

基于改性植物 单宁生态絮凝-缓释气浮技术的探讨

侯 俊^{1,2*}, 张 明³, 吴 淼^{1,2}, 杨梓俊^{1,2}, 吴 军^{1,2}, 苗令占^{1,2}

(1. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;
3. 江苏省水利厅, 江苏 南京 210029)

摘要:针对城市水体黑臭现象频发且治理困难的问题,利用接枝共聚法制备获得具有较高分子量和阳离子度的植物单宁絮凝剂(TGCC),以常州市北市河原位黑臭水样为对象,配合使用缓释气浮剂(CR-CP),开展生态絮凝-缓释气浮模拟实验,验证了改性植物单宁生态絮凝-缓释气浮技术的高效性及其应用于城市黑臭河道水质净化的可行性。从“外源污染控制”“水质提升修复”“长效稳定维护”“突发应急处理”4个方面提出了城市黑臭河道治理方案。

关键词:改性植物单宁;絮凝剂;缓释气浮技术;水质净化;城市河道

中图分类号:TV861 文献标识码:B 文章编号:1007-7839(2024)03-0012-0005

Discussion on the modified plant tannin ecological flocculation-slow-release air flotation technology

HOU Jun^{1,2*}, ZHANG Ming³, WU Miao^{1,2}, YANG Zijun^{1,2}, WU Jun^{1,2}, MIAO Lingzhan^{1,2}

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;
3. Water Resources Department of Jiangsu Province, Nanjing 210029, China)

Abstract: In response to the frequent occurrence and difficult treatment of black and odorous phenomena in urban water bodies, a plant tannin flocculant (TGCC) with high molecular weight and cationic degree was prepared by grafting copolymerization method. The black and odorous water sample from Beishi River in Changzhou City was taken as the object, and a slow-release air flotation agent (CR-CP) was used in combination to conduct ecological flocculation slow-release air flotation simulation experiments. The experiments verified the efficiency of modified plant tannin ecological flocculation slow-release air flotation technology and its feasibility in purifying water quality of urban black and odorous rivers. A treatment plan for urban black and odorous rivers has been proposed from four aspects: external pollution control, water quality improvement and restoration, long-term stable maintenance, and emergency response.

Key words: modified plant tannin; flocculant; slow-release air flotation technology; water purification; urban river

收稿日期: 2023-12-20

收稿日期: 江苏省水利科技项目(2021042);国家自然科学基金(U23A2058,52370164);江苏省重点研发计划(BE2022834);江苏省生态环境研究计划(2022003)

作者简介: 侯俊(1979—),男,教授,博士,主要从事河湖水质改善与生态修复技术、河湖新污染物环境行为与风险防控等方面的研究。E-mail: hji_hj@hhu.edu.cn

黑臭水体是一种极端的水体有机污染现象,是由于外源或内源大量有机污染物输入,水中溶解氧被快速消耗,厌氧微生物大量繁殖,分解底层有机质产生有害气体。Fe、S、Mn等元素被还原至较低的价态,形成黑色物质(如FeS、MnS等)并吸附在水中的悬浮颗粒物和有机质上,使水体呈现黑色。目前黑臭水体的主要治理措施基本可分为物理法、生物法和化学法。其中化学絮凝法凭借其成本低廉、操作简便、效果显著等优势,已广泛应用于黑臭水体处理,但传统的有机和无机絮凝剂均会造成生态环境风险^[1],且絮凝法还会带来絮体回收问题,因此,亟需开发一种绿色无毒的生态友好型絮凝材料,在具备较好的水质净化效能的同时,又方便絮体收集,不会造成二次污染。

植物单宁是一种常见的林副产品,已广泛用作食品、医药、化工等领域的原料,经铵化、接枝共聚等手段^[2-6]改性后可作为水处理剂用于环保领域,具有经济高效、生态友好、可降解等特点。本研究拟以植物单宁絮凝剂为基础,将其与缓释气浮剂联用,开发出生态絮凝-缓释气浮核心技术,以常州市北市河为对象开展研究,提出城市黑臭水体治理对策。

1 研究区概况

1.1 北市河地理位置

北市河位于常州市中部,南起东市河,向北经天宁区西园村闸站连接关河,河道沿途流经天宁区北直街、博爱路,主要穿过商业区、居民区。河道全长2.12 km,水域面积约32 000 m²,平均宽度13 m,其中最宽处23 m,最窄处11 m,河道水深2~3.5 m。

1.2 河道水质状况

根据江苏省水环境监测中心常州分中心2019年1-12月资料,2019年北市河常州景观娱乐用水区双指标评价和多指标评价水功能区均为不达标,主要超标因子是氨氮、五日生化需氧量和总磷,其中氨氮超标倍数高达0.7倍,水质为劣V类。2020年8月,项目组采集北市河3个典型河段(红梅桥段,椿庭桥段,西园村闸站段)的水样进行水质分析,主要

水质指标检测结果如表1所示。根据《城市黑臭水体整治工作指南》城市黑臭水体污染程度分级标准,北市河该典型河段已出现水体黑臭现象,其中,西园村闸站前河段已进入重度黑臭状态。

2 材料与方法

2.1 材料制备

2.1.1 阳离子植物单宁絮凝剂

考虑到天然水体主要为带负电的胶体体系,因此从提高分子量和正电荷度的角度设计植物单宁絮凝剂合成方案。分子量单体选取丙烯酰胺(AM),正电荷单体选择二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)。取一定量的黑荆树单宁栲胶溶于去离子水,50℃加热搅拌分散30 min,分散完成后加入一定浓度的引发剂硝酸铈铵反应10 min,之后用恒压滴液漏斗逐滴加入AM和DMDAAC的混合溶液(质量比AM:DMDAAC=1:1,记为植物单宁絮凝剂TGCC),氮气保护条件下反应4 h,反应结束后,离心得到红色溶液即为产物。将产物用旋转蒸发仪干燥至胶状后放入真空干燥箱干燥至恒重,研磨得到粉末状阳离子植物单宁絮凝剂样品。

2.1.2 缓释气浮剂

称取2.22 g(0.02 mol)氯化钙CaCl₂溶解于30 mL纯水,加热至70℃并加入0.002 mol聚乙烯醇PEG。完全溶解后,加入15 mL氨水(25% w/w),随后以1 mL/min的速率向体系中加入15 mL过氧化氢(H₂O₂)。之后向悬浊液中加入26 mL氢氧化钠(NaOH)溶液(1% w/w)。米黄色沉淀通过6000 r/min离心获得。随后,将沉淀用NaOH溶液洗涤3次,再用纯水洗涤直到上清液pH为10。最后,将沉淀冷冻干燥后研磨,得到缓释气浮剂粉末,记为CR-CP。

2.2 絮凝-气浮实验

为科学评价TGCC及其与CR-CP联合使用的性能,优化其制备条件和投加条件,为其实际使用提供理论依据,采集北市河原位受污染水样至实验室进行絮凝-气浮实验。实验在六联搅拌器(ZR4-6,深圳中润水工业技术发展有限公司,中国)中进行。TGCC

表1 2020年8月北市河不同河段水质状况

水质指标	溶解氧/ (mg/L)	化学需氧量/ (mg/L)	氨氮/ (mg/L)	总磷/ (mg/L)	氧化还原电位/ (mV)	透明度/ (cm)	样品描述
红梅桥	1.72	20.40	1.67	0.46	33.80	28.00	微臭,微浊
椿庭桥	1.91	21.60	2.51	0.53	-17.50	23.00	微臭,微浊
西园村闸站	0.35	223.40	7.53	2.98	-242.10	10.00	黑臭,浊

和CR-CP的投加浓度通过预实验优化确定,TGCC初始质量浓度5 mg/L,CR-CP初始质量浓度30 mg/L。

2.2.1 单独絮凝实验(TGCC)

实验前TGCC配制成1 g/L储备液,向600 mL烧杯中加入500 mL北京市河西园村闸站河段原位黑臭水样,设定搅拌参数为250 r/min快速搅拌2 min,加入絮凝剂TGCC(2.5 mL)后,以300 r/min快速搅拌5 min,再以50 r/min慢速搅拌10 min后,静置并开始计时,于特定时间在液面下2 cm处取上清液测定相关浊度、溶解氧、氧化还原电位、氨氮、总磷等指标。

2.2.2 絮凝-气浮实验(TGCC/CR-CP)

按照上述絮凝实验步骤,在快速搅拌5 min后投加缓释气浮剂CR-CP(15 mg),其余步骤与絮凝实验一致。

2.3 水质指标测定

溶解氧、氧化还原电位使用电极法测定(HACH HQ30D型水质检测仪),浊度用便携式浊度仪(HACH 2100Q)测定,透明度参考以往的研究根据浊度换算而得^[7]。氨氮浓度用纳氏试剂比色法测定(HJ 535—2009),总磷浓度用钼铵酸分光光度法测定(GB/T 11893—1989)。

3 生态絮凝-缓释气浮效果

3.1 浊度、透明度、溶解氧、氧化还原电位

共设置2个处理组,其中TGCC为单独使用阳离子絮凝剂处理组,TGCC/CR-CP为配合使用阳离子絮凝剂和缓释气浮剂处理组。实验过程中,浊度、透明度、溶解氧和氧化还原电位随时间的变化情况如图1所示。

根据图1(a)和(b),TGCC和TGCC/CR-CP处理组在絮凝实验后均获得较高的浊度去除效率和透明度提升效果,其中TGCC处理组的浊度从198.2 NTU下降至7.71 NTU,浊度去除率高达96.1%,透明度从10 cm提升至92.43 cm;TGCC/CR-CP处理组的浊度则下降至12.6 NTU,浊度去除率高达93.6%,透明度提升至68.1 cm。上述结果表明TGCC具有较好的絮凝能力,对于未经处理的重度黑臭水样,可在较低的投加量(5 mg/L)下获得超过90%的浊度去除率,极大改善水体透明度。CR-CP的使用对TGCC的絮凝效率有较小的削弱作用,可能是CR-CP颗粒与水样中的颗粒物竞争絮凝剂分子,但值得注意的是,在后续的静置过程中,TGCC/CR-CP处理组的浊度持续下降并始终保持在较低的水平,并在48 h处达到最小值(2.63 NTU),相应的透明度高达

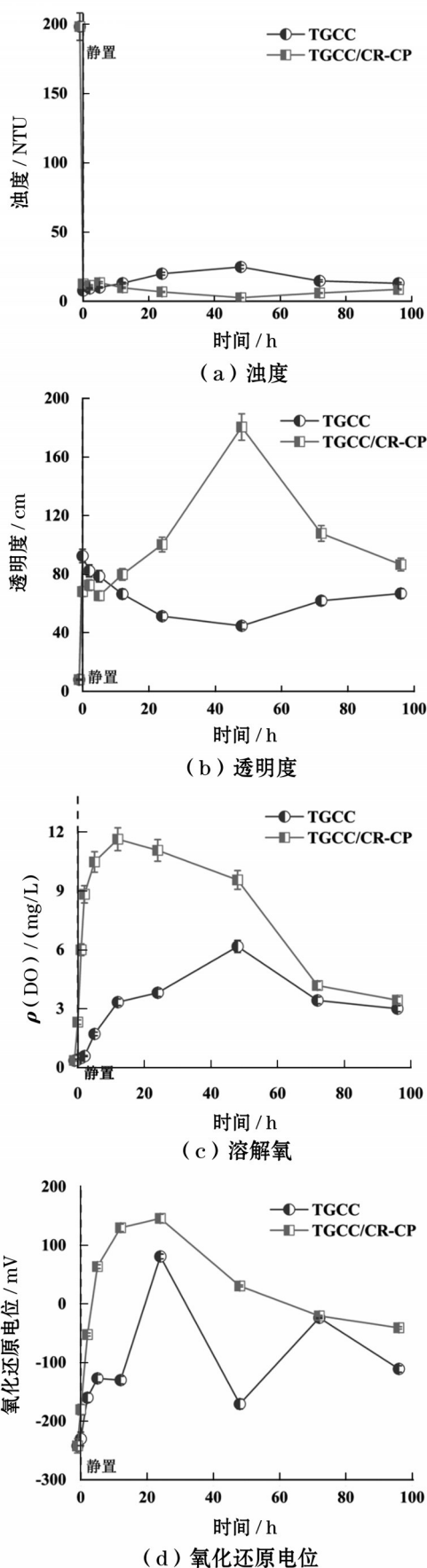


图1 气浮-絮凝处理后上覆水中各水质指标随时间的变化

180.3 cm,而TGCC处理组的浊度则出现先增大后减小的现象,48 h处的浊度为24.8 NTU,相应的透明度降至44.7 cm。该结果表明TGCC处理组的絮体出现了破碎和逃逸现象,而CR-CP使混凝絮体更加稳定,可能的原因是CR-CP的掺入使絮体更加密实牢固,此外, CaO_2 的释氧及氧化作用使水中的部分大分子物质被氧化分解,进一步降低了浊度。

图1(c)和(d)分别展示了处理过程中各处理组的DO和ORP变化,可以发现TGCC处理组和TGCC/CR-CP处理组在处理过程中的DO和ORP总体上均呈现先上升后下降的趋势。其中,TGCC处理组的DO自静置开始时便缓慢升高,并在48 h达到最大值(6.17 mg/L),可能的原因是混凝搅拌加速了水体的复氧,此外,浊度的下降和透明度的提升使水中浮游植物的活性上升,增强了光合作用产氧。TGCC/CR-CP处理组的DO和ORP改善更为显著,12 h内DO达到最大值11.6 mg/L,是同一时刻下TGCC处理组的3.5倍;ORP的趋势略有不同,最大值145.9 mV则出现在24 h处,比同时刻下TGCC处理组高出64.9 mV。需要注意的是,当静置超过48 h后,CR-CP的增氧效果开始下降,可能是因为CR-CP中的增氧物质 CaO_2 被消耗至较低水平,释氧水平下降,最终回落到与TGCC处理组相同的水平。以上结果说明CR-CP的使用可在短期内显著提升黑臭水样的水体溶解氧水平,快速改善极端缺氧和强还原性环境,但随着 CaO_2 的消耗,增氧效果将回归至正常水平。

3.2 氨氮和总磷

TGCC和TGCC/CR-CP处理组的氨氮和总磷去除效果如图2所示。经气浮-絮凝处理后,各处理组的氨氮和总磷均得到不同程度的削减,其中TGCC处理组的氨氮下降至4.67 mg/L,总磷下降至1.13 mg/L,去除率分别为38.0%和59.4%,该结果表明TGCC具有较好的营养盐去除能力,可能是因为TGCC本身具有一定的水力学半径和表面电荷,且有机絮凝剂的多支链结构上有大量的活性位点,能与水中的氮磷相结合。此外,实验中TGCC形成的絮体会与悬浮态的氮磷发生碰撞,并通过共沉降作用实现对氮磷的进一步去除。TGCC和CR-CP联用可进一步提高营养盐的去除效率,处理后氨氮和总磷质量浓度分别下降至1.13 mg/L和0.37 mg/L,去除率分别为85%和88%,分别是TGCC处理组的2.2倍和1.5倍。CR-CP的添加对营养盐去除的提升可以推测是反应中生成的碱金属氢氧化物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 带来的结果,主要利用多磷酸盐与金属氢氧化物之间的

吸附亲和力来实现,当pH值超过8以后,生成的 CaCO_3 会主导沉降过程,进一步提高沉降性能。

3.3 气浮效果评估

通过对TGCC/CR-CP处理组絮凝-静置过程中絮体上浮时间点的监测,发现CR-CP可以快速有效地实现絮体上浮分离,最初的絮体上浮时间在0.5 h左右,后续不断有絮体上浮至水面,直到24 h依然有絮体漂浮在水面,说明CR-CP的缓释时间超过24 h(图2)。TGCC与水样中的悬浮物形成絮体时,一部分CR-CP颗粒随着絮体沉降到水底,另一部分以悬浮物的形式存在于水中。气浮剂与 H_2O 接触后逐渐释放出 O_2 ,PEG外壳吸水之后发生膨胀并抑制反应速率,使 O_2 以微气泡的形式放出。由于微气泡表明带负电,因此在电中和作用下与絮体相结合,并在絮体表面累积,最终使“絮体-气泡”复合体的密度小于水的密度,在浮力作用下浮至水面,通过表面清理得以清除。

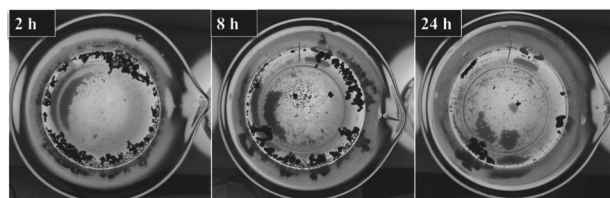


图2 气浮-絮凝处理后絮体上浮情况

4 北市河黑臭水体治理方案

针对北市河黑臭问题,本研究在研发改性植物单宁生态絮凝-缓释气浮核心技术并论证其应用效果的基础上提出系统治理方案。

4.1 内外源污染控制

(1)外源污染控制。对已有沿河简易悬空截污管道进行修缮,在原有工程的基础上进行查漏补缺,实现截污的目标;在沿河两岸的主要污水直排口处布设生态浮床,缓冲污水直排对河道水环境的冲击影响。

(2)内源污染控制。采用底质改良剂,快速改良河道底质,控制内源污染,为后续的沉水植被修复和水质长效稳定打好基础。

4.2 水质提升修复

(1)水质快速提升。北市河水体已呈现蓝藻水华和水体黑臭,且河道属于封闭水体、流动性差,自净能力差,这些特征都使得其水质达标非常困难。考虑到现有水体悬浮物浓度高、污染物含量高,且河道底质修复施工过程中易导致局部水体悬浮物

浓度高、透明度低,需要快速改善和提升水质,采用阳离子植物单宁絮凝材料配合缓释气浮剂,原位快速去除悬浮物和污染物,使水质快速达到Ⅳ类,同时降低浊度、提高透明度。

(2)生态系统构建。针对沉水植物群落物种单一和净化能力不足问题,通过沉水植物群落建设技术、水生动物群落构建技术、营造完整水生食物链,共同构筑水下生态系统构建技术的体系,吸收水体中氮磷等富营养物质污染物,实现水体通过其自净能力的增强以长效维持Ⅳ类及以上水质。

4.3 长效稳定维护

针对北市河水体封闭和不流动、水质容易恶化的问题,采取以下措施:(1)设置循环动力泵和微孔曝气装置,促进河道滞留水体流动交换,增加水体溶解氧,与“沉水植物-水生动物-土著微生物”构成的水下生态系统协同作用,长效保持Ⅳ类及以上水质;(2)制定定期巡查制度,尤其是在夏季高温梅雨期间,植物繁殖能力旺盛的季节,加强巡查强度,加强浮床填料、植物残体管理等。

4.4 突发应急处理

针对短时间内迅速处理大量出现的藻华和黑臭情况,采用阳离子植物单宁絮凝材料配合缓释气浮剂进行处理,快速改善水质至Ⅳ类及以上。如汛期需要进行行洪排涝,则应在行洪之后及时利用改性植物单宁进行絮凝沉降处理,去除大部分的悬浮态污染物,维持北市河水环境状况。

5 结 语

研究以常州市北市河原位水样为治理对象,验

证了生态絮凝-缓释气浮技术用于城市黑臭河道快速净污的高效性。从“外源污染控制”“水质提升修复”“长效稳定维护”“突发应急处理”4个方面,提出了以改性植物单宁生态絮凝-缓释气浮为核心的城市黑臭河道治理策略。

参考文献:

- [1] 方道斌,郭睿威,哈润华,等. 丙烯酸胺聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社,2006.
- [2] YANG Z J, HOU J, PAN Z G, et al. A innovative stepwise strategy using magnetic Fe_3O_4 -co-graft tannin/polyethyleneimine composites in a coupled process of sulfate radical-advanced oxidation processes to control harmful algal blooms [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022 (439): 129485.
- [3] YANG Z J, HOU J, WU M, et al. A novel co-graft tannin-based flocculant for the mitigation of harmful algal blooms (HABs): The effect of charge density and molecular weight [J]. Science of the Total Environment, 2022, 806 (1): 150518.
- [4] 侯俊,刘佳林,潘正国,等. 改性植物单宁絮凝剂对污水中抗生素抗性基因的去除效果[J]. 水资源保护, 2023, 39 (2): 244-251.
- [5] 侯俊,尹雪雪,杨梓俊,等. 改性生物质吸附剂对水中磷酸盐的去除和回收研究进展[J]. 水资源保护, 2023, 39 (5): 186-194.
- [6] 於昌峰,顾扣泉,周涛,等. 改性植物单宁对铜绿微囊藻的去除效果与机理[J]. 水资源保护, 2022, 38(2): 197-202.
- [7] 耿慧,姜翠玲,吴宸晖,等. 城市水体(宁波市姚江)透明度主要影响因素研究[J]. 水电能源科学, 2023, 41(7): 59-63.

(上接第6页)

参考文献:

- [1] 赵名彦,石丽丽,李芳然,等. 开发区水土保持区域评估重点分析与实例研究[J]. 水科学进展, 2020, 31(5): 713-714.
- [2] 姜德文. 开发区水土保持方案编制任务与要点探讨[J]. 中国水土保持, 2020(2): 2-4.
- [3] 杨晓娟,牛帅帅,韩立新,等. 水土保持区域评估报告编

制主要内容及要点探讨[J]. 水土保持应用技术, 2021 (5): 37-39.

- [4] 王海洋,高芳岚,张哲铭. 平原河网地区规划园区水土保持区域评估技术思考[J]. 中国水土保持, 2021(4): 31-33.
- [5] 陈知送,段东亮,姚成平,等. 区域评估背景、功能定位及重点问题探析[J]. 水土保持技术应用, 2021(6): 31-32.