

强化混凝-吸附预处理生活污水

王 欣^{1,2} 金正宇² 宫 徽² 崔康平¹ 王凯军^{2*}

(1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009;

2. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘 要 采用混凝/吸附复配的方式对生活污水进行了浓缩预处理。通过对有机物去除率和混合絮体沉降性能的考察, 优选出最佳混凝剂聚合氯化铝和最佳吸附剂粉末活性炭, 其最优投加量分别为 60 mg/L 和 40 mg/L。在此复配条件下, COD 去除率由单独投加混凝剂时的 62% 提高到 73%, 浊度去除率由 88% 提高到 93%。同时利用分子量分级实验进一步阐述了混凝/吸附复配过程提升污水浓缩效果的机制。在机械加速澄清池连续实验中, 在进水 COD 300 ~ 500 mg/L、浊度 130 ~ 360 NTU 的水质条件下, 出水 COD 稳定在 70 ~ 86 mg/L 之间, 去除率达 80% 以上, 出水浊度稳定在 10 NTU 以下。

关键词 污水预浓缩 混凝/吸附复配 机械加速澄清池

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)03-015-06

Pretreatment of sewage by hybrid coagulation-adsorption process

Wang Xian^{1,2} Jin Zhengyu² Gong Hui² Cui Kangping¹ Wang Kaijun²

(1. School of Resources and Environment, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract The performance of hybrid coagulation-adsorption process on sewage pre-concentration was investigated. Among three kinds of coagulants and two kinds of adsorbents chosen for this study, poly-aluminum chloride (PAC) and powdered activated carbon, as the optimal coagulant and adsorbent, showed best performance in organic matter removal and mixed floc settleability. With the optimum PAC concentration of 60 mg/L and the optimum powdered activated carbon concentration of 40 mg/L, the COD removal rate rose from 62% to 73%, along with the turbidity from 88% to 93%. Through the COD fractionation test, the specific function of coagulation and adsorption was also explained respectively. After the continuous experiment in mechanically accelerated clarifiers, it could be found that the COD removal rate stayed stably above 80% with the COD concentration of effluent around 70 ~ 86 mg/L, with the influent COD of 300 ~ 500 mg/L and turbidity of 130 ~ 360 NTU. The turbidity was less than 10 NTU during the whole testing period.

Key words sewage concentrating; compounds of coagulation and adsorption; mechanically accelerated clarifiers

以实现污水中水资源、有机能源和营养资源回收再利用为目标的可持续的污水处理工艺, 已逐渐成为污水处理领域新的发展趋势^[1,2]。目前主流的活性污泥法处理工艺虽然能稳定实现污水达标处理, 但处理流程中的好氧微生物过程不仅需要投入大量能源, 还造成污水中有机能源以 CO₂ 形式逸入大气, 有悖于可持续理念中“开源节流”的处理原则。近年来, 研究者们开始尝试利用各种技术实现污水中有机能源的回收。Van Haandel 等^[3]在对生活污水直接进行厌氧处理的过程中发现其 COD 去除率仅达 60% ~ 70%, 仅约 40% ~ 45% 的有机能源得到回收。生活污水过低的有机物浓度是制约其有效利用的主要原因。

因此, 对生活污水进行浓缩预处理是实现厌氧途径污水资源化利用的必要手段。Verstraete 等^[4]提出以生物絮凝为基础的上游浓缩 (up-concentration) 与超滤/反渗透联用的处理思路, 首先利用厌氧技术对污水浓缩液进行能源与资源的回收, 再通过膜技术获得可回用水资源。然而, 以生物絮凝过

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07205-002, 2012ZX07205-001); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2011AA06090102)

收稿日期: 2014-01-16; 修订日期: 2014-02-18

作者简介: 王欣 (1989—) 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 水污染控制技术。E-mail: hfutwangxian@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wkj@tsinghua.edu.cn

程为基础的浓缩工艺依然存在曝气过程引起的有机能源流失问题。物化技术^[5]是水处理行业常用的浓缩技术。在各种浓缩分离工艺中,混凝^[5]沉淀工艺作为污水强化预处理工艺,可以简单、高效地浓缩污水中悬浮态和胶体态有机物于污泥中,而满足生活污水资源化路线的要求^[6]。然而,混凝过程难以实现小分子溶解态污染物的分离与浓缩,而对小分子污染物有较好分离效果的吸附剂可以从机理上补充混凝过程的不足^[7-9]。采用混凝剂和吸附剂复配的方式,可以进一步提高浓缩效果,使出水满足后续处理的要求。

因此,本研究以混凝/吸附复配处理的思路为基础,以去除率为考察指标对生活污水浓缩效果进行考察。并用分子量分级的方法,对复配过程中溶解性有机物的进行表征,观察其变化情况。通过批次实验,考察了混凝剂和吸附剂对污水中有机物和浊度的去除性能,确定了复配药剂种类和最佳复配剂量。通过机械加速澄清池的连续实验,进一步考察了混凝/吸附复配过程在处理生活污水中的实际效果。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用水采用北京市肖家河污水处理厂原水,利用3 mm滤网去除污水中过大颗粒。水质参数:COD 200~500 mg/L,SCOD(soluble chemical oxygen demand) 50~200 mg/L,水温 18~25℃,pH 7.8±0.3,浊度 110~500 NTU。

实验使用3种分析纯混凝剂,包括聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS)、氯化铁(FeCl_3)。实验使用粉末活性炭:椰壳炭、一级品,碘值>1 000、甲基蓝>9.0、强度>94,表观密度为0.45~0.55。硅藻土:比表面积 35 m^2/g 左右,堆积密度 0.2 g/cm^3 左右,孔隙度 80~90,细度 48~150 μm 。

1.2 分析方法

COD:通过重铬酸钾分光光度法进行测定用,消解仪(DRB-200),分光光度计(DR-5000)。SCOD:水样经0.45 μm 滤膜过滤后测定COD值为SCOD值。浊度:采用便携式浊度仪测定(HACH-2100)。混凝实验选用仪器为ZR4-4型混凝搅拌器,分子量分级实验中采用超滤杯型号为Amicon Corp(Model 8400)。

1.3 实验方法

1.3.1 有机物分级实验

采用超滤膜法进行有机物分级实验。首先过滤

200 mL高纯水用于超滤膜清洗。待测水样先经0.45 μm 滤膜过滤预处理,水样依次通过截留分子量为100 kDa,1 kDa的超滤膜,得到截留不同分子量后的水样。为避免实验过程中的偏差,待出水量超过20 mL后取样,测定样品的SCOD,用差减法确定有机物的分子量分布。

1.3.2 混凝/吸附处理污水连续运行实验

机械加速澄清池参数为:有效容积60 L,尺寸为 $\Phi 600 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$;水力停留时间1.5 h。在进水管和出水口取样检测。在二次混合反应区取样测定污泥5 min沉降比。

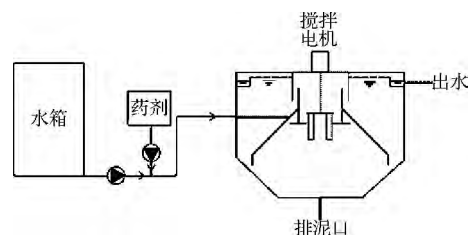


图1 机械加速澄清池运行示意图

Fig. 1 Schematic diagram of mechanically accelerated clarifiers

2 结果与讨论

2.1 混凝剂和吸附剂的筛选

本研究首先选择3种常用混凝剂^[10]进行批次实验,取生活污水原水500 mL于烧杯中,投加所需剂量的混凝剂,利用混凝实验搅拌机进行搅拌混合。先以200 r/min快速搅拌30 s,再以20 r/min慢速搅拌5 min,然后静置沉淀30 min,取上清液检测。实验原水COD为350 mg/L,SCOD为142 mg/L。

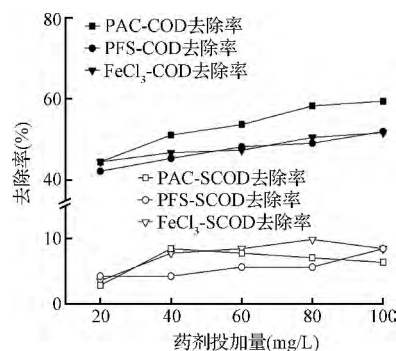


图2 混凝剂种类和投加量对COD去除的影响

Fig. 2 Effect of coagulants and dosage on COD removal

如图2所示,3种混凝剂投加量由20 mg/L增加到100 mg/L时,COD去除率随投加量增大而升高,对应PAC、PFS、 FeCl_3 投加的COD去除率分别由

45%、42%、45% 增加到 59%、52%、52%。其中, 投加 PAC 条件下的 COD 去除率在不同投加剂量时都明显优于对应剂量的 FeCl_3 和 PFS。进一步分析发现, 在保证去除率大于 50% 时, 投加量在 60 ~ 80 mg/L 之间的 COD 去除率提升幅度较其他区间更大, 投加量达 80 mg/L 以上时去除率只提升了 1%。

图 2 结果还表明, 3 种药剂对 SCOD 的去除率都较低。即使增加药剂投加量, SCOD 去除率仍低于 10%。这表明 SCOD 无法通过单独的混凝过程实现有效去除, 从而在一定程度上限制了总 COD 去除率的提高。PAC 对污水中 COD 的去除效果要好于其他两种药剂, 且较适宜的投加区间为 60 ~ 80 mg/L。

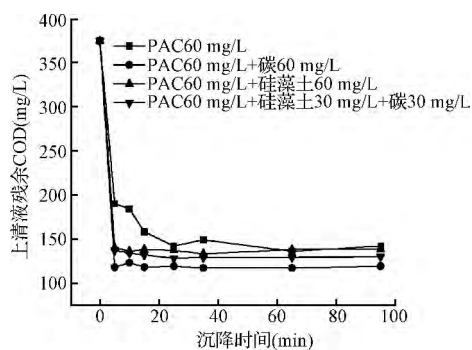


图3 吸附剂种类对絮体沉降性能的影响

Fig. 3 Effect of adsorptions on floc settleability

硅藻土是一种硅质沉积岩, 其比表面积大、储量丰富, 具有良好的吸附性能和较低的生产成本, 能较好地吸附污水中溶解性污染物。同时, 硅藻土表面及孔道内分布有大量的硅羟基, 使硅藻土表面带负电而可以起到压缩双电层作用, 具有辅助混凝的效果^[11]。粉末活性炭作为水处理中常用的吸附剂, 是由碳微晶排列形成的多孔物质, 其发达的微孔隙结构对小分子溶解态物质有很强的吸附性能, 从而能够实现水中小分子污染物的去除^[12]。因此, 实验选择硅藻土和粉末活性炭作为吸附剂与混凝剂进行复配实验。复配实验中保证投加吸附剂总量一定。实验原水 COD 值为 375 mg/L, 实验结果如图 3 所示。单独投加 PAC 的条件下, 沉降半小时后上清液清澈, 说明沉降过程基本完成, 上清液中残余 COD 维持在 142 mg/L 左右。在复配不同的吸附剂时, 沉降在 5 min 时都已基本完成。复配粉末活性炭的条件下, 上清液 COD 值稳定在 118 mg/L 左右。复配硅藻土的条件下, 上清液 COD 值稳定在 140 mg/L 左

右。而同时复配硅藻土和粉末活性炭时上清液 COD 值稳定在 129 mg/L 左右。另外, 实验过程中观察到复配条件下形成的絮体更加致密。

硅藻土的密度和粒度大于粉末活性炭, 硅藻土本身沉降性能应优于粉末活性炭, 然而在混凝/吸附复配时, 不同吸附剂形成的混合絮体沉降性能并无明显差异, 这可能是因为复配的吸附剂镶嵌在絮体中间或边缘, 改善了矾花的结构。推测在混合絮体中, 吸附剂本身的沉降性能不是主要影响因素, 絮体形态的改善成为更显著提高沉降效果的原因^[13]。而粉末活性炭对 SCOD 的吸附性能比硅藻土更好, 可能是由其不同的孔隙分布造成。

由上可知, 复配吸附剂后絮体的沉降性能得到显著提升, 而不同吸附剂对沉降性能的提升效果相近。其中, 粉末活性炭对 COD 吸附性能更好, 其 COD 去除率更高。所以选择粉末活性炭作为后续复配的吸附剂。

2.2 混凝/吸附复配考察

混凝/吸附复配实验时, 先投加吸附剂以 60 r/min 中速搅拌反应 30 min, 然后加入混凝剂反应后静置沉淀 30 min, 取上清液检测。如图 4 所示。在不同 PAC 投加量梯度下, 40 mg/L 的粉末活性炭使用量已经能使 COD 去除率分别提升 11%、8% 和 5%, 达到 73%、72% 和 71%。而随着粉末活性炭复配投加量的继续升高, COD 去除率提升均不超过 5%。粉末活性炭投加量小于 60 mg/L 时, 其与较低 PAC 投加量组合可以获得更高的 COD 去除率; 而粉末活性炭投加量大于 60 mg/L 时, 其与较高的 PAC 投加量组合才能获得更高的 COD 去除率。这可能由于粉末活性炭先吸附了部分胶体, 此时过量的 PAC 易使部分胶体发生再稳而影响去除效

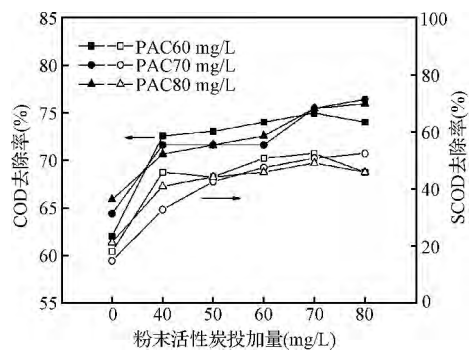


图4 复配量对 COD 和 SCOD 去除效果的影响

Fig. 4 Effect of combined dosage of hybrid on COD and SCOD removal

果^[14],也可能粉末活性炭消耗了部分 PAC。

实验说明粉末活性炭的复配使 SCOD 去除率显著提高。在各个粉末活性炭投加量下,SCOD 去除率由约 20% 提升到 40% 以上。但随粉末活性炭投加量的增加,SCOD 去除率增值在 10% 以内,所选投加量区间内粉末活性炭用量的增加不能显著影响去除率的变化。

图 5 所示为复配粉末活性炭后对原水中悬浮物的去除情况。在粉末活性炭为 40 mg/L 时,浊度去除率最高达到了 90% 以上。但也发现,随着粉末活性炭投加量的增加,浊度去除率并未继续提升,更高的 PAC 投加量反而降低了浊度去除率,这可能由于粉末活性炭本身带来的浊度和过量混凝剂所引起的胶体再稳导致。因此从悬浮物去除的角度分析,混凝剂和吸附剂的投加量不宜过大。综合考虑处理效果和经济性,本实验选择最佳复配量为 60 mg/L PAC + 40 mg/L 粉末活性炭进行后续实验。

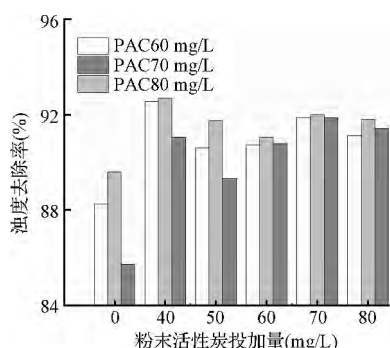


图 5 复配量对浊度的去除影响

Fig. 5 Effect of combined dosage of hybrid on turbidity removal

为初步探讨混凝/吸附复配作用的机理,本实验对原水和反应后水样进行了分子量分级实验。在 3 个混凝搅拌杯中分别装入 500 mL 原水,一份作为对照组,其余两份水样分别投加 60 mg/L PAC 和 60 mg/L PAC + 40 mg/L 粉末活性炭,按 1.3.1 方法进行分子量分级测定。定义大于 0.45 μm 的有机物为悬浮态和胶体态,粒径小于 0.45 μm 的有机物为溶解态,溶解性物质按分子量区间进行分类。

如图 6 所示,实验水样总 COD 为 376 mg/L,悬浮态和胶体态 COD 为 284 mg/L,溶解态 COD 为 92 mg/L。>100 000、1 000 ~ 100 000 和 <1 000 区间的 COD 浓度分别为 14、17、61 mg/L。可以看出,溶解态 COD 主要分布在分子量 <1 000 的区间内。混凝后上清液中 >0.45 μm 、>100 000、1 000 ~

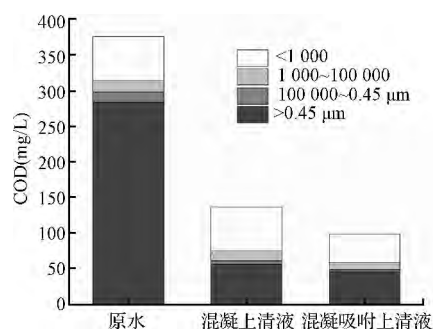


图 6 混凝和混凝/吸附对不同分子量的 COD 去除情况

Fig. 6 Effect of coagulation and hybrid coagulation-adsorption on COD removal with different molecular weights

100 000 和 <1 000 的 COD 浓度分别为 56、14、5 和 61 mg/L。混凝/吸附后上清液中 4 个组分区间对应的 COD 浓度为 46、3、10 和 40 mg/L。

表 1 混凝和混凝/吸附对不同分子量区间 COD 去除率

Table 1 Removal rate of COD with different molecular weight ranges by coagulation and hybrid coagulation-adsorption

有机物分布范围	(%)	
	混凝对 COD 去除率	混凝/吸附对 COD 去除率
总 COD	63.6	73.6
>0.45 μm	80.1	83.8
>100 000	64.0	78.6
1 000 ~ 100 000	17.6	41.2
1 000	0.0	34.4

从表 1 可以看出,混凝剂对悬浮态和部分胶体态 COD 去除率达 80.1%,对溶解态 COD 中分子量 >1 000 的部分有一定的去除能力,而对溶解态中占最大比例的分子量 <1 000 的 COD 无法去除^[15]。混凝/吸附复配后总 COD 去除率由混凝条件下的 63.6% 提高到 73.6%,这主要由于溶解态 COD 去除率的提升。另外,复配后悬浮态和胶体态 COD 去除率也得到一定的提升。这表明混凝/吸附复配过程不仅有吸附去除 SCOD 的作用机制,还可能吸附部分胶体态 COD 和促使絮体捕集更多非溶解态 COD,进一步解释了之前的实验结果。

2.3 基于机械加速澄清池的动态连续实验

采用机械加速澄清池进行连续实验。反应器运行过程中泥水分离界面距溢流口 10 cm,每小时排泥 2 L,排泥浓度 5 g/L 左右。反应器内污泥总体积约为 30 L。实验中机械加速澄清池水力停留时间为 1.5 h,为一个运行周期。为了对比实际运行中混

凝/吸附复配过程的作用,实验被分为 PAC 单独混凝沉淀阶段和 PAC 和粉末活性炭复配投加 2 个阶段。如图 7 所示,连续运行阶段进水水质基本稳定。第 1 阶段中反应器的出水 COD 稳定在 100 ~ 120 mg/L 之间,去除率约 63%。第 2 阶段 3 个周期稳定后出水 COD 明显降低。出水 COD 维持在 80 mg/L 以下,去除率达到 80%。且去除效果高于烧杯实验。

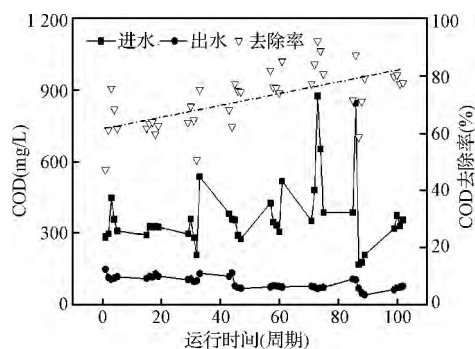


图7 反应器连续运行中 COD 的去除效果

Fig. 7 Effect of continuous operation of reactor on COD removal

图 8 反映了反应器启动到稳定运行过程中污泥沉降比和进出水浊度的变化情况。可以看出,污泥 5 min 沉降比在稳定运行期间维持在 95% 以上,出水浊度保持在 10 NTU 以下,高污泥沉降比并未影响泥水分离,无需满足常规机械加速澄清池维持 5 min 沉降比在 30% 以下^[16]的要求。这可能由于反应器中污泥层在上升的水流和自身重力作用下达到平衡而形成了稳定的悬浮泥渣层。该泥渣层对水中的絮体具有一定截留吸附能力,同时,粉末活性炭在反应器内的积累可以增加吸附反应时间,从而进一步提高出水水质。进水水质出现较大波动时,仍能较好地运行,表明系统具有一定抗冲击负荷的能力。

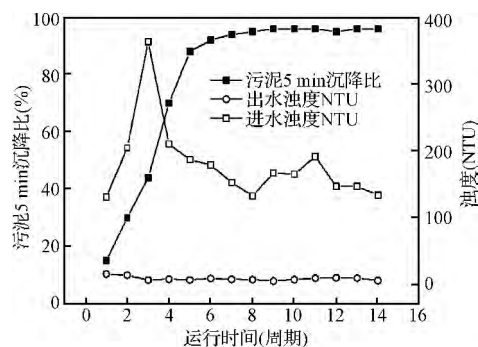


图8 反应器中污泥沉降比及浊度去除效果

Fig. 8 Effect of sludge settling ratio on turbidity removal

3 结 论

(1) 相比于单独使用 PAC, PAC 与粉末活性炭复配强化处理生活污水时,会促使絮体更加致密,改善絮体的沉降性能,提高 COD 和浊度的去除率,降低混凝剂的使用量。烧杯实验中,在复配量为 60 mg/L PAC + 40 mg/L 粉末活性炭的条件下 COD 去除率由单独投加 60 mg/L PAC 时的 62% 提高到 73%。出水浊度由 18.7 NTU 降低到 11.7 NTU。絮体沉降性能得到大幅提升。

(2) 混凝/吸附复配过程主要通过提升分子量小于 1 kDa 的 SCOD 去除率来提升溶解态 COD 的去除率,同时悬浮态和胶体态 COD 也得到强化去除。

(3) 反应器的连续运行实验中, COD 去除率达到了 80%,出水浊度稳定在 10 NTU 以下,且效果好于烧杯实验。这可能是因为反应器中悬浮污泥层的存在进一步截留吸附污水中的 COD,并延长了吸附反应时间。

参 考 文 献

- [1] Verstraete W., Vlaeminck S. E. Zero waste water: Short-cycling of wastewater resources for sustainable cities of the future. *International Journal of Sustainable Development & World Ecology*, 2011, 18(3): 253-264
- [2] 王凯军, 宫徽, 金正宇. 未来污水处理技术发展方向之思考与探索. *建设科技*, 2013, (2): 36-38
- [3] Van Haandel A., Lettinga G. *Anaerobic Sewage Treatment: A Practical Guide for Regions with a Hot Climate*. England: Wiley Publishers, 1994
- [4] Verstraete W., Van de Caveye P., Diamantis V. Maximum use of resources present in domestic "used water". *Bioresource Technology*, 2009, 100(23): 5537-5545
- [5] Harleman D. R. F., Murcott S. The role of physical-chemical wastewater treatment in the mega-cities of the developing world. *Water Science and Technology*, 1999, 40(4-5): 75-80
- [6] Rulkens W. Increasing significance of advanced physical/chemical processes in the development and application of sustainable wastewater treatment systems. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2008, 2(4): 385-396
- [7] 战晓, 高宝玉, 刘斌, 等. 混凝-吸附处理黄河水及对氯消毒中氯衰减的影响. *环境科学*, 2010, 31(5): 1198-1205

- Zhan Xiao , Gao Baoyu , Liu Bin , et al. Coagulation and adsorption on treating the Yellow river and the impact on chlorine decay during chlorination process. *Environmental Science* , **2010** , 31(5) : 1198-1205(in Chinese)
- [8] 李振华, 杨开, 吴艳华. 混凝-碳化污泥吸附深度处理城市污水. *环境工程学报* , **2012** , 6(7) : 2356-2360
- Li Zhenhua , Yang Kai , Wu Yanhua. Advanced treatment of municipal wastewater using coagulation aided with adsorption on a sludge-derived-carbon. *Chinese Journal of Environmental Engineering* , **2012** , 6(7) : 2356-2360(in Chinese)
- [9] Tomaszewska M. , Mozia S. , Morawski A. W. Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC. *Desalination* , **2004** , 161(1) : 79-87
- [10] 苏腾, 陈中兴, 陆柱. 混凝剂的研究应用现状与开发动向(二) . *净水技术* , **2000** , 19(4) : 8-12
- Su Teng , Chen Zhongxing , Lu Zhu. Current application situation and trend on development of coagulants (II) . *Water Purification Technology* , **2000** , 19(4) : 8-12(in Chinese)
- [11] Wu Chunde , Xu Xiaojie , Liang Jiali , et al. Enhanced coagulation for treating slightly polluted algae-containing surface water combining polyaluminum chloride (PAC) with diatomite. *Desalination* , **2011** , 279(1-3) : 140-145
- [12] 郭瑞霞, 李宝华. 活性炭在水处理应用中的研究进展. *炭素技术* , **2006** , 25(1) : 20-24
- Guo Ruixia , Li Baohua. Progress of application of activated carbon in water treatment: An overview. *Carbon Technologies* , **2006** , 25(1) : 20-24(in Chinese)
- [13] 许小洁, 吴纯德, 董琪, 等. 联合硅藻土与 PAC 强化混凝处理含藻微污染原水. *环境工程学报* , **2011** , 5(9) : 1979-1983
- Xu Xiaojie , Wu Chunde , Dong Qi , et al. Enhanced coagulation of slightly polluted algae-containing surface water with combination of PAC and diatomite. *Chinese Journal of Environmental Engineering* , **2011** , 5(9) : 1979-1983(in Chinese)
- [14] 张忠国, 栾兆坤, 赵颖, 等. 聚合氯化铝(PACl) 混凝絮体的破碎与恢复. *环境科学* , **2007** , 28(2) : 346-351
- Zhang Zhongguo , Luan Zhaokun , Zhao Ying , et al. Breakage and regrowth of flocs coagulation with polyaluminum chloride (PACl) . *Environmental Science* , **2007** , 28(2) : 346-351(in Chinese)
- [15] 刘成, 黄廷林, 赵建伟. 混凝-粉末活性炭吸附对不同分子量有机物的去除. *净水技术* , **2006** , 25(1) : 31-33
- Liu Cheng , Huang Tinglin , Zhao Jianwei. Removal effect of organic matters of different mw during the process of coagulation and adsorption of powdered activated carbon (PAC) . *Water Purification Technology* , **2006** , 25(1) : 31-33(in Chinese)
- [16] 陈伟, 孙博雅, 陈洪斌, 等. 机械搅拌澄清池运行优化的研究. *给水排水* , **2008** , 34(2) : 7-10
- Sun Wei , Sun Boya , Chen Hongbin , et al. Study on operating optimization of mechanically accelerated clarifier. *Water & Wastewater Engineering* , **2008** , 34(2) : 7-10(in Chinese)