

沉淀池污泥回流工艺强化低浊水处理效能研究

孙丽华^{1 2}, 李圭白², 李 星³, 杨艳玲³

(1. 北京建筑工程学院 城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室, 北京 100044; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 3. 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100022)

摘 要:通过动态试验考察了高锰酸钾、PAM、回流污泥组合应用强化低浊水处理的效能,并探讨了组合工艺对水中污染物的去除机制。与投加三氯化铁相比,单纯将沉淀污泥回流不能有效改善低浊水处理效果;将回流污泥和 PAM 同时投加可以改善处理效果;在投加回流污泥和 PAM 时,投加 KMnO_4 可进一步改善混凝效果。 KMnO_4 最佳投加量为 0.4 mg/L。电镜扫描结果显示单纯三氯化铁絮凝所形成的絮体粒径小且结合松散,而 PAM、 KMnO_4 、回流污泥组合应用可以使许多细小颗粒彼此聚合,絮体粒径增大并且结合致密。从理论上论证了回流污泥、PAM、 KMnO_4 组合应用主要是通过絮凝核心、聚合体架桥、颗粒碰撞等的协同作用来改善混凝效果。

关键词:低浊水;高锰酸钾;回流污泥;絮凝核心;聚合体架桥

中图分类号:TU991.2

文献标识码:A

文章编号:1672-0946(2012)02-0187-07

Study on effects of enhanced treatment of low turbidity water with technical of potassium permanganate, PAM and recycled sludge

SUN Li-hua^{1 2}, LI Gui-bai², LI Xing³, YANG Yan-ling³

- (1. Key Laboratory of Urban Storm water System & Water Environment, Beijing University of Civil Engineering & Architecture, Beijing 100044, China, E-mail: sunlihuashd@163.com;
2. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
3. School of Architecture & Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The effectiveness of enhancing treatment of water with low turbidity through combined effects of potassium permanganate oxidation, PAM aiding coagulation and sludge recycling was investigated through continuous bench scale studies. Additionally, the mechanism of pollutant removal was discussed. Comparing with ferric chloride coagulation, only recycling sedimentation sludge was ineffective in enhancing treatment of water with low turbidity. PAM with recycled sludge showed positive effects, and the additional potassium permanganate dosing exhibited the best potential of favoring coagulation. It was observed that the optimal potassium permanganate dosage was 0.4 mg/L. SEM analysis indicated that the flocs were loosely formed and the particle diameter was critically low for ferric chloride coagulation process. Comparatively, the addition of PAM and potassium permanganate with recycled sludge facilitated the aggregation of tiny particles onto compact PAM polymer chains, therefore contributing to the formation of compact flocs with high particle diameter. The combined employment of recycled sludge, PAM and potassium permanganate showed the best potential of favoring coagulation, mainly through synergistic effects between seeding, polymer bridging and increasing effective collision in mechanism.

收稿日期: 2011-12-23.

基金项目: 博士启动基金(00331611009); 城市雨水系统与水环境教育部重点实验室研究基金(YH201102004).

作者简介: 孙丽华(1978-), 女, 教师, 研究方向: 水污染处理.

Key words: water with low turbidity; potassium permanganate; recycled sludge; seeding; polymer bridging

湖泊、水库水通常具有典型的低浊水特征,并在世界各国广泛作为饮用水水源.低浊水中通常颗粒物质量浓度低、颗粒粒径小、亲水性更强,并且颗粒之间碰撞聚合的难度加大,因此,低浊水通常处理难度很大,而强化低浊水处理也是饮用水研究领域的难点问题.

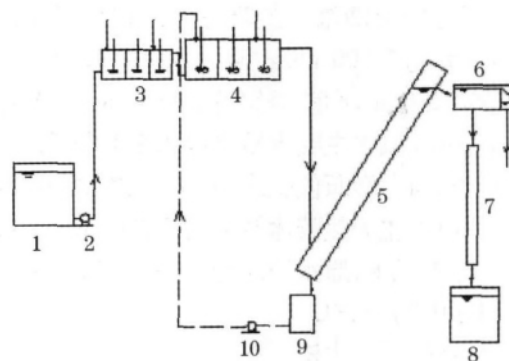
过去数十年来,人们提出并系统研究了助凝、优化混凝、投加黏土、过滤反冲洗水回流等技术强化低浊水处理的效果^[1-3].这些工艺主要着眼于增大颗粒之间的有效碰撞,并促进生成粒径更大、密度更高的絮体的生成.大规模工程实践与应用中证实了这些技术对于强化低浊水处理的可行性.然而,前人的研究主要关注低浊水中浊度与胶体颗粒的强化去除,但对低浊水中有机物去除与控制的研究较少.事实上,近十年来,我国太湖、巢湖等湖泊水源污染日益加剧,而深入研究也显示,有机物对饮用水水质安全有重要影响,正由于此,饮用水中有有机物的去除与控制问题越来越受到关注.

本研究提出采用高锰酸钾(KMnO_4)、聚丙烯酰胺(PAM)与沉淀污泥回流等组合工艺强化低浊水的处理,以提高水中浊度与有机物的去除效果.研究过程中采用连续流动态实验对比了上述工艺单独使用与联合使用过程中的强化除污染效果,并以此为基础进行了主要工艺参数优化.此外,本研究对组合工艺强化去除污染物的机制也进行了探讨.

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验装置流程如图1所示.该试验装置包括三级混合器、三级反应器、斜管沉淀及砂滤.三级混合器中三个装置有效体积均为0.30 L,混合时间均为1 min,搅拌速度依次为1 200、800、400 r/min;三级反应器中三个装置有效体积均为0.70 L,反应时间均为5 min,搅拌速度均为120、60、30 r/min;斜管沉淀直径40 mm,上升流速2.0 mm/s,停留时间为10 min;砂滤管直径500 mm,石英砂粒径0.8~1.2 mm,滤层厚度为500 mm,滤速为6 m/h.



1—原水箱;2—原水泵;3—混合器;4—反应器;
5—斜管沉淀;6—中间水箱;7—砂滤柱;8—清水箱;
9—污泥储存器;10—回流污泥泵

图1 试验装置流程图

试验中原水、 KMnO_4 (分析纯)、 FeCl_3 (分析纯)、PAM(分析纯)及回流污泥的投加均采用计量泵.其中, KMnO_4 投加至第一个混合器, FeCl_3 投加至第三个混合器,回流污泥连续投加至第一个反应器,PAM同时投加至第三个反应器.试验首先通过系统研究(数据未列出)确定基本运行参数, FeCl_3 投加量为10.5 mg/L(以Fe计),PAM投加量为0.08 mg/L,污泥回流比为25%.

1.2 原水置备方法

试验过程中通过向市政自来水中投加定量天然胶体储备液和腐殖酸以提供一定浊度和有机物的原水,见表1.

表1 原水水质指标

水质指标	检测值
浊度/ntu	24 ± 4
$\text{COD}_{\text{Mn}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	4.5 ± 0.4
$\text{UV}_{254} / (\text{cm}^{-1})$	0.163 ± 0.020
温度/℃	20 ± 2
pH值	7.95 ± 0.05
总铁/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.28
总锰/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.019

腐殖酸储备液:将5 g商品腐殖酸溶于pH值为12的NaOH溶液,磁力搅拌12 h后,通过中速滤纸过滤,加入HCl调pH值至(7.0 ± 0.2).天然

胶体储备液置备方法如下:天然泥土首先通过 2 mm 的滤网筛分后投至市政自来水中,用玻璃棒搅拌 15 min 后静置 2 d,再次搅拌静置 3 h 后,沉淀层 10 cm 以上的上清液用虹吸管吸取得到天然胶体储备液(大约 1 000 ntu)。原水的制备是每升自来水中投加 1.0 mL 腐殖酸储备液及 20 mL 天然胶体储备液,试验原水主要水质参数如表 1 所示。

其中,当考察原位生成 MnO_2 对颗粒物去除的影响时,自上述天然胶体储备液沉淀层 10 cm 以上取原液配置原水,原水浊度为 (2 ± 0.4) ntu、 COD_{Mn} 为 (2.1 ± 0.2) mg/L。

1.3 分析仪器及方法

浊度: Turb555IR 浊度仪(WTW Co., Germany); pH 值: PHS-3C 精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); UV_{254} : TU-1800 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),水样先经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤; COD_{Mn} : 酸性高锰酸盐法; 颗粒数量及粒径分布: VersaCount_{TM} 粒度分析仪(IBR Inc., USA) 粒径检测范围为 <2 、 $2 \sim 5$ 、 $5 \sim 10$ 、 $10 \sim 15$ 、 $15 \sim 30$ 、 $30 \sim 50$ 、 $>50 \mu\text{m}$; Fe、Mn 质量浓度检测: 原子吸收分光光度计(ICP-OES, PerkinElmer OPTIMA 2000, U. S. A.); 絮体颗粒电镜扫描: JSM-840 电子扫描显微镜(JEOL Co., Japan) 水样取自三级反应器的出水,分析前经过真空干燥、酒精脱水。

2 结果与讨论

2.1 不同工艺强化混凝效能

2.1.1 不同工艺条件下沉后水浊度对比

图 2 对比了高锰酸钾、PAM 与回流污泥等不同方式单独或联合作用时对浊度去除的影响,表 2 对比了上述不同工艺的沉后水浊度变化平均值。结果表明,仅仅将沉淀池污泥回流并不能有效改善三氯化铁混凝效果,平均出水浊度反而从 1.58 ntu 升高至 2.75 ntu; 对比而言,污泥回流的同时投加 PAM 能将平均出水浊度降低至 1.34 ntu; 在上述工艺基础上进一步投加高锰酸钾,混凝效果进一步得到改善,投加 0.4 mg/L KMnO_4 使得出水浊度降低至 0.95 ntu。

进一步地,图 3 所示为投加不同量高锰酸钾时组合工艺的除浊效果。高锰酸钾投量由 0.2 mg/L 升高至 0.4 mg/L ,沉后水浊度从 1.38 ntu 降低至 0.95 ntu,投加量继续增大,沉后水浊度反而有所升高。上述结果表明,PAM、高锰酸钾与回流污泥等联合作用时表现出最佳的强化低浊水处理的效果,高锰酸钾最佳投量为 0.4 mg/L 。

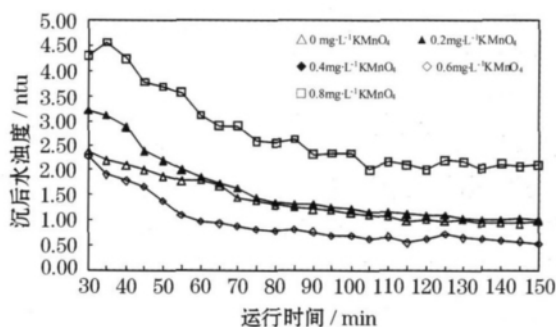
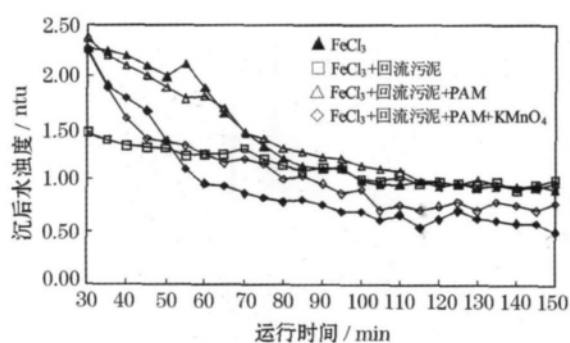


图 2 不同处理工艺对浊度的去除情况

表 2 不同处理工艺沉后水浊度对比

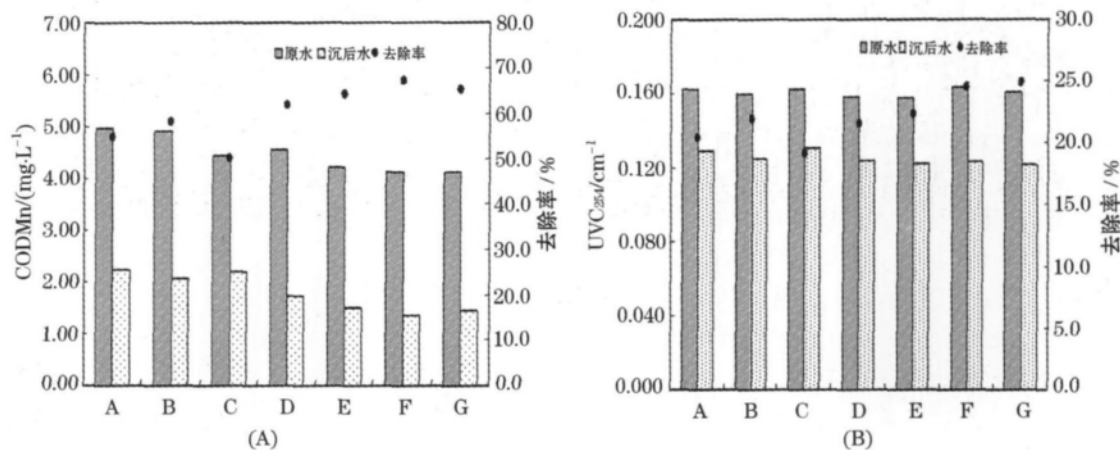
Fe/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回流污泥 比/%	PAM/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	KMnO_4 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	沉后水浊度/ntu			STD.
				Max.	Min.	Aver.	
10.5	0	0	0	3.19	0.99	1.58	0.68
10.5	0	0.08	0	2.24	1.81	1.98	0.19
10.5	4.5	0	0	4.58	2.00	2.75	0.81
10.5	4.5	0.08	0	2.37	0.94	1.34	0.45
10.5	4.5	0.08	0.2	2.26	0.93	1.38	0.50
10.5	4.5	0.08	0.4	2.27	0.52	0.95	0.48
10.5	4.5	0.08	0.6	2.24	0.71	1.08	0.39
10.5	4.5	0.08	0.8	1.46	0.91	1.13	0.16

注: Max. —最大值; Min. —最小值; Aver. —平均值; STD. —标准偏差

图 3 KMnO_4 投加量对组合工艺沉后水浊度的影响

2.1.2 不同工艺对有机物去除效果对比

图 4 对比了不同工艺对有机物去除的强化



(A: FeCl_3 ; B: $\text{FeCl}_3 + \text{PAM}$; C: $\text{FeCl}_3 + \text{回流污泥}$; D: $\text{FeCl}_3 + \text{回流污泥} + \text{PAM}$; E/F/G: 0.2/0.4/0.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4 + \text{FeCl}_3 + \text{回流污泥} + \text{PAM}$)

图 4 不同处理工艺对(A) COD_{Mn} 和(B) UV_{254} 的去除效果

2.1.3 不同工艺条件下混凝反应原位生成絮体形貌对比

图 5 给出了上述不同工艺条件原位生成絮体的 SEM 分析结果. 可以看出, 单纯三氯化铁絮凝所形成的絮体粒径小且结合松散(图 5A); 回流污泥增大了絮体粒径, 但絮体易于破碎(图 5B). 对比而言, 投加 PAM 后絮体粒径增大且彼此结合更为致

作用. 与单纯三氯化铁混凝相比, 污泥回流使得 COD_{Mn} 去除率从 54.8% 降低至 50.0%; PAM 对有机物的去除表现出一定程度的促进作用, 投加 0.08 mg/L PAM 使得 COD_{Mn} 去除率增大至 58.0%; 而 PAM 与回流污泥共同作用时, 有机物去除率进一步升高至 61.8%, 表明 PAM 与回流污泥在强化混凝过程去除有机物过程中具有协同作用. 与浊度去除类似, 进一步投加高锰酸钾有机物去除率进一步提高, 且其最佳投量为 0.4 mg/L , 此时 COD_{Mn} 去除率为 67.2%; 同样, 增大高锰酸钾投量并不能持续提高有机物去除效果, 反而导致 COD_{Mn} 去除率略微降低. UV_{254} 去除率的变化规律与 COD_{Mn} 类似.

密, SEM 分析结果证实这主要是由于 PAM 高分子聚合链的桥联作用所致(图 5C). 此外, 进一步投加高锰酸钾时, 可以明显观察到许多细小颗粒彼合并结合在 PAM 聚合链上(图 5D), 表明该工艺中“桥联”与“絮凝核心”等多种机制共同作用改善了絮凝过程.

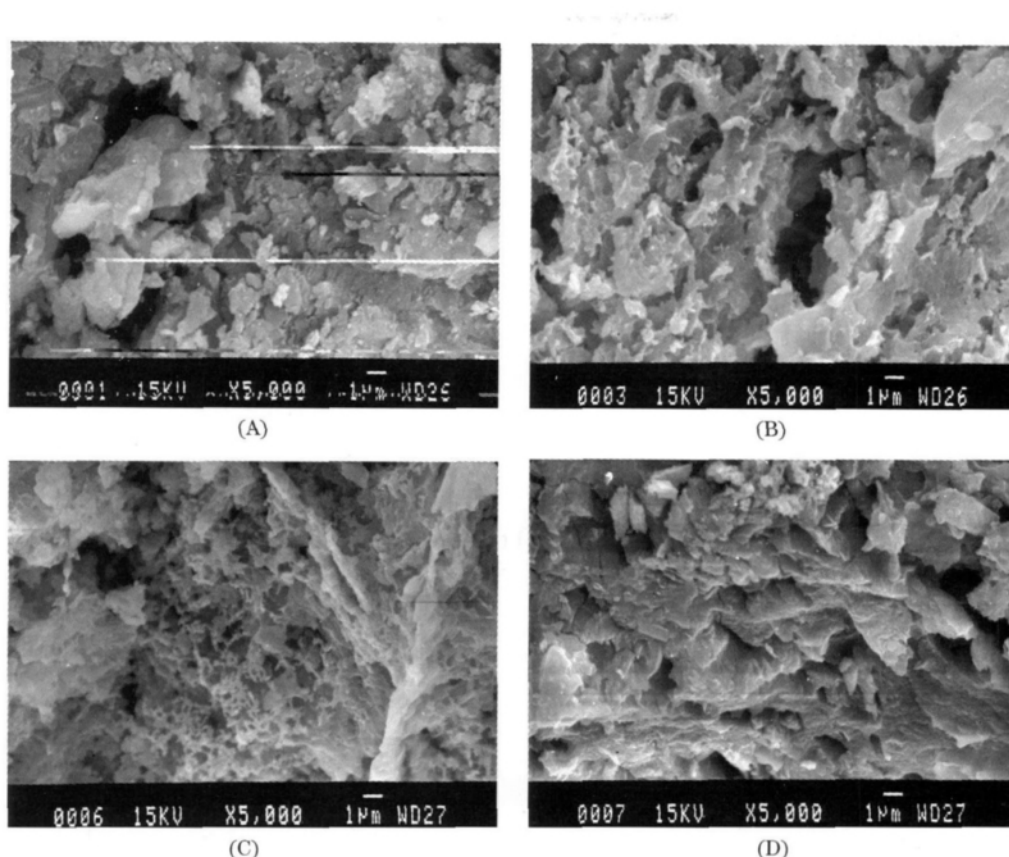


图5 不同工艺反应生成絮体的电镜扫描结果

2.2 改善低浊水絮凝过程与机制

2.2.1 高锰酸钾与PAM改善絮凝过程作用机制分析

图6给出了高锰酸钾与PAM强化三氯化铁去除水中颗粒物效能。可以看出,投加0.4 mg/L高锰酸钾明显提高了水中颗粒物去除率,沉后水剩余颗粒总数由7 146个/mL降低至6 026个/mL;在相同条件下同时投加0.08 mg/L PAM,颗粒物总数进一步降低至4 002个/mL。上述结果证实了高锰酸钾与PAM能有效改善混凝过程对颗粒物的去除效果。

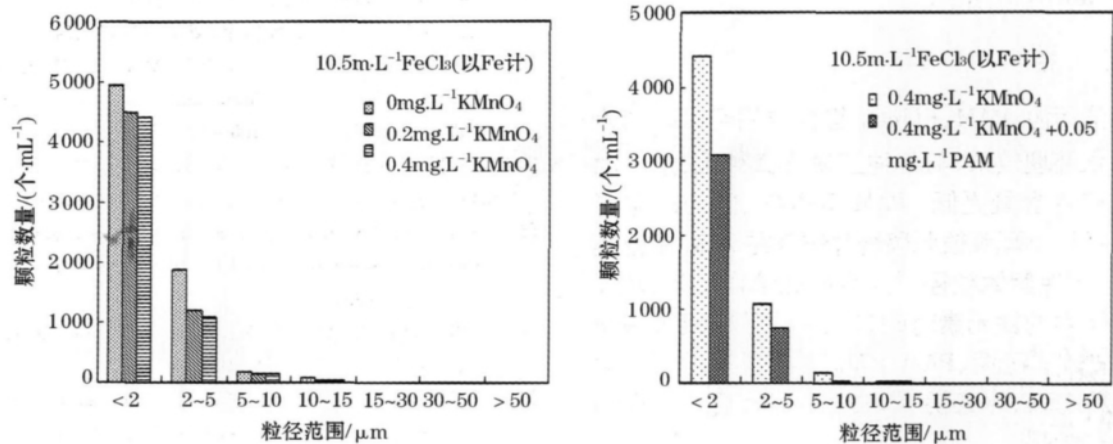
在饮用水处理过程中,高锰酸钾常作为预氧化剂用于强化水中Fe(II)与Mn(II)的去除,嗅味的去除与控制等。近年来的研究显示,高锰酸钾还原原位生成的水合 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 能作为混凝反应的“絮凝核心”,进而促进大颗粒粒径絮体的生成。事实上,原位生成的水合 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 粒径极小^[4],与0.4 mg/L KMnO_4 投量当量的水合 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 也能显著

增大颗粒物数量,进而提高颗粒之间碰撞的概率。

就PAM而言,前人大量研究显示投加有机聚合物能显著改善沉淀单元的运行效果^[5-7]。PAM能通过电中和、桥联等作用效应,提高颗粒间的有效碰撞与聚合,从而促进大颗粒絮体的形成以及颗粒物去除率的提高。

2.2.2 回流污泥改善絮凝过程的作用机制分析

常规饮用水处理过程中产生的废水主要包括滤池反冲洗水与沉淀池污泥等。这些废水主要包括絮凝剂水解产物、脱稳并聚合的胶体、天然有机物、铁锰等金属氧化物、消毒副产物、贾第虫、隐孢子虫等污染物。将上述生产废水进行回用,通常能通过“絮凝核心”作用或其本身仍具有的絮凝活性而有效改善絮凝与沉淀等单元过程的处理效果。但是需要指出的是,这些污染物的存在将可能对饮用水质带来潜在的安全风险,从而抵消了其回用产生的提高水处理工艺效率的作用效能^[8-9]。

图6 (A) KMnO_4 与(B) KMnO_4 和 PAM 联用对去除水中颗粒物的影响

为了进一步考察沉淀池回流污泥对絮凝过程的影响机制,本研究对比了回流污泥与高岭土在相同投量条件下(500 mg/L)强化低浊水中浊度去除的作用效能(图7)。对比而言,高岭土没有絮凝活性,被认为仅通过提高颗粒物质量浓度的途径改善絮凝过程。图7显示,相对于投加高岭土,污泥回流工艺的沉后水浊度反而更高,尤其未投加 PAM 时相差更为明显。上述结果表明,本工艺采用的回流污泥其絮凝活性并不显著,而其提高颗粒物质量浓度与作为“絮凝核心”的作用效应可能更为重要。

2.3 铁与锰在工艺过程中的形态及其转化过程

本研究进一步针对上述不同工艺,系统对比考察了污泥回流后以及沉淀等单元出水中铁与锰的

质量浓度及其主要存在形态,结果如表3所示。

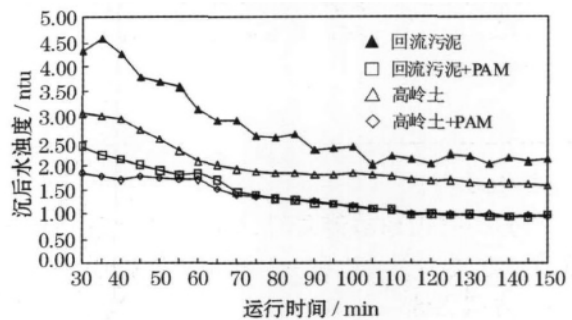


图7 回流污泥和高岭土在有无 PAM 条件下对浊度的去除效果

表3 不同工艺中铁、锰元素的形态转化及分布/(单位: $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

	斜管沉淀进水				斜管沉淀出水			
	Tot_{Fe}	Fil_{Fe}	Tot_{Mn}	Fil_{Mn}	Tot_{Fe}	Fil_{Fe}	Tot_{Mn}	Fil_{Mn}
FeCl_3 + 回流污泥	13.79	0.19	0.027	0.018	1.65	0.08	0.017	0.015
FeCl_3 + 回流污泥 + PAM	14.24	0.041	0.026	0.019	2.78	0.20	0.020	0.019
KMnO_4 + FeCl_3 + 回流污泥 + PAM	16.26	0.057	0.101	0.082	1.46	0.07	0.079	0.007

注: Tot_{Fe} —总铁; Fil_{Fe} —可滤态铁; Tot_{Mn} —总锰; Fil_{Mn} —可滤态锰

表3结果表明,上述不同工艺的污泥回流过程均在不同程度上提高了水中总铁质量浓度,且回流污泥 + PAM + KMnO_4 中总铁质量浓度升高最为显著。此外,研究还显示,同时投加高锰酸钾与 PAM 还在最大程度上降低了沉淀池出水中铁(颗粒态铁与溶解态铁)的质量浓度,这主要是由于 PAM 与高锰酸钾之间的协同作用所致。

表3还显示,颗粒态铁(颗粒态铁 = 总铁 - 可滤态铁)为铁的最主要存在形式,占总铁质量浓度的98.6%以上。因此,降低出水中铁的质量浓度是

比较容易实现的。事实上,沉后水经过滤之后水样中的铁质量浓度低于国家生活饮用水卫生标准的要求(0.30 mg/L)。比较而言,可滤态锰是不同工艺条件中锰的主要存在形式。对于未投加高锰酸钾的工艺,对沉淀池出水进一步过滤并不能有效降低出水锰的质量浓度,从而导致其出水低于国家相关标准要求(0.10 mg/L)。有趣的是,投加高锰酸钾并未增加、反而降低沉淀池出水中可滤态锰的质量浓度至0.007 mg/L。这主要是由于高锰酸钾的氧化作用将水中溶解态 Mn^{2+} 氧化并转化为固相可过滤

去除的 $MnO_2(s)$ 所致.

3 结 语

回流污泥、PAM、 $KMnO_4$ 组合应用可以明显改善低浊水处理效果,与单纯三氯化铁相比,出水浊度和有机物含量更低. PAM、 $KMnO_4$ 、回流污泥可以使许多细小颗粒彼此聚合并结合在 PAM 聚合链上,从而促使絮体粒径增大且彼此结合更为致密. 回流污泥中的铁元素对改善低浊水的絮凝效果作用不大. 回流污泥、PAM、 $KMnO_4$ 主要通过颗粒之间的吸附、聚合体架桥、增加有效碰撞的协同作用改善处理效果.

参考文献:

[1] YANG H Y, CUI F Y, ZHAO Q L *et al.* Study on coagulation property of metal – polysilicate coagulants in low turbidity water treatment [J]. Journal of Zhejiang University Science, 2004, 32 (6): 32 – 36.

[2] 杨海燕,陈忠林,李圭白,等. 聚硅酸金属盐混凝剂的混凝效果研究[J]. 中国给水排水, 2003, 19(13): 74 – 78.

[3] ARORA H, GIOVANNI D, LECHEVALLIER G M. Spent Filter Backwash Water: Contaminants and Treatment Strategies [J]. JAWWA, 2001, 93(5): 100 – 112.

[4] 刘锐平. 高锰酸钾及其复合剂氧化吸附集成化除污染效能与机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学 2005: 89 – 92.

[5] EDZWALD J K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants[J]. Water Sci. Technol., 1993, 27(11): 21 – 35.

[6] CORNWELL D, LEE R. Waste stream recycling: its effects on water quality [J]. JAWWA, 1994, 86(11): 50 – 63.

[7] CORNWELL D, MACPHEE M. Effects of spent filter backwash recycle on cryptosporidium removal [J]. JAWWA, 2001, 93 (4): 153 – 162.

[8] PONTIUS F. Regulating filter backwash water [J]. JAWWA, 1997, 89(8): 14 – 16.

[9] 史艳婷, 杨艳玲, 李 星, 等. 混凝 – 超滤处理低温低浊受污染水试验研究 [J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2010, 26(2): 144 – 148.

(上接 186 页)

分析可知: 事故停泵时, 全线最大水压 460 m, 管线末端最小压力达到 – 2 m, 满足防护需求.

3.3 方案比选

根据上述水锤防护方案, 通过技术经济比较后确定一个较优的水锤防护方案, 见表 1.

表 1 水锤防护方案优选

	方案 1	方案 2	方案 3
水锤防护效果		水锤防护效果	水锤防护效果
技术性能	不好; 不满足防护要求	较好; 水质易受污染; 维护管理不便	最好; 水质不易受污染
经济性能	造价低	造价较高	造价较高

综合比较上述三个方案, 方案 3 因其水锤防护效果好, 设备简单, 方便管理, 最终被确定为最佳方案.

4 结 语

对于长距离、超高扬程、一次加压提升的长距离输水系统, 在水泵出口处设置气压罐, 能有效缓解过高和过低的水锤压力, 水锤防护效果较为理

想. 调压塔由于只能防负压, 不能防正压, 且受地形限制, 冬季需考虑保温措施, 管理不便, 故不建议采用.

参考文献:

[1] 周小兵, 张立德, 刘广林. 长距离调水工程管理信息系统 [M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2007: 12 – 31.

[2] WAN W Y. Study on unsteady flow in long – distance water diversion projects [D]. Tianjin: Tianjin University, 2004: 1 – 3.

[3] NAIK K A, SRIKANTH P, CHANDEL A K. A novel governor control for stability enhancement of hydro power plant with water hammer effect [J]. Emerging Trends in Electrical and Computer Technology (ICETECT), 2011: 40 – 45.

[4] S KULETIC S, RADULOVIC V. Analysis of surge protection performance in low – voltage AC systems with capacitive load [C] // Universities Power Engineering Conference (UPEC), [S. l.]: [s. n.], 2010: 1 – 6.

[5] 金 锥. 停泵水锤及其防护 [M]. 2 版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2004: 6 – 12.

[6] 刘竹溪, 刘光临. 泵站水锤及其防护 [M]. 北京: 水利电力出版社, 1988: 126 – 131.