

新型高效氧化偶合絮凝剂 COF-I 的研制及其应用研究

潘禄亭¹ 肖锦² 赵建夫¹ 顾国维¹

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;

2. 华南理工大学造纸与环境工程学院, 广州 510641)

摘要 以硫酸铝为主要原料, 经过化学改性后, 制得兼具氧化和絮凝为一体的新型、高效水处理药剂 COF-I, 并设计正交实验找出了药剂最佳组合配方, 且对微污染水源水、城市污水及印染废水进行了强化处理试验研究。结果表明, 最佳配方为复合比 11、添加剂含量 12.5%、稳定剂含量 0.3%、氧化成分含量 10%, 在最佳配方和最佳工艺条件下, 复合药剂 COF-I 对微污染水源水、城市污水及印染废水均具有良好的处理效果。

关键词 氧化偶合絮凝 城市污水 微污染水源水 印染废水

Preparation and application of new type and high efficiency oxidation and flocculation water treatment reagent COF-I

Pan Luting¹ Xiao Jin² Zhao Jianfu¹ Gu Guowei¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092;

2. College of Paper and Environmental Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The oxidation and flocculation water treatment reagent COF-I has been synthesized through chemical modification with $Al_2(SO_4)_3$. The best compound reagent are found by the optimization experiments and treatment of micro-polluted source water, municipal wastewater, printing and dyeing wastewater are studied by oxidation and flocculation. The results show: The best compound reagent are the compound ratio of material is 11, the additive content is 12.5%, the stabilizer content is 0.3% and the oxidation content is 10%. COF-I had good efficiency in treatment of micro-polluted source water, municipal wastewater, printing and dyeing wastewater.

Key words oxidation and flocculation; municipal wastewater; micro-polluted source water; printing and dyeing wastewater

近年来, 给水、排水工业发展中出现了新问题和新情况, 如面对微污染水源水, 水厂采用原有的混凝-沉淀-砂滤-消毒工艺难以制取合格的饮用水^[1]。城市污水处理方面, 城市污水处理厂大多采用二级处理, 虽然二级处理水能够达到国家排放标准, 但工程投资和运行费用较高。我国是一个发展中国家, 经济较落后, 因而城市污水厂建设速度一直较慢, 到目前为止, 只是在经济较发达的大中城市建有污水处理厂, 据统计, 我国目前污水排放量为 $1.37 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{d}$, 仅有 10% 得到处理^[2]。城市污水强化一级混凝处理, 其投资和运行费用较低, 是近年来水处理工程界研究的热门课题之一, 但该技术出水 COD、BOD₅ 及氨氮去除率太低, 出水水质达不到国家规定的排放标准^[3,4]。这些情况表明, 混凝法处

理给水排水的难点是, 现有混凝剂对水中小分子有机物的脱除功能低。因此, 研究开发兼具脱除胶体物质和水溶性物质的新型、高效水处理药剂, 在现代给水排水中具有重要的现实意义。

本文作者以铝盐和钙盐为基本原料, 进行化学改性制得兼具氧化和絮凝为一体的催化氧化偶合絮凝复合药剂 COF-I, 并对微污染水源水、城市污水及低浓度印染废水进行强化处理试验, 取得了较好的结果, 为污水处理提供了一种新的方法。

收稿日期: 2002-07-06; 修订日期: 2003-12-01

作者简介: 潘禄亭(1965~), 男, 博士, 副教授, 主要从事水处理药剂及水处理技术研究工作。E-mail: lutingpan@sohu.com

表1 试验污水水质

Table 1 Analysis results of waste water

水样	COD(mg/L)	浊度(NTU)	TP(mg/L)	NH ₃ -N(mg/L)	pH
曲阳污水厂初沉池出水	127~210	64~142	2.2~4.8	28~38	7.5
同济大学生活污水	280~480	167~212	6.5~18	32~48	7.8
曲阳污水厂曝气沉砂池出水	270~450	158~205	4.5~15	31~45	7.6
上海合流污水	160~270	113~152	1.8~2.8	18~29	7.4
黄浦江微污染水源水	4.3~7.8(COD _{Mn})	25~52	—	1.8~3.2	7.1
某印染厂处理后废水	85~123	32~56	—	—	7.2

1 试验部分

1.1 仪器及试剂

DBJ-621型六联搅拌机(解放军4306厂);光电浊度测定仪(上海自来水公司);752型分光光度计(上海分析仪器厂)。

硫酸铝、氧化钙和三氯化铁均为工业品。

1.2 污水水质

城市污水水样取自生活污水和合流污水,其水质见表1。

1.3 药剂制备及使用原理

以常用的硫酸铝和氧化钙为基本原料,进行化学改性制得改性铝盐(主要起絮凝作用)和改性钙盐(含有高价铁盐等氧化剂起氧化作用)进行复合即可制得氧化偶合絮凝剂COF-I。

氧化偶合絮凝剂是利用氧化协同网络絮凝吸附作用来净化污水的处理药剂。在使用中充分利用变价金属离子的新生态高电子密度的阳离子网络絮凝,最大限度地絮凝、吸附和沉淀污水中含有的大量有机物、细菌、杂物等悬浮阴离子微胶粒,使污水得到净化。氧化偶合絮凝技术创新之处在于它将单一的氧化作用和单一的絮凝作用有机地结合在一起,在处理过程中充分发挥氧化、絮凝、吸附和共沉等协同作用,起到了单一过程所达不到的效果,不仅对胶体物质有较高的去除率,而且对溶解性有机物和氨氮也有较好的去除效果。

1.4 试验方法

采用烧杯搅拌模拟试验,在六联定时搅拌机上进行。水样分别注入1000 mL烧杯中,根据要求加入药剂,快搅(300 r/min)1 min,慢搅(60 r/min)15 min左右,静置30 min左右,取上层清液进行分析。

1.5 分析方法

COD:标准重铬酸钾法;TP:抗坏血酸还原法;NH₃-N:纳氏试剂比色法;浊度:NTU 浊度仪测量。

2 结果与讨论

2.1 COF-I复合药剂的研制

氧化偶合絮凝剂主要以铝盐和钙盐进行化学改性后复合而成,影响改性和复合因素很多,为了找出复合药剂最优组合方式,试验采用正交实验法进行研究。本试验分别取改性铝盐与改性钙盐质量比、复合药剂添加剂质量百分比、复合药剂稳定剂质量百分比及复合药剂氧化成分质量百分比等4种因素,每一因素取3个水平,来设计正交实验,根据L₃(3⁴)试验要求,选择9种不同参数进行试验,评价指标为剩余浊度和COD去除率(污水取自曲阳污水厂初沉池出水:浊度152 NTU,COD 232 mg/L),试验结果采用极差和方差分析,排除可能的误差因素,找出影响因素主次顺序和最优组合方式,结果如表2所示。

从表2中可见,影响剩余浊度因素主次顺序:A>D>C>B,即改性铝盐与改性钙盐质量比最重要,其次是氧化成分含量,然后是稳定剂含量,最后是添加剂含量,最优组合:A₂D₃C₁B₂(11,10%,0.3%,12.5%)。影响COD去除率因素主次顺序:D>B>A>C,即氧化成分含量最重要,其次是添加剂含量,然后是改性铝盐与改性钙盐质量比,最后是稳定剂含量,最优组合:D₃B₁A₂C₁(10%,10%,11,0.3%)。虽然剩余浊度和COD去除率影响因素顺序不相同(前者主要受絮凝性能的影响,后者不仅受絮凝性能的影响,而且还受氧化性能的影响),但最优组合方式基本相同。综合得出:氧化偶合絮凝剂配方D₃B₂A₂C₁(10%,12.5%,11,0.3%)为最佳。

表 2 L₉(3⁴) 正交实验表

Table 2 The table of L₉(3⁴) orthogonal experiment

实验号	A	B	C	D	浊度	COD 去除率
	复合比	添加剂含量 (%)	稳定剂含量 (%)	氧化成分含量 (%)	(NTU)	(%)
1	21	10	0.3	5	4.1	79.2
2	21	12.5	0.2	7.5	4.9	80.3
3	21	15	0.1	10	4.7	81
4	11	10	0.2	10	2.2	83.8
5	11	12.5	0.1	5	4.5	77
6	11	15	0.3	7.5	3.9	79.8
7	12	10	0.1	7.5	7.3	81
8	12	12.5	0.3	10	3.8	80.5
9	12	15	0.2	5	8.7	74.5
X ₁	13.7	13.6	11.8	17.3		
X ₂	10.6	13.2	15.8	16.1		
X ₃	19.9	17.3	16.5	10.7		
极差	9.3	4.1	4.7	6.6		
Y ₁	240.5	244	239.5	230.7		
Y ₂	240.6	237.8	238.6	241.1		
Y ₃	236	235	239	245.3		
极差	4.6	9	0.9	14.6		

2.2 COF-I 应用性能研究

2.2.1 处理微污染水源水

水样取自受微污染的黄浦江原水,试验结果如表 3 所示。

由表 3 可以看出,在相同工艺条件下,采用 COF-I,出水 pH 值略有升高,剩余浊度降到 0.8 NTU, COD_{Mn}、NH₃-N 去除率分别为 78%、81%,出水指标均达到水厂给水标准。采用常规给水处理药剂,剩余浊度可降到 1.5 NTU 左右,但 COD_{Mn}、

NH₃-N 去除率仅分别为 54% 和 22%,而对 NO₂⁻-N 基本上没有去除,显然 COF-I 对微污染水源水强化处理效果优于普通混凝剂,表明 COF-I 综合应用性能高于水厂一般混凝净水剂。

2.2.2 强化一级处理城市污水

为了考察复合药剂处理不同城市污水的应用性能,试验在 COF-I 投加量为 80 mg/L 的条件下,处理 4 种不同污水,静置 30 min 后,取上清液分析检测,结果如表 4 所示。

表 3 处理微污染水源水结果

Table 3 The results of treatment of micro polluted source water

药剂	pH		浊度		COD _{Mn}			NH ₃ -N		
	进水	出水	进水(NTU)	出水(NTU)	进水(mg/L)	出水(mg/L)	去除率(%)	进水(mg/L)	出水(mg/L)	去除率(%)
硫酸铝	7.1	6.8	38	1.8	6.8	3.3	51	2.1	1.7	20
PAC	7.1	6.9	38	1.5	6.8	3.1	54	2.1	1.6	22
COF-I	7.1	7.3	38	0.8	6.8	1.5	78	2.1	0.4	81

注:复合药剂投加量 40 mg/L,沉淀时间 15 min

表 4 城市污水处理结果

Table 4 Results of treatment of municipal wastewater

项目	浊度(NTU)		COD(mg/L)		TP(mg/L)		NH ₃ -N(mg/L)		pH	
	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水
同济大学生活污水	208	11.2	378	79.4	15	1.1	42	14.7	7.8	8.1
曲阳污水厂污水	186	6.2	312	65.6	18	1.26	38	13.7	7.6	7.8
上海合流污水	136	2.8	218	43.6	2.8	0.17	24	10	7.3	7.6

由表4可知,3种污水经COF-I处理后,COD、适宜。试验还考察了常用的硫酸铝、三氯化铁与COF-I在相同条件下的性能对比,结果如表5所示。

表5 对比试验结果

Table 5 Comparison of the results of treatment between COF I and common coagulator

药剂	COD		NH ₃ -N		TP		浊度	
	出水(mg/L)	去除率(%)	出水(mg/L)	去除率(%)	出水(mg/L)	去除率(%)	出水(NTU)	去除率(%)
硫酸铝	86	65	20.5	18	0.23	91	6.1	94.6
三氯化铁	81	67	22	12	0.22	92	5.4	95
复合药剂	49	80	8	68	0.14	95	2.2	98

注:水样取自上海合流污水,COD 245 mg/L,NH₃-N 25 mg/L,TP 28 mg/L,浊度 113 NTU,投加量均为 80 mg/L

在相同试验条件下,投加氧化偶合絮凝复合药剂COF-I,形成絮体颗粒粗大、沉淀快,出水pH值略有升高,浊度可降到2.5 NTU以下,COD去除率为80%以上,氨氮去除率为68%左右,TP去除率可达94%,比常用絮凝剂硫酸铝、三氯化铁分别高出15%、50%和4%,合流制城市污水经处理后可达国家规定的一级排放标准。

2.2.3 处理印染废水

某印染厂废水经物化、生化处理后COD可降至100 mg/L左右,达到了排放要求。但由于出水中仍含有毒性物质,造成严重污染。试验选用氧化偶合絮凝复合药剂COF-I对其进行处理,结果如表6所示。

表6 处理印染废水试验结果

Table 6 Results of treatment of dyeing and printing wastewater

药剂	投加量(mg/L)	COD			BOD ₅			色度	
		进水(mg/L)	出水(mg/L)	去除率(%)	进水(mg/L)	出水(mg/L)	去除率(%)	进水	出水
硫酸铝	100+0.2	108	71	34	32	25	22	黄色	淡黄色
三氯化铁	100+0.2	108	68	37	32	23	28	黄色	淡黄色
复合药剂	100	108	32	70	32	18	45	黄色	透明无色

由表6可知,氧化偶合絮凝复合药剂COF-I在处理过程中,充分发挥氧化和絮凝协同作用,对溶解性有机物和色度有较好的去除效果,这是常规絮凝剂所达不到的。

2.3 药剂费用估算

COF-I是采用常用的铝盐和钙盐改性复合而成的,药剂成本约为1000~1200元/t,处理微污染源水时投加量按40 mg/L计,则药剂费用约为0.04~0.048元。处理城市污水(COD<400 mg/L)时投加量按80 mg/L计,则药剂费用约为0.08~0.096元。处理印染废水时,投加量按100 mg/L计,则药剂费用约为0.1~0.12元。

3 结论

(1)氧化偶合絮凝复合药剂COF-I是由铝盐和钙盐改性复合而成,其最佳配方为复合比11、添加剂含量12.5%、稳定剂含量0.3%、氧化成分含量10%。

(2)COF-I对微污染源水、城市污水和低浓度印染废水均具有良好的处理效果,在相同试验条件下,COF-I比常用絮凝剂硫酸铝、三氯化铁处理效果好,特别是对NH₃-N有较高的去除率。

(3)COF-I具有高效和价廉等特点,应用于微污染源水、低浓度印染废水及城市污水强化一级处理,具有投资省、处理费用低、抗冲击负荷能力强等优点,因而具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 戴之荷. 受污染水处理技术在我国的应用. 给水排水, 2002, 28(1): 8~12
- [2] 栾兆坤, 张锦华, 孔凡铭, 等. 适于城镇污水处理的强化絮凝工艺. 中国给水排水, 2002, 18(1): 30~33
- [3] 姜应和, 张发根. 混凝法在城市污水强化处理中的应用. 中国给水排水, 2002, 18(3): 30~32
- [4] 邱慎初. 化学强化一级处理(CEPT)技术. 中国给水排水, 2000, 16(1): 26~29