

两种污泥基吸附剂应用于污水处理的比较研究

潘志辉, 田家宇, 梁恒, 李君敬, 李圭白

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 以城市污水处理厂产生的生物污泥与化学污泥为原材料,并将两种污泥分别按质量比为1:3浸渍于18.0 mol/L的浓硫酸中,在550℃下活化1 h,可以制备出具有发达孔容的吸附剂。采用制备的吸附剂处理城市污水并进行比较研究,结果发现,化学污泥基吸附剂在投加量为1.5 g/L时对浊度、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TP、 UV_{254} 和COD的去除率分别为97.7%、8.89%、74.6%、67.1%和77.9%,均优于生物污泥基吸附剂对城市污水的处理效果。此外,由于富含Fe、Al金属氧化物,化学污泥基吸附剂对浊度、总磷、COD的去除率也均高于商品活性炭的。

关键词: 生物污泥; 化学污泥; 吸附剂

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2011)13-0089-03

Comparative Study on Two Sludge-based Adsorbents for Sewage Treatment

PAN Zhi-hui, TIAN Jia-yu, LIANG Heng, LI Jun-jing, LI Gui-bai

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Using the biological sludge and chemical sludge produced from WWTP as raw materials, the adsorbents with developed mesoporosity can be prepared by impregnating the two kinds of sludge in the mass ratio of 1:3 with H_2SO_4 of 18.0 mol/L and activating at 550℃ for 1 h. The prepared adsorbents were used to treat municipal sewage and a comparative test was carried out. The results indicate that the removal rates of turbidity, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, TP, UV_{254} and COD by the chemical sludge-based adsorbent at the dosage of 1.5 g/L are 97.7%, 8.89%, 74.6%, 67.1% and 77.9% respectively, being better than those by the biological sludge-based adsorbent. On account of abundant metal oxide of Fe and Al, the removal efficiencies of turbidity, TP and COD by chemical sludge-based adsorbent are even higher than those by the commercial activated carbon.

Key words: biological sludge; chemical sludge; adsorbent

活性污泥法与化学强化一级处理(CEPT)是城市污水厂污水处理的两种主要方法,而在处理过程中相应产生了生物污泥与化学污泥。目前,对于含碳较多的生物污泥,通过化学或物理途径将其制成价格低廉的活性炭吸附剂在国内外已经进行了一些

研究,而制备出来的活性炭吸附剂大多应用于吸附重金属、酸性气体、特定有机物(如苯酚和染料)^[1],很少有应用于城市污水处理的研究。化学污泥制备活性炭吸附剂的研究也甚少报道。

笔者分别以生物污泥和化学污泥为原材料制备

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50778051); 中国博士后科学基金面上项目(20100471074); 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金资助项目(QA201017)

吸附剂,并比较了两种吸附剂应用于城市污水处理的效果。

1 试验材料与方法

1.1 污泥材料

生物污泥取自哈尔滨太平污水厂,该厂采用活性污泥法处理城市污水;化学污泥取自哈尔滨文昌污水厂,该厂采用化学强化一级处理(以PFAC为混凝剂)工艺处理城市污水。

1.2 活化方法

脱水干燥后的生物污泥与化学污泥分别研磨(粒径 $d < 0.1$ mm)后以质量比为1:3加入到浓硫酸(18.0 mol/L)中,室温静置24 h后在103℃下再干燥24 h;然后在550℃下高温热解1 h,产物研磨(粒径 $d < 0.1$ mm)后用3 mol/L的HCl和去离子水漂洗,再在103℃下烘干24 h,得到生物污泥基吸附剂(BSA)与化学污泥基吸附剂(CSA)。

1.3 分析方法

采用ASAP 2020M比表面积分析仪、HITACHI S4800 HSD扫描电子显微镜、Optima 5300DU ICP-AES法、CHNS-Vario EL型元素分析仪测定污泥基吸附剂的各种性质。

1.4 试验方法

污水取自哈尔滨太平污水处理厂,其水质如下:pH值为7.2,浊度为77.7 NTU, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为38.4 mg/L,TP为1.629 mg/L, UV_{254} 为0.199 cm^{-1} ,COD为213.4 mg/L。

污水试验在程序式六联搅拌器中进行。向6个搅拌杯中分别注入1.0 L污水,分别投入0.05~1.5 g污泥基吸附剂,以300 r/min快速搅拌60 s,再以80 r/min慢速搅拌15 min,沉淀20 min,取上清液,检测浊度(浊度仪)、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ (纳氏试剂光度法)、TP(钼锑抗分光光度法)、 UV_{254} (分光光度法)和COD(重铬酸钾法)。

选用一种商品活性炭(AC,平均粒径为0.1 mm)作为对照物,与生物污泥基和化学污泥基吸附剂作比较。

2 结果与分析

2.1 吸附剂性质表征

2.1.1 孔结构及比表面积

污泥基吸附剂与商品活性炭孔结构及比表面积的测定结果见表1。可知,由于活化过程中浓硫酸的扩孔作用,BSA与CSA的孔结构都是以中孔、大

孔为主,导致比表面积较小;而AC具有发达的微孔结构,比表面积较大。

表1 污泥吸附剂孔结构与比表面积参数

Tab.1 Pore characteristics and surface area of sludge-based adsorbents

项 目	微孔体积/ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
BSA	0.015	0.335	33.6	89.5
CSA	0.021	0.271	9.25	126.9
AC	0.147	0.537	3.35	1 114.7

2.1.2 吸附剂表面物理形态

BSA与CSA的电子扫描照片见图1。可知,经过活化后的污泥基吸附剂表面粗糙,呈现不规则的多孔结构。特别是CSA,其表面孔洞密集、清晰可见,大孔较多,具有容易吸附大分子有机物的能力。

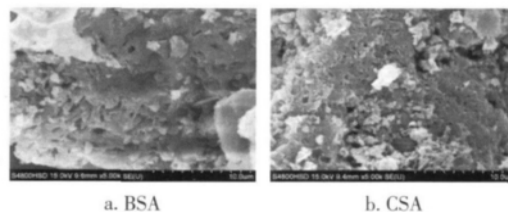


图1 两种污泥基吸附剂的电镜照片

Fig.1 SEM of two kinds of sludge-based adsorbents

2.1.3 元素分析

污泥基吸附剂与活性炭的元素分析及金属含量结果见表2。可知,BSA含碳量为42.64%,稍高于CSA的(含碳量为36.31%),这可能是由于制备BSA的原材料为活性污泥,其较化学污泥的含碳量高;但两者的含碳量均远远低于活性炭的。BSA与CSA的含硫量与含氧量远远高于活性炭的,这可能是由于在浓硫酸的活化作用下,一方面S与吸附剂结合成稳定的有机物^[2],另一方面则形成了较多的含氧官能团^[3]。

表2 元素分析与金属含量

Tab.2 Ultimate analysis and contents of Al and Fe

项目	元素比例/%					金属含量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	
	C	H	S	N	O	Al	Fe
BSA	42.64	3.19	5.17	4.29	44.71	5.17	1.92
CSA	36.31	2.27	7.75	5.78	47.89	20.1	9.42
AC	70.95	1.69	0.82	1.68	24.86	3.38	2.96

相对于BSA与AC,CSA的Fe、Al含量较多,这可能是因为化学污泥是污水处理中投加PFAC混凝剂沉淀所得,故经活化制备所得的吸附剂含有大量

的 Fe、Al,并以氧化物的形式存在于吸附剂中。

2.2 污水处理效果的比较

2.2.1 对浊度的去除效果比较

对浊度的去除率随各种吸附剂投量的增加而不断增加,在投量为 0.5 g/L 时除浊率趋于平缓。CSA 的除浊率基本接近 100%,而 BSA 与 AC 的除浊率相近,比 CSA 的低 30% 左右,在 1.5 g/L 的投量时分别只是 66.4% 和 71.6%。

2.2.2 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除效果比较

3 种吸附剂对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除效果不理想,当达到最大投量(1.5 g/L)时,BSA、CSA 和 AC 对氨氮的去除率分别为 7.25%、8.89% 和 9.89%。这是因为, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 主要以溶解态存在,吸附剂难以对其进行物理或化学吸附,故去除率较低。

2.2.3 对 TP 的去除效果比较

各种吸附剂对 TP 的去除效果见图 2。可知,随着 CSA 投量的增加,其对 TP 的去除率不断增加,在投量为 1.5 g/L 时去除率达到 74.6%。而 BSA 和 AC 对 TP 的去除效果远不如 CSA,两者的去除率相近,为 30% ~ 40%。从表 2 可知,CSA 含丰富的铁、铝,它们以金属氧化物的形式存在于吸附剂中,而金属氧化物经水解生成氢氧化物,对磷有吸附作用,故使污水中的磷得以较好去除。

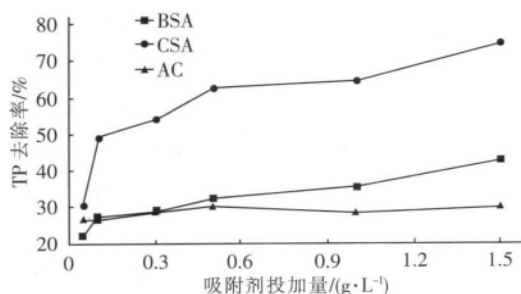


图 2 污泥吸附剂投加量对 TP 去除效果的影响

Fig. 2 Effect of sludge-based adsorbents dosage on removal of TP

2.2.4 对 UV_{254} 的去除效果比较

由试验可知,随着投加量的增大,BSA 对 UV_{254} 的去除率没有明显增大,其对 UV_{254} 的去除率只有 20% 左右;而 CSA 和 AC 对 UV_{254} 的去除率均随投加量的增大而增加,当投加量为 1.5 g/L 时,去除率分别为 67.1% 和 92.3%。CSA 对 UV_{254} 的去除率优于 BSA,这可能是由于表面有金属氧化物的缘故;而 AC 对 UV_{254} 有较高的去除率则可能是由于活性炭对

UV - 活性物质有选择吸附特性,例如芳香族有机物或者不饱和双键有机物。

2.2.5 对 COD 的去除效果比较

由于 BSA 具有较多的中孔、大孔结构,使其较容易吸附污水中的悬浮颗粒、胶体物质,其对 COD 的去除率在 40% ~ 50%。AC 对 COD 的去除率与 BSA 相近,大约为 30% ~ 55%。这是由于 AC 的孔径较小,妨碍了对大分子有机物、悬浮颗粒和胶体物质的吸附。而 CSA 对 COD 的去除率最高,在投量为 1.5 g/L 时,其对 COD 的去除率为 77.9%。这一方面是由于 CSA 具有中孔、大孔结构,容易吸附大分子有机物;另一方面是因为 CSA 含有大量的金属化合物,水解后能形成氢氧化物吸附水中阴、阳离子,使溶解性有机污染物得以去除。

3 结论

采用污水处理厂产生的生物污泥与化学污泥为原材料,将两种污泥分别以质量比为 1 : 3 浸渍于 18.0 mol/L 的浓硫酸中,在 550 °C 的高温热解下活化 1 h,可以制备出具有发达孔容的吸附剂。由于吸附剂的中孔、大孔结构,两种污泥基吸附剂在污水处理中对浊度、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TP、 UV_{254} 、COD 均有一定的去除效果。由于化学污泥基吸附剂含有大量铁、铝元素,且它们主要以金属氧化物的形式存在于吸附剂中,水解后会形成氢氧化物,能更有效地吸附与去除水中的污染物,使得化学污泥基吸附剂的处理效果优于生物污泥基吸附剂的。

参考文献:

- [1] 邓林煜,许国仁,李圭白. 污水处理厂污泥制作吸附剂的方法及应用 [J]. 中国给水排水,2010,26(13): 125 - 128.
- [2] Martin M J, Artola A, Balaguer M D, et al. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions [J]. Chem Eng J, 2003, 94(3): 231 - 239.
- [3] Chen X G, Jeyaseelan S, Graham N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge [J]. Waste Manage, 2002, 22(7): 755 - 760.

E-mail: ri13@163.com

通讯作者: 李圭白

收稿日期: 2010 - 12 - 09