

混凝强化 COD_{Cr} 减排方案的研究

闫 伟, 江霜英, 高廷耀

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 通过 M-BFA、PAFS 和 PFS 三种混凝剂对出水浊度、 COD_{Cr} 和 TP 的去除效果的研究, 分析了混凝强化降低上海市某污水处理厂出水 COD_{Cr} 的效果, 给出了混凝强化 COD_{Cr} 减排方案。实验结果表明, 采用 M-BFA 和 PAM 组合强化混凝, 可控制 COD_{Cr} 浓度在 120 mg/L 以内。

关键词: 城市污水处理厂; 混凝剂; COD_{Cr} 减排

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1001-3644(2008)06-0004-05

Study on Intensive Reduction of COD_{Cr} Discharge by Coagulation

YAN Wei, JIANG Shuang-ying, GAO Ting-yao

(School of Environmental Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The effects of the coagulants of M-BFA, PAFS and PFS on the removal efficiency of turbidity, COD_{Cr} and TP were studied. Based on analysis of the effect of COD_{Cr} removal intensified by coagulation, a plan to reduce the COD_{Cr} discharge in a sewage treatment of Shanghai was proposed. The results showed that with the combination of intensive coagulation using M-BFA and PAM, the effluent COD_{Cr} was controlled lower than 120 mg/L.

Keywords: Municipal sewage treatment plant; coagulant; COD_{Cr} reduction

在兼顾经济发展和环境保护的要求下, 控制工业区 COD_{Cr} 排放总量成为环境保护的工作重点, 国内外采用积极引进企业排污限制、调整产业结构、推进清洁生产、提高生活污水处理率等方法, 达到 COD_{Cr} 总量控制目标值^[1]。按照我国“十一五”环境保护规划和分解目标, 2010 年上海市污染物总量要在 2005 年的基础上削减 15%。除了新建污水处理厂和对已有污水处理厂升级改造等途径, 采用混凝强化也可达到降低出水 COD_{Cr} 的效果^[2,3]。上海市环境检测中心提供的资料显示, 竹园排放口和白龙港排放口是目前上海市排入长江口的最大的两个截流污水排放口, 另外还包括石洞口干线排污口和其他一些规模较小的地区性排放口。竹园和白龙

港排放口每天的污水排放量达 224 万 m^3 , 占全市污水产生量的 40% 以上。竹园排放口的化学需氧量占上海市排入长江口总量的 23%, 占长江口纳污总量的 1.4%, 因此降低竹园外排 COD_{Cr} 值, 对于改善长江入海口水质至关重要。本文分析了长江口的纳污总量, 针对上海某厂水质情况, 研究了多种混凝剂对于该厂出水 COD_{Cr} 的强化去除效果, 在二期工程建成以前、现有一期工艺不改动的前提下提出采用新型混凝剂 M-BFA + PAM 组合强化的方案, 提高污水处理效率, 达到减排的目的, 消减了排入长江的污染负荷。

1 方法与材料

1.1 实验水质

该污水处理厂设计规模为 170 万 m^3/d , 设计出水执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918 - 2002) 二级排放标准, 进出水水质如表 1 所示。

收稿日期: 2008-10-26

作者简介: 闫 伟 (1985 -), 女, 山东滕州人, 同济大学环境科学与工程学院环境工程专业 2006 级在读硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制。

表 1 进出水水质

Tab. 1 The influent and effluent water qualities

基本控制项目	COD _{Cr}	BOD ₅	SS	氨氮	TP	pH
进水水质 (mg/L)	235	115	145	30	4	7
出水标准 (mg/L)	140	58	40	30	1	7
去除率 (%)	40	50	72	-	75	-

注：以上数据为多次测定取平均值。

1.2 实验方法

1.2.1 试验材料

PAC、M-BFA、PFS、PAFS等混凝剂（具体指标见表 2），PAM，重铬酸钾，钼酸铵，硫酸亚铁铵，硫酸亚铁，抗坏血酸等。

表 2 三种混凝剂各项指标

Tab. 2 Indexes of three coagulants

药品	PAC	M-BFA	PFS	PAFS
原有效物 (%)	Al ₂ O ₃ : 10.4	Al ₂ O ₃ : 12.1	全铁: 20	Al ₂ O ₃ : 11.23
盐基度 (%)	50 ~ 70	55 ~ 85	14	70 ~ 80
pH (1%水溶液)	4.1	4.5	2.4	4.3

其中 PAC为该厂现在使用的混凝剂，为无机单盐混凝剂；M-BFA 为新型无机复盐混凝剂，含有铁、铝等阳离子及其他阴离子，除 P效果较好。

1.2.2 测定项目

浊度采用 WZS-185高浊度仪测定；COD_{Cr}测定采用重铬酸钾法；总磷采用钼酸铵分光光度法。

本试验所采用的六联式搅拌机是潜江市梅宇 MY3000-6H混凝试验搅拌机，根据竹园第一污水厂的污水条件，通过正交实验确定混凝剂的最佳混凝条件为：一级搅拌速度 300r/min，搅拌时间 1.5min，二级搅拌速度 60r/min，搅拌时间 20min，静置时间 20min。以下小试条件均在此条件下进行试验。

2 结果与讨论

该厂现在使用的药剂为 PAC，处理效果不佳，投加量为 100 mg/L左右时，出水 COD_{Cr}在 135mg/L以上。结合该厂水质和混凝剂性能筛选三种混凝剂，通过初步试验，出水 COD_{Cr}在 125mg/L左右，处理效果明显好于现在使用的 PAC。

2.1 三种混凝剂性能对比

2.1.1 三种混凝剂对浊度的去除效果对比

将三种混凝剂对废水的浊度去除效果整理得到图 1。由图 1可以看出，在相同投加量的条件下，

混凝剂 PAFS、PFS和 M-BFA对浊度均有良好的去除效果，三者的优劣顺序为：M-BFA > PAFS > PFS。

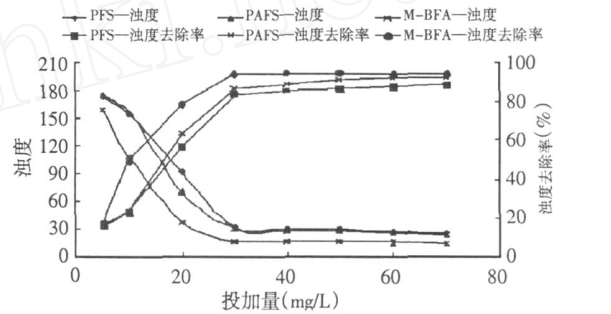


图 1 三种混凝剂对浊度的去除效果

Fig. 1 The removal efficiencies of turbidity for three coagulants

当投加量增加到 30 mg/L 时，M-BFA、PFS、PAFS对浊度的去除率分别为 94%、84%、87%。随着投加量上升到 40 mg/L 以上，PFS、PAFS和 M-BFA均可将出水浊度控制在 20NTU 以内，后继续增加药剂，浊度去除效果增加不明显。pH 值在 7 左右时，混凝剂水解产生的多核羟基聚合物以高价态的形式发挥强烈的电中和 - 凝聚作用，Zeta 电位处于适宜范围内（+10mV 以内），此时的絮凝体有效聚集成团，颗粒尺寸较大，但当进一步增大投药量时，网扫絮凝变成了主要的混凝作用机理，此时形成的絮凝体结构松散，剪切能力差，在机械搅拌作用下容易破碎^[4]。

2.1.2 三种混凝剂对 COD_{Cr}的去除效果对比

将三种混凝剂对废水的 COD 去除效果整理得到图 2。由图 2可以看出，在混凝剂投加量相同的条件下，M-BFA 对 COD_{Cr}的去除率效果最好，PAFS其次。在投加量为 40mg/L 时，混凝剂 M-BFA、PFS、PAFS对 COD_{Cr}的去除率分别为 60%、45%、47%，溶液中剩余 COD_{Cr}浓度分别降至 85.1 mg/L、92.4 mg/L、104.6 mg/L。去除率呈现先增后减的规律与混凝剂的混凝机理关系密切，混凝剂首先是吸附水体中颗粒物（例如粘土矿物和腐殖质等）上的 -OH 基团，与 -OH 基互补配位，为电中和及架桥过程。随后，与溶液中的 -OH 发生

水解作用,在界面上将生成氢氧化铝凝胶沉淀物,进一步发挥粘结团聚作用^[5]。当混凝剂过量时,水体经电中和后剩余的 $-OH$ 基团较少,后续的水解反应受到抑制,导致 COD_{Cr} 的去除率增加缓慢甚至下降。

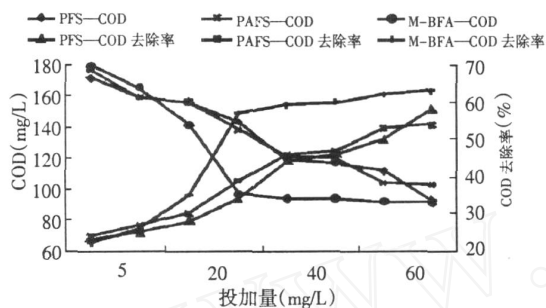


图2 三种混凝剂对 COD_{Cr} 的去除效果

Fig. 2 The removal efficiencies of COD_{Cr} for three coagulants

2.1.3 三种混凝剂对TP的去除效果对比

将三种混凝剂对废水的TP去除效果整理得到图3。由图3可看出,三种混凝剂中,M-BFA对TP的去除效果最好,其次为PFS,PAFS相对较差。当混凝剂M-BFA、PFS、PAFS投加量为70mg/L时,溶液中的剩余TP浓度分别降至0.40 mg/L、0.31 mg/L、0.61 mg/L,TP去除率分别为87%、90%、80%。由图3可以看出,对于TP,PFS的去除效果也很好,这主要是因为总磷的去除包括以下途径:悬浮胶粒对磷酸根吸附然后通过沉淀得到去除;金属盐水解产物对磷酸根离子的吸附;通过形成金属离子的磷酸盐沉淀得到去除^[6-9]。

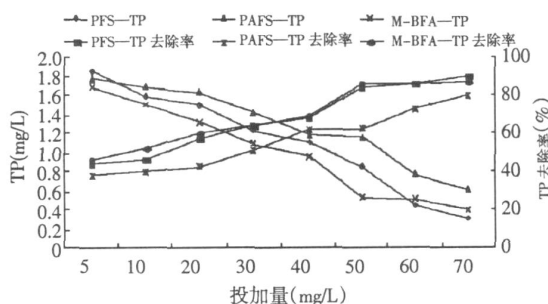


图3 三种混凝剂对TP的去除效果

Fig. 3 The removal efficiencies of TP for three coagulants

2.1.4 三种混凝剂的去除效果对比分析

根据以上试验,对于该污水处理厂的污水,三种混凝剂去除浊度效率的高低顺序为:M-BFA > PAFS > PFS; 去除 COD_{Cr} 效率的高低顺序为:M-BFA > PAFS > PFS; 去除TP效率的高低顺序为:M-BFA > PFS > PAFS。该厂进水pH值在7左右,

此时M-BFA的Zeta电位高于其他两种混凝剂,由于表面电位越高对带负电荷的胶粒吸附能力越强,即M-BFA较强的污染物去除效果主要是对污染物的吸附去除作用。当混凝剂投加量为70 mg/L时,M-BFA对浊度的去除率达到最大,为96%;M-BFA对 COD_{Cr} 的去除率达到最高,为63%;M-BFA对TP的去除率达到最高,为90%。综合考虑浊度、 COD_{Cr} 、TP的去除效果及经济效益,对于某污水处理厂,污水 COD_{Cr} 减排方案可首选药剂为M-BFA,投加范围为55~65mg/L之间。

2.2 助凝剂PAM对处理效果的影响

研究表明,PAM助凝剂能通过吸附架桥作用强化混凝过程,增大絮体体积,加快絮体的沉降速度,降低浊度及 COD_{Cr} ^[10]。本实验所采用助凝剂为阴离子聚丙烯酰胺,即PAM,粉末状纯药剂,分子量约1200万,24000元/吨。

2.2.1 PAM与M-BFA投加顺序对处理效果的影响

讨论不同投加顺序时,PAM的助凝效果,整理得到图4~6。由图5可以看出,M-BFA与PAM同时投加的工况与M-BFA单独化学混凝工况相比, COD_{Cr} 去除效果基本没有变化;M-BFA投加量为60 mg/L时,后投加PAM的工况对 COD_{Cr} 的去除效果最好。先投加M-BFA,使其能和原水进行充分的混合反应,然后再投加PAM增强絮体的絮凝作用,矾花迅速生长。若先投加PAM或者二者同时投加,PAM把M-BFA网捕在一起,降低了M-BFA对污水的混凝、凝聚作用。

由图4~6可知,对于某污水处理厂的水质,采用混凝法,后加助凝剂PAM的效果好。M-BFA投加量为60mg/L、PAM后投加的工况对污染物的去除效果最好。在该工况条件下,浊度、 COD_{Cr} 、TP的去除率分别为96%、65%、89%。

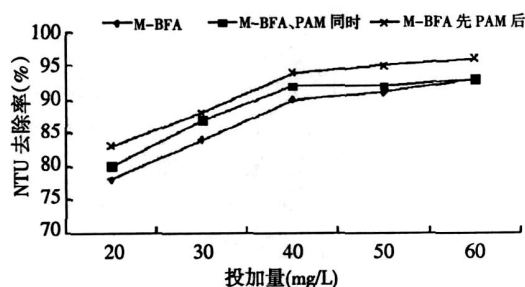


图4 不同投加顺序时NTU的去除效果比较

Fig. 4 Effect of adding order of coagulants on removal of turbidity

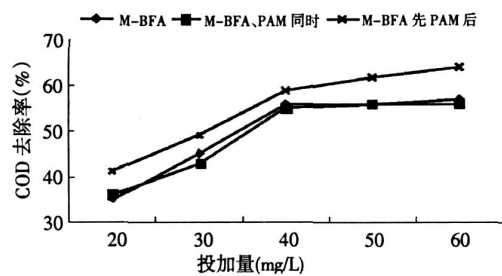


图 5 不同投加顺序时 COD_{Cr} 的去除效果比较

Fig. 5 Effect of adding order of coagulants on removal of COD_{Cr}

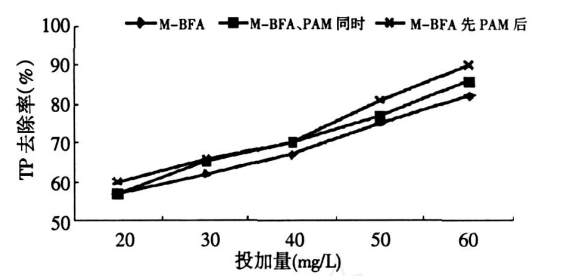


图 6 不同投加顺序时 TP 的去除效果比较

Fig. 6 Effect of adding order of coagulants on removal of TP

2.2.2 PAM对 M-BFA的强化混凝效果
对 M-BFA 单独混凝以及 M-BFA + PAM 组合混

凝进行多次实验，污染物去除率取平均值，本实验 PAM 投加量为 0.5 mg/L，具体实验结果见表 3。

表 3 M-BFA 单独作用与 M-BFA + PAM 组合对污染物的去除效果

Tab. 3 Comparison of the pollutants removal between using M-BFA only and combination of M-BFA + PAM

M-BFA加药量 (mg/L) (有效成分 Al ₂ O ₃)	浊度去除率 (%)		COD _{Cr} 去除率 (%)		TP去除率 (%)	
	单独作用	组合作用	单独作用	组合作用	单独作用	组合作用
20 (2.18)	79	83	35	40	58	60
40 (4.36)	87	93	50	51	68	70
60 (6.56)	91	93	59	65	81	87
80 (8.75)	92	94	60	67	87	89
100 (10.94)	93	94	62	68	89	93

PAM主要通过吸附架桥作用使水中污染物质聚沉，在一定范围内，PAM 投量的增加有助于更多的悬浮物质联结聚沉。由表 3 可以看出，投加 0.5 mg/L 的 PAM 对于浊度、COD_{Cr} 去除效果具有明显增强效果。投加 0.5 mg/L PAM 后，M-BFA 60 mg/L 与 0.5 mg/L PAM 协同作用时浊度去除率为 93%，对 COD_{Cr} 的去除率达到 65%，TP 的去除率提高了 6%。PAM 的强化作用主要是利用其表面特

性，起到吸附架桥和网捕作用，改善物体的沉降性能，并且对细碎的絮体具有良好的强化效果^[10]。

2.2.3 PAM对后续沉淀时间的影响

由以上试验可知，当混凝剂 M-BFA 投加量为 60 mg/L 时，效果较好，且混凝剂继续增加，污染物的去除率增加缓慢。因此，选 60 mg/L 为 M-BFA 的最佳投加量。并在此条件下，研究 PAM 对后续沉淀时间的影响。试验结果见表 4。

表 4 不同沉淀时间条件下 PAM 的强化混凝效果

Tab. 4 The intensive coagulation of PAM depending on sedimentation time

沉淀时间 (min)	浊度强化去除率 (%)		COD _{Cr} 强化去除率 (%)		TP强化去除率 (%)	
	M-BFA	M-BFA + PAM	M-BFA	M-BFA + PAM	M-BFA	M-BFA + PAM
5	53	82	33	55	60	75
10	64	88	45	56	69	76
15	78	89	52	60	73	79
20	83	90	56	62	75	80
30	88	94	58	65	80	83

根据表 4 可以看出，PAM 大大改善了混凝反应后的沉淀条件。混凝反应静置 5 min 后，PAM 与 M-BFA 组合混凝对 COD_{Cr}、浊度、TP 的强化去除率

分别达到 82%、55%、75%；相比之下 M-BFA 单独混凝对 COD_{Cr}、浊度、TP 的强化去除率仅为 53%、33%、60%。随着沉淀时间的延长，M-BFA

单独混凝、PAM与M-BFA组合混凝这两种混凝方式对污染物的去除率增长具有不同的变化趋势。对比发现，M-BFA+PAM组合混凝反应后，沉淀时间20min时的污染物去除效果就达到了M-BFA单独混凝30min时相应的污染物处理效果，说明投加PAM后，沉淀时间得到较大幅度的缩短，沉淀效果的稳定性得到增强。基于PAM的表面特性，在该混凝反应过程中，PAM起到吸附架桥的作用，PAM与表面带正电荷的细碎絮体胶联在一起，形成较大的絮体团^[11]，絮体团密度增大，降低了沉淀过程对外界条件的要求，增强了沉淀效果。

综上，针对该废水的实际水质变化范围，减排方案如下：在尽可能不改变现有设施的情况下，采用新型药剂M-BFA，投加量为60mg/L左右，之后投加助凝剂PAM，投加量为0.5mg/L左右，根据实际水质水量变化可适当调节加药量。

2.3 方案技术经济分析

该污水处理厂目前日平均处理量较以前偏小，估算2008年日平均处理水量为140万吨/天，2007~2008年COD_{Cr}减排量计算如表5所示。

表5 COD_{Cr}减排量分析

Tab.5 Reduction of the COD_{Cr} discharge

指标	2007年	2008年 (估算)	增加
水量 (万吨/天)	140	140	0
进水 COD _{Cr} (mg/L)	235	235	0
出水 COD _{Cr} (mg/L)	140	120	- 20
COD _{Cr} 削减量 (吨/年)	48545	58765	10220

该厂现有混凝方案采用药剂为PAC，具体指标见表2，投加量为100mg/L左右时出水COD_{Cr}达到最低值135mg/L，达到一期设计标准（150mg/L），污水处理成本约为0.137元/t。采用减排方案后，出水COD_{Cr}将低于120mg/L，污水处理成本约为0.125元/t。经COD_{Cr}减排后，2008年该厂排入长江的污染负荷将大大降低，COD_{Cr}减排量估算将增加10220t，为改善长江口的水质做出了贡献。

3 结 论

3.1 对于该污水处理厂的污水，三种混凝剂去除浊度效率的高低顺序为：M-BFA > PAFS > PFS；去除COD_{Cr}效率的高低顺序为：M-BFA > PAFS > PFS；去除TP效率的高低顺序为：M-BFA > PFS >

PAFS；与现有PAC相比，效果更佳。综合处理效果、经济效益等因素，减排方案可首选M-BFA。

3.2 对于该污水处理厂的水质，采用先投混凝剂M-BFA、后加助凝剂PAM的投加顺序时，COD_{Cr}去除效果最好，并且混凝条件得到改善，沉淀时间得到大幅度缩短。

3.3 在尽可能不改变现有设施的情况下，采用新型药剂M-BFA，投加量为60mg/L左右，之后投加助凝剂PAM，投加量为0.5mg/L左右，根据实际水质水量变化可适当调节加药量。

3.4 根据实验结果预测，竹园一厂通过改变生产中混凝剂的投加方式及投加量，即M-BFA+PAM组合投加，可控制出水COD_{Cr}出水在120mg/L以下，与竹园一期现有方案相比估算COD_{Cr}减排量为10220t，大大降低排入长江的污染负荷。

参考文献：

[1] 李怀正,朱 环,喻文熙,叶建锋. 工业区COD总量控制方案研究[J]. 给水排水, 2007, 33(10): 60-61.

[2] 樊 华. 化学一级强化工艺用于城市污水处理的实验研究[D]. 西安建筑科技大学, 2007.

[3] 王 晟,徐祖信,屈计宁. 铝盐一级强化处理城市污水的正交试验[J]. 中国给水排水, 2005, 21(1): 37-40.

[4] Chakraborti R K, Atkinson Joseph F, Van Benschoten John E, et al. Characterization of alum floc by image analysis[J]. Environmental Science and Echnology, 2000, 34(18): 3969-3976.

[5] Ganjidoust H, Tatsuni K, Wada S, et al. Role of Peroxidase and Chitosanin Removing Chlrophenols From Aqueous Solution[J]. Wat. Sci. Tech., 1996, 34(10): 151-159.

[6] 付 英,于水利. 除污染型聚硅酸铁混凝剂除磷[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2007, 47(9): 1489-1494.

[7] Seida Y, et al. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron[J]. Water Research, 2002, 36: 1306-1312.

[8] 冯群英,李 星,杨艳玲,李圭白,等. 不同助凝剂助凝去除水中痕量磷的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2006, 22(5): 23-27.

[9] 赵艳梅,刘起峰,李 涛,郑 红,等. 混凝强化除磷的模拟实验研究[J]. 环境工程学报, 2007, 1(5): 11-14.

[10] Ahmad A L, Wong S S, Teng T T, Zuhairi A. Improvement of alum and PACl coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 137: 510-517.

[11] 常 青. 水处理絮凝学[M]. 北京:化学工业出版社, 2003. 126-133.