计算絮体沉降速度,单位为cm/s。

### 1.4 分析方法

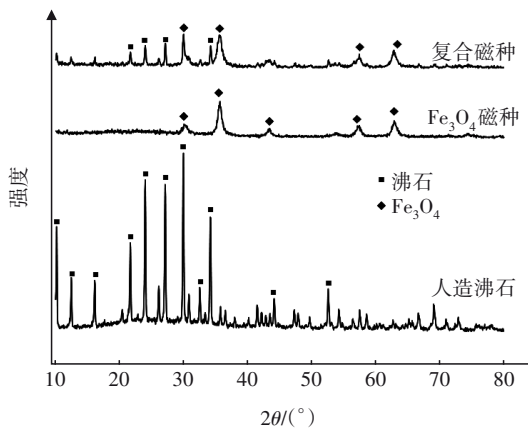
氨氮、总磷和COD均采用国标法测定,浊度采用哈希2100Q浊度仪测定,絮体表面Zeta电位采用纳米粒度及Zeta电位分析仪(马尔文Zetasizer Nano ZS)测定。溶解态污染物含量采用0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤后测定,不溶态污染物含量采用污染物总量减去溶解态含量后算得。

## 2 结果与讨论

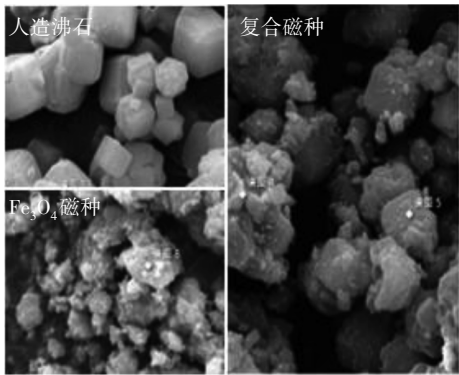
### 2.1 磁种表征与分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁种、复合磁种及人造沸石的X射线衍射和扫描电镜表征见图1。由XRD谱图可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁

种在 $2\theta$ 为 $30.05^\circ$ 、 $35.65^\circ$ 、 $43.35^\circ$ 、 $57.40^\circ$ 和 $62.85^\circ$ 处出现特征衍射峰,沸石在 $2\theta$ 为 $9.81^\circ$ 、 $13.42^\circ$ 、 $22.28^\circ$ 、 $25.62^\circ$ 、 $26.60^\circ$ 和 $30.08^\circ$ 处出现特征衍射峰,与相关文献报道一致<sup>[7]</sup>。复合磁种具有的主要特征衍射峰则均分别与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁种或原沸石的特征峰相吻合,且未发生明显位移,表明复合磁种制备过程使原沸石负载了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,且未改变沸石的立体对称性和骨架结构。由SEM图可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁种因颗粒间磁性相互聚集,呈表面粗糙的网状结构;人造沸石为微米尺寸的规则六面体颗粒;而在复合磁种中, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 微粒主要以聚合体形式包裹在人造沸石表面,这也与XRD分析结果相一致。



a. XRD 谱图



b. SEM 照片

图1 磁种性质与结构表征

Fig.1 XRD patterns of artificial zeolite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic seed and composite magnetic seed

由EDS元素分析可知,人造沸石的主要元素组成为O、Si、Al和Na(见表1),且Si与Al的含量比例接近1,表明主要为A型沸石<sup>[8]</sup>。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁种的主要元素为Fe和O。复合磁种中,Fe元素含量占20.0%,Si与Al的含量比例基本不变,进一步表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 负载到人工沸石表面的同时,沸石原有的结构

和成分未被破坏。

表1 人造沸石、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁种、复合磁种的X射线能谱元素分析

Tab.1 EDS of artificial zeolite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic seed and composite magnetic seed %

项目	O	Si	Al	Na	Fe
人工沸石	47.0	18.1	17.3	17.2	0
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁种	22.5	0.2	0	0.1	76.4
复合磁种	40.1	13.5	12.7	13.1	20.0

2.2 混凝剂投加量的影响

磁种投加量为1 g/L条件下,混凝剂投加量对各工艺去除浊度的影响如图2所示。在低PAC投加量下,3种工艺对浊度的去除率均随混凝剂投加量的增加而上升;投加量达到60 mg/L后,各工艺的浊度去除率趋于稳定。磁混凝和复合磁种混凝的除浊效果相当,且均优于常规混凝,表现出显著的强化混凝效果。主要原因包括:①磁种的添加使水中颗粒物浓度增大,提高了颗粒间碰撞凝聚率;②以磁种为核心的磁性絮体形成后,具有相互吸引作用,可改善絮体结构、加快絮体生长。此外,由于所采用的沉降时间较短,常规混凝絮体密度小且松散,可能沉淀不完全,也影响出水浊度。

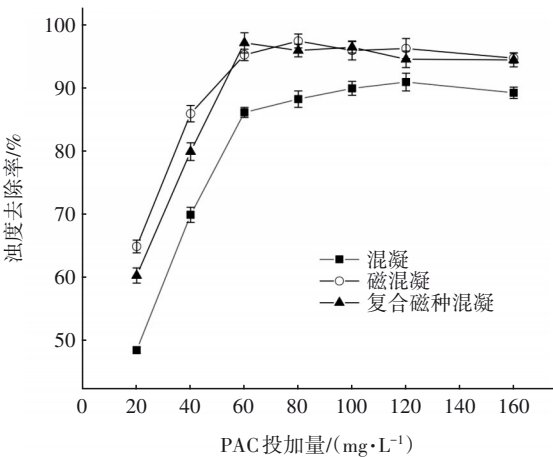


图2 PAC投加量对去除浊度的影响

Fig.2 Effects of PAC dosage on turbidity removal

2.3 磁种投加量的影响

在PAC投加量为60 mg/L条件下,磁种投加量对两种磁混凝工艺去除污染物的影响如图3所示。可以看出,两种磁种的加入均可提高混凝除污效果,但对不同污染物的去除存在差异。随着磁种投加量的提高,浊度去除率呈现先上升后下降的趋势,特别是高剂量的复合磁种投加,使出水浊度产

生了明显劣化。主要原因是复合磁种中存在着部分未负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的基底材料——沸石,其密度小、不易沉淀,过量投加时影响了出水效果。加入  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁种未改善氨氮去除效果,而复合磁种则大幅提高了对氨氮的去除效能,表现出特有的技术优势。复合磁种对总磷和COD的去除也优于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁种。综合考虑处理效果和经济成本,控制  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和复合磁种投加量在  $1 \sim 2 \text{ g/L}$  时,两种磁混凝工艺可获得较优的整体除污效果。

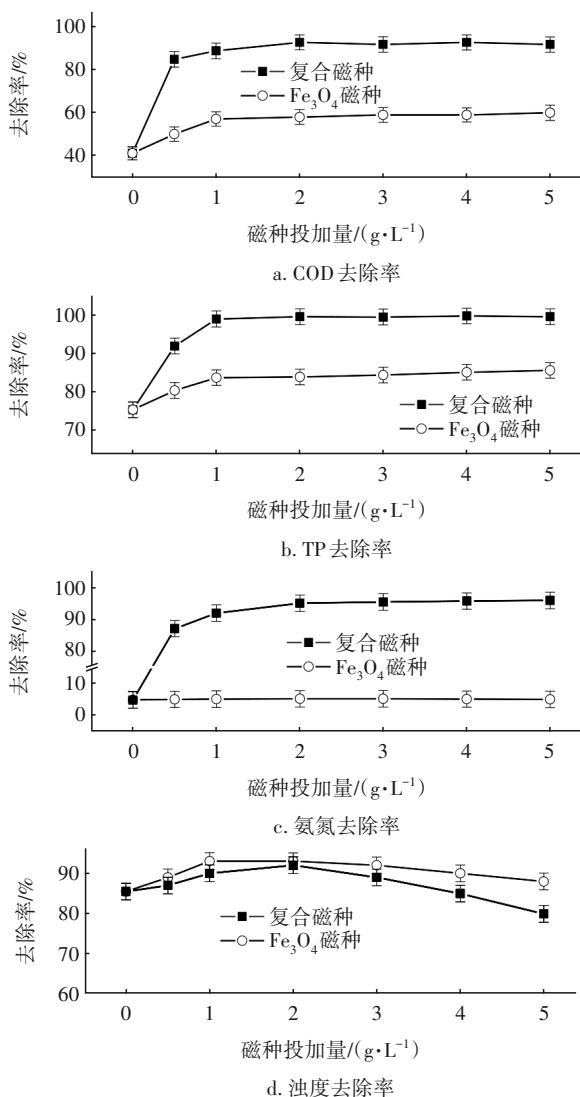


图3 磁种投加量对强化混凝效果的影响

Fig.3 Effects of magnetic seed dosage on enhanced coagulation effect

同时,由优化后工艺条件下污染物去除效果可知,磁混凝虽优于常规混凝,但二者呈现较为一致的趋势,即污染物去除率表现为:浊度(优)>总磷(良)>COD(中)>氨氮(差),表明二者的污染物去除

机制相近。而复合磁种混凝除了浊度去除率与磁混凝接近外,其他指标的去除率均显著高于磁混凝,且对氨氮也具有了高效去除能力,表现出更为广泛的除污效能和丰富的除污机制。

## 2.4 污染物去除特性

对原水中不同污染物形态分布的测定结果显示,各类污染物均主要以溶解态存在,但不同指标间存在差异:不溶态氨氮含量极低,仅为总量的2.7%;COD和总磷中不溶态含量有所增加,分别占26.3%和33.0%。在PAC投加量为  $60 \text{ mg/L}$ 、磁种投加量为  $2 \text{ g/L}$  条件下,各工艺对不同形态污染物的去除效果如表2所示。混凝和磁混凝对污染物的去除效能与不溶态含量呈正相关(总磷>COD>氨氮),即不溶性成分含量越高,去除率也越高;除总磷外,对不溶态成分去除能力也显著高于溶解态。根据混凝机制,混凝去除对象主要为水中不溶性物质,对溶解态污染物的去除效能不高。由于原水中的氨氮和COD以溶解态为主,因此混凝不能对此类污染物进行有效去除。相较于混凝,磁混凝可显著提高对不溶态污染物的去除效能,而对溶解态污染物去除提高有限,进一步证明其除污机制与混凝相近,仍存在对溶解性污染物去除能力弱的技术局限。与此相悖,混凝和磁混凝工艺可有效去除不同形态的磷(去除率分别可以达到70%和85%以上),且对溶解态磷的去除优于不溶态磷。这是因为混凝除磷的主要机制为化学除磷,通过生成不溶性磷酸盐而被沉淀去除,因此对溶解态磷也具有较高的去除效能。

表2 3种混凝工艺对污染物的去除特性

Tab.2 Removal characteristics of pollutants by three coagulation processes

项目		不溶态去除率	溶解态去除率	总去除率
氨氮	混凝	3.2	4.6	4.6
	磁混凝	22.6	4.6	5.1
	复合混凝	74.1	95.6	95.0
总磷	混凝	36.4	87.7	70.7
	磁混凝	82.0	89.0	85.8
	复合混凝	99.4	99.8	99.7
COD	混凝	45.8	41.8	42.9
	磁混凝	72.7	51.6	57.1
	复合混凝	90.1	94.3	93.1

相较于磁混凝,复合磁种混凝可大幅提高溶解性氨氮和COD的去除率(分别达95%和93%左右),



从而全面提升出水水质。复合磁种中的沸石是水处理中常用的廉价吸附剂,可通过离子交换、吸附、化学络合等作用去除氨氮、有机物等<sup>[9]</sup>。另一方面,复合磁种混凝还对总磷表现出极佳的去除效能,去除率接近100%。这主要是因为复合磁种中含有大量铁盐,与磷酸盐反应活性高,易于生成磷酸铁沉淀<sup>[10]</sup>,同时与PAC相协同,实现了对磷的极限去除。

## 2.5 电位与沉速分析

3种混凝工艺不同阶段絮体颗粒Zeta电位的变化如图4所示。原水中的颗粒物主要带负电,而3种混凝工艺均可有效降低Zeta电位(绝对值),促进颗粒间凝聚沉降;颗粒表面Zeta电位在各工艺中的变化规律基本一致。颗粒Zeta电位的下降主要发生在投加PAC环节,Zeta电位趋于0,颗粒间静电排斥作用基本消失,易于碰撞凝聚,表明混凝剂投加是磁混凝发生的主要驱动因素。两种磁种的投加可使颗粒表面电位小幅减小,对混凝有一定的强化作用。这也与磁混凝可减少混凝剂投加量的相关研究结论相印证<sup>[11]</sup>。助凝剂PAM的加入对Zeta电位无显著影响,其作用主要是改善絮体形态。

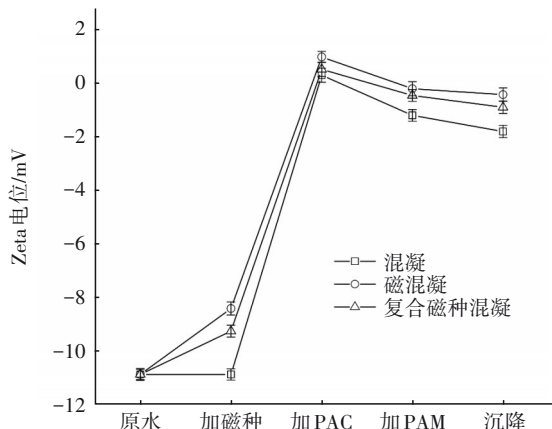


图4 3种混凝工艺中絮体Zeta电位变化

Fig.4 Changes of Zeta potential of flocs in three coagulation processes

3种工艺混凝后絮体的沉降速度见图5。可以看出,磁混凝絮体的沉降速度显著加快,可达常规混凝沉速的5倍左右。表明磁性絮体密度更大,易于快速沉降分离。在磁场作用下,磁混凝絮体沉降速度进一步加快,沉速可达常规混凝的约9倍。复合磁种混凝絮体沉速虽略低于磁混凝,但仍保留着絮体沉降速度快的技术优势,可满足高负荷沉淀分离的要求。

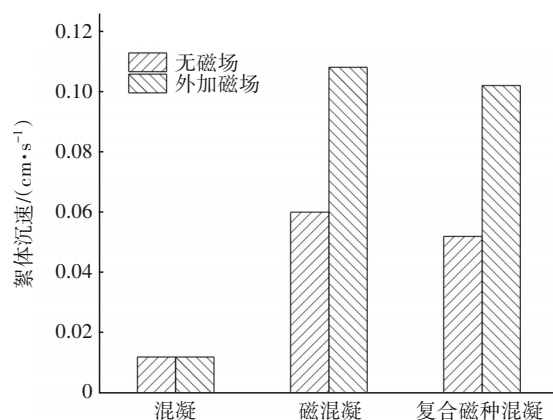


图5 3种混凝工艺的絮体沉速

Fig.5 Floc settling velocity of three coagulation processes

## 2.6 重复利用实验

由重复利用实验可知,复合磁种混凝对氨氮的去除能力随重复使用次数增加而快速下降,仅重复使用2次后就已基本无去除作用,表明复合磁种中可与氨氮发生离子交换的活性点位已完全饱和,使其丧失了氨氮去除能力,提高复合磁种的持续脱氮能力将是后续技术开发的重点。而另一方面,复合磁种混凝对总磷的去除率随使用次数的增加下降缓慢,在重复利用10次后去除率仍接近90%,表现出持续、高效的去除效能,也表明复合磁种混凝在黑臭水体除磷中有着显著的技术优势。

## 3 结论

① 采用共沉淀法制备了纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -沸石复合磁种,铁元素含量约为20.0%,沸石骨架结构和成分未改变。

② 在PAC投加量为60 mg/L、磁种投加量为1~2 g/L时,磁混凝和复合磁种混凝对黑臭水体中污染物的去除效果较优。相对于常规混凝,磁混凝可提高对浊度、TP和COD的去除率,但对氨氮仍无法有效去除。复合磁种混凝可有效去除水中氨氮,全面提升出水水质。

③ 黑臭水体中的污染物主要以溶解态形式存在,混凝和磁混凝对溶解态污染物的去除效能较低,因此对氨氮和COD的去除效果较差。TP主要通过化学除磷方式被去除,可获得较高的去除率。复合磁种混凝可通过沸石的离子交换和吸附作用强化对溶解性污染物的去除,高效去除氨氮和COD,并可利用负载的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 实现极限除磷。

④ 投加磁种可降低水中颗粒表面电位,强化混凝过程。磁混凝和复合磁种混凝絮体具有更大

的密度,沉降速度大幅快于常规混凝。

### 参考文献:

- [1] 陈智超,陈坤,杨承峰,等. 磁混凝工艺在山东某污水处理厂提标改造中的应用[J]. 工业水处理, 2023, 43(3):181-185.  
CHEN Zhichao, CHEN Kun, YANG Chengfeng, *et al.* Application of magnetic coagulation process in upgrading and renovation of a sewage treatment plant in Shandong [J]. Industrial Water Treatment, 2023, 43(3): 181-185(in Chinese).
- [2] 刘晓玲,徐瑶瑶,宋晨,等. 城市黑臭水体治理技术及措施分析[J]. 环境工程学报, 2019, 13(3): 519-529.  
LIU Xiaoling, XU Yaoyao, SONG Chen, *et al.* Analysis of treatment technologies and measures for the urban black-stinking water body [J]. Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(3): 519-529(in Chinese).
- [3] 王丽娟,米浩. 磁混凝预处理紫菜生产废水及机理研究[J]. 应用化工, 2022, 51(11):3267-3271.  
WANG Lijuan, MI Hao. Pretreatment of porphyra wastewater by magnetic coagulating and mechanism study [J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(11): 3267-3271(in Chinese).
- [4] 方华,杨顺,赵金宇,等. 磁混凝对黑臭水体中污染物的去除特性[J]. 中国给水排水, 2023, 39(15):70-74.  
FANG Hua, YANG Shun, ZHAO Jinyu, *et al.* Characteristics of magnetic coagulation for pollutants removal from black and odorous water [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(15): 70-74(in Chinese).
- [5] KUMARI M, GUPTA S K. A novel process of adsorption 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.
- [6] 崔龙哲,刘瑾,汪卓,等. 磁性沸石的制备及吸附溶液中氨氮[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2017, 36(3):10-13.  
CUI Longzhe, LIU Jin, WANG Zhuo, *et al.* Preparation of magnetic zeolite and its adsorption of ammonia nitrogen in solution [J]. Journal of South-Central University for Nationalities(Natural Science), 2017, 36

(3): 10-13(in Chinese).

- [7] GAFFER A, AL KAHLAWY A A, AMAN D. Magnetic zeolite-natural polymer composite for adsorption of chromium (VI) [J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2017, 26(4):995-999.
- [8] 罗洁,廖蓉. 粉煤灰碱熔-脱硅制备A型沸石和白炭黑[J]. 化工环保, 2022, 42(6):732-737.  
LUO Jie, LIAO Rong. Preparation of zeolite A and silica from fly ash by alkali fusion-desilication [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2022, 42(6): 732-737(in Chinese).
- [9] 曹蕾,张龙,张效华,等. 新型复合材料处理氮磷废水的性能研究[J]. 环境科学学报, 2020, 40(11):3950-3957.  
CAO Lei, ZHANG Long, ZHANG Xiaohua, *et al.* Study on performance of new composite materials for nitrogen and phosphorus removal in wastewater treatment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(11): 3950-3957(in Chinese).
- [10] 张允宝,李怡冰,刘朝晖,等. 磁性锆铁改性沸石吸附疏浚余水中磷酸盐的特性[J]. 中国给水排水, 2020, 36(9):69-74.  
ZHANG Yunbao, LI Yibing, LIU Zhaohui, *et al.* Adsorption characteristics of phosphate in residual dredging water by zeolite modified with magnetic zirconium/iron [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(9): 69-74(in Chinese).
- [11] 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).

作者简介:李璇(1982-),女,湖南湘潭人,硕士,高级工程师,主要研究方向为水污染治理和水环境管理。

E-mail:liseu@jsep.com

收稿日期:2023-11-26

修回日期:2024-02-19

(编辑:李德强)