



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201812135

中图分类号 X703

文献标识码 A

刘美艳, 刘宁, 金鑫, 等. 臭氧气浮工艺絮体尺度与界面理化特性调控[J]. 环境工程学报, 2019, 13(9): 2102-2112.

LIU Meiyan, LIU Ning, JIN Xin, et al. Regulation of the size and interfacial physicochemical properties of flocs in dissolved ozone flotation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(9): 2102-2112.

臭氧气浮工艺絮体尺度与界面理化特性调控

刘美艳¹, 刘宁², 金鑫¹, 金鹏康^{1,*}, 王晓昌¹

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055

2. 中国石油长庆油田油气工艺研究院, 西安 710018

第一作者: 刘美艳(1990—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水与废水的深度处理技术。E-mail: 2260255425@qq.com

*通信作者: 金鹏康(1974—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水与废水的深度处理技术。E-mail: pkjin@hotmail.com

摘要 针对臭氧气浮工艺对有机物脱色和去除性能的限制, 通过阴、阳离子型聚丙烯酰胺 (polyacrylamide, PAM) 对以腐殖酸为代表的天然有机物絮体的尺度调控, 采用气载絮体尺度、二维分形维数及絮体与微气泡间的接触角对 PAM 浓度梯度下形成的气载絮体进行了表征; 研究了阴阳离子型 PAM 浓度梯度对腐殖酸的降解效果和气载絮体尺度; 并探讨了阴阳离子型 PAM、絮体与微气泡间的结合机理。结果表明: PAM 的投加提高了臭氧气浮工艺中腐殖酸的去除性能, 且气载絮体尺寸、分形维数和接触角均有所增大; 在不同类型 PAM 中均存在最佳 PAM 剂量, 在此剂量下, 体系内去除效果、气载絮体大小和接触角最大、分形维数最小; 在最佳 PAM 剂量下, 与阴离子型 PAM 相比, 阳离子型 PAM 形成气载絮体的大小和接触角较大, 分形维数较小, 且去除效果较好。在臭氧气浮体系中, 通过改善 PAM、絮体与微气泡结合静电作用力的强弱形成了利于气浮的气载絮体尺度, 提高了对腐殖酸的去除效果。

关键词 臭氧气浮工艺 (DOF); 腐殖酸; 气载絮体; 形态特征

溶解空气气浮 (DAF) 已经被广泛应用于给水处理、废水处理和中水回用过程^[1-2]。虽然 DAF 对 COD、BOD₅ 和 TSS 有一定程度的去除, 但其限制了溶解性有机物的去除^[3-4]。由于臭氧具有较强的氧化性, 故其作为消毒剂和氧化剂也被广泛的应用于给水和废水处理中^[5-6], 臭氧氧化的主要目的是脱色和去除天然难降解有机物^[7-8]。相比传统的深度处理工艺 (混凝+沉淀+过滤), DOF 工艺有着较高的脱色、脱臭和有机物去除率^[9]。同时, 由于 DOF 工艺将混凝、分离、脱色、除臭和消毒等多个过程集中于同 1 个操作单元^[3], 比常规深度处理工艺具有低于 4 倍的水力停留时间^[9], 节省了建设费用和土地成本。但臭氧气浮工艺对溶解性有机物的去除效果仍有一定的局限性, 未能高效去除二级出水中的残余有机物。

目前, 有关气浮工艺的研究大多仍处于基础操作条件的优化^[10-11]和气泡大小的改变对气浮工艺去除性能的影响^[12-14]。为了进一步提高气浮工艺的去除特性, 之前的研究^[15-18]着重于溶气水中气泡电荷性质及表面性质的改性对污染物去除特性的影响。ARABLOO 等^[19]和 PASDAR 等^[20]分别研究了不同浓度表面活性剂和 高分子聚合物对气泡理化性质及大小分布的影响。RAO 等^[21-22]从气泡

收稿日期: 2018-12-13; 录用日期: 2019-04-08

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0400701); 国家自然科学基金资助项目 (51708443); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目 (18JS057)

Zeta 电位和 PAM 剩余浓度等角度对比了聚合物甲基丙烯酸二甲胺基乙酯 (N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) 和 N,N-二烯丙基-N,N-二甲基氯化铵 (N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride) 对气泡表面电荷性质改善的效果, 并揭示了 PAM 和微气泡的作用机理。

先前的研究对絮体表面性质的改性, 依然停留在不同价态电解质对表面的改性阶段^[23-24]。高分子聚合物 PAM 应用于气浮工艺中大多是改性气泡表面的性质^[17-25], 很少涉及对絮体表面特性改善的研究。而且, 在气浮工艺中微气泡和絮凝体的结合特性通常用去除性能、接触角及絮体形态特征等表征^[26-27], 尚未从气载絮体的尺寸大小、形态特征等角度阐明气浮效果。本研究探究了阴阳离子型 PAM 对以腐殖酸为代表的天然有机物在 DOF 工艺中去除特性的影响, 从去除性能、气载絮体大小及分形维数和接触角等多角度阐明污染物和微气泡的结合特性、揭示絮体表面性质对溶解性有机物去除性能的影响。

1 材料与方法

1.1 水样、实验试剂与装置

原水用商品腐殖酸配制, 称取 10 g 商品腐殖酸在 pH=12 的强碱条件溶解于 5 L 水中, 充分搅拌 24 h 后, 用 0.45 μm 的滤膜过滤保证水样中的有机物为溶解态。实验时水样的腐殖酸浓度为 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TOC 左右。

实验所用的主要试剂包括聚合氯化铝 (PAC) 和阴、阳离子型聚丙烯酰胺 (polyacrylamide, PAM), 电荷密度用电离度表示。阳离子型聚合物 FO 4125 SSH 分子质量为 7×10^6 Da, 电荷密度为 2%; 阴离子型聚合物 AN 905 SH 分子质量为 11×10^6 Da, 电荷密度为 9%。

臭氧气浮工艺的实验装置见图 1, 主要由进水系统和溶气水系统 2 个部分组成。原水加入 PAC 后在管道混合器中充分混合, 经快速混凝后进入接触区底部。回流水在溶气泵、溶气罐的作用下充分溶解臭氧气体, 在接触区压力的释放产生大量的微气泡, 与原水中的微小絮体结合形成

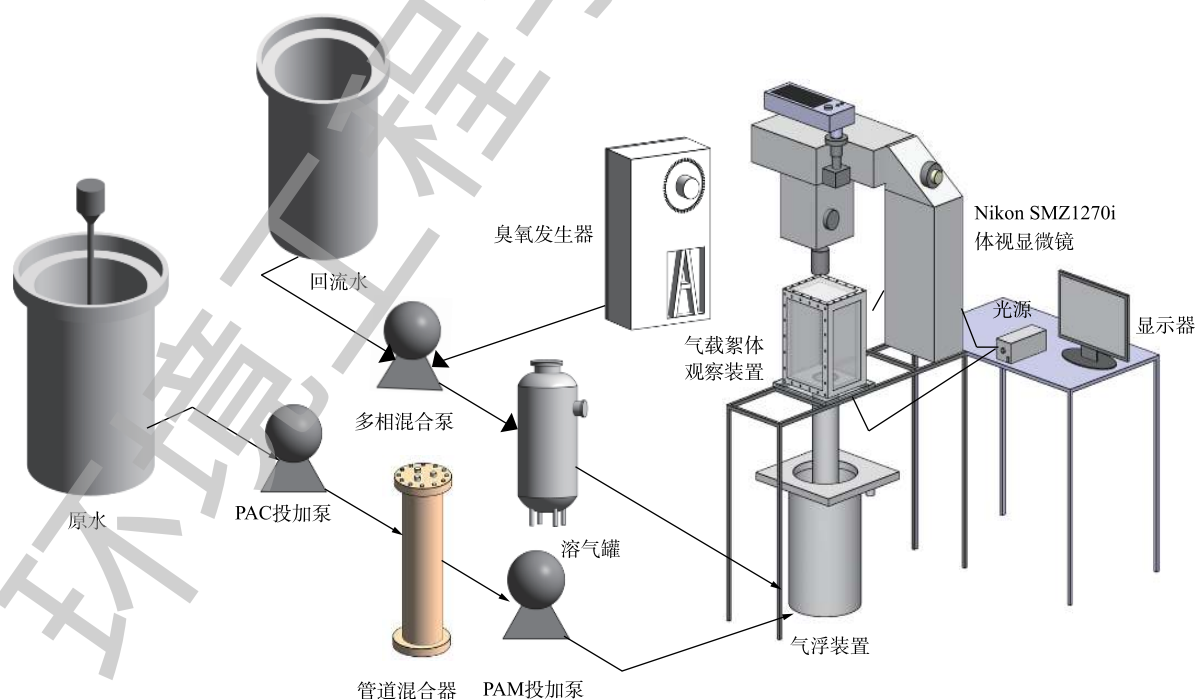


图 1 臭氧气浮体系的实验装置图

Fig. 1 Experiment setup for DOF system

气载絮体，到达分离区后继续上升至顶部形成浮渣。其中，DOF工艺中最重要的一部分是气载絮体的表征技术，利用抽吸装置将气载絮体溶液通过长45 cm和内径5 cm的有机玻璃圆柱体上升管缓慢抽吸到上部观察容器(10 cm×10 cm×15 cm)，Nikon SMZ1270i体视显微镜放置在其上表面的正上方。单孔双光纤卤素灯冷光源(21 V, 150 W)分别放置在CCD相机的对面和侧面，为图像捕捉提供合适的对比度。实验过程中DOF工艺的运行参数见表1。

1.2 分析方法

本实验涉及的测定项目主要包括Zeta电位、色度、 UV_{254} 、TOC、气载絮体的尺寸大小、二维分形维数和接触角。其中，Zeta电位采用马尔文Zeta电位分析仪(Zetasizer Nano ZS90型，英国马尔文仪器有限公司)测定；色度用分光光度铂钴比色法测定(UV-4802型，UNIC)； UV_{254} 采用紫外分光光度计(UV-4802型，UNIC)在254 nm下的吸光度值；TOC采用日本岛津公司生产的TOC-V_{CPH}分析仪直接分析总有机碳浓度；采集的图像借助图像分析测量软件(NIS-Elements D 3.2)测量气载絮体粒径、特征长度、接触角等参数，气载絮体平均粒径(d_{50})按等面积圆直径求得；根据气载絮体的投影面积 A 与其最大长度 L 的函数关系 $\ln A = D_2 \ln L + \ln \alpha$ ，在对数坐标上作图，所得直线的斜率即为气载絮体的二维分形维数；接触角描述多相体系中絮凝体和微气泡间结合特性，采集的图片根据杨氏方程手动测量，如图2所示。在实验过程中，400多个气载絮体被用于尺寸大小、二维分形维数和接触角等分析。

2 结果与讨论

2.1 混凝剂投加量对气浮效果的影响

为了考察混凝剂投加量对DOF工艺中絮体Zeta电位及去除性能的影响，调节混凝剂投加量为0~470 mg·L⁻¹，结果如图3所示。随着PAC投加量的增加，Zeta电位呈升高趋势，TOC、 UV_{254} 和色度去除率在低PAC投加量下显著升高，在高PAC投加量下趋于稳定趋势。 UV_{254} 反映的是能够吸收紫外光的有机物，如含有不饱和键和芳香结构的有机物，一般认为色度是由C=C、苯环物质及金属离子等引起的真实色度。在低PAC投加量下，处于亚稳定状态的絮体与微气泡碰撞、结合，但由于带负电的絮体与带负电的微气泡间存在静电排斥力，使得气浮效果并未达到最优。随着PAC投加量的增加，同一混合体系中混凝剂和臭氧之间的互促增效作用产生了具有强氧化性的羟

表1 臭氧气浮装置的操作条件

Table 1 Standard operational condition for DOF reactor

| 运行参数 | 数值 | 运行参数 | 数值 |
|-------------------------------|-----|---------------------------|------|
| 原水进水流速/(L·h ⁻¹) | 120 | 分离区高度/m | 1.5 |
| 管道混合时间/s | 30 | 直径/m | 0.3 |
| 臭氧投加量/(mL·min ⁻¹) | 60 | 表面流速/(m·h ⁻¹) | 2.21 |
| 回流水的流速/(L·h ⁻¹) | 36 | 水力停留时间/min | 40 |
| 压力/MPa | 0.4 | 总体积/m ³ | 0.10 |

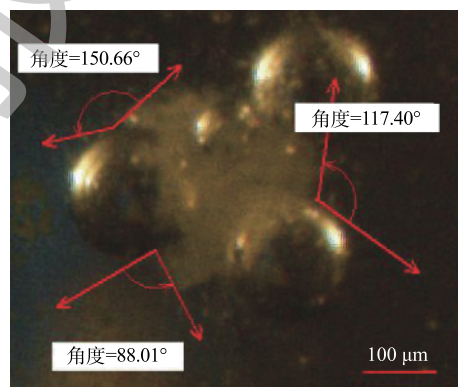
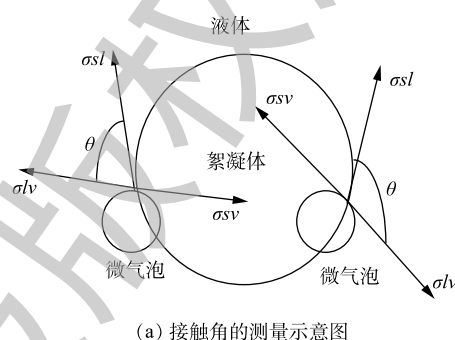


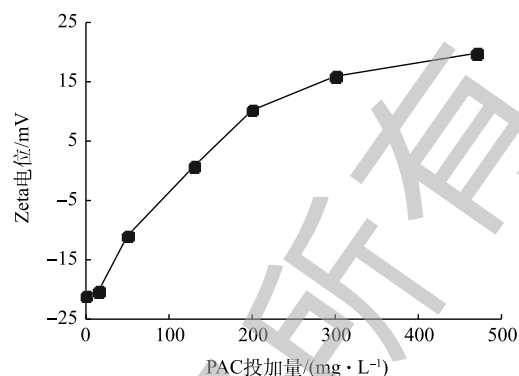
图2 絮凝体和微气泡间的接触角示意图

Fig. 2 Schematic diagram of contact angle between floc and microbubbles

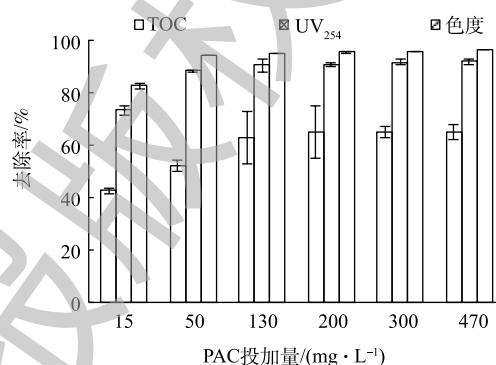
基自由基^[28]，其可氧化降解大分子有机化合物，从而形成了更多的小分子有机化合物^[29]，通过微气泡的上升带动污染物的去除，从而实现 TOC、UV₂₅₄ 和色度的去除。当 PAC 投加量高于 130 mg·L⁻¹ 时，絮凝体以网扫卷捕的混凝机理脱稳，形成较大的絮体，需要大量微气泡的粘附，故存在微气泡的结合，致使其破灭，不利于气浮，从而导致 TOC、UV₂₅₄ 和色度的变化呈稳定趋势。这与腐殖酸在混凝过程中最佳混凝剂投加量^[30] 相一致，即在等电点附近，这表明混凝预处理对 DOF 工艺去除性能起着重要作用。

2.2 不同种类 PAM 投加量对气浮效果的影响

为了探究不同种类的 PAM 投加量对气浮效果的去除性能，对比了不同 PAC 投加量下对腐殖酸的去除效果及气载絮体的微观拍摄图(图 4)。结果表明，PAC 投加量小于 50 mg·L⁻¹ 未形成气载絮体，PAC 投加量大于 130 mg·L⁻¹ 形成较大的气载絮体，不利于气浮工艺。因此，选择使絮体处于亚稳定状态的 PAC 投加量 50 mg·L⁻¹ 和最佳脱稳状态的 PAC 投加量 130 mg·L⁻¹，研究了不同种类的 PAM 投加量对 DOF 工艺中溶解性有机物去除性能的影响，结果如图 5 所示。对于 2 种不同类型的 PAM 来说，PAM 的投加均有利于 TOC 的去除，在达到最佳投加量后，变化趋势并不明显。在相同的 PAC 投加量下，阳离子 PAM 在最佳剂量下的去除效果高于阴离子 PAM 最佳剂量下的去除效果。针对阳离子型 PAM，在 PAC 投加量为 50 mg·L⁻¹、PAM 投加量为 2 mg·L⁻¹ 时，腐殖酸去除效果最佳；而对于 PAC 剂量为 130 mg·L⁻¹、PAM 投加量为 1 mg·L⁻¹ 时，腐殖酸去除效果总体达到最优。对于阴离子型 PAM，不论哪种 PAC 投加量，PAM 投加量均为 1 mg·L⁻¹ 时腐殖酸去除效果均达到最优。这与絮凝体、PAM 和微气泡间静电引力有着密切的关系。阳离子 PAM 的投加，通过电荷中和作用，利于污染物的气浮分离。而阴离子 PAM 的投加，覆盖在微气泡表面形成的气泡群利于絮体的气浮分离^[31]，同时絮凝体、PAM 和微气泡间强的静电斥力不利于微气泡和絮体间的结合，因此，低 PAM 投加量下微气泡群占主导优势，腐殖酸去



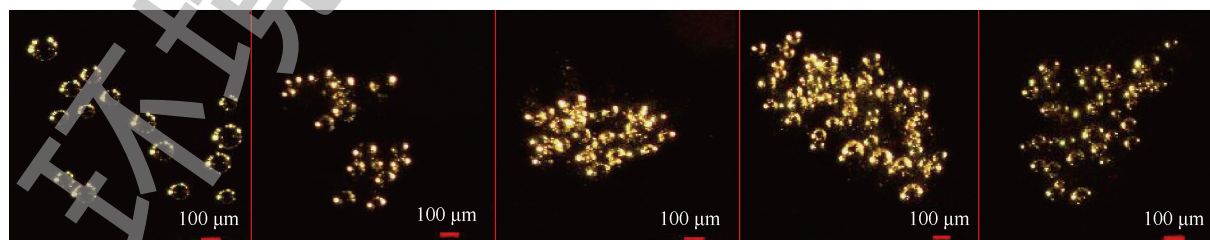
(a) 混凝剂投加量对Zeta电位的影响



(b) 混凝剂投加量对去除性能的影响

图 3 混凝剂投加量对气浮效果的影响

Fig. 3 Effect of coagulant dosage on removal performance in DOF



(a) PAC为15 mg·L⁻¹

(b) PAC为50 mg·L⁻¹

(c) PAC为130 mg·L⁻¹

(d) PAC为200 mg·L⁻¹

(e) PAC为470 mg·L⁻¹

图 4 不同 PAC 投加量下的气载絮体微观拍摄图

Fig. 4 Microphotography of aerated flocs at different PAC dosages

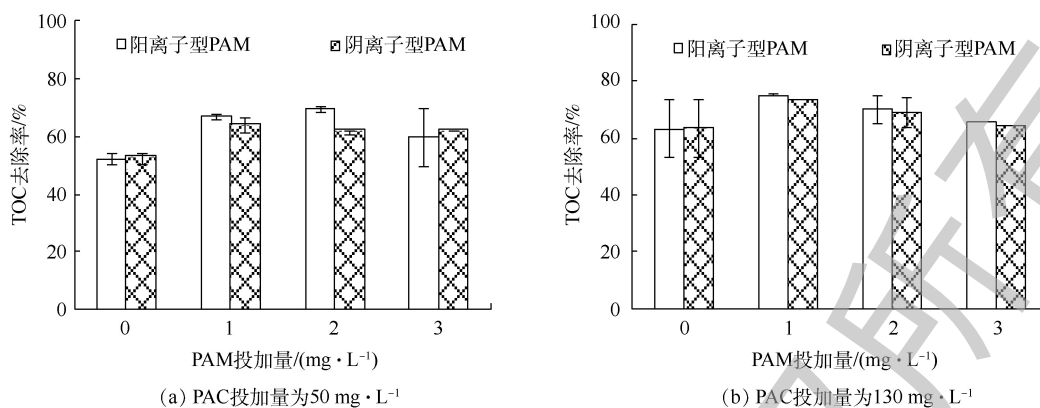


图5 不同种类PAM对气浮效果的影响

Fig. 5 Effect of different types of polymer on removal performance

除性能呈增加趋势，而高投加量下强负电荷间的静电排斥力也占重要作用，使腐殖酸去除效果变化不明显。

2.3 不同种类PAM剂量对气载絮体形态特征的影响

2.3.1 不同种类PAM剂量对气载絮体大小的影响

比较不同种类PAM剂量下气载絮体的粒径变化，结果如图6所示。对于不同种类的PAM，与PAC投加量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时形成气载絮体的尺度相比，PAC投加量为 $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时形成的气载絮体粒径较大，这与混凝过程中絮体的脱稳状态相关。在PAC投加量为 $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，颗粒处于最佳的脱稳状态，颗粒间和微气泡的碰撞几率较大，利于气载絮体的形成，则粒径较大。此外，不论哪种PAC投加量，在最佳PAM投加量之前，随着PAM剂量的增加，气载絮体粒径呈先增大后稳定的趋势，这表明在絮体表面PAM适量的吸附利于气载絮体的长大。阳离子型PAM最佳剂量下对应形成的气载絮体粒径大于阴离子型PAM最佳剂量下的粒径。即：在PAC投加量 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， $d_{\text{阳离子}}(0.51 \text{ mm}) > d_{\text{阴离子}}(0.46 \text{ mm})$ ，如图7所示；在PAC投加量为 $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，阴、阳离子型PAM最佳剂量下形成的气载絮体粒径差异较小，如图8所示。这与PAM在颗粒表面的吸附方式有关。PAM剂量对气载絮体粒径的影响可从絮体、PAM高分子和微气泡间的相互作用关系解释。在PAC投加量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，带负电的絮体间存在较强的静电斥力。加入阳离子型PAM后，一方面，带负电的腐殖酸颗粒被电中和进一步脱稳，粒间距离缩短；另一方面，表面吸附的PAM可电

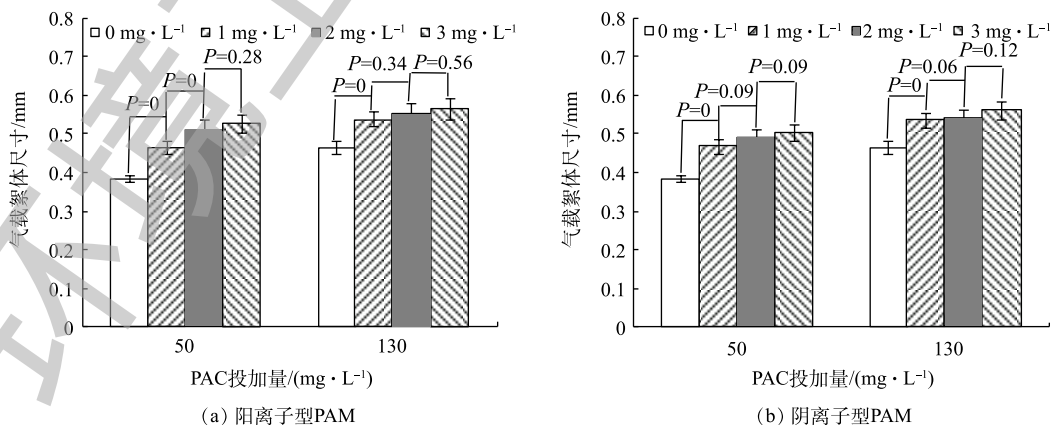


图6 不同种类PAM对气载絮体大小的影响

Fig. 6 Effect of different types of polymer on aerated floc size.

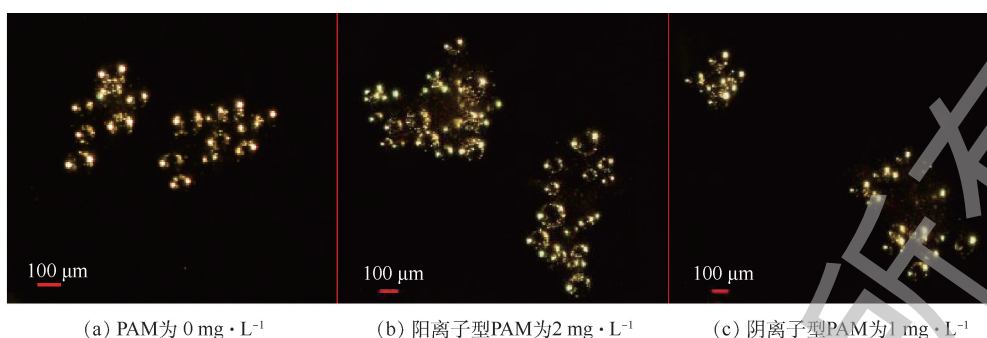


图 7 PAC 投加量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 最佳 PAM 投加量下的气载絮体微观拍摄图
Fig. 7 Microphotography of aerated flocs at $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PAC dosage and optimum PAM dosage

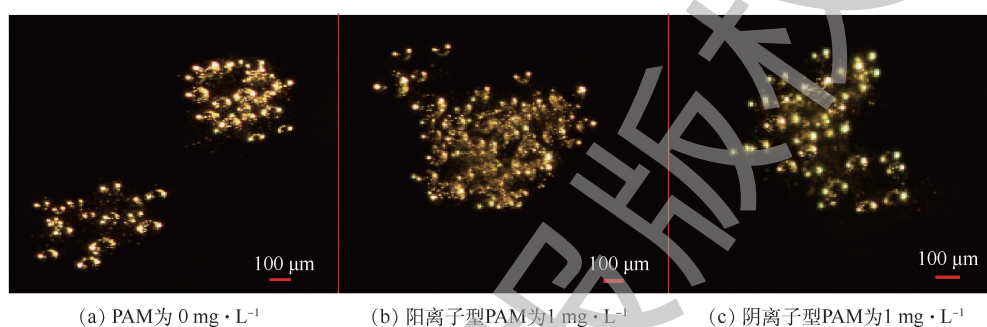


图 8 PAC 投加量为 $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 最佳 PAM 投加量下的气载絮体微观拍摄图
Fig. 8 Microphotography of aerated flocs at $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PAC dosage and optimum PAM dosage

中和带负电的微气泡，利于气浮分离。在 PAC 投加量为 $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，等电点絮体间的静电力可忽略不计，通过氢键作用吸附在颗粒表面的阳离子型 PAM 可进一步中和微气泡的电荷，以此增加了颗粒和微气泡的碰撞和结合效率。有研究^[32]表明，絮体和微气泡结合形成气载絮体的 Zeta 电位越接近等电点，越有利于气浮分离。这也解释了达到最佳气浮效果时，PAC 投加量 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 所需的阳离子型 PAM 剂量高于 PAC 投加量为 $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 PAM 剂量。当 PAM 浓度较高时，高分子 PAM 在颗粒表面的覆盖率接近 100%，颗粒表面已无吸附空位，架桥作用无法实现，颗粒因位阻效应较大而分散，絮体粒径反而减小，但微气泡的吸附使得气载絮体的粒径并未减小 ($P>0.05$)。同样，对于阴离子型 PAM 来说，吸附 PAM 的微气泡群利于在颗粒表面黏附，利于气浮分离，但颗粒、PAM 和微气泡间存在强的静电斥力，不利于气浮分离，是否有利于气浮分离主要取决于 PAM 的剂量。

2.3.2 不同种类 PAM 剂量对气载絮体二维分形维数的影响

图 9 反映了二维分形维数随不同种类 PAM 投加量变化的关系。王晓昌等^[33-34]认为絮凝体分形维数与密度呈正相关，即分形维数越大，絮凝体越密实。由此可以推断，在 DOF 工艺中，气载絮体的分形维数越小，越利于气浮分离。对于同一类型 PAM，2 种 PAC 投加量对应的分形维数的大小与气载絮体尺度的变化相一致。即：在 PAC 投加量为 $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，絮体完全脱稳，形成致密的絮体，分形维数较大；而对于 PAC 剂量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，絮体处于亚稳定状态，形成疏松的絮体，相应的分形维数较小。对于不同类型 PAM，最优剂量选取变化曲线与二维分形维数变化曲线趋势相同。但对于阳离子型 PAM、PAC 投加量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的分形维数，在最佳 PAM 剂量时，气载絮体的分形维数并不是最小的，而随着 PAM 投加量的增加呈增加趋势，这与在颗粒表面通过强的静电引力吸附了大量的 PAM 有关，使得分形维数较大。

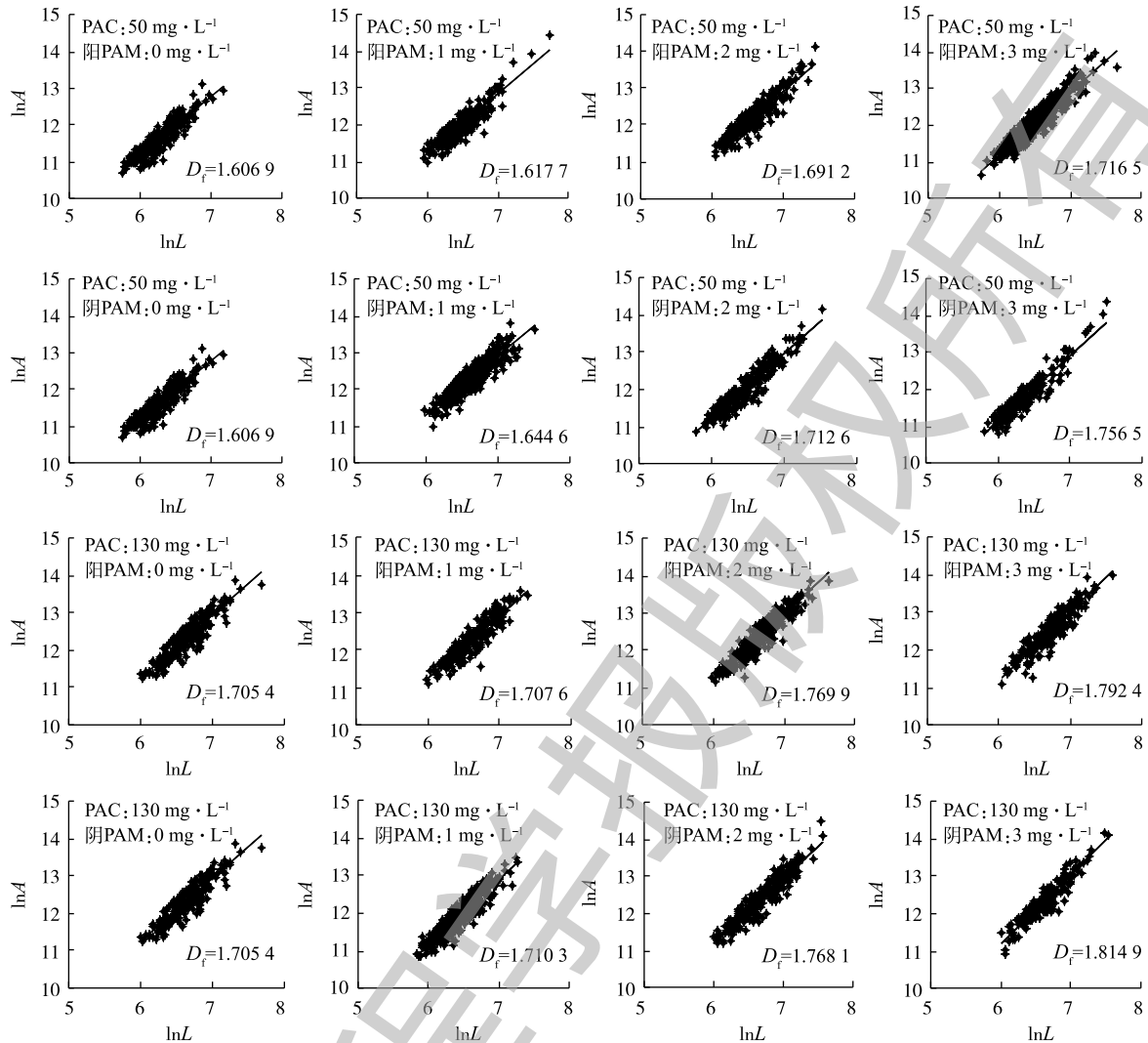


图9 不同种类PAM对气载絮体二维分形维数的影响

Fig. 9 Effect of different types of polymer on the fractal dimension of aerated flocs

上述实验结果仍归因于絮体、PAM高分子与气泡间的相互作用。PAM剂量为 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，絮体的生长主要靠电中和机理，易形成较致密的絮体，分形维数较大。对于阳离子型PAM，随着PAM投加量的增加，通常由于高分子伸展的链状吸附及远距离胶体间的架桥作用形成疏松的絮体结构，但由于絮体和微气泡在强静电引力的作用力下彼此靠近、结合，形成致密的气载絮体，分形维数增大；对于阴离子型PAM，颗粒、PAM高分子与微气泡间强的静电斥力使的少量微气泡的黏附，因此，较阳离子型PAM形成的气载絮体分形维数较大。

2.3.3 不同种类PAM剂量对接触角的影响

多相混合体系中微气泡和絮凝体间接触角随PAM剂量变化的关系如图10所示。图中反映的是颗粒表面的亲疏水性质。通常，接触角越大，表面的疏水性越强，气泡附着在表面的效果越好，则气浮效果越好^[35]。对比去除性能曲线与接触角变化曲线可发现，接触角的变化趋势与去除效果呈正相关关系，即在PAC投加量不变时，随着PAM投加量的增加，存在最佳接触角。在低PAM投加量时，PAM的亲水基团以相互作用力吸附在絮体表面，疏水端远离水溶液，利用微气泡的上升力带动絮凝体远离水溶液，利于气载絮体的形成，从而利于污染物分离；随着PAM投加量

增加, 由于空间位阻的原因, 根据热力学定律, 絮体表面的 PAM 处于压缩状态, 不利于微气泡和 PAM 的相互作用, 则絮凝体和微气泡间的接触角降低。同样, 固定 PAC 投加量时, 阳离子型 PAM 的接触角大于相同投加量阴离子型 PAM 剂量下的接触角, 这与颗粒、阳离子型 PAM 和微气泡间强静电吸附密切相关。

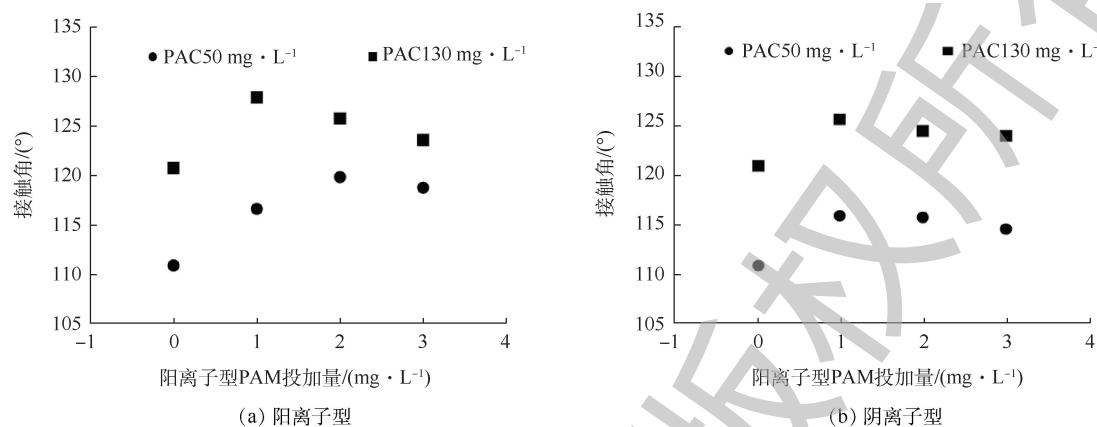


图 10 不同种类 PAM 对接触角的影响

Fig. 10 Effect of different types of polymer on the contact angle

3 结论

1) 与 PAC 投加量 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 相比, 在 PAC 投加量为 $130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶解性有机物的去除率较高, 气载絮体的粒径、分形维数和接触角均较大。

2) PAM 的投加提高了 DOF 工艺中的去除性能, 且气载絮体尺寸、分形维数和接触角均较大。在 PAC 投加量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 阴离子型 PAM 和阳离子型 PAM 最佳投加量分别为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 在 PAC 投加量 $130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 阴离子型 PAM 和阳离子型 PAM 最佳投加量均为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3) 在最佳 PAM 投加量下, 与阴离子型 PAM 相比, 阳离子型 PAM 形成气载絮体的大小和接触角较大, 分形维数较小, 且去除效果较好。

参考文献

- [1] RUBIO J, SOUZA M L, SMITH R W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique[J]. *Minerals Engineering*, 2002, 15(3): 139-155.
- [2] RODRIGUES R T, RUBIO J. DAF-dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 82(1): 1-13.
- [3] LEE B H, SONG W C, MANNA B, et al. Dissolved ozone flotation (DOF): A promising technology in municipal wastewater treatment[J]. *Desalination*, 2008, 225(1): 260-273.
- [4] WILINSKI P, NAUMCZKY J. Dissolved ozone flotation as an innovative and prospect method for treatment of micropollutants and wastewater treatment costs reduction[EB/OL]. [2018-12-10]. <https://hal-enpc.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/709736/filename/06-WWW-YES-2012-Wilinski-Paper-DT-2012-06-12.pdf>.
- [5] GRAHAM J L, STRIEBICH R, PATTERSON C L, et al. MTBE oxidation byproducts from the treatment of surface waters by

- ozonation and UV-ozonation[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(7): 1011-1016.
- [6] JOHN D E, HASS C N, NWACHUKU N, et al. Chlorine and ozone disinfection of *Encephalitozoon intestinalis* spores[J]. *Water Research*, 2005, 39(11): 2369-2375.
- [7] SELCUK H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes[J]. *Dyes & Pigments*, 2005, 64(3): 217-222.
- [8] SHU H Y, CHANG M C. Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes[J]. *Dyes & Pigments*, 2005, 65(1): 25-31.
- [9] JIN P K, WANG X C, HU G. A dispersed-ozone flotation (DOF) separator for tertiary wastewater treatment[J]. *Water Science & Technology*, 2006, 53(9): 151-157.
- [10] OLIVEIRA C, RODRIGUES R T, RUBIO J. Operating parameters affecting the formation of kaolin aerated flocs in water and wastewater treatment[J]. *Clean-Soil Air Water*, 2014, 42(7): 909-916.
- [11] OLIVEIRA C, RODRIGUES R T, RUBIO J. A new technique for characterizing aerated flocs in a flocculation-microbubble flotation system[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2010, 96(1): 36-44.
- [12] REAY D, RATCLIFF G A. Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: Effects of bubble size and particle size on collection efficiency[J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1973, 51(2): 178-185.
- [13] CALGAROTO S, AZEVEDO A, RUBIO J. Separation of amine-insoluble species by flotation with nano and microbubbles[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 89: 24-29.
- [14] AZEVEDO A, ETCHEPARE R, RUBIO J. Raw water clarification by flotation with microbubbles and nanobubbles generated with a multiphase pump[J]. *Water Science & Technology*, 2017, 75(10): 2342-2349.
- [15] OLIVEIRA C, RUBIO J. Zeta potential of single and polymer-coated microbubbles using an adapted microelectrophoresis technique[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2011, 98(1/2): 118-123.
- [16] HENDERSON R K, PARSONS S A, JEFFERSON B. Surfactants as bubble surface modifiers in the flotation of algae: Dissolved air flotation that utilizes a chemically modified bubble surface[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(13): 4883-4888.
- [17] YAP R K L, WHITTAKER M, DIAO M, et al. Hydrophobically-associating cationic polymers as micro-bubble surface modifiers in dissolved air flotation for cyanobacteria cell separation[J]. *Water Research*, 2014, 61(18): 253-262.
- [18] HENDERSON R, PARSONS S, JEFFERSON B. The potential for using bubble modification chemicals in dissolved air flotation for algae removal[J]. *Separation Science & Technology*, 2009, 44(9): 1923-1940.
- [19] ARABLOO M, SHAHRI M P. Effect of surfactant and polymer on the characteristics of aphron-containing fluids[J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2016, 94(6): 1197-1201.
- [20] PASDAR M, KAZEMZADEH E, KAMARI E, et al. Monitoring the role of polymer and surfactant concentrations on bubble

- size distribution in colloidal gas aphyron based fluids[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 556: 93-98.
- [21] RAO N R H, GRANVILLE A M, BROWNE C I, et al. Determining how polymer-bubble interactions impact algal separation using the novel “posi”-dissolved air flotation process[J]. *Separation & Purification Technology*, 2018, 201: 139-147.
- [22] RAO N R H, YAP R, WHITTAKER M, et al. The role of algal organic matter in the separation of algae and cyanobacteria using the novel “posi”-dissolved air flotation process[J]. *Water Research*, 2017, 130: 20-30.
- [23] GHANNAM M T. Wetting behavior of aqueous solutions of polyacrylamide over polyethylene substrat[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2002, 47(2): 274-277.
- [24] GRAY S R, HARBOUR P J, DIXON D R. Effect of polyelectrolyte charge density and molecular weight on the flotation of oil in water emulsions[J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 1997, 126(2/3): 85-95.
- [25] SHI Y, YANG J, MA J, et al. Feasibility of bubble surface modification for natural organic matter removal from river water using dissolved air flotation[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2017, 11(6): 1-10.
- [26] JAMESON G J. Hydrophobicity and floc density in induced-air flotation for water treatment[J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 1999, 151(1/2): 269-281.
- [27] WANG Y H, ZHUO S G, LI N, et al. Influences of various aluminum coagulants on algae floc structure, strength and flotation effect[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2011, 8(1): 75-80.
- [28] JIN X, JIN P K, HOU R, et al. Enhanced WWTP effluent organic matter removal in hybrid ozonation-coagulation (HOC) process catalyzed by Al-based coagulant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 327: 216-224.
- [29] JIN X, JIN P K, WANG X C. A study on the effects of ozone dosage on dissolved-ozone flotation (DOF) process performance[J]. *Water Science & Technology*, 2015, 71(9): 1423-1428.
- [30] 王晓昌, 金鹏康. 腐殖酸铝盐絮凝体的动态特性[J]. *环境科学*, 2002, 23(4): 71-75.
- [31] OLIVEIRA C, RUBIO J. Kaolin aerated flocs formation assisted by polymer-coated microbubbles[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2011, 93(2): 31-36.
- [32] LI C, XING Y, GUI X, et al. Enhancement of oxidized coal flotation by pre-conditioning with positive charged microbubbles[J]. *International Journal of Coal Preparation & Utilization*, 2017, 11(2): 1-11.
- [33] 王晓昌, 丹保宪仁. 絮凝体形态学和密度的探讨(I): 从絮凝体分形构造谈起[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(3): 257-262.
- [34] 王晓昌, 丹保宪仁. 絮凝体形态学和密度的探讨(II): 致密型絮凝体形成操作模式[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(4): 385-390.
- [35] MULLENEERS H A E, KOOPAL L K, BRUNING H, et al. Selective separation of fine particles by a new flotation approach[J]. *Separation Science and Technology*, 2002, 37(9): 2097-2112.

(本文编辑: 金曙光, 曲娜, 郑晓梅)

Regulation of the size and interfacial physicochemical properties of flocs in dissolved ozone flotation

LIU Meiyang¹, LIU Ning², JIN Xin¹, JIN Pengkang^{1*}, WANG Xiaochang¹

1. College of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

2. Oil & Gas Technology Research Institute Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, China

*Corresponding author, E-mail: pkjin@hotmail.com

Abstract In response to the performance limitations on the decolorization and removal of organic matter by dissolved ozone flotation process (DOF), anionic and cationic polyacrylamide (PAM) were used to regulate floc size of the natural organic matter represented by humic acid, and aerated flocs formed at different PAM concentration gradients were characterized by aerated floc size, two-dimensional fractal dimension and contact angle between flocs and microbubbles. In addition, the effects of anionic and cationic PAM concentration gradients on humic acid degradation and aerated floc size were studied, and binding mechanism among anionic and cationic PAM, flocs and microbubbles was discussed. The results indicated that PAM addition improved humic acid removal in DOF process, and aerated floc size, fractal dimension and contact angle increased. There was an optimal dosage for different kinds of PAM, at which the removal efficiency, aerated flocs size and contact angle were the largest, and fractal dimension was the smallest. Compared with the anionic PAM at its optimum dosage, the formed aerated flocs using cationic PAM were characterized as larger size, higher contact angle, smaller fractal dimension and better humic acid removal effect. In DOF system, favorable aerated floc size could be formed to improve the removal efficiency of humic acid by ameliorate the electrostatic interaction strength among PAM, flocs and microbubbles.

Keywords dissolved ozone flotation (DOF); humic acid; aerated flocs; morphological characteristics