

粉末碳与污泥回流强化混凝低温低浊水及残余铝

周志伟¹, 杨艳玲¹, 李 星¹, 梁 恒², 李圭白²

(1. 北京工业大学 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要:研究了粉末活性碳与聚铝混合污泥回流强化混凝对浊度、UV₂₅₄ 和 DOC 去除效能; 同时考察了回流对各种形态铝质量浓度的影响. 结果表明, 当聚合氯化铝和粉末炭的投加量分别为 10、20 mg/L, 粉末活性炭-聚铝混合污泥回流量为 60 mL/L(回流比 6%), pH 值为 8 时, 浊度去除率最大为 78.5%; pH 值为 6.5~7.0 时, DOC 和 UV₂₅₄ 的最大去除率分别达 29.6% 和 53.3%. 回流工艺能强化去除浊度和有机物主要是由于回流污泥中不溶性金属氢氧化物的架桥和卷扫作用, 以及回流污泥中和预投加 PAC 最大限度的吸附作用. 回流污泥中的 Al 主要以颗粒形式粘附于絮体上, 回流沉后水总余铝质量浓度高于常规工艺, 但溶解态铝质量浓度均满足 GB2006-2597 生活饮用水卫生标准(< 0.2 mg/L).

关键词:污泥回流; 粉末活性碳; 网捕; 卷扫; 残余铝

中图分类号: TU991.2

文献标识码: A

文章编号: 1672-0946(2012)02-0153-05

Enhanced coagulation by recycling sludge on pollutants removal and residual aluminum species for treating low turbidity and low temperature water

ZHOU Zhi-wei¹, YANG Yan-ling¹, LI Xing¹, LIANG Heng², LI Gui-bai²

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. School of Municipal and Environment Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: In this paper, the effect of powdered activated carbon (PAC) and polyaluminum chloride (PACl) mixed sludge recycled volume (recycling ratio), solution pH on coagulation performance i. e. turbidity, UV₂₅₄ and DOC removal, as well as residual aluminum species were investigated. The results indicated that the effective turbidity removal could be obtained by recycling 60 mL mixed sludge, when pH was 8.0, the additive dosage of PACl was 10 mg/L and that of PAC was 20 mg/L. Inversely, DOC and UV₂₅₄ removal were higher in weak acid range 6.5~7.0 than that at basic pH range, which could be reached up 29.6% and 53.3% respectively. The enhancement of NOMs and particulates removal efficiencies were mainly attributed to sweep flocculation and adsorption by PAC in sludge and fresh 'pre-loaded'. The aluminum species in recycled sludge was in the form of granule attached to the flocs, which could be easily separated and deposit to the bottom of sedimentation tank. The residual total alum contents in settling water were more than that in conventional coagulation,

收稿日期: 2011-07-12.

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07424-005-01).

作者简介: 周志伟(1985-), 男, 硕士, 研究方向: 水处理工艺.

通讯作者: 杨艳玲(1964-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 水处理工艺.

but the dissolved alum concentrations met the requirements of standards GB2006-2597 ($< 0.2 \text{ mg/L}$).

Key words: reuse of sludge; powdered activated carbon; sweep-flocculation; adsorption; residual aluminum contents

在现有水处理工艺基础上,污泥回流可作为强化低温低浊时期混凝效率的选择之一.采用污泥回流工艺不仅可以减少净水厂生产废水的排放,实现水资源的重复再利用;此外,回流的污泥中含有大量的不溶性金属氢氧化物^[1-2],可以作为附加的混凝剂,在处理相同量水质的前提下,可以减少药剂的投加,从而减少污泥量,大大降低污泥处置费用.当回流的污泥中含有粉末炭(PAC)时,混凝除污染的效能可以进一步的提升.有研究表明^[3],PAC吸附技术被广泛地应用于混凝处理中,PAC不仅能有效地吸附色、嗅味物质,对水中难降解的天然有机物和人工合成有机物也具有较强的吸附功能^[4-5],但常规工艺中,粉末活性炭的有效停留时间只有10~20 min^[6].采用污泥回流工艺,延长了PAC在混凝过程中的停留时间,可以整体提高有机物的去除效果.鉴于此,笔者回用沉淀池底部的粉末活性炭-聚铝污泥,在保证处理水量变化不大

的前提下,将回流比控制在0~12%内,综合考察了PAC与污泥回流工艺的强化混凝效能.同时由于沉后水中残余的铝质量浓度会增加出水浊度、降低消毒效率,而且高质量浓度铝残余量对人体的健康存在潜在的威胁,同时研究了该工艺对出水中胶体态、溶解态以及总铝量的影响.

1 试验材料与方法

1.1 材料与水质

天然胶体储备液(用深层泥土配制,浊度为1 000 ntu);聚合氯化铝(PACl)(Al_2O_3 质量分数28%);200目PAC(质量浓度5 g/L).上述储备液在4℃条件下保存.将天然胶体储备液、滤后生活污水和某城市自来水按体积比3:5:142混合,冷冻保存24 h模拟低温低浊微污染地表水.原水的主要水质指标如表1所示.

表1 原水主要水质指标

温度 /℃	pH 值	浊度 /ntu	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	DOC /(mg·L ⁻¹)	Zeta 电位 /mV	总 Al 质量浓度 /(mg·L ⁻¹)
3.5	7.17	9.71	0.042	3.234	-18.6	0.394 1

注:以上各值均为平均值.

1.2 试验方法

取6个1L模拟水样置于ZR4-6六联搅拌机,先以60 r/min慢速搅拌10 min,然后300 r/min运行1 min,120 r/min中速搅拌1 min;再以50 r/min慢速运行15 min;最后静置20 min.药剂投加顺序为:60 r/min慢速搅拌开始时投加20 mg/L PAC,到300 r/min快速搅拌阶段同时投加一定量 PACl

和20~120 mL粉末活性炭与聚铝混合污泥(试验中的混合污泥取自烧杯搅拌试验静沉后的底泥,由10 mg/L PACl和20 mg/L PAC组成,简称PAS),其特性指标如表2所示.考察pH值的影响时,用0.1 mol/L HCl或NaOH,将原水的pH值调节成6~9.混凝结束后,测上清液的浊度、UV₂₅₄、DOC和各种形态残余铝质量浓度等指标.

表2 PAS特性指标

含固率 /(w/w%)	pH 值	质量浓度 /(mg·L ⁻¹)	DOC /(mg·L ⁻¹)	Zeta 电位 /mV
0.078~0.093	7.35~7.48	0.695~0.736	4.931~5.140	-4.42~-5.15

1.3 检测指标与方法

DOC采用TOC分析仪(SHIMADZU, TOC-VCPN, JAPAN)来测量;UV₂₅₄采用分光光度计(UV754N, 中国)来测量;原水和PAS的Zeta电位由(Nano-Z, England) Zeta电位仪来确定.水样总铝、胶态铝和溶解态Al质量浓度采用Optima 5300DU CIP-OES检测,总铝量经稀硝酸化后直接测定,测定溶解态Al前用0.45 μm的膜过滤,胶态

铝量为总铝量和溶解态铝量的差值.浊度采用2100PTurbidimeter(HACH, US)测量;pH值用PHS-3C测定仪确定;污泥含固率采用水浴蒸发烘干称重法.

2 试验结果及分析

2.1 PAS回流量的影响

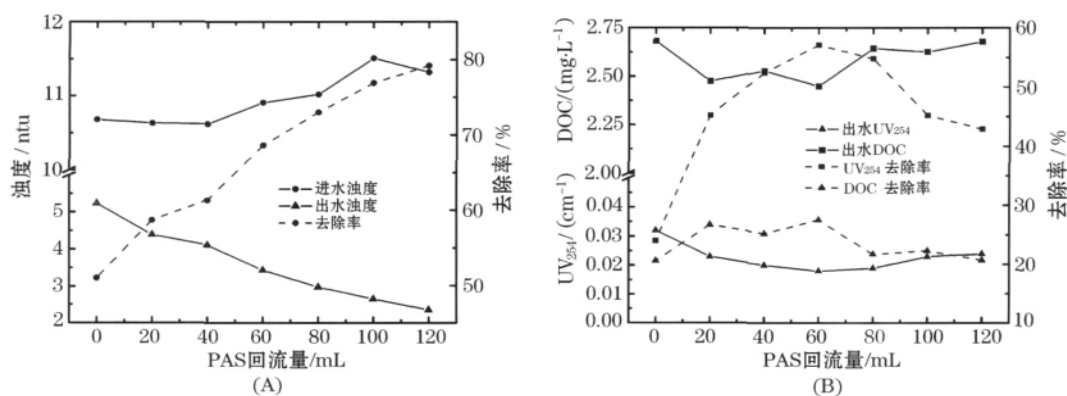
2.1.1 PAS回流量对混凝效果的影响

由图1(A)可知,当原水浊度为10.6~11.3 ntu,回流效果均比常规工艺好,在回流量为120 mL时去除率达最大为80%。然而回流后的污泥量随回流量的增加呈线性增长,为了尽量减低回流后的污泥量又能保持浊度的有效去除,60 mL/L为最适回流量,此时浊度去除率为73%,比常规工艺提高了22%。回流后浊度去除率提高可能是由于回流的混合污泥中含有大量粒径较大的颗粒物和絮体,可以增加原水中的颗粒物质量浓度,提高颗粒间碰撞几率,同时回流的铝盐污泥中剩余的不溶性金属氢氧化物促进了水中颗粒物之间的架桥和卷扫作用^[1-2]。此外,PAC本身可以作为絮凝核心增加水中颗粒物质量浓度,提高混凝效果^[3]。

由图1(B)可知:回流工艺对DOC的去除效果在回流量为60 mL/L(回流比为6%)时,出水DOC值最小为2.448 mg/L,相应的最大去除率为27.5%;出水 UV_{254} 值随着PAS投量的增加先降低后略有升高,但明显低于常规混凝。PAS回流量为60 mL(回流比为6%)时,出水 UV_{254} 值最小为0.018 cm^{-1} ,相应的最大去除率为57.1%。金属铝盐混凝

剂通过电性中和或者网捕卷扫作用去除水体中的天然有机物,尤其是疏水性、大分子质量有机物。在低回流比时,主要是通过多核高电荷多聚物的电性中和去除;随着回流量的增加,一方面多核高聚物逐渐转变成胶体或固态的氢氧化物沉淀,对有机物,甚至是小分子量的有机物进行网捕和卷扫;另一方面,在高回流量的条件下,污泥中的有机物释放到原水中的可能性加大,使得原水的有机物负荷加重,处理效率相对降低。同时,由于PAC的优良吸附性能,一部分有机物被其吸附掉,达到其吸附容量之后主要靠回流污泥中不溶性的金属氢氧化物的架桥与卷扫作用。因此,采用回流工艺,在一定回流比范围内可以强化有机物的去除,剩余的不溶性金属氢氧化物发挥了架桥和卷扫作用,同时回流污泥中的PAC和预加载的PAC可以最大限度地发挥其吸附功能。

因此,采用回流工艺处理低温低浊微污染水,最佳回流比为6%,此时DOC、 UV_{254} 和浊度最大去除率分别为27.5%、57.1%和73%,比常规工艺分别提高了6.9%、33.1%和22%。



(水温:3℃, pH 值为7.15, 平均浊度:11.2 ntu; DOC: 3.378 mg/L; UV_{254} :0.042 cm^{-1})

图1 PAS 回流量对(A) 浊度及(B) UV_{254} 和 DOC 去除效果的影响

2.1.2 PAS 回流量对残余铝质量浓度的影响

人体摄入的过量铝,不仅可以导致神经衰弱,而且高铝的摄入还会导致骨质硬化、骨营养不良等骨科疾病,世界卫生组织也明确指出铝质量浓度与阿耳茨海默氏病有着一定的联系^[4],我国生活饮用水卫生规范中明确规定其质量浓度不超过0.2 mg/L,回流工艺对出水铝质量浓度的影响如图2所示。试验中原水的Al质量浓度为0.333 1~0.333 6 mg/L,常规工艺(PAS 回流量为0)的沉后总铝量、胶体铝和滤后水余铝量分别为0.241 0、0.

098 7、0.142 3 mg/L。采用回流工艺后,沉后水余铝量明显比常规工艺时高,在一定回流范围内,回流量越大,沉后水总余铝量越大,但溶解态铝量在回流比为6%时最小为0.737 6 mg/L,其他回流比时也均满足我国生活饮用水卫生规范中饮用水铝质量浓度要求。因此可知,PAC与PAS 回流工艺对沉后水余铝量会有所增加,回流对沉后水总铝量影响较大,但溶解态铝质量浓度提升幅度较小甚至有所降低。

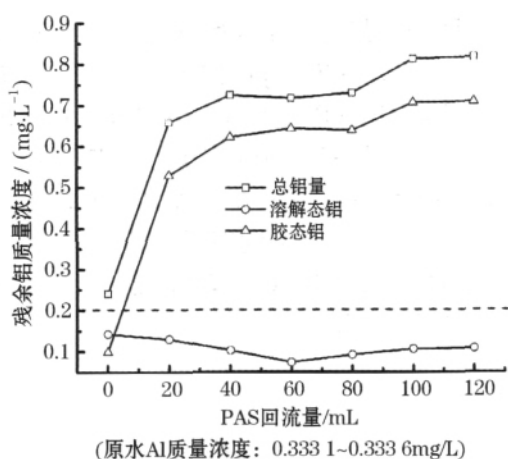
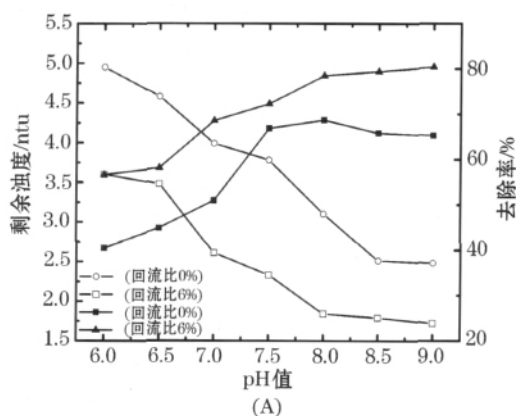


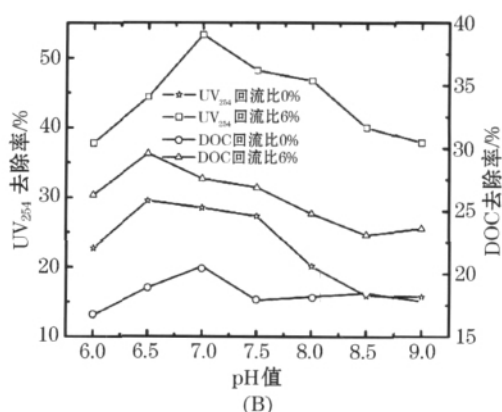
图2 PAC与污泥回流对出水铝质量浓度的影响



2.2 pH值的影响

2.2.1 pH值对混凝效果的影响

溶液 pH 值不仅影响胶体和有机物表面的电荷分布,而且会影响 PACl 水解产物的形态,从而会影响混凝除污染的效能,同时出水的剩余铝量也与 pH 值有很大的关系.此外,PAC 的吸附特性与溶液 pH 值也直接相关.为了考察 pH 值对回流工艺除污染效能的影响,在此考察了 pH 值为 6~9 时,浊度、 UV_{254} 和 DOC 的去除效果,并与常规工艺相比较(回流比 0%),如图 3(A)、(B) 所示.此时,原水浊度和有机物质量浓度不变,PAS 回流量为 60 mL/L(回流比 6%).



(原水平均浊度: 8.32 ntu; UV_{254} : 0.045 cm^{-1} ; DOC: 3.147 mg/L; 温度 3 $^{\circ}C$; pH 值为 7.22; 预投 20 mg/L PAC 和 60 mL PAS 回流到 300 r/min 快速混合阶段)

图3 pH值对回流工艺去除(A)浊度及(B) UV_{254} 和DOC的影响

从图 3(A) 中可以看出,溶液 pH 值对浊度的去除效果有较大的影响.回流比为 0% 时,浊度的去除率先增大后减小,在 pH 值为 8.0 时,去除率达最大;随后去除率在 pH 值为 8.5~9.0 开始下降,但较 pH 值在 6.0~7.0 时高.在回流比为 6% 时,浊度去除率随着 pH 值的升高不断地提升,在 pH 值为 8.0 时,浊度的去除率为 78.5%,比常规工艺提高了 9.8% (去除率为 68.7%).浊度的去除率在较高 pH 值时较低 pH 值高,是由于在偏碱性条件下带正电的 PACl 水解产物较多,与负电胶体之间具有较强的静电作用.同时,在弱碱性范围内,金属水解配位离子可能快速的形成,可以推断,在带负电的胶体粒子与多核高聚合水解产物的金属水解络合离子之间的化学键或者范德华吸引力对羟基的吸附要强于静电斥力,这样可以打破静电斥力的束缚而吸附更多颗粒物质.

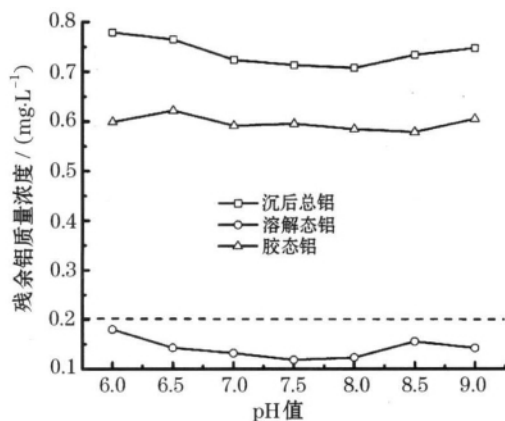
但不同的是:回流和不回流时, UV_{254} 和 DOC 值在 pH 值为 6.5~7.5 要比偏弱碱性范围(pH 值

为 8~9) 的值小,如图 3(B) 所示.不回流时, UV_{254} 在 pH 值为 6.5 时最小为 0.032 cm^{-1} ;DOC 在 pH 值为 7.0 时最小.回流时 UV_{254} 和 DOC 的去除率在 pH 值为 6.5~7.0 分别达到 44.4%~53.3%、27.6%~29.6%.这可能由于在弱酸性条件下,PACl 所形成的多电荷高聚物质量浓度相对多,使电性中和能力增强,另一方面,可能是由于 PAC 在酸性条件对有机物的吸附性能更佳.此外,pH 值也会影响有机物,如腐殖酸的物理和化学性质.在较低 pH 值条件下,腐殖质类物质的质子化作用增强,亲水性作用减弱,使得其更容易被电性中和而脱稳.不仅如此,pH 值还会影响有机物官能团与氢离子或 PACl 水解产物之间的平衡,在低 pH 值时,氢离子的质子化作用要大于 PACl 水解产物的配位作用,使得不饱和的有机物官能团减少,因而使整体有机物去除效率提高^[8].

2.2.2 pH值对残余铝质量浓度的影响

溶液 pH 值不仅影响 PACl 水解产物的形态,

从而影响混凝除污染的效能和各种形态铝质量浓度。图4为不同pH值条件下,各种形态铝的残余质量浓度,从中可知:回流工艺的沉后水总铝质量浓度在pH值为6~9时均较高,且主要以胶态铝质量浓度为主。在偏酸性的范围(6.0~6.5)和在碱性范围(8.5~9.0)内的剩余溶解性铝均较高,在pH值为7.5时却会出现最小值,为0.1183 mg/L。这可能是由于回流污泥中的Al主要是以颗粒态形式存在(溶解铝质量浓度为0.025~0.029 mg/L),这样很容易随着絮体沉降到沉淀池底部而不会造成Al的富集;同时在pH值为7.0~8.0浊度去除效果较好(图3(A)所示),在絮体表面或在絮体内部的铝元素会因为回流强化了絮体的生成而被重新包裹起来。此外,在回流污泥中的不溶性金属氢氧化物可作为附加混凝剂,进一步减少回流系统中溶解态铝的质量浓度。



(原水Al质量浓度:0.4578~0.4920 mg/L)

图4 pH值对污泥回流出水铝质量浓度的影响

3 结 论

1) 采用PAC与聚铝污泥回流工艺处理低温低浊水,当PACl和PAC的投加量分别为10、20 mg/L, PAS回流比为6%时,浊度、DOC和UV₂₅₄最大去除率分别为73%、27.5%和57.1%,比常规工艺分别提高了22%、6.9%和33.1%,这可能是由于剩余的不溶性金属氢氧化物发挥了架桥和卷扫作用,同时回流污泥中剩余的和预投加的PAC发挥了极大的吸附功能。

2) 回流工艺去除浊度和有机物的最适pH值范围为8.0,6.5~7.0。pH值为8时,浊度去除率最大为78.5%;pH值为6.5~7.0时,DOC和UV₂₅₄的最大去除率分别达29.6%和53.3%。

3) 回流污泥中的Al主要以颗粒形式存在,回流沉后水总余铝质量浓度高于常规工艺但溶解态质量浓度均满足GB2006-2597生活饮用水卫生标准(<0.2 mg/L)。

参考文献:

- [1] CHU W. Dye removal from textile dye wastewater using recycled alum sludge [J]. Water Research, 2001, 35(13): 3147-3152.
- [2] GUAN X H, CHEN G H, SHANG C, et al. Re-use of water treatment works sludge to enhance particulate pollutant removal from sewage [J]. Water Research, 2005, 39(15): 3433-3440.
- [3] LEE J J, WALKER H W. Effect of process variables and natural organic matter on removal of microcystin-LR by PAC-UF [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(23): 7336-7342.
- [4] ANU M, MIKKO V, MIKA S, et al. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review [J]. Advances In Colloid And Interface Science, 2010, (159): 189-197.
- [5] DENG S B, ZHOU Q, YU G, et al. Removal of perfluorooctanoate from surface water by polyaluminium chloride coagulation [J]. Water research, 2010, 45(4): 1-7.
- [6] AWWA, Water Quality and Treatment [M]. 4th ed. [S. l.] McGraw-Hill Inc. 1990.
- [7] QI L, LIANG H, WANG Y, et al. Integration of immersed membrane ultrafiltration with the reuse of PAC and alum sludge (RPAS) process for drinking water treatment [J]. Desalination, 2009, 249(1): 440-444.
- [8] ERIC G, ISABEL F, FRANCOIS C. Aluminum forms in drinking water and risk of Alzheimer's disease [J]. Environ. Res. 2000, 84: 234-246.
- [9] YAN M Q, WANG D S, YU J F, et al. Enhanced coagulation with polyaluminum chlorides: Role of pH/Alkalinity and speciation [J]. Chemosphere, 2008, 71: 1665-1673.