



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201912134

中图分类号 X703

文献标识码 A

郑利兵, 吴振军, 张鹤清, 等. 介质加载混凝过程中磷和溶解性有机物的去除特征及混凝机理[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3352-3362.

ZHENG Libing, WU Zhenjun, ZHANG Heqing, et al. Insight into the medium-loaded coagulation and the removal feature of phosphorus and DOM[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(12): 3352-3362.

介质加载混凝过程中磷和溶解性有机物的去除特征及混凝机理

郑利兵^{1,2}, 吴振军³, 张鹤清³, 黄光华³, 焦赞仪¹, 张春¹, 魏源送^{1,2,*}

1. 中国科学院生态环境研究中心, 水污染控制实验室, 北京 100085

2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085

3. 环能科技股份有限公司, 成都 610045

第一作者: 郑利兵(1989—), 男, 博士, 助理研究员。研究方向: 污水处理与回用等。E-mail: lbzheng@rcees.ac.cn

*通信作者: 魏源送(1969—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 污水处理与回用等。E-mail: yswei@rcees.ac.cn

摘要 为考察介质加载混凝过程中污染物去除特征与探讨混凝机理, 考察了不同形态的磷和溶解性有机物(DOM)的变化, 并结合混凝絮体粒径与形貌, 分析了介质加载的混凝机理。结果表明: 溶解性污染物主要去除机制为聚合氯化铝(PAC)水解产物的吸附和螯合作用, 高芳香性、腐殖化和分子质量为4 000~50 000 Da的DOM去除率较高; 石英砂可强化去除悬浮态磷及腐殖酸类DOM; 磁种可强化有机磷、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和DOM的去除效果; 回收磁种的微絮体结构使其对磷与大分子DOM具有更好的去除效果。介质加载混凝过程的关键作用在于形成密实性絮体, 从而增强了絮体的强度和沉降性能, 实现了污泥减量。研究结果可为介质加载混凝在水处理中的推广应用提供参考。

关键词 磷; 溶解性有机物; 介质加载混凝; 混凝机理; 磁种

城市黑臭水体是指散发出刺鼻和恶心气味、呈黑色或灰黑色、生态功能丧失的水体, 随着我国城市化的快速发展, 其已成为一种普遍的城市病^[1-2]。黑臭水体不仅会造成人体感官上的影响, 对水体、河流底泥和周围空气均造成污染, 同时影响生物健康^[3]。因此, 城市黑臭水体的治理成为城市生态环境质量改善和生态环境保护修复的重要工作。近年来, 国家和各级政府对城市黑臭水体治理极其重视, 黑臭水体治理已成为长江保护修复攻坚战行动计划中的一项关键工作, 要求各城市逐步消除黑臭水体。因此, 黑臭水体已成为城市政府和环保部门的重要工作, 也是保障民生和实现城市环境质量改善的关键。

目前, 针对黑臭水体的治理主要包括物理法(曝气充氧技术、引水稀释法、底泥疏浚法等)、化学法(混凝法、石灰法等)、生物法(活性污泥法、生物膜法、氧化塘法及水生植物净化技术等)^[4-5]。物理法存在工作量大、成效慢等问题; 化学法存在成本高、易反弹等缺陷; 而生物法也存在成效慢、易受环境条件影响等问题。废水离线处理成为一种广受关注的黑臭河治理手段, 其中介质加

收稿日期: 2019-12-23; 录用日期: 2020-03-01

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07102-002); 国家自然科学基金青年基金资助项目(51908539)

载混凝由于具有快速高效的处理能力，且易实现小型化及可移动化的装置构建，在黑臭水体的治理中已得到一定的应用。介质加载混凝是指在常规混凝过程中投加重质颗粒物，以实现沉淀时间和沉淀池容积的降低并提升混凝效率的一种混凝升级工艺，其已被广泛应用于水处理中^[6-7]。但目前针对黑臭水体的介质加载混凝过程的污染物去除特征及其机理尚未得到关注，限制了其推广和应用。

本研究开展了石英砂和磁种 2 种介质加载混凝实验，研究了混凝过程中污染物特别是不同形态的磷和溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 的去除特征，考察了絮体粒径、形貌、沉降性能与强度，分析了介质加载混凝机理，以期为介质加载混凝在水处理中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 介质加载混凝实验

原水取自北京市某黑臭河道，常规水质如下：pH 为 6.88 ± 0.24 ，浊度为 (31.2 ± 5.3) NTU，电导为 $(1\ 620 \pm 138)$ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，总氮为 (55.8 ± 3.2) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，氨氮为 (43.2 ± 2.6) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，耗氧有机污染物的浓度 (以 COD 计) 为 (109 ± 15) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，总磷为 (2.12 ± 0.36) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，磷酸盐为 (0.53 ± 0.08) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。原水中悬浮物粒径分布较宽，主要在 $50\ \mu\text{m}$ 和 $300\ \mu\text{m}$ 出现分布峰 (图 1)。

介质加载混凝实验采用六联搅拌机 (MY3000-6F, 武汉梅宇) 进行，以聚合氯化铝 (PAC, Al_2O_3 含量 $\geq 10\%$ ；盐基度 $\geq 60\%$ ，万水净水器有限公司，中国) 为混凝剂，以聚丙烯酰胺 (PAM, 化学纯，阴离子型，分子质量为 $3\ 000\ 000\ \text{Da}$) 为助凝剂，采用石英砂 (200 目)、磁种 (100、200、325 目、纳米级) 及 325 目磁种的混凝过程回收磁种 (实际磁混凝工程的回收磁种，采用磁鼓回收，回收率大 99%) 作为加载介质 (粒径分布见图 1)。仅投加 PAC、PAC+PAM、PAC+PAM+200 目石英砂、PAC+PAM+100 目磁种、PAC+PAM+200 目磁种、PAC+PAM+325 目磁种、PAC+PAM+回收磁种、PAC+PAM+纳米磁种的实验组分别标记为 A~H。

在混凝过程中，搅拌参数通过预实验确定：先将 $400\ \text{mL}$ 的废水倒入 $500\ \text{mL}$ 的混凝杯中，加入 $1.5\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的介质，以 $250\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌 $60\ \text{s}$ ；随后加入 $80\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混凝剂 PAC，在 $250\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下搅拌 $60\ \text{s}$ ，其后加入 $1.5\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAM，在 $250\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下搅拌 $20\ \text{s}$ ，然后在 $80\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下搅拌 $300\ \text{s}$ 。沉降 $2\ \text{min}$ 后，取上清液，沉降 $5\ \text{min}$ 倾倒上清液，获得絮体样品。

1.2 水质分析

1) 常规指标的分析。pH 和电导采用便携式电极法现场测定，浊度采用哈希 2100AN 型台式浊度仪测定，SCOD 采用哈希预制管消解及 DR2800 分光光度计 (HACH, USA) 测定，总有机碳 (TOC) 由 TOC-VCPH 分析仪 (Shimadzu, Japan) 测定。

2) 不同形态磷的分析。本研究重点关注不同形态的磷在介质加载混凝过程中的去除特征，分析其去除机制，包括总磷 (TP)、正磷 ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)、溶解性总磷 (DTP)、悬浮态总磷 (STP) 和有机态磷 (OTP)。DTP 与 STP 采用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜进行分离，OTP 为 DTP 与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的差值。TP 和 DTP 采用过硫酸钾消解-钼酸盐分光光度法 (紫外可见分光光度计，Thermo Evolution 300, 美国赛默飞) 测定， $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 采用钼酸盐分光光度法测定。

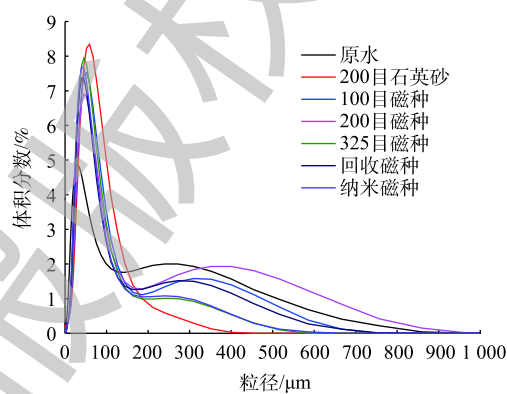


图 1 原水、石英砂和磁种的粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of the wastewater silica sand and magnetic seeds

3) 溶解性有机物的分析。通过紫外可见分光光谱 (UV-vis)、三维荧光光谱 (3DEEM) 和分子量分布来表征 DOM。UV-vis 采用紫外可见分光光度计 (Thermo Evolution 300, 美国赛默飞) 测试, 同时测得 UV_{254} 、 UV_{260} 、 UV_{280} 指标, 并计算 E_{254}/E_{365} 、 E_{300}/E_{400} 、 E_{280}/E_{472} 、 $A_{226-400}$ 、 $A_{275-295}$ 、 $A_{350-400}$ 等^[8-10]。DOM 的分子量分布采用高效液相色谱-凝胶色谱 (HPLC-GPC) (Breeze 1525, 美国沃特世) 分析。3D-EEM 采用三维荧光光谱仪 (F-7000, 日本日立) 测定, 同时计算荧光指数 (f) 用于表征腐殖质类物质的来源; 生物指数 (b) 用于表征水中土著微生物的生物活性及 DOM 的新鲜度; 腐殖化指数 (h) 用于表征 DOM 的腐熟程度^[11-12]。计算方法见式 (1)~式 (3)。

$$f = \frac{I_{(450 \text{ nm}, 370 \text{ nm})}}{I_{(500 \text{ nm}, 370 \text{ nm})}} \quad (1)$$

$$b = \frac{I_{(380 \text{ nm}, 310 \text{ nm})}}{(I_{(420-435 \text{ nm}, 310 \text{ nm})})_{\max}} \quad (2)$$

$$h = \frac{\sum I_{(435-480 \text{ nm}, 255 \text{ nm})}}{\sum I_{(300-345 \text{ nm}, 255 \text{ nm})} + \sum I_{(435-480 \text{ nm}, 255 \text{ nm})}} \quad (3)$$

式中: $I_{(450 \text{ nm}, 370 \text{ nm})}$ 为发射光波长 450 nm 和激发光波长 370 nm 条件下测得的荧光强度; $I_{(500 \text{ nm}, 370 \text{ nm})}$ 为发射光波长 500 nm 和激发光波长 370 nm 条件下测得的荧光强度; $I_{(380 \text{ nm}, 310 \text{ nm})}$ 为发射光波长为 380 nm 和激发光波长 310 nm 条件下测得的荧光强度; $\sum I_{(435-480 \text{ nm}, 255 \text{ nm})}$ 、 $\sum I_{(300-345 \text{ nm}, 255 \text{ nm})}$ 为激发光波长 255 nm, 发射光波长分别为 435~480 nm 和 300~345 nm 条件下测得的荧光强度的和; $(I_{(420-435 \text{ nm}, 310 \text{ nm})})_{\max}$ 为发射光波长在 420~435 nm, 激发光波长为 310 nm 条件下测得的最大荧光强度。

同时, 采用区域面积积分法 (FRI) 计算三维荧光光谱中 5 大分区 (酪氨酸类、色氨酸类、UVA 腐殖质类、UVC 腐殖质类、微生物代谢产物类有机物) 的有机物占比^[13], 对 DOM 的组成进行表征。

1.3 混凝过程中粒径分布的测定

为分析混凝过程中粒径的变化, 利用激光粒度仪 (Mastersizer 2000, 英国马尔文) 搭建在线粒度分析装置进行在线分析^[14-15], 包括便携式混凝实验搅拌器 (MY3000-2N, 武汉梅宇)、蠕动泵、激光粒度仪, 利用蠕动泵实时将形成的絮体泵入激光粒度仪进行分析, 测试装置如图 2 所示。

在线粒度分析过程如下: 混凝过程和前面混凝实验相同, 为了研究絮体强度及稳定性, 沉淀 5 min 后, 进入 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 破碎快搅阶段 ($400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 60 s), 随后开始 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 破碎阶段 ($200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 60 s), 最后进行二次沉淀。在整个过程中, 将混凝体系的溶液实时泵入激光粒度仪进行粒径分析。

1.4 絮体形貌分析

絮体采用冷冻干燥, 形貌采用 FESEM (HITACHI SU8020, 日本日立) 进行观测。为提高样品导电性, 观察前对样品进行喷金 (HITACHI E-1010 Ion Sputtering device, 日本日立)。

2 结果与讨论

2.1 不同介质加载混凝对磷去除的影响

图 3 为不同介质投加对不同形态磷的去除效果。由图 3 可以看出, 混凝过程对磷有较好的去除效果, TP 去除率为 72% 左右。投加 PAM 后, 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除率基本无影响, 而对有机磷的去除率有显著下降, 因此 DTP 去除率略下降, 而 STP 去除率提高。这表明 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除主要是通过无



图 2 混凝过程在线粒径测试装置

Fig. 2 Setup for online floc size measurement during coagulation process

机混凝剂的絮凝作用, 而投加 PAM 后, 瞬时形成的大絮体包覆限制了 PAC 水解产物对有机磷的吸附。由此可以推断, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除是瞬时过程, 在投加 PAC 后的混凝阶段即可完成。而有机磷的吸附过程较慢, 需要在絮凝及慢搅过程进一步实现。投加石英砂与磁种后, TP 的去除率提高, 对 TP 去除率的影响顺序为 100 目磁种 > 石英砂 > 回收磁种 > 325 目磁种 > 200 目磁种 > 纳米磁种。石英砂的投加显著提高 DTP 去除率, 去除率达 92.76%; 但对有机磷和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除效果较差, 导致 STP 的去除率较低。100 目磁种对 STP 的去除效率最高, OTP 去除效果较差。325 目磁种对 OTP 的去除效果最好, 主要是由于其本身的吸附作用^[14]。

因此, 其回收磁种也具有最高的 OTP 去除率。但回收磁种对各种形态磷的去除率均高于原磁种, 主要原因是磁种回收过程中表面仍存在一定的微絮体结构, 无机絮体对磷有一定的吸附作用。纳米磁种对磷去除的增强效果最差, 相比传统混凝过程, 主要增加了 OTP 的去除。

整体而言, 投加石英砂主要强化悬浮态磷的去除效果, 对溶解态磷的影响较小。投加磁种主要增强有机磷和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附, 因此, 对 DTP 的去除效果有明显的增强^[16]。磁种对磷的强化作用与磁种粒径无相关性, 其可能原因是由于不同批次磁种本身性质差异, 因此, 磁种吸附能力不随粒径减少而加强。同时, 回收磁种因为具有一定的微絮体结构, 具有更强的磷强化去除效果。目前, 磁混凝工艺可以实现 99% 以上的磁种回收率, 因此, 可以认为磁混凝是一种有效的磷去除及污水厂升级改造工艺。

2.2 不同介质加载混凝对 DOM 去除的影响

DOM 是水中的关键污染物, 利用混凝技术实现 DOM 的去除的研究已得到了广泛的报道, 但不同介质加载对 DOM 去除的影响及混凝过程中 DOM 的深度分析还需要进一步开展。本研究采用 UV-vis、3D-EEM 和 HPSEC 方法, 分析混凝过程中 DOM 的去除特征, 并比较不同投加介质的主要影响特征。

1) DOM 整体去除特征。如图 4 所示, 混凝对 SCOD 和 TOC 具有一定的去除效果, SCOD 和 TOC 去除率为 5%~23% 和 23%~33%。在投加石英砂后, SCOD 和 TOC 的去除率有所升高, 分别为 13.93% 和 23.23%。磁种对 SCOD 和 TOC 的去除能力随磁种粒径的降低而升高, 这表明 DOM 去除主要机制为磁种的吸附作用, 且粒径越小其吸附比表面积越大。回收磁种对 DOM 的去除率低于原磁种, 原因可能为磁种表面的微絮体的包裹影响了其对有机物的吸附。整体而言, 2 种加载介质石英砂与磁种对 DOM 的去除均有一定的强化。

2) 紫外可见光谱。黑臭水体的 DOM 显著高于其他水体^[17], 因此, 混凝对 DOM 的去除

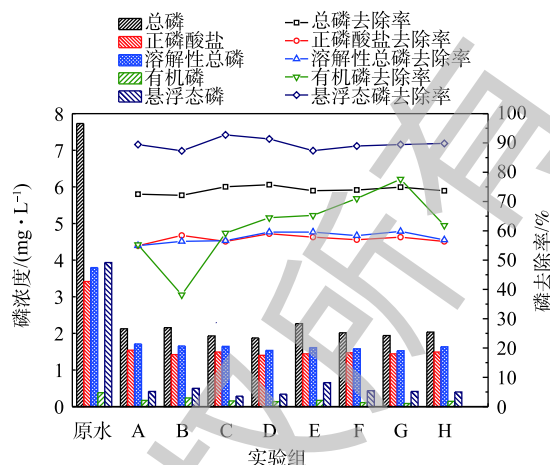


图 3 不同介质加载混凝对不同形态磷去除效果的影响
Fig. 3 Effect of mediums addition on the removal efficiencies of phosphorus with different forms

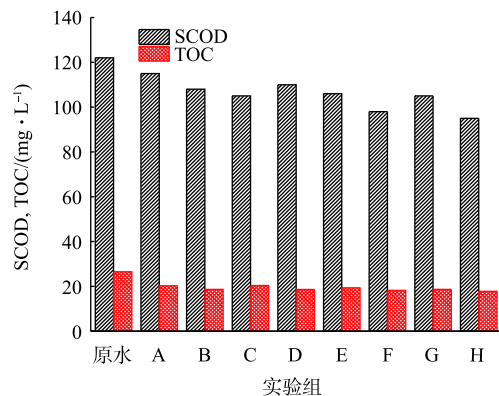


图 4 不同介质加载混凝对 SCOD 和 TOC 的影响
Fig. 4 Effect of mediums addition on the removal efficiencies of SCOD and TOC

具有重要意义。本研究采用 UV-vis 方法, 表征 DOM 的组成及其在混凝过程中的变化, 结果如图 5 所示。相对原水, 混凝显著降低了 DOM 的浓度, 在 210 nm 之后的波段内, 吸光度显著降低, 这表明混凝对大分子的芳香族类化合物去除效果较好。但投加 PAC 与 PAC+PAM 的 UV-vis 图谱基本重合, 且不同加载介质对图谱影响较小。这表明 DOM 主要去除机制是 PAC 的作用, 主要原因是由于其水解产物对 DOM 的吸附和螯合作用所致^[18]。

进一步分析吸光度指数, 发现石英砂组的 UV_{254} 吸光度最高, 这表明石英砂对 DOM 去除效果较差; 磁种可促进 DOM 的去除, 且随着磁种粒径的降低, DOM 的去除率上升, 投加 325 目磁种后出水的吸光度最低, 其结果与 SCOD 和 TOC 相一致; 回收磁种的 UV-vis 图谱与原磁种基本一致, 但吸光度相对略高, 可能是微絮体影响了 DOM 的吸附; 但投加纳米磁种组中 DOM 的浓度略高于投加其他磁种组, 与 SCOD 和 TOC 的结果相反, 可能原因是, 纳米磁种对在 254 nm 波段无吸收的 DOM 有特异性吸附, 而对在 254 nm 波段有吸收特征的 DOM 的吸附能力相对较差。

如表 1 所示, 混凝后 UV_{254} 、 UV_{260} 、 UV_{280} 、 $A_{226-400}$ 、 $A_{275-295}$ 、 $A_{350-400}$ 显著降低, 而 E_{254}/E_{365} 、 E_{300}/E_{400} 、 E_{280}/E_{472} 显著升高, 即混凝过程对芳香类、共轭双键、疏水性有机物都具有明显的去除。混凝出水中 DOM 中小分子有机物比例增加, 腐殖酸比例下降, 芳香族取代基中脂肪链的比例升高; 而羰基、羧基和羟基的比例减少, DOM 芳构化程度、分子质量及聚合度下降。投加石英砂后, UV_{254} 、 UV_{260} 、 UV_{280} 指数略有升高, 对 DOM 的去率除略有降低, 但 E_{254}/E_{365} 、 E_{300}/E_{400} 显著升高, 这表明石英砂显著促进了腐殖酸的去除。相应地, $A_{226-400}$ 、 $A_{275-295}$ 指数相比磁种加载组显著更高, 表明其对 DOM 的去除略差。随磁种粒径的降低, UV_{254} 、 UV_{260} 、 UV_{280} 、 E_{254}/E_{365} 、 E_{300}/E_{400} 、 $A_{226-400}$ 、 $A_{275-295}$ 、 $A_{350-400}$ 指数逐渐下降, 而 E_{280}/E_{472} 指数逐渐升高, 表明 DOM 的去除率升高, 废水中有机物腐殖化程度、分子质量、芳香性与聚合度均有所下降。同时, 吸光度指数分析进一步表明, 回收磁种对

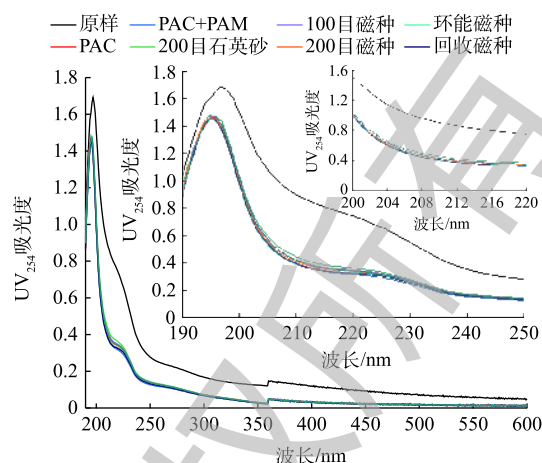


图 5 不同介质加载混凝水样 UV-vis 图谱

Fig. 5 Effect of mediums addition on the UV-vis spectra of coagulated water

表 1 不同介质加载混凝水样的 UV-vis 吸光度指数

Table 1 Effect of mediums addition on the UV-vis spectra index of coagulated water

实验组	UV_{254}	UV_{260}	UV_{280}	E_{254}/E_{365}	E_{300}/E_{400}	E_{280}/E_{472}	$A_{226-400}$	$A_{275-295}$	$A_{350-400}$
原水	0.261	0.245	0.209	1.813	1.400	2.58	34.776	4.144	6.692
A	0.128	0.125	0.107	2.667	2.000	4.409	14.073	1.881	1.839
B	0.125	0.123	0.102	2.750	2.393	4.381	13.453	1.802	1.796
C	0.137	0.129	0.103	3.186	2.355	4.478	14.925	1.984	1.91
D	0.128	0.127	0.100	2.913	2.250	4.762	14.648	1.939	1.913
E	0.123	0.125	0.099	2.977	2.182	4.950	14.461	1.928	1.899
F	0.117	0.122	0.096	2.822	2.121	5.333	14.072	1.873	1.839
G	0.126	0.120	0.095	2.761	2.345	5.278	13.847	1.838	1.822
H	0.132	0.126	0.100	3.000	2.250	5.556	14.534	1.936	1.899

DOM 的去除率略低于原磁种，主要原因是其表面微絮体的形成所致。

整体而言，不同介质加载的混凝对紫外-可见光图谱影响较小，PAC 是 DOM 去除的关键，即 DOM 主要的去除机理为无机混凝剂的吸附和螯合作用^[19-20]。

3) 三维荧光光谱。采用 3D-EEM 分析了 2 种加载介质混凝对污水中主要的 5 类 DOM 去除特征的影响。如图 6 所示，原水中 DOM 主要为类酪氨酸蛋白、类色氨酸蛋白、UVA 腐殖质类、UVC 腐殖质类及部分微生物代谢产物^[9, 11]。不同介质加载的混凝后 DOM 的组成基本相同，且与原水保持一致，但产水中各个区域特别是 SMP 和 UVA 腐殖质类物质浓度显著降低，与紫外可见光谱的结果相一致。这表明混凝过程同步去除不同类型的 DOM，且 SMP 和 UVA 腐殖质类中的大分子 DOM 去除率较高^[18, 21]。整体而言，仅投加 PAC 组与其他组的 3D-EEM 谱图基本一致，这进一步证实了 DOM 的去除主要是依靠无机混凝剂的作用。

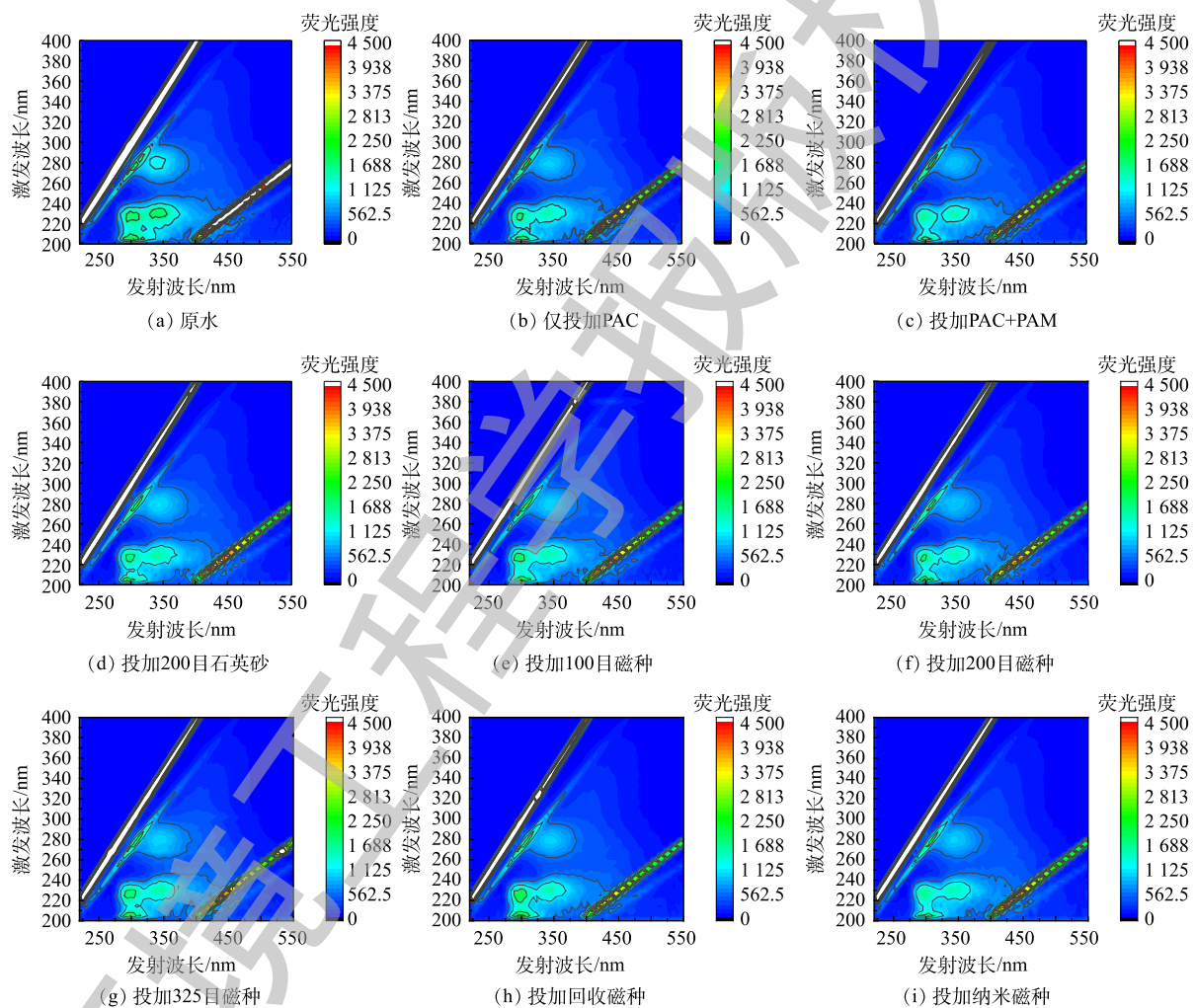


图 6 不同介质加载对混凝水样三维荧光图的影响

Fig. 6 Effect of mediums addition on the 3DEEM spectra of coagulated water

如表 2 所示，混凝后水样的 f 都高于 1.9，且 b 指数都高于 1，表明废水及混凝后的水样中的 DOM 主要为内源性 DOM，微生物活性较强；同时， h 指数为 0.6 左右，表明 DOM 芳香性较高。分析 DOM 的占比发现，蛋白质类物质和腐殖质类是废水中主要 DOM。混凝后，酪氨酸类和色氨酸类蛋白质比例略增加，腐殖质类占比降低，SMP 类和 UVC 腐殖质类比例变化不显著^[12]，即混凝

表2 不同介质加载混凝水样荧光指数的影响

Table 2 Effect of mediums addition on the fluorescence index of coagulated water

指标	f	h	b	I区	II区	III区	IV区	V区
原水	2.368	0.621	1.111	0.373	0.214	0.217	0.141	0.055
A	2.215	0.649	1.139	0.382	0.222	0.205	0.139	0.053
B	2.347	0.647	1.187	0.377	0.226	0.201	0.142	0.054
C	2.146	0.622	1.064	0.381	0.221	0.203	0.143	0.052
D	2.276	0.632	1.08	0.389	0.218	0.199	0.14	0.054
E	2.174	0.639	1.016	0.383	0.221	0.203	0.141	0.053
F	2.251	0.638	1.098	0.385	0.218	0.199	0.14	0.058
G	2.224	0.639	1.107	0.407	0.217	0.188	0.138	0.05
H	2.389	0.645	1.124	0.378	0.224	0.205	0.14	0.053

过程对腐殖质类物质去除较高^[19,21]。介质投加后, f 指数升高, h 和 b 指数下降, 即加载介质后内源性的DOM占比升高, 芳香性DOM占比下降。同时, 从DOM组成可以发现, III区占比下降, IV区占比上升, 即介质加载可略提升腐殖质类有机物的去除。对比回收磁种与原磁种的结果可发现, f 指数有所降低, 类酪氨酸蛋白占比下降, 腐殖质类有机物占比升高, 即回收磁种对腐殖质类有机物去除效果低于原磁种。

4) 分子质量的分布。不同介质加载混凝处理后DOM的分子质量分布如图7所示, 混凝过后高分子量DOM(4 000~50 000 Da)的浓度显著下降。石英砂投加对出水DOM的分子质量分布基本无影响。相比传统混凝出水, 在各波长条件下吸光度略高, 这说明砂混凝对DOM去除率略低。投加磁种后, 出水在20 000~3 000 Da出现一个新的吸收峰, 且磁种粒径越小, 峰强越高, 这可能是磁种本身的杂质所致。但磁种投加后, 对5 000 Da的DOM去除效果增强, 且随粒径减少, 去除率提高, 主要原因是磁种的吸附作用。投加回收磁种后, 未出现20 000~3 000 Da的吸收峰, 且对大分子DOM的去除率高于原磁种, 主要原因是微絮体的整合作用。

2.3 多介质加载对混凝过程粒径的影响

为进一步表征加载的介质对混凝过程的影响, 考察了混凝过程中絮体粒径的变化。如图1所示, 325目磁种与回收磁种粒径及其分布基本相同, 但大粒径的颗粒占比增加, 即平均粒径增加。这表明磁种回收后部分絮体仍未完全分离, 证实了回收磁种表面微絮体的存在。不同磁种的粒径分布均存在2个明显的粒径峰, 表明磁种存在颗粒团聚现象。在混凝过程中絮体的粒径变化见图8, 结果表明, 在投加PAM后, 絮体粒径显著增加, 因此, 悬浮物的去除率有所增加。但其形成的絮体强度较低, 在破碎阶段易破碎, 故二次沉淀性能差, 导致二次沉淀后污泥量显著高于单独投加PAC组。介质加载后, 絮体粒径都低于传统混凝过程, 即介质加载混凝可以促进形成高密实度的絮体。也有研究^[14,22]发现, 磁种间的磁性力也可促进絮体的压实, 因此, 介质加载混凝过程可以

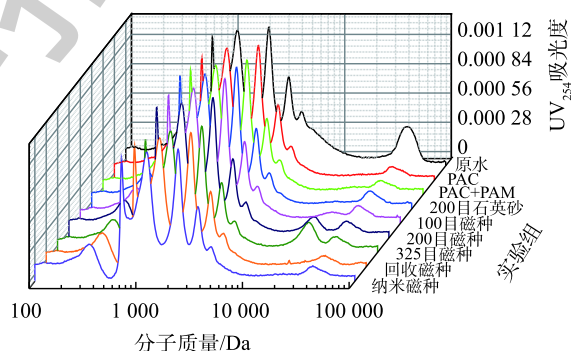


图7 不同介质加载混凝水样分子质量的分布的影响

Fig. 7 Effect of mediums addition on the molecular weight distribution of coagulated water

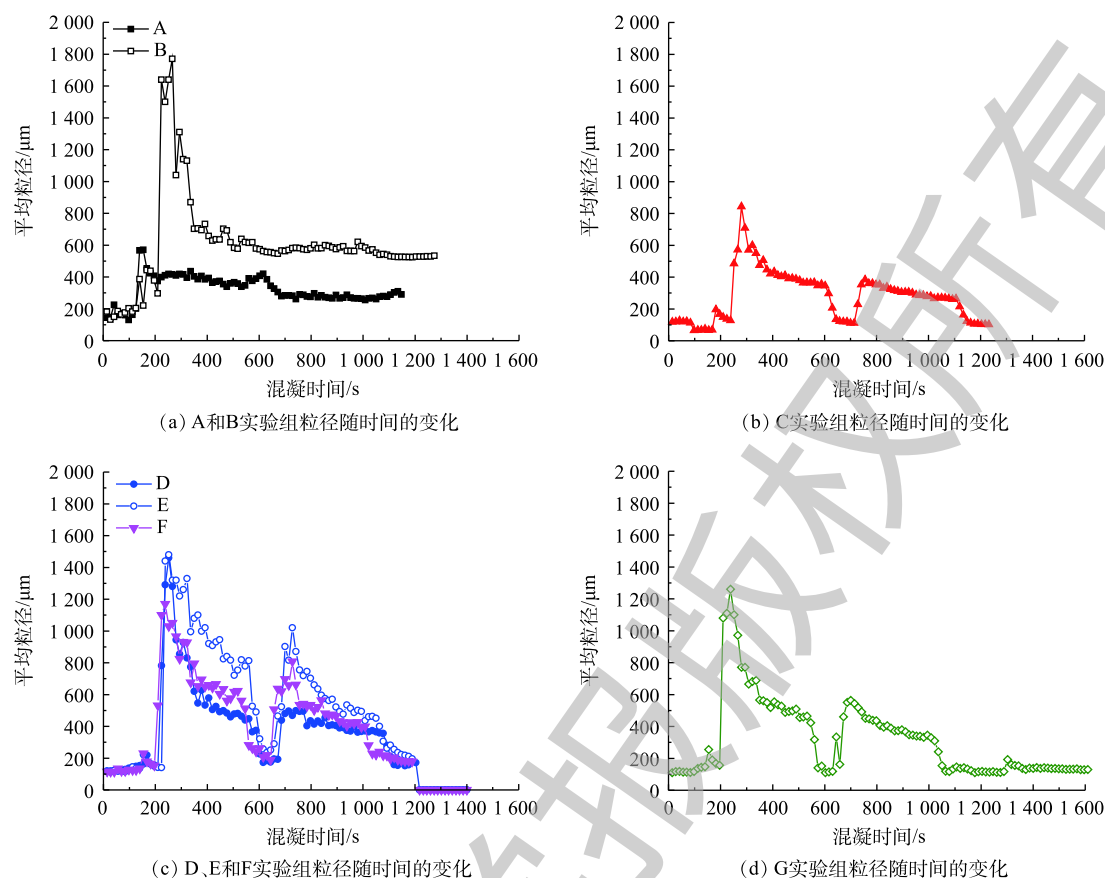


图 8 介质加载混凝过程粒径随时间的变化

Fig. 8 Change of particle size of flocs with time during medium-loaded coagulation

实现污泥减量。砂加载后混凝过程絮体粒径低于磁种加载组，其在破碎后粒径为混凝过程的一半，即存在絮体破碎，但二次沉降性能远优于传统混凝过程。磁种加载混凝过程的粒径显著高于砂加载混凝，且其絮体沉降性能、强度及再混稳定性也优于砂加载混凝，表明磁加载对于固液分离速率的促进作用高于砂加载，磁种的微磁场作用可能是主要原因^[23]。100 目磁种投加后形成的絮体强度较低，破碎阶段后粒径为絮凝阶段的 1/3，主要原因是其粒径较大，与外层絮体的结合不密实，因此更易破碎。200 目和 325 目磁种形成的磁絮体强度及沉降性能较好，325 目磁种形成的絮体粒径略低。回收磁种加载形成的絮体粒径略高于原磁种，沉降性能与强度也较高，主要原因是回收磁种中有一定的微絮体，与絮体具有更高的亲和力。

2.4 不同介质加载对絮体形貌的影响

图 9 不同混凝组 SEM 的表征结果。由图 9 可知，投加 PAC 后形成的絮体较小，而投加 PAM 后形成的絮体粒径显著增加，在其表面可以看到小颗粒的堆积结构，因此，其在破碎过程中易分离，但强度较低。投加不同介质后，其均可作为絮体核心促进絮体生长^[18]。磁种加载后形成的絮体颗粒间贴合度更高，磁种和絮体的亲和力更强，因此，其具有更高的强度，微磁场作用也是其形成密实絮体的一个主要原因^[22-23]。同时，磁种粒径越低，越有利于其与絮体的结合，与絮体粒径变化的结果一致。但纳米磁种形成的絮体均质性较差，主要是由于纳米材料易发生团聚造成的。回收磁种投加后完全被絮体包围，因此，形成的絮体均质性较好，其可能原因是，由于回收磁种本身带有微絮体，与絮体有更好的亲和力，因此，其混凝效果最佳。

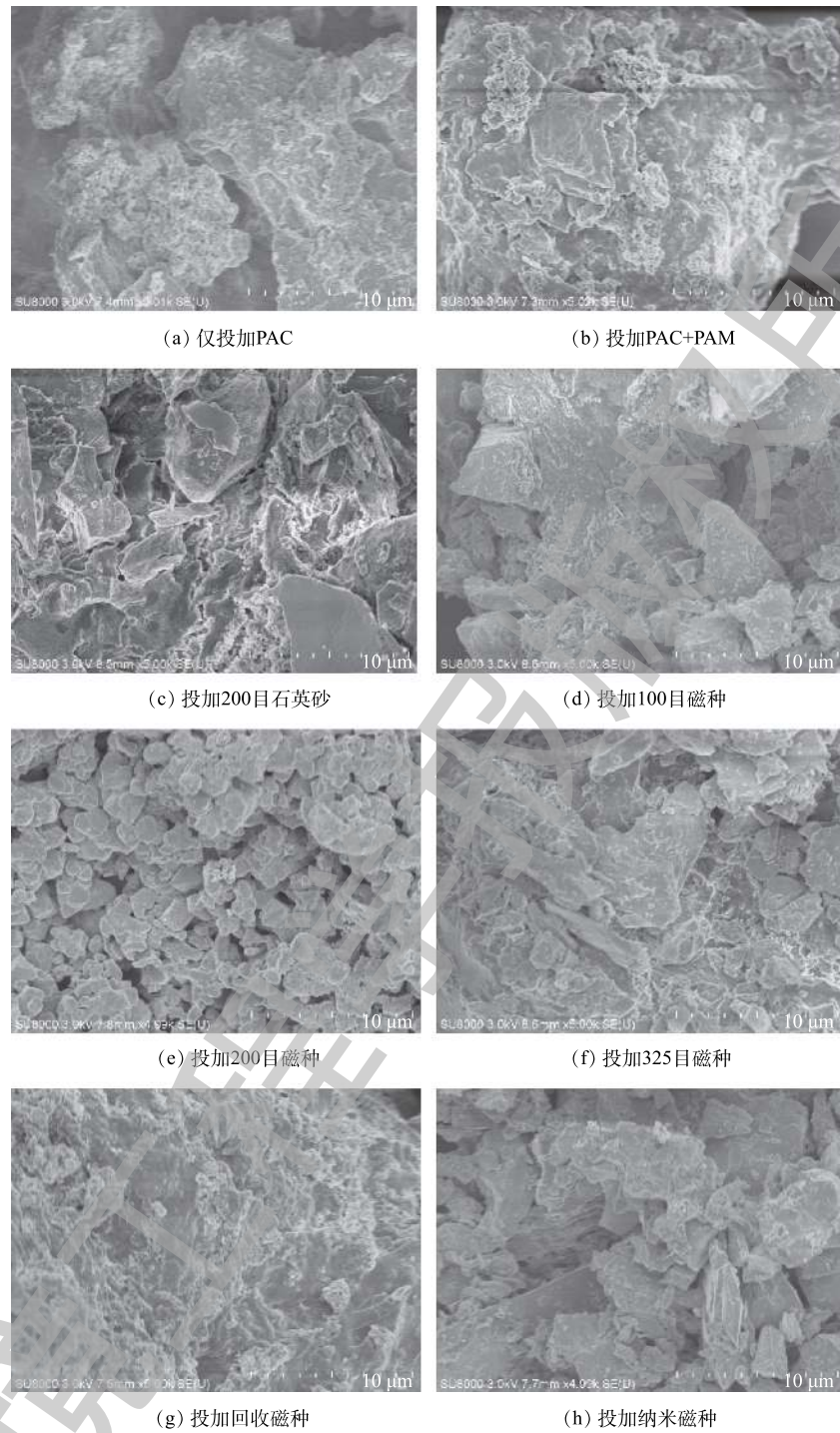


图9 不同介质投加对絮体形貌的影响

Fig. 9 Effect of mediums addition on the morphology of flocs during coagulation

3 结论

1) 混凝过程总磷去除率为72%左右, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的主要去除机制是PAC的作用, 其吸附是一个瞬时过程。混凝对DOM去除主要机制为PAC水解产物的吸附和螯合作用, 高芳香性、腐殖化、分

子质量 (4 000~50 000 Da) 的 DOM 更易去除。

2) 石英砂具有最好的强化磷去除效果, 主要是强化悬浮态磷的去除, 同时对腐殖酸类物质的去除也有一定的强化作用。磁种主要增强有机磷和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附, 对 DTP 的去除效果有明显强化作用, 且可促进 DOM 特别是 5 000 Da 左右的 DOM 的去除。

3) 介质加载混凝的关键作用在于形成密实性絮体, 增强絮体的强度和沉降性能, 实现污泥减量。

4) 回收磁种表面具有一定的微絮体结构, 其对磷及大分子 DOM 去除效果高于原磁种。因此, 本研究认为, 介质加载将成为未来常规混凝升级的一种有效策略, 基于目前的磁种回收能力及回收磁种的高效去除率, 磁混凝将成为一种有效的磷去除及污水厂升级改造工艺。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 吴世红. 城市黑臭水体遥感监测关键技术研究进展[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(6): 1261-1271.
- [3] 刘建福, 陈敬雄, 辜时有. 城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险[J]. *环境科学*, 2016, 37(4): 1264-1271.
- [4] 胡洪营. 整治城市黑臭水体的技术措施[J]. *城乡建设*, 2015(11): 11.
- [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.
- [6] 王晓杰. 磁混凝-生物组合工艺处理城市黑臭河水研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [7] 孟令鑫, 胡天媛, 官政, 等. 超磁混凝/接触氧化/稳定塘工艺应急处理黑臭水体[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(16): 93-96.
- [8] 李晓, 纪海霞, 程树辉, 等. 湛江市赤坎污水处理厂升级改造可行性分析[J]. *给水排水*, 2019, 55(6): 11-15.
- [9] LI P, HUR J. Utilization of UV-vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, 47(3): 131-154.
- [10] GUO X J, HE X S, LI C W, et al. The binding properties of copper and lead onto compost-derived DOM using Fourier-transform infrared, UV-vis and fluorescence spectra combined with two-dimensional correlation analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 457-466.
- [11] JACQUIN C, LESAGE G, TRABER J, et al. Three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence (3DEEM) for quick and pseudo-quantitative determination of protein- and humic-like substances in full-scale membrane bioreactor (MBR)[J]. *Water Research*, 2017, 118: 82-92.
- [12] ZHENG L B, YU D W, WANG G, et al. Characteristics and formation mechanism of membrane fouling in a full-scale RO wastewater reclamation process: Membrane autopsy and fouling characterization[J]. *Journal of Membrane Sciences*, 2018, 563: 843-856.
- [13] LIU J, YIN J, HE X, et al. Three-dimensional excitation and emission fluorescence-based method for evaluation of maillard reaction products in food waste treatment[J]. *Journal of Chemistry*, 2018, Special Issue: 1-11.
- [14] 徐慧, 肖峰, 王东升. 不同高岭土体系混凝过程中絮体形态的变化[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(7): 3121-3126.
- [15] XIAO F, XIAO P, WANG D S. Influence of allochthonous organic matters on algae removal: Organic removal and floc characteristics[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 583: 1-11.
- [16] 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.

- [17] 丁潇蕾, 李云梅, 吕恒, 等. 城市黑臭水体的吸收特性分析[J]. 环境科学, 2018, 39(10): 4519-4529.
- [18] 胡家玮, 李军, 卞伟. 城市废水磁混凝预处理及其表征分析[J]. 给水排水, 2014, 50(S1): 221-225.
- [19] 王志康, 范毅, 桂昕, 等. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 混凝对红枫湖溶解性有机质的去除及卤代烃控制的影响[J]. 环境工程学报, 2018, 12(2): 527-535.
- [20] 胥国防, 王璐, 廖宇宏, 等. 制药废水混凝条件优化和荧光性DOM的去除[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(S1): 132-138.
- [21] 程丽华, 王奇, 韩婷, 等. 混凝对二级出水中有机物分布特性的影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(8): 2919-2924.
- [22] 郑利兵, 佟娟, 魏源送, 等. 磁分离技术在水处理中的研究与应用进展[J]. 环境科学学报, 2016, 36(9): 3103-3117.
- [23] 阳旭. 高浊度原水磁加载混凝应急饮用水处理试验研究及工艺设计[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Insight into the medium-loaded coagulation and the removal feature of phosphorus and DOM

ZHENG Libing^{1,2}, WU Zhenjun³, ZHANG Heqing³, HUANG Guanghua³, JIAO Yunyi¹, ZHANG Chun¹, WEI Yuansong^{1,2,*}

1. Laboratory of Water Pollution Control Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3. SCIMEE Technology & Science Co. Ltd., Chengdu 610045, China

*Corresponding author, E-mail: yswei@rcees.ac.cn

Abstract To understand the pollutants removal feature during medium-loaded coagulation and the corresponding coagulation mechanism, the variations of different forms of phosphorus and dissolved organic matter (DOM) were investigated in this work, in combination of flocs size and morphology, the corresponding coagulation mechanism were also discussed. The results showed that the adsorption and chelation of PAC hydrolysate mainly contributed to the removal of dissolved pollutants, and the DOM with high aromaticity, humification degree, and molecular weight (MW) of 4 000~50 000 Da presented higher removal rates than others. The silica sand enhanced the removal of suspended phosphorus and humic acid-like DOM. The magnetic seeds enhanced the removal of organic phosphorus, phosphate, and DOM. Due to their micro-floc structure, the recycled magnetic seed showed better removal effect toward phosphorus and DOM with high MW. The key for medium-loaded coagulation was the formation of compact flocs with enhanced strength and settleability, and the sludge volume reduction could be achieved. The result in this work provides reference for the generalization and application of medium-loaded coagulation in water and wastewater treatment.

Keywords phosphorus; DOM; medium-loaded coagulation; coagulation mechanism; magnetic seed