

城市污水混凝强化一级处理的机理探讨

朱宝霞 李久义 栾兆坤

提要 提出城市污水混凝强化一级处理工艺,从污染物质颗粒分布的角度阐述了混凝强化的理论基础、污水中磷的去除以及混凝强化一级处理对整个处理工艺的影响。混凝强化一级处理可能在现有处理设施的基础上以较为简洁的工艺实现有机物和氮磷的去除。

关键词 城市污水 混凝强化一级处理 化学沉淀 颗粒分布

0 引言

由于目前执行的《污水综合排放标准》(GB8978-96)一级排放标准中包含对无机营养物质氮、磷的要求,同时现有部分污水处理厂在实际运行中接受的污水量大于设计水量,使得各处理单元超负荷运行,处理效率很难达到设计值。因此,许多污水处理厂都面临对现有设施进行改造升级以达到更高处理性能的问题。但是由于污水处理厂可利用的土地有限,加之生物除磷脱氮工艺流程较长、占地面积较大;另一方面,虽然好氧生物处理对碳氧化进行得较为彻底,但是耗能较大。日渐严格的环境质量目标要求采用更为高效、稳定、占地面积小的污水处理技术。

1 混凝强化一级处理的工艺构成

混凝强化一级固液分离的工艺非常简单(见图1),由曝气沉砂池和一沉池组成。城市污水经过格栅后进入曝气沉砂池,向曝气沉砂池中投加无机混凝剂,使污水中的悬浮和胶体态物质与混凝剂作用发生脱稳、聚集,同时污水中的磷与混凝剂反应通过化学沉淀、混凝沉淀和选择性吸附等过程将污水中的磷去除。在污水进入初级沉淀池之前加入有机高分子絮凝剂,通过吸附架桥和卷扫作用提高混凝去除效率。

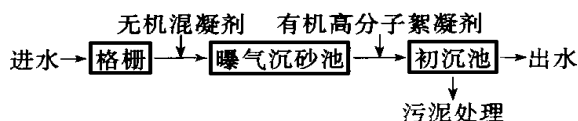


图1 混凝强化一级处理工艺流程

混凝强化一级处理可以将生活污水中大部分的SS和颗粒态BOD通过混凝去除,使得后续生物处理设施的有机负荷得到减轻;有研究表明在加入混

凝剂的情况下,沉淀池可以接受较大的表面流速;向污水中投加三价铁盐和铝盐,还可以将污水中的磷通过化学沉淀和混凝作用而去除;另外,由于混凝强化一级处理可以提供优于常规一级处理的水质,因此可以分期建设,先投资建设强化一级处理,以后再扩建后续生物处理设施。

2 混凝强化一级处理的理论基础

污水处理从很大程度上说是固液分离的技术^[1]。因为污水中的大多数污染物是以颗粒或者胶体的状态存在,或者在处理过程中被转化成为固体或胶体态。基于这个事实而产生了常规处理的基本思想:在初级处理阶段去除颗粒态和胶体态的物质,然后再处理那些溶解态物质,这些溶解态物质在分离之前必须被转化成为胶体和颗粒态。

另外,从整个污水处理流程的水力停留时间来看,初级沉淀池和二级沉淀池的水力停留时间一般分别为1.0~2.0 h和1.5~2.5 h,在生物处理曝气池中的水力停留时间多为4~8 h(不考虑除磷脱氮)。如果能够最大程度地改善生物化学处理过程,降低生物处理过程的负荷以及提高生物降解的速率就能够将整个工艺的水力停留时间、反应器总容积以及处理单元的占地面积大大缩小。因此,在考虑处理过程的改进时应首先考虑生物处理过程的改善,同时最先要保证的就是生物处理单元的正常运行。强化一级处理的目的就是集中在如何提高初级处理的固液分离效果以保证生物处理的效率和如何才能实现高效、紧凑的处理工艺。

2.1 污水中污染物质的颗粒分布

污水中的污染物质是由一系列无机和有机成分组成,这些成分的尺寸从小于0.001 μm到大于100

μm。例如在城市污水中根据颗粒尺寸的大小粗略地将污染物质分为溶解态、胶体态、超胶体态和悬浮态^[2~5]。不同尺寸的物质在水中表现出不同的性质,如沉淀速率、传质速率、扩散速率和生化反应速率等。而这些速率往往又是各种污水处理工艺处理效率的决定性因素。Balmat^[2](1957年)观察到胶体颗粒降解得比超胶体要快,而其它的研究者也发现颗粒态有机物会阻碍溶解态有机物的去除和硝化反应。Boller^[6]报道颗粒有机物的存在会影响生物膜的厚度、介质有效表面以及溶解氧的扩散。一般来说,颗粒态物质必须首先要经过水解成为溶解态的物质才能穿过细胞膜进入细胞内部得以生物降解;有研究表明在生物降解过程中颗粒物的细胞外水解通常都是速率限制因素。

从以上的分析中得到的一个最重要的结论是:较小的有机物比较大的有机物生物降解的速率快。从微生物学的角度上看这是很明显的,但是在污水处理的设计中很少将它们考虑在内。这就是说能够同时减少非扩散性颗粒物的数量和尺寸的一级处理不仅能够减小生物处理过程的负荷,同时可以增加生物处理过程的速率。另外,对污水中颗粒分布的分析对于污水处理工艺的选择和处理单元的评价也是很有意义的。表1为城市污水有机污染物的颗粒分布的一些数据,城市污水中污染物颗粒直径的分布随污水性质的不同变化较大,它又受到用水习惯和排水管网的性质等各方面的影响。

2.2 影响污染物质颗粒分布的因素

不同的污染物质在污水中比率差异的一个重要原因是当污水还没有到达处理设施之前在排水管网中发生的一系列物理化学和生物化学反应。在排水管网中发生的反应有很多种,它们主要依赖于排水

管网中的环境(如好氧/厌氧、层流/湍流、氧化/还原)、排放进入管网的组分(如工业污水的种类和数量)、管道腐蚀、管道的坡度以及泵站的提升等等。

2.3 不同污水处理过程能够最有效去除的颗粒物质

针对污水中污染物质成分复杂发展了不同的污水处理工艺。特定处理工艺的效率很大程度上受到污水中污染物质的尺寸范围的影响。污水处理过程会改变污水中污染物质的尺寸分布,因此应当将污水处理的各个单元综合起来分析,考虑每一个处理单元对后续处理单元的影响。下面简要地介绍常用污水处理单元能够有效去除的物质颗粒范围:

(1) 沉淀。沉淀能够非常稳定地去除大于 50 μm 的物质,沉淀的方法对颗粒物质的去除依赖于颗粒物质的沉降速率。当假定污水中颗粒物质的平均密度为 1.2 g/cm³,水温为 25 °C 时,对于初级沉淀池设计负荷为 32 ~ 48 m³/(m²·d),能够通过其去除的最小颗粒粒径为 54 ~ 67 μm。

(2) 过滤。过滤去除颗粒物质的机理包括机械筛滤、沉淀、吸附和接触絮凝等,通过过滤去除颗粒物质的效率与颗粒物直径的平方成正比^[7]。对初沉池出水进行过滤的研究表明:大于 3 μm 的颗粒可以得到有效的去除,小一些的物质也可能通过接触絮凝和吸附去除。

(3) 混凝。混凝过程的效率取决于使用药剂的化学性能、搅拌的强度和颗粒碰撞的几率。这些因素都与颗粒物质的尺寸有很密切的联系。形成聚集体过程中,有效碰撞的次数与颗粒尺寸的立方成正比关系^[8]。化学混凝过程能够聚集污水中 0.1 ~ 10 μm 的成分。

(4) 生物处理。在生物处理过程中,由于絮凝、

表1 城市污水中有机污染物的性质^[4]

颗粒尺寸/μm	<	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10	100	1 000	>
颗粒分类	溶解态			胶体态			大分子 胶体态	超胶 体态	悬浮态		
所占比例/ %	31.2			11.8			25		32		
预处理的难易程度				可以预处理			容易沉淀		可沉降		
可生化性能	惰性	直接生化	可以生化				生化较慢			惰性	
生物化学氧化速率常数/d ⁻¹ (以 10 为底的指数)		0.39		0.22			0.09		0.08		

吸附、大分子的水解、合成新细胞和生物化学氧化造成颗粒物分布的变化。污水中有机物的尺寸在生物处理过程中起到重要的作用,颗粒态物质和高分子不能直接穿过细胞膜,只有通过吸附在细胞表面和包裹在微生物絮体内部被去除。只有分子量小于 10^3 的分子能被细菌吸收,小分子的生物降解速率由分子结构决定。

3 混凝强化一级处理去除污染物的机理

强化一级处理中的固体分离效果可以通过生物絮凝或者化学絮凝作用来实现。在初级沉淀池中并没有去除的污染物为小于 0.1 mm 的细小颗粒,它们处于稳定的悬浮状态。这种稳定的悬浮液可以通过利用低分子量的金属盐(如硫酸铝)或者高分子聚合物(如聚合硫酸铝或聚合氯化铝)来脱稳。利用有效的混凝剂、合适的混合条件以及形成沉降性能良好的絮体,小于 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒可以从污水中被脱稳、混凝而去除。图2表示的是与常规一级处理相比,利用混凝强化能够提高一级处理的有机物去除效率以及能够去除污染物质的颗粒粒径变化。

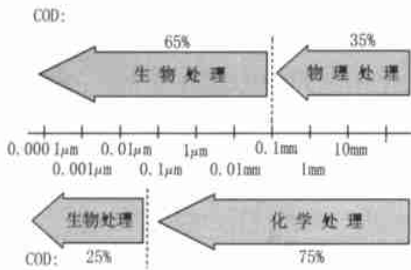


图2 强化混凝对城市污水 COD 的去除

通常使用的混凝剂为铁盐和铝盐,它们同时还会引起磷的沉淀。实际上,在很多应用初级混凝的时候,处理的主要目的是除磷。表2列出的是在挪威运行的23个较大规模和35个较小规模的初级沉淀污水处理厂的运行资料^[9~10]。

表2 挪威的一级混凝沉淀处理厂平均处理结果

参数	平均进水浓度/ mg/L		平均出水浓度/ mg/L		平均处理率/ %	
	大水厂	小水厂	大水厂	小水厂	大水厂	小水厂
SS	233 ±171	226 ±150	17.3 ±10.0	22.3 ±16.6	92.0	90.1
COD	505 ±243	494 ±90	108 ±40	121 ±72	78.6	75.5
TP	5.40 ±3.01	5.33 ±2.26	0.28 ±0.14	0.50 ±0.46	94.8	90.6

4 污水中磷的去除

4.1 污水中磷所处的状态

从存在形式的物理角度上说污水中的磷以两种状态存在:颗粒态和溶解态。图3表示的是在德国4个不同的污水处理厂二级处理出水中总磷含量随颗粒粒径的分布^[11]。从污水中磷所处的化学角度上分,总磷可分为正磷酸盐、聚磷酸盐和有机磷。不同状态的磷所占的比率随着污水处理过程的进行发生变化。图4表示的为一级、二级(加药)和直接过滤出水中不同状态的磷的含量^[12]。在采用化学法除磷时,溶解态的正磷酸盐和颗粒态的磷属于能够被定量地去除的那一部分,而聚磷酸盐和有机磷只是部分地通过吸附作用被去除。有文献报道^[13]在使用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 盐和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 盐时聚磷酸盐可以很好地被沉淀和吸附,但是对于三价铁盐和铝盐的最有效pH值分别为4.0和5.5左右,pH范围很小并且远远低于生活污水的pH值。因此,了解污水中容易被去除的那一部分磷的含量是很重要的。

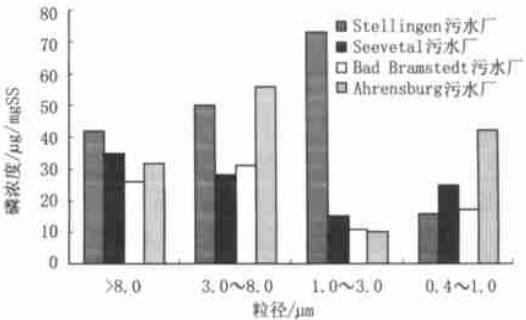


图3 城市污水二级处理出水总磷随颗粒粒径的分布

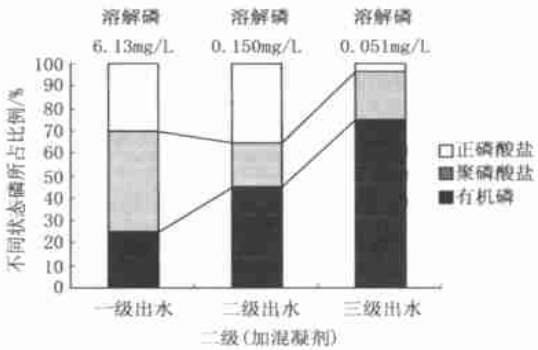


图4 污水处理厂一级、二级(加混凝剂)和直接过滤出水中正磷酸盐、聚磷酸盐和有机磷所占比例的变化关系

4.2 生活污水中磷的去除机理

将溶解态的磷转化成为颗粒态的磷有以下几种

不同的方法:(1)形成低溶解性的金属-羟基络合物的化学沉淀过程;(2)在新形成的金属-羟基络合物表面上对溶解态磷的选择性吸附;(3)细小的胶体物质的絮凝和共沉淀作用。后一种机理与水中磷的状态无关而依赖于含磷物质的尺寸和表面的化学性质。在磷去除作用中的这些机理不是相互独立的而是当混凝剂(如三价铁盐或三价铝盐)加入污水中后同时发生的。它们之间协同作用以达到污水化学处理中磷的高去除率。

5 混凝强化一级处理对整个处理过程的影响

如上文所述,应当将污水处理各个单元看成相互关联的一个系统,对城市污水一级处理进行强化将对整个处理系统产生影响。具体来说,混凝强化一级固液分离将从以下几方面对处理过程产生影响。

混凝强化一级处理在提高悬浮物质去除效率的同时,由于加入混凝剂将会增加处理过程产生的污泥量。在化学混凝沉淀过程中产生的污泥量主要由去除的悬浮物和混凝(或者沉淀)的物质组成。污泥产生量可以用下面的公式来表示^[14]。

$$S_p = S_{in} - S_{out} + K_{prec} \times D$$

式中 S_{in} , S_{out} ——进水和出水中悬浮固体的浓度, gSS/ m^3 ;

S_p ——污泥产生量, gSS/ m^3 ;

K_{prec} ——污泥产生系数, gSS/ gMe, 对于 Fe 盐为 4~5, Al 盐为 6~7;

D ——金属混凝剂的剂量, g/ m^3 。

要想在不降低悬浮固体的去除率的同时减少污泥产生量只有想办法减小 K 值或者 D 值。在实际应用中,混凝强化处理中混凝剂的投加量很大程度上决定于去除磷的要求。有研究表明,在使用无机混凝剂的同时利用有机高分子可以降低无机混凝剂的剂量,在不降低混凝效果的同时减少了污泥产生量。

现有污水处理厂如果要达到脱氮的目的,只有增加生物处理单元的反应器体积,使得生长缓慢的自养硝化微生物在较高污泥停留时间的情况下存在、增殖。在较高的碳氮比时只有通过增大反应器体积和可供微生物生长的表面积来实现硝化。在活性污泥处理过程中,污泥龄对硝化过程至关重要。

只有将污泥龄保持在一个较高的水平时才能够避免硝化微生物被冲出反应器。如果在一级处理过程中能够高效地去除有机物,就能够在保持原有曝气池的体积和污泥浓度一定的情况下将污泥龄提高。假设有机物在一级处理过程中被完全去除,曝气池中的污泥龄就可提高 1 倍^[15]。因此,混凝强化一级处理不仅可以减小生物处理过程中的有机负荷,提高有机物生物降解速率,还能够在不扩建生物处理设施的前提下实现生物硝化。

另一方面,虽然混凝强化一级处理过程中降低有机物的浓度(也就是碳氮比),能够保证硝化过程得以顺利进行,但可能会造成反硝化过程中碳源的不足。这就需要在反硝化过程中外加碳源,以保证反硝化细菌的细胞合成和代谢。Dee^[16]的研究显示利用砂滤池后置反硝化在费用上和占地面积上要比前置反硝化更有利。

另外,向污水中投加化学混凝剂能够去除污水中的很多污染物,同时还能够使污水的沉降性能得到改善。图 5 为当向污水中投加不同的混凝剂和絮凝剂时,表面流速与悬浮固体去除率之间的关系。从图 5 中可以看出随着表面流速的增加,也就是进入沉淀池的流量的增加,污水中悬浮固体的去除率随之而下降。但是投加混凝剂和高分子以后,这种下降的趋势逐渐减小。这也就说明向水中投加混凝剂和高分子可以在保证一定的处理效率的同时使进水量增加,这就可以解决沉淀池超负荷运行的问题。

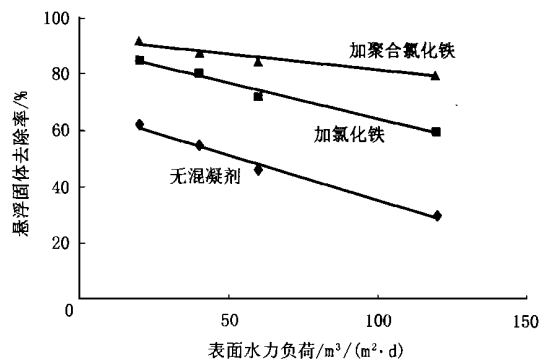


图 5 加入混凝剂对沉淀池处理性能的影响

最后,混凝强化一级处理过程中会消耗污水中的碱度,一旦污水中碱度不足,将会使污水的 pH 下

降。如果污水的 pH 值较低将对后续的生物硝化引起潜在的影响。在具有除磷功能的混凝处理过程中碱度的下降可以利用下面的公式来进行预测^[9]。

$$Y_{ALK} = -0.054 \cdot X_{Fe(II)} + 0.032 \cdot X_P$$

$$Y_{ALK} = -0.036 \cdot X_{Fe(III)} + 0.032 \cdot X_P$$

$$Y_{ALK} = -0.111 \cdot X_{Al(III)} + 0.032 \cdot X_P$$

式中: $X_{Fe(II)}$ 、 $X_{Fe(III)}$ 和 $X_{Al(III)}$ 分别表示二价铁盐、三价铁盐和铝盐的投加量(mg/L); X_P 为沉淀去除磷的量(mg/L); Y_{ALK} 为碱度变化量(mg/L)。

以上的公式不适用于聚合铝,使用聚合铝时碱度的下降量比使用低分子的铝盐要小。因此,在低碱度污水的混凝处理过程中可以考虑使用聚合铝,以避免碱度的过量消耗。

6 结论及建议

利用混凝方法强化一级固液分离可以达到以下结果:

(1) 提高一级处理效率,将悬浮物、化学需氧量和生物化学需氧量的去除率大大提高;

(2) 减小后续生物处理设施有机负荷的同时加快生物降解速率,在生物硝化过程中来自异养微生物的竞争将减小,使得硝化过程可以进行的较为顺利;

(3) 在加入混凝剂的情况下,沉淀池的性能得到改善,可以承受较大的表面负荷;

(4) 通过加入混凝剂可以去除污水中的磷,并且除磷效果稳定。

但是,混凝强化一级处理不仅需要投加混凝剂同时还会带来以下几方面的负面影响:由于向污水中投加一定数量的混凝剂造成沉淀池中剩余污泥量的增大,这会增加污泥处理与处置过程中的费用;加入的混凝剂要消耗污水中的碱度,如果原污水中的碱度较低会对后续的硝化存在潜在的影响。利用有机高分子絮凝剂可以减少无机混凝剂的投加量,这样就可以减少污泥的产生量、碱度的消耗量;另外,利用无机高分子混凝剂也可以减少污水中碱度的消耗。

参考文献

1 Odegaard H. Optimised particle separation in the primary step of

wastewater treatment. Wat Sci Tech, 1998, 37(10): 43 ~ 53

2 Balmat J L. Biochemical oxidation of various particulate fractions of sewage. Sew and Ind Waste, 1957, 29(7): 757

3 Heukelekian H, Balmat J L. Chemical composition of particulate fractions of domestic sewage. Sew and Ind Waste, 1959, 31(4): 413

4 Levine A D, Tchobanoglous G, Asano T. Characterization of the size distribution of contaminants in wastewater: treatment and reuse complications. J WPCF, 1985, 57(7): 805 ~ 816

5 Richert D A and Hunter J V. General nature of soluble and particulate organic in sewage and secondary effluents. Wat Res, 1971, 29(5): 421

6 Boller M, Gujer W, Tschui M. Parameters affecting nitrifying biofilm reactors. Wat Sci Tech, 1994, 29(9/10): 3 ~ 11

7 Hinds W C. Aerosol Technology. John Wiley and Sons, Inc, New York N Y, 1997

8 Hiemenz P C. Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marcel Dekker, Inc, New York

9 Odegaard H. Norwegian experiences with chemical treatment of raw wastewater. Wat Sci Tech, 1995, 25(12): 255 ~ 264

10 Odegaard H, Skrovseth A F. An evaluation of performance and process stability of different processes for small wastewater treatment plants. Wat Sci Tech, 1997, 35(6): 119 ~ 127

11 Tiehm A, Herwig V, Neis U. Particle size analysis for improved sedimentation and filtration in wastewater treatment. Wat Sci Tech, 1999, 39(8): 99 ~ 106

12 Maurer M, Boller M. Modelling of phosphorus pretreatment in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. Wat Sci Tech, 1999, 39(1): 147 ~ 163

13 Recht H L, Ghassemi M. Kinetics and mechanism of precipitation and nature of the precipitate obtained in phosphate removal from wastewater using Aluminum () and Iron () salts, U. S. Federal Water Quality Administration. Wat Pol Con Res, Series, 17010EK1. 1970

14 Odegaard H, Karlsson I. Chemical wastewater treatment-value for money. Chemical water and wastewater treatment (3). Klute and Hahn(eds). Springer Verlag, Berlin/ Heidelberg, 191 ~ 209

15 Karlsson I and Smith G. Pre-precipitation facilities nitrogen removal without tank expansion. Wat Sci Tech 1991, 23(Kyoto): 811 ~ 817

16 Dee A James N Jones Z, Strickland J, Upton J and Cooper P. Pre- or post denitrification at biological filter works? A case study. (2) International Specialized Conference on biofilm Reactors, Paris

作者通讯处: 710048 西安工程科技学院环境科学与工程系

李久义 栾兆坤 100085 中国科学院生态环境研究中心

电话: (010) 62849150

收稿日期: 2000-12-20

ABSTRACTS

Application of Mono-layer Anthracite Filtration Media *Liu Shizheng et al* (1)

Abstract : Experiments of mono-layer anthracite (MA) filtration to remove Fe, Mn and turbidity under various working conditions were conducted in full scale way and compared with control tests of manganese sand and double layer anthracite-quartz beds. The results show that the MA has the best capacity to remove Fe, Mn and turbidity. And special benefits such as high pollutant content and low water and power consumption for backwashing operation owing to the smaller density of the filtration media are also obtained.

Reciprocal Sewage Treatment Process *Yao Zhenhua* (5)

Abstract : Reciprocal Sewage Treatment Process is consisted of a group of units with aeration devices and interconnected by communicating pipes and control valves. The facility is composed in diversification and the wastewater flows through each ordinal unit for aeration, solid-liquid separation and sludge recycling. Simultaneously with the purification of wastewater, the sludge is stabilized, which is contributed jointly by the symbiotic microorganisms (such as activated sludge) and advanced aquatic bio-communities (such as fish) growing in the water system. There is no surplus sludge discharge from the facility and the effluent of this process is better than the requirement of grade of the national wastewater discharge standard.

On Feasibility of Coagulation Enhanced Primary Treatment for Urban Wastewater *Zhu Baoxia et al* (10)

Abstract : A coagulation enhanced primary treatment process to treat urban wastewater has been proposed. The theoretic basis of coagulation enhancement is elaborated from aspects of pollutant granules distribution. The phosphorus removal and the effect of flocculent enhanced primary process on the full treatment system are also described. This process is easy to carry out for the existing wastewater treatment facilities to remove organic pollutants, nitrogen and phosphorus.

Experimental Research on Chemical Pre-Oxidation for Eutrophic Water Source *Huang Xiaodong et al* (19)

Abstract : Experimental research on chemical pre-oxidation for eutrophic water source was conducted and evaluated primarily. Oxidants such as chlorine, ozone, hydrogen peroxide, potassium permanganate and chlorine dioxide were taken into consideration for this experiment. The results have shown that hydrogen peroxide, ozone and chlorine dioxide are more effective to kill the algae. They shall be best alternatives to the pre-chlorination for pre-treatment of the eutrophic water.

Hydraulic Analysis of the Tube Settlers with Three-Dimension Velocity Profile inside Laminar Tubes Package *Shi Zhou et al* (26)

Abstract : On the assumptions of laminar flow and revolutionary parabolic velocity profile inside circular-section tubes of tube settlers, hydraulic equations, were derived referring to settling factors including initial settling velocity and acceleration of particles, length, radius, and inclined angle of the tubes. These equations can be further simplified as the other equations reported. The settling factors of the tube settler were also addressed.

Experimental Study on Improvement of the Effluent from Anoxic and Velocity-Variable Bio-Filter (ABF) by Coagulation *Long Tengruai et al* (41)

Abstract : A jar test experimental study was conducted to improve the effect of anoxic velocity-variable bio-filter (ABF) treating municipal wastewater by coagulation enhancement measure. The poly-aluminum chloride (PAC), poly-ferric sulfate (PFS) and poly-ferric sulfate-silicate (PFSS) were used as coagulants and polyacrylamide (PAM) was dosed as coagulant aid into the wastewater. The results showed that under condition of no pH adjustment the quality of the effluent after coagulation was improved greatly and could meet the requirement of national wastewater discharge standard (GB8978-96).

Physico-Chemical Treatment of Wastewater of Explosive Production *Guo Xinchao et al* (45)

Abstract : Strong toxic substances are contained in wastewater of explosive production and serious impact might be applied to the environment. Advances in recent years in treatment of explosive wastewater are presented in this paper. The authors indicate that most of them are complicated in process and expensive in operation. Some economic processes with fair treatment effect need to be studied and developed.