

化学生物絮凝工艺的反应机理初探

张志斌^{1,2}, 赵建夫², 夏四清^{2*}, 刘长青², 王学江²

(1. 山东建筑大学市政与环境学院, 济南 250101; 2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:考察了化学生物絮凝工艺中的 Zeta 电位、颗粒物粒度分布和溶解性有机物的分子质量分级, 并分别与化学强化一级工艺和初沉池进行了对比, 研究表明, 相同药剂投加量下, 化学生物絮凝工艺和化学强化一级工艺的出水 Zeta 电位值基本相等, 化学生物絮凝工艺的回流污泥所携带的化学药剂几乎不影响反应池内颗粒物的稳定状态, 其中的生物作用是该工艺对污染物的絮凝效果优于化学强化一级工艺的关键因素. 在化学生物絮凝工艺中, 投加药剂仅对粒径 $> 10 \mu\text{m}$ 颗粒物和分子质量 $> 6 \text{ ku}$ 溶解性有机物有较好的去除效果, 而生物絮凝作用不但可以促进对大粒径颗粒物和分子质量溶解性有机物的去除, 而且对小粒径颗粒物和分子质量溶解性有机物也有较好的去除, 其出水中粒径 $> 3 \mu\text{m}$ 的颗粒物被完全去除, 分子质量为 $2 \sim 6 \text{ ku}$ 的溶解性有机物的去除率也高达 42.5%.

关键词:化学生物絮凝工艺; Zeta 电位; 颗粒物粒度分布; 分子质量分级

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)05-0993-04

Analysis on Mechanism of the Chemical-Biological Flocculation Process

ZHANG Zhi-bin^{1,2}, ZHAO Jian-fu², XIA Si-qing², LIU Chang-qing², WANG Xue-jiang²

(1. College of Environmental and Municipal Engineering, Shandong Jianzhu University, Ji'nan 250101, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Zeta potential, particle size distribution and molecular weight distribution of dissolved TOC were studied to elementarily disclose the mechanism of the chemical-biological flocculation (CBF) process to treat municipal wastewater. Chemically enhanced primary treatment (CEPT) process and primary sedimentation tank process were taken as the parallel-compared wastewater treatment processes. The experimental results show that under the same dosage, Zeta potential of the CBF process effluent is equal to that of the CEPT process, which indicates that flocculant in return sludge does not change the stabilization of particles in CBF reactor, and the biological flocculation is the key reason for CBF is superior to CEPT. In CBF process, good removal results are achieved for particles $> 10 \mu\text{m}$ and dissolved TOC with molecular weight $> 6 \text{ ku}$ by chemical dosage, and biological flocculation can not only promote the removal of particles $> 10 \mu\text{m}$ and dissolved TOC with molecular weight $> 6 \text{ ku}$, but also have high capacity to remove small particles and dissolved TOC with small molecular weight, with the results that particles $> 3 \mu\text{m}$ are removed completely and TOC with molecular weight of $2 \sim 6 \text{ ku}$ are removed by 42.5%.

Key words: chemical-biological flocculation (CBF) process; Zeta potential; particle size distribution; molecular weight distribution

近年来, 对絮凝反应机理的研究主要借助于小角度 X-射线衍射、表面电位和核磁共振等技术, 观察絮体结构、颗粒物数目、结构、密度和混凝剂凝聚形态之间的相互关系, 其研究对象也仅为单一组分的化学胶体体系^[1~7]. 城市污水水质复杂多变, 由于缺乏合适的监测和分析手段, 目前, 对污水化学强化一级反应过程的研究也主要集中在药剂种类和投加量的优化方面^[8~14]. 化学生物絮凝工艺是 1 种污水强化一级处理新工艺, 它是在传统化学强化一级工艺的基础上, 通过增设污泥回流和改变反应搅拌方式, 其对污染物的去除效果显著优于后者^[15~19]. 由于增设污泥回流, 化学生物絮凝反应池内无法观察到单个的絮体, 使得该工艺的絮凝机理研究变得更加困难.

通常, 絮凝反应过程的优劣与其出水水质密切相关, 本研究通过对比分析化学生物絮凝工艺进、出

水中的 Zeta 电位、颗粒物粒度分布 ($> 0.45 \mu\text{m}$) 和溶解性有机物的分子质量分级 ($< 0.45 \mu\text{m}$), 并分别与化学强化一级工艺和安亭污水处理厂初沉池进行对比, 初步揭示化学生物絮凝工艺的絮凝反应机理.

1 试验装置与方法

1.1 工艺流程

试验在安亭污水处理厂进行, 化学生物絮凝工艺和化学强化一级工艺的中试流程见图 1.

化学生物絮凝工艺的快速混合池内采用微孔管曝气搅拌快速混合, 水力停留时间 60 s, 有效容积 0.03 m^3 , 有效水深 0.55 m; 反应池有效容积 1.2 m^3 ,

收稿日期: 2006-05-12; 修订日期: 2006-08-25

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601320); 山东省环保局项目 (2006032)

作者简介: 张志斌 (1974 ~), 男, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: zhazhb@163.com

* 通讯联系人, E-mail: Siqingxia@mail.tongji.edu.cn

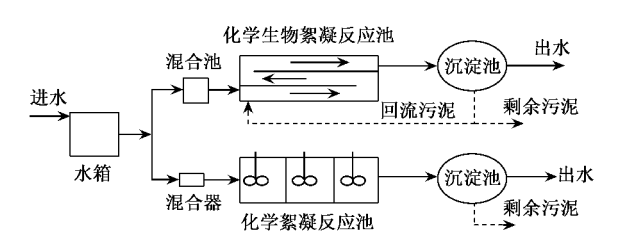


图 1 中试装置流程

Fig.1 Flow chart of pilot-scale experiment

停留时间 35 min,有效水深 0.55 m,采用微孔曝气管曝气,各廊道可独自调节曝气量,可通过调节曝气量来控制不同的反应速度 G 值,以达到最佳的絮凝条件;沉淀池设计水力停留时间 1.5 h,其有效水深 1.2 m;污泥回流到反应池,并在第 1 廊道的首端完成泥水混合.化学絮凝反应池有效水深 0.55 m,有效容积 1.2 m³,仅采用管道混合器快速混合,各格均设机械搅拌装置,无污泥回流装置.

安亭污水处理厂目前采用活性污泥法运行模式,处理水量约 5 × 10⁴ m³/d,初沉池水力停留时间为 2.0 ~ 2.5 h.

1.2 试验方法

试验采用液体无机絮凝剂 PAFC(Al₂O₃ 10.8%, Fe₂O₃ 1.8%)及有机高分子絮凝剂 PAM,2 套中试工艺的药剂投加量相同,PAFC 投加点分别在化学生物絮凝工艺的混合池和化学强化一级工艺的管道混合器前端,PAM 投加点分别在化学生物絮凝反应池第 3 个廊道的首端和化学絮凝反应池第 3 格.进水水温 21.6 ~ 25.5℃,pH 值为 6.79 ~ 7.73.

1.2.1 Zeta 电位及粒度分布测定

分别取进水及化学生物絮凝工艺、化学强化一级工艺和初沉池的出水各 300 mL,进行 Zeta 电位和粒度分布测试,共测试了 8 次(分别记为 1 ~ 8 号),其结果所反映的规律基本相同.

1.2.2 溶解性有机物分子质量分级测定

取进水及化学生物絮凝工艺、化学强化一级工艺和初沉池的出水,先经 0.45 μm 的混纤膜过滤以

去除固体颗粒,然后采用 SCM-300 杯式超滤器和截留不同分子质量的聚醚砜超滤膜(中国科学院上海应用物理所)按图 2 对其进行平行超滤分子质量分级,测定其 TOC 值.分级试验共进行了 3 次.

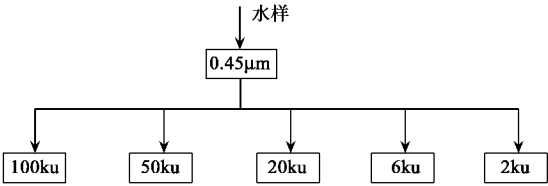


图 2 平行超滤分子质量分级示意

Fig.2 Serial fractionation protocol

1.3 分析方法

Zeta 电位采用 Zeta sizer Nano Z 型电位分析仪测定,粒度分布采用 Coulter Ls230 型激光粒度分析仪测定,TOC 采用日本岛津 TOC-V_{CN}测定.

2 结果与讨论

2.1 颗粒物的粒度分布及去除

2.1.1 颗粒物的稳定性

进水及化学生物絮凝工艺、化学强化一级工艺和安亭污水厂初沉池的出水中颗粒物的 Zeta 电位测试结果见表 1.

从表 1 中可以看出,经过单纯物理方法沉淀后,初沉池出水中的 Zeta 电位为 - 16 mV 左右.投加 PAFC 后,化学生物絮凝工艺和化学强化一级工艺出水中的 Zeta 电位降到 - 12 ~ - 10 mV,Zeta 电位的降低有利于胶体状和亚胶体状颗粒物的聚集沉淀,是强化一级处理工艺对颗粒物的去除优于初沉池的根本原因.表 1 同时也显示,化学生物絮凝工艺和化学强化一级工艺出水中的颗粒物 Zeta 电位值差别不明显,考虑到检测仪器本身的灵敏度,可以认为这 2 种工艺出水中的 Zeta 电位数值基本相等,这说明,化学生物絮凝工艺的回流污泥中所携带的化学药剂对其反应池内颗粒物的表面电位几乎不产生影响,不改变颗粒物的稳定性,其中的生物絮凝作用是

表 1 Zeta 电位测试结果 /mV

Table 1 Zeta potential of influent and different effluent/mV

位置	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	7 号	8 号
进水	- 17.29	- 16.78	- 17.63	- 17.24	- 16.27	- 16.07	- 17.64	- 18.78
化学生物絮凝	- 8.08	- 10.54	- 10.52	- 9.95	- 11.43	- 10.16	- 11.99	- 12.14
化学强化一级	- 9.66	- 10.91	- 9.03	- 10.15	- 10.42	- 11.29	- 12.89	- 12.42
初沉池	- 15.22	- 14.21	- 16.35	- 16.28	- 15.12	- 14.85	- 16.20	- 15.95

该工艺对污染物的絮凝效果优于化学强化一级工艺的关键性因素.

2.1.2 颗粒物粒度分布及去除分析

进水及化学生物絮凝工艺、化学强化一级工艺和初沉池的出水中不同粒径颗粒物的粒度分布测试结果见图 3 所示,各曲线与横坐标所包容的积分面积分别代表了相应水样中 0.4 ~ 2 000 μm 之间颗粒物的总体积(每样品 300 mL).

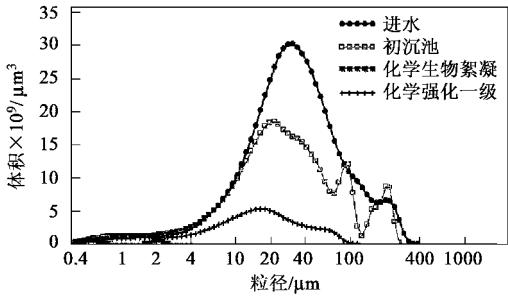


图 3 进、出水中的颗粒物粒度分布

Fig.3 Particle size distributions of influent and different effluent

从图 3 中可以看出,进水中颗粒物的总体积为 $689.4 \times 10^9 \mu\text{m}^3$,对体积有贡献的颗粒物分布在 $0.4 \sim 340 \mu\text{m}$.由于初沉池本身特性决定其对小粒径颗粒物去除较差,初沉池出水中颗粒物的总体积为 $478.0 \times 10^9 \mu\text{m}^3$,其出水中对体积有贡献的颗粒物分布在 $0.4 \sim 260 \mu\text{m}$.依靠化学药剂的混凝作用,化学强化一级出水中颗粒物的总体积为 $99.2 \times 10^9 \mu\text{m}^3$,对体积有贡献的颗粒物分布在 $0.4 \sim 112.6 \mu\text{m}$,粒径大于 $110 \mu\text{m}$ 颗粒物基本全部去除,但对粒径小于 $10 \mu\text{m}$ 的颗粒物去除较差. Blanca 等的研究结果也显示^[20],化学强化一级对 $20 \sim 80 \mu\text{m}$ 粒径颗粒物的去除效果达到 82%,但对粒径小于 $10 \mu\text{m}$ 颗粒物几乎没有去除.化学生物絮凝出水中粒径大于 $3 \mu\text{m}$ 的颗粒物基本去除,甚至小于 $3 \mu\text{m}$ 的颗粒物也有部分去除,其出水中颗粒物的总体积仅为 $5.157 \times 10^9 \mu\text{m}^3$,体积分布曲线几乎与横坐标轴重叠,对体积有贡献的颗粒物分布在 $0.4 \sim 3.0 \mu\text{m}$,平均仅为 $0.819 \mu\text{m}$,这说明由于生物的协同絮凝作用,化学生物絮凝工艺不仅可以促进对大粒径颗粒物的去除效果,而且对小粒径颗粒物也有较好的去除效果. Stan 等人研究发现^[21],在生物的协同絮凝作用下,小颗粒容易聚集成较大颗粒,便于沉降去除.以上分析显示,在化学生物絮凝工艺中,投加化学药剂仅对粒径 $> 10 \mu\text{m}$ 的颗粒物去除较好,生物絮凝作用不但可以促进大粒径颗粒物的去除,而且对小粒径颗粒物也

有较好地去除.

2.2 溶解性有机物的分子质量分级及去除

进水及化学生物絮凝工艺、化学强化一级工艺和安亭污水厂初沉池的出水中溶解性 TOC 的分子质量分布见图 4 所示.

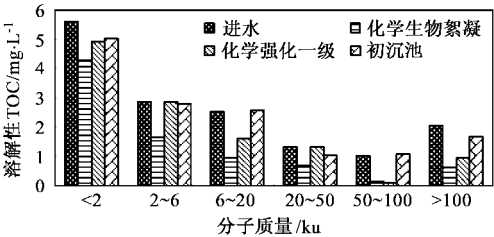


图 4 溶解性 TOC 分子质量分级

Fig.4 Molecular weight distributions of dissolved TOC

从图 4 中可以看出,进水中溶解性 TOC 浓度为 $15.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,呈“U”型分布,小分子量有机物所占的比例较高.初沉池的自身特性决定了其对溶解性有机物的去除较差,其出水中的溶解性有机物总量及其在不同分子质量区间的分布与进水差别不明显.分子质量较大的溶解性有机物具有胶体的性质,投加化学絮凝剂可以部分去除,因此,化学强化一级工艺主要去除分子质量 $> 6 \text{ ku}$ 的溶解性有机物,其去除率为 23.8%.由于生物絮凝作用,化学生物絮凝工艺对分子质量 $> 6 \text{ ku}$ 溶解性有机物的去除效果优于化学强化一级工艺,对分子质量为 $2 \sim 6 \text{ ku}$ 的 TOC 的去除率也高达 42.5%,对溶解性 TOC 的总去除率为 45.9%.以上分析显示,在化学生物絮凝工艺中,投加化学药剂仅对大分子质量的溶解性有机物有所去除,生物絮凝作用不但可以促进该工艺对大分子质量溶解性有机物的去除,而且对小分子质量溶解性有机物也有明显的去除效果.

3 结论

- (1) 相同药剂投加量下,化学生物絮凝工艺和化学强化一级工艺的出水 Zeta 电位值基本相等.化学生物絮凝工艺的污泥回流仅仅提高反应池内的化学药剂总量,但其对反应池内颗粒物的稳定状态不产生影响,其中的生物作用是该工艺对污染物的絮凝效果优于化学强化一级工艺的关键因素.
- (2) 化学强化一级工艺仅对粒径 $> 10 \mu\text{m}$ 颗粒物和分子质量 $> 6 \text{ ku}$ 溶解性有机物有较好的去除效果;而在化学生物絮凝工艺出水中,粒径 $> 3 \mu\text{m}$ 的颗粒物基本完全去除,分子质量为 $2 \sim 6 \text{ ku}$ 的溶解性 TOC 的去除率也高达 42.5%,这说明投加化学药

剂仅对大粒径颗粒物和分子量溶解性有机物去除较好,生物絮凝作用不但可以促进对大粒径颗粒物和分子量溶解性有机物的去除,而且对小粒径颗粒物和分子量溶解性有机物也有较好地去除。

参考文献:

- [1] Ozkan A, Yekeler M. Coagulation and flocculation characteristics of celestite with different inorganic salts and polymers[J]. Chemical Engineering and Processing, 2004, **43**: 873 ~ 879.
- [2] Rattanakawin C, Hogg R. Aggregate size distributions in flocculation[J]. Colloids and Surfaces, 2001, **177**: 87 ~ 98.
- [3] Hopkins D C, Ducoste J J. Characterizing flocculation under heterogeneous turbulence[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, **264**: 184 ~ 194.
- [4] Shama M G, Yan Y, Jameson J G, *et al.* Bridging flocculation studied by light scattering and settling[J]. Chemical Engineering Journal, 2000, **80**: 3 ~ 12.
- [5] Adachi Y, Aoki K. Early-stage flocculation kinetics of polystyrene latex particles with polyelectrolytes studied in the standardized mixing contrast of excess and moderate polyelectrolyte dosage[J]. Colloids and Surfaces, 2004, **230**: 37 ~ 44.
- [6] Mishchuk N A, Miller R, Steinchen A, *et al.* Conditions of coagulation and flocculation in dilute mini-emulsions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, **256**: 435 ~ 450.
- [7] Dukhin S S, Sjoblom J, Wasan D T. Coalescence coupled with either coagulation or flocculation in dilute emulsions[J]. Colloids and Surfaces, 2001, **180**: 223 ~ 234.
- [8] 熊建英, 杨海真, 王闯, 等. 铁盐处理上海合流一期污水试验研究[J]. 中国给水排水, 2000, **16**(6): 17 ~ 19.
- [9] 陈昱, 姜应和, 李玲玲. 城市污水强化一级处理技术评析[J]. 给水排水, 2000, **26**(12): 26 ~ 28.
- [10] 王曙光, 栾兆坤, 宫小燕. CEPT 技术处理污染河水的研究[J]. 中国给水排水, 2001, **17**(4): 16 ~ 18.
- [11] 周世辉, 师绍琪, 蒋展鹏, 等. 城市生活污水强化一级处理中絮凝剂的选择研究[J]. 给水排水, 1999, **25**(11): 14 ~ 16.
- [12] 任洁, 王闯, 邵志刚. 上海合流污水物化法强化一级处理的中试研究[J]. 给水排水, 1999, **25**(9): 8 ~ 9.
- [13] Hallvard D. Optimization of flocculation/flotation in chemical wastewater treatment[J]. Water Science Technology, 1995, **31**(3): 73 ~ 82.
- [14] Sunny A, Joyce A, Lutgarde R, *et al.* Removal of carbon and nutrients from domestic wastewater using a low investment, integrated treatment concept[J]. Water Research, 2004, **38**: 3031 ~ 3042.
- [15] 夏四清, 吴志平, 杨殿海, 等. 上海城市污水化学生物絮凝处理的试验[J]. 同济大学学报, 2003, **31**(9): 1098 ~ 1101.
- [16] 吴志平, 夏四清, 杨殿海. 化学生物絮凝工艺水质修复试验研究[J]. 环境工程, 2003, **12**(6): 11 ~ 13.
- [17] 黄天寅, 夏四清, 杨殿海, 等. 化学生物絮凝工艺处理上海城市合流污水研究[J]. 环境科学, 2004, **25**(增): 78 ~ 81.
- [18] 张志斌, 夏四清, 赵建夫. 化学生物絮凝/悬浮床处理低浓污水[J]. 中国给水排水, 2005, **21**(154): 44 ~ 46.
- [19] 张志斌, 夏四清, 赵建夫. 化学生物絮凝工艺处理城市污水的试验研究[J]. 工业水处理, 2005, **25**(7): 53 ~ 56.
- [20] Blanca J, Alma C, Alberto L, *et al.* Sand and synthetic medium filtration of advanced primary treatment effluent from Mexico city[J]. Water Research, 2000, **34**(2): 473 ~ 480.
- [21] Stan S, Despa F. On the doublet formation in the flocculation process of the yeast cells[J]. Biosystems, 2000, **57**: 139 ~ 145.