

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2021.04.022

石英砂加载混凝工艺的 DOM 去除特征与混凝机理

李晨璐^{1,2}, 郭雅妮², 郑利兵^{1,3}, 焦赞仪¹, 张鹤清⁴, 吴振军⁴, 黄国华⁴, 王哲晓⁴, 魏源送^{1,3}

(1. 中国科学院生态环境研究中心水污染控制实验室, 北京 100085; 2. 西安工程大学环境与化学工程学院, 陕西 西安 710048; 3. 中国科学院生态环境研究中心环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085; 4. 环能科技股份有限公司, 四川 成都 610045)

摘要:为处理未纳入管网的市政污水, 采用石英砂加载混凝工艺, 考察石英砂的粒径及其投加量对处理效能的影响, 分析了溶解性有机物(dissolved organic matters, DOM)的去除特征, 并探讨了石英砂加载混凝机理。结果表明, 与常规混凝相比, 当石英砂的粒径和投加量分别为 200 目和 1.0 mg/L 时, 石英砂加载混凝工艺对污水中浊度、COD 的去除率分别为 97.55%、59.2%, 优于常规混凝; 石英砂加载混凝工艺可明显去除芳香类、共轭双键、疏水性有机物, 主要促进了腐殖质类物质的削减; 石英砂通过架桥作用增加了絮体的密度, 进而显著改善了絮体的沉降性能、强度; 絮体的沉降性能、强度及再稳性能随着石英砂粒径的降低而升高。

关键词:石英砂加载混凝工艺; 市政污水; 溶解性有机物; 紫外可见光谱; 三维荧光光谱; 腐殖质
中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2021)04-0148-08

DOM removal characteristics and coagulation mechanism of silica sand loading coagulation process// LI Chenlu^{1,2}, GUO Yani², ZHENG Libing^{1,3}, JIAO Yunyi¹, ZHANG Heqing⁴, WU Zhenjun⁴, HUANG Guohua⁴, WANG Zhexiao⁴, WEI Yuansong^{1,3} (1. Water Pollution Control Laboratory, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China; 3. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 4. Huanneng Technology Co., Ltd., Chengdu 610045, China)

Abstract: In order to treat municipal wastewater not included in the pipe network, silica sand loading coagulation process was adopted. The effects of particle size and dosage of silica sand on the treatment efficiency were investigated, the removal characteristics of dissolved organic matters (DOM) were analyzed, and the coagulation mechanism was discussed. The results show that when the particle size and dosage of silica sand are 200 mesh and 1.0 mg/L, respectively, the removal rates of turbidity and COD by silica sand loading coagulation are 97.55% and 59.2%, respectively, which are better than the conventional coagulation. The aromatic, conjugated double bond and hydrophobic organic matter can be obviously removed by silica sand loading coagulation, which mainly promotes the reduction of humus. Through bridging, silica sand increases the density of flocs, and then significantly improves the settlement performance and strength of flocs. The settling property, strength and re stability of flocs increase with the decrease of silica sand particle size.

Key words: silica sand loading coagulation; municipal wastewater; dissolved organic matters; UV-Vis spectrum; three-dimensional excitation-emission matrix; humus

为解决城市水系统污染问题, 近年来污水处理厂污染物的排放标准日益提高, 我国大多数城市污水处理厂排放标准需符合 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》的 I 级 A 要求, 北京、天

津等部分城市还发布了更为严格的水体污染物综合排放标准^[1]。城市污水的处理和排放受到了政府和公众的高度重视, 但由于市政基础设施建设滞后于城市的快速发展, 我国城市污水处理率仍有待提

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07102-002); 国家自然科学基金青年科学基金(51908539)

作者简介: 李晨璐(1995—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制。E-mail: sxtly_lichenlu@163.com

通信作者: 郑利兵(1989—), 男, 助理研究员, 博士, 主要从事水污染控制研究。E-mail: lbzheng@cees.ac.cn

高,特别是一些中小城市、城郊接合部等,市政管网覆盖率相对较低^[2]。未纳管市政污水具有水量少、间断排放、悬浮物浓度高等特点,不仅影响城市水环境,还会对地下水造成不可估量的危害。因此,未纳管市政污水处理已成为我国城市黑臭水体控制、城市水环境与水生态改善的重要工作。

混凝是城市用水与废水处理过程中常用工艺^[3],可显著去除胶体、悬浮物^[4]与部分有机物^[5]。常规混凝工艺存在固液分离速率慢、占地大、污泥量大且含水率高等问题,处理效率亟待提升^[5]。多介质加载^[6-7]混凝主要通过高密度介质的投加强化固液分离过程,包括砂加载^[8-10]、磁加载^[11-12]等,在水处理中逐渐得到推广应用,是一种有效的混凝升级工艺。在介质混凝过程中,投加的高密度介质成为絮体核心,促进形成高密实度的絮体^[13],具有高效、占地少、污泥减量等优势^[14-15]。石英砂由于密度大、便宜易得、无二次污染等优点得到广泛关注^[16]。目前,国内外研究人员大多采用磁加载混凝工艺处理各类废水^[11-12],砂加载混凝工艺多采用微砂絮凝工艺处理微污染水^[17]、低浊高藻水^[18]、生活污水^[19]等,且微砂粒径大多在 40 ~ 120 μm (100 ~ 300 目之间)。研究人员多研究介质加载混凝工艺对常规混凝工艺的优化升级及应用^[10,20],砂加载混凝工艺处理饮用水较多^[19],但目前不清楚石英砂加载混凝工艺对溶解性有机物(dissolved organic matters, DOM)的去除特征及混凝机理。

本研究采用石英砂加载混凝工艺处理未纳入管网的市政污水,通过分析浊度、pH 值、电导率、COD、TP、TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 等指标,考察石英砂的粒径及其投加量对混凝效能的影响;采用紫外可见光谱(UV-Vis)和三维荧光光谱(3DEEM)等方法分析石英砂加载混凝工艺的 DOM 去除特征,并通过在线粒径分析探讨混凝机理,以期对石英砂加载混凝在水处理中应用提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 混凝试验

试验用水取自北京市顺义区,为未纳入市政管网的未处理生活污水,其水质参数如下:pH 值为 6.88 ± 0.1 、浊度为 (31.2 ± 1) NTU、电导率为 (1620 ± 30) $\mu\text{S}/\text{cm}$,含盐量较高,TN 及 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度分别为 (55.8 ± 1) mg/L 和 (43.2 ± 0.65) mg/L ,COD 质量浓度为 (109 ± 6.5) mg/L ,TP 及磷酸盐($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)质量浓度分别为 (2.12 ± 0.03) mg/L 和 (0.53 ± 0.01) mg/L ,氮磷及有机物浓度较高,污染严重。

采用石英砂(粒径分别为 70 ~ 120 目、120 ~ 200

目与 200 目)作为加载介质,聚合氯化铝(PAC,工业级,国药集团化学试剂有限公司)为混凝剂,聚丙烯酰胺(PAM,国药集团化学试剂有限公司)为助凝剂。混凝试验采用六联搅拌机(MY3000-6M 彩屏混凝实验搅拌仪,武汉梅宇)进行。

每组试验取 400 mL 污水,盛于 500 mL 的烧杯中,置于六联搅拌机中进行混凝试验,依次加入石英砂、PAC、PAM。静置沉淀 5 min 后取上清液进行分析。由前期试验可知,最佳 PAC、PAM 投加质量浓度分别为 80 mg/L 、1.5 mg/L 。基于课题组前期的研究^[20],混凝程序设置如下:①投加石英砂以 250 r/min 的转速快速混合搅拌 60 s;②投加 PAC 以 250 r/min 的转速搅拌 30 s;③投加 PAM 以 250 r/min 的转速搅拌 20 s;④以 80 r/min 的转速慢搅 300 s;⑤沉淀 5 min 采集上清液进行分析。

1.2 测量方法

1.2.1 常规指标

采用便携式电极(WTW,德国)测定水样 pH 值和电导率,采用哈希台式浊度仪(2100AN 型,美国)测定浊度,COD 由哈希预制管(HR,20 ~ 1500 mg/L ,美国)消解及 DR2800 分光光度计(HACH,美国)测定。总有机碳(TOC)由 TOC-VCPH 分析仪(Shimadzu,日本)测定。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN 和 TP 的质量浓度采用分光光度法测定。

1.2.2 UV-Vis 及吸收指数

UV254、UV260、UV280 和 UV-Vis 由紫外-可见分光光度计(普析通用仪器,北京)测定,并计算 E254/E365、E300/E400、E280/E472、E253/E203、E253/E220、A226-400、A275-295、A350-400 等指数,其中 UV254、UV260、UV280 分别为 254 nm、260 nm、280 nm 处的吸光度,E254/E365、E280/E472、E300/E400 分别为 254 nm 与 365 nm、280 nm 与 472 nm、300 nm 与 400 nm 处的吸光度的比值,A226-400、A275-295、A350-400 分别为紫外波长范围 226 ~ 400 nm、275 ~ 295 nm 和 350 ~ 400 nm 的吸收光谱积分^[21]。

1.2.3 3DEEM 及荧光指数

DOM 组分由三维荧光光谱仪(F-7000,Hitachi,日本)测定,根据 3DEEM 结果计算荧光指数(FI370)用于表征腐殖质类物质的来源;生物指数(biological index, BIX)用于表征水中土著微生物的生物活性及 DOM 的新鲜度;腐殖化指数(humification index, HIX)用于表征 DOM 的腐熟程度。计算公式为

$$C_{\text{FI}} = \frac{I_{\text{Em}}(450 \text{ nm} : 370 \text{ nm})}{I_{\text{Em}}(500 \text{ nm} : 370 \text{ nm})} \quad (1)$$

$$C_{\text{BIX}} = \frac{I_{\text{Em}}(380 \text{ nm} : 310 \text{ nm})}{\max[I_{\text{Em}}(420 \sim 435 \text{ nm} : 310 \text{ nm})]} \quad (2)$$

$$C_{\text{HIX}} = \frac{\sum I_{\text{Em}}(435 \sim 480 \text{ nm} : 255 \text{ nm})}{\sum I_{\text{Em}}(300 \sim 345 \text{ nm} : 255 \text{ nm}) + \sum I_{\text{Em}}(435 \sim 480 \text{ nm} : 255 \text{ nm})} \quad (3)$$

式中: $I_{\text{Em}}(A:B)$ 为在发射光波长为 A 和激发光波长为 B 的条件下测得的荧光强度; $I_{\text{Em}}(A \sim C:B)$ 为在发射光波长为 $A \sim C$ 和激发光波长为 B 的条件下测得的荧光强度。

采用区域面积积分法(FRI)计算 3DEEM 中 5 大分区(酪氨酸类、色氨酸类、UVA 腐殖质类、UVC 腐殖质类、微生物代谢产物类有机物)的有机物占比,表征水样溶解性有机污染物中荧光溶解性有机物(CDOM)的组成。

1.2.4 絮体粒径

为分析混凝过程中絮体粒径的变化,利用激光粒度仪(Mastersizer 3000E,英国马尔文)搭建在线粒度分析装置进行在线分析,此装置包括便携式混凝试验搅拌器(MY3000-2N,武汉梅宇)、蠕动泵(BT06F,北京信康亿达科技发展有限公司)、激光粒度仪(Mastersizer 3000E,英国马尔文)。混凝过程及条件与上述混凝一致,但沉淀 5 min 后,为考察絮体的强度与再稳性能,进行 60 s 的破碎过程(250 r/min),其后慢搅 300 s(80 r/min),最后沉淀 300 s,在整个过程中利用蠕动泵实时将形成的絮体泵入激光粒度仪进行分析,简易装置图如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 砂加载混凝工艺优化

2.1.1 石英砂粒径的影响

表 1 为石英砂粒径对水质指标的影响。未投加石英砂,常规混凝处理后上清液浊度较高,为 1.28 NTU。由表 1 可见,投加石英砂后,上清液的浊度去除率随石英砂粒径的降低而升高,表明悬浮物的去除率随石英砂的粒径降低而升高,主要原因是低粒径的石英砂易与絮体结合,而粒径增大后絮体包裹的效率下降,且其本身不易沉降,因此混凝效能

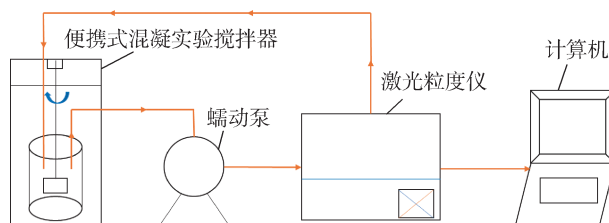


图 1 在线粒径测试装置

Fig.1 On line particle size measuring device

下降;投加 200 目石英砂后,浊度为 0.525 NTU,去除率可达到 97.39%。由表 1 可见,未投加石英砂的 COD 去除率最低(仅为 21.6%),投加 70~120 目石英砂后 COD 去除率逐渐升高,投加 120~200 目与 200 目石英砂对 COD 去除效果基本相同,200 目石英砂略高;COD 去除率随石英砂粒径的降低而略提高,其主要原因是悬浮物去除效果提升,悬浮性 COD 去除效果提高^[22],投加石英砂后 COD 质量浓度最低为 50 mg/L 左右,去除率达 60%,表明石英砂在一定程度上强化了 COD 的去除。石英砂加载混凝对污水中 pH 值和电导率基本无影响,对磷的去除效果优于对 TN 和 NH_4^+-N 的去除效果,主要原因是污水中的 TP 以溶解态的 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 为主,溶解态磷与混凝剂 PAC 中的 Al 离子反应形成晶体,可形成颗粒吸附在絮体上,混凝加速了颗粒物沉降,从而导致了磷的去除^[23]。3 种石英砂中,低粒径石英砂具有更高的比表面积,因此对磷的去除率略高^[24-25]。但与常规混凝相比,砂加载混凝的 TP 去除率略有下降,可能是由于石英砂混有少量杂质,影响了无机混凝剂对磷的吸附。

2.1.2 石英砂投加量的影响

选取 200 目石英砂进一步研究,表 2 为 200 目石英砂投加量对水质指标的影响。由表 2 可见,未投加石英砂,常规混凝处理后的污水浊度较高,约 1.3 NTU;投加石英砂后,浊度去除率随石英砂投加量的增加先升高后下降,投加量为 1 mg/L 时浊度为 0.492 NTU,去除率为 97.55%。其主要原因是随着石英砂投加量增加,可与更多的絮体结合,因此悬浮物去除率上升;但过量石英砂将不能完全被絮体包裹,在高速搅拌下会引起絮体破碎,因此悬浮物去除效果下降^[13]。由表 2 可见,未投加石英砂的 COD 去

表 1 石英砂粒径对水质指标的影响

Table 1 Effect of silica sand size on water quality indexes

石英砂粒径	pH 值	电导率/($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	浊度去除率/%	COD 去除率/%	TP 去除率/%	TN 去除率/%	NH_4^+-N 去除率/%
—	6.904	1652	93.60	21.6	92.45	7.45	
70~120 目	6.922	1657	93.93	40.8	90.50	0.88	2.28
120~200 目	6.912	1658	96.15	53.00	90.50	5.50	2.05
200 目	6.954	1656	97.39	60.00	90.08	6.06	3.59

表 2 200 目石英砂投加量对水质指标的影响

Table 2 Effect of silica sand dosage on water quality index

投加量/(mg · L ⁻¹)	pH 值	电导率/(μS · cm ⁻¹)	浊度去除率/%	COD 去除率/%	TP 去除率/%	TN 去除率/%	NH ₄ ⁺ -N 去除率/%
0	6.904	1652	93.63	21.6	92.45	7.45	
0.5	6.921	1661	97.30	53.6	90.50	10.83	0.79
1.0	6.951	1657	97.55	59.2	90.50	27.76	4.57
1.5	6.954	1656	97.39	60.0	87.59	6.06	3.59
2.0	6.916	1664	96.98	71.2	91.48	4.44	1.77
2.5	6.924	1662	97.24	43.2	92.45	12.45	1.77
3.0	6.941	1656	96.88	16.8	90.50	3.93	1.31

除率较低,而石英砂投加量对 COD 去除的影响与浊度一致,表明混凝过程主要去除悬浮性有机物及胶体物质。石英砂投加量为 2 mg/L 时 COD 去除效果最佳,可达 71.2%,而浊度去除最佳投加量为 1 mg/L,表明石英砂对 DOM 去除也有一定的影响。同时,石英砂投加量的变化对 pH 值、电导率、TP、TN 和 NH₄⁺-N 的去除无显著影响。但 TP 去除率的略微下降可能是由于石英砂杂质的干扰,导致絮体沉降缓慢、TP 质量浓度升高。石英砂投加量为 1 mg/L 时,浊度、TN、NH₄⁺-N、TP 与 COD 的去除率分别为 97.55%、27.76%、4.57%、90.5% 与 59.2%。整体而言,与常规混凝过程相比,石英砂加载混凝工艺主要增强了悬浮性污染物的去除,且其混凝性能随粒径降低而升高,随投加量升高而先升高后下降。石英砂加载对溶解性污染物如氮、磷、盐类的影响较小,主要强化悬浮性有机物去除效果,对 DOM 去除也有一定影响,因此深入分析石英砂加载混凝过程中 DOM 的去除特征有助于加深对有机物去除机制的理解。

2.2 DOM 的去除特征

2.2.1 SCOD 与 TOC

溶解性 COD(SCOD)与 TOC 都可以用来定性定量地衡量 DOM,图 2 为石英砂加载混凝过程对 SCOD 和 TOC 的去除效果。由图 2 可见,常规混凝过程中投加助凝剂 PAM 对 SCOD 去除基本无影响,TOC 去除率略有升高,即 DOM 的去除主要是无机混凝剂的作用。在常规混凝工艺基础上,投加石英砂后可促进有机物的去除,且 DOM 去除率随石英砂粒径降低而升高。投加 70~120 目、120~200 目和 200 目石英砂后对 SCOD 和 TOC 的去除率分别为 35.25% 和 26.78%、45.08% 和 27.23%、57.38% 和 32.52%,主要原因是石英砂表面具有很强的电负性,同时无机混凝剂形成的水解产物在石英砂表面分散而增加无机絮体的吸附面积,因此石英砂粒径越小其强化 DOM 去除效果越强。

2.2.2 UV-Vis

为进一步表征 DOM 在混凝过程的去除特征,

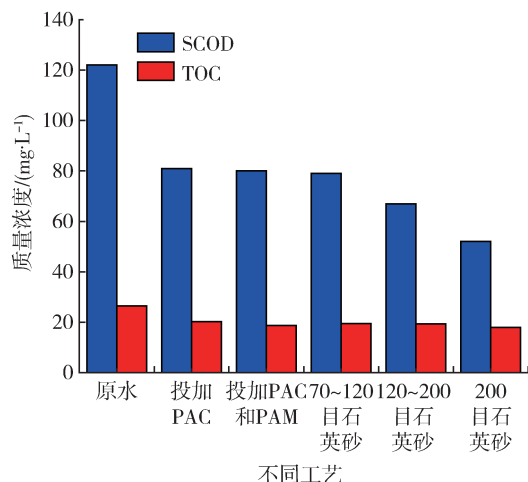


图 2 石英砂加载混凝对 SCOD 和 TOC 的影响

Fig. 2 Effect of silica sand loading coagulation on SCOD and TOC

采用 UV-Vis 进行 CDOM 的表征。图 3 为砂加载混凝对 DOM UV-Vis 图谱的影响,可见,混凝后 CDOM 的吸光度显著降低,且高于 210 nm 波段内的吸收强度下降显著,即混凝过程对大分子的芳香族化合物去除效果更好。但石英砂投加后的混凝上清液中 UV-Vis 光谱与未投加基本相同,表明 DOM 去除的关键主要为无机混凝剂的作用。值得注意的是,UV-Vis 的吸收强度与 SCOD 和 TOC 的结果相反,其吸光度由弱到强为:投加 PAC 和 PAM 组、投

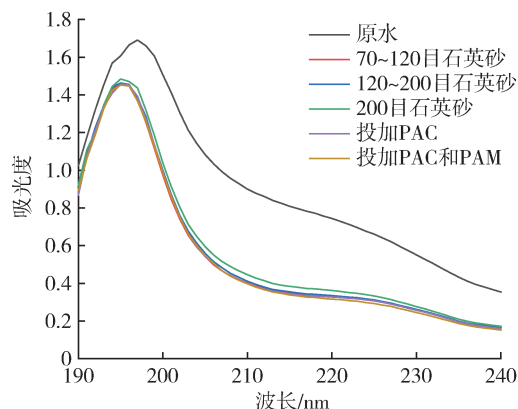


图 3 石英砂加载混凝对 DOM UV-Vis 图谱的影响

Fig. 3 Effect of silica sand loading coagulation on UV-Vis spectrum of DOM

加 PAC 组、70 ~ 120 目石英砂组、120 ~ 200 目石英砂组、200 目石英砂组,且投加 200 目石英砂的砂加载混凝过程吸收强度更高,可能是低粒径石英砂主要增强了 DOM 中非 CDOM 组分的去除效果。推测主要由两个原因:①石英砂影响了 CDOM 在无机混凝剂水解产物中的吸附,因此导致 CDOM 浓度略增高;②石英砂可能含有一定杂质,投加后引起 CDOM 的升高。

进一步分析水样紫外-可见光吸收指数,表 3 为石英砂加载混凝对 DOM UV-Vis 光谱指数的影响,由表 3 可知,混凝后 UV254、UV260、UV280 显著降低,即混凝过程对芳香类、共轭双键、疏水性有机物都具有明显的去除,有机物芳构化程度及分子量下降。不同投加组混凝过程的 3 个指标基本相同,砂加载组略升高,结果与 UV-Vis 图谱结果一致。E254/E365、E300/E400、E280/E472 3 个指标混凝后显著增加,表明小分子有机物比例增加、芳香族取代基中脂肪链的比例升高,而羰基、羧基和羟基的比例减少;DOM 中腐殖酸比例降低;污水中有机物腐殖化程度、分子量及聚合度下降。石英砂投加后,E254/E365 和 E280/E472 显著增加,表明石英砂加载促进了腐殖质类物质的削减。混凝后 A226-400、A275-295 与 A350-400 也显著下降,主要是由于混凝后 DOM 浓度降低,且其腐殖化程度、分子量下降。不同混凝组 A226-400、A275-295 和 A350-400 的变化趋势与 UV-Vis 谱图结果一致,200 目石英砂投加组略高。

综上所述,混凝过程显著降低了水中 DOM,主要去除机制为无机混凝剂的作用,高芳构化结构和腐殖化程度的高分子疏水性有机物更易在混凝过程被去除。投加石英砂强化了腐殖质类有机物的去

除,主要是提升非 CDOM 部分的去除率,CDOM 去除率整体下降,但整体促进了 SCOD 的去除。

2.2.3 3DEEM

图 4 为砂加载混凝水样三维荧光图谱,横坐标 EM 为发射波长,纵坐标 EX 为激发波长。由图 4 可见,原水中 CDOM 主要组成为类酪氨酸蛋白(Ⅰ区)、类色氨酸蛋白(Ⅱ区)、UVA 腐殖质类物质(Ⅲ区)及部分微生物代谢产物(SMP,Ⅳ区),其中蛋白质类有机物浓度较高,以酪氨酸类蛋白为主。PAC 投加后,CDOM 组成种类基本未发生变化,但Ⅰ、Ⅱ和Ⅳ区的荧光强度显著下降,表明 SMP 类物质和蛋白质得到显著的削减。PAM 的投加可略强化 CDOM 主要是酪氨酸类蛋白的去除,各分区荧光强度降低。但石英砂投加后 CDOM 浓度反而略增高,且 200 目石英砂投加组荧光强度最高,与 UV-Vis 图谱的结果一致。

为了进一步定量分析 DOM 的性质变化,荧光指数分析结果见表 4。整体而言,混凝后水样 CDOM 的各荧光指数无显著变化,FI 值都高于 1.9,其主要组成为内源性的 CDOM,表明市政污水在产生及排放过程中微生物代谢活性较高,CDOM 中天然来源的有机物较少;污水的 BIX 指数为 1.1387,也印证了较强的微生物活性;混凝处理后的上清液出水中 BIX 指数也都高于 1,但略低于原水,表明混凝处理对微生物源的有机物去除率高于天然源有机物;原水及混凝后的 HIX 指数为 0.6 左右,且混凝后的上清液 HIX 指数略增高,表明混凝过程去除了芳香类有机物。

为了进一步定量分析原水中 DOM 组成及混凝过程对 DOM 去除的特征,采用 FRI 分析类酪氨酸

表 3 石英砂加载混凝对 DOM UV-Vis 光谱指数的影响

Table 3 Effect of silica sand loading coagulation on UV-Vis spectrum index of DOM

工艺	UV254	UV260	UV280	E254/E365	E300/E400	E280/E472	A226-400	A275-295	A350-400
原水	0.261	0.245	0.209	1.813	1.400	2.580	34.776	4.144	6.692
投加 PAC	0.128	0.122	0.097	2.667	2.000	4.409	14.073	1.881	1.839
投加 PAC 和 PAM	0.121	0.116	0.092	2.750	2.393	4.381	13.453	1.802	1.796
70 ~ 120 目砂	0.128	0.121	0.096	2.783	2.258	5.333	14.081	1.873	1.848
120 ~ 200 目砂	0.130	0.123	0.097	2.889	2.188	5.706	14.218	1.888	1.855
200 目砂	0.137	0.129	0.103	3.186	2.355	5.478	14.925	1.984	1.910

表 4 石英砂加载混凝水样荧光指数

Table 4 Fluorescence index of silica sand loading coagulation water sample

工艺	FI	HIX	BIX	Ⅰ区	Ⅱ区	Ⅲ区	Ⅳ区	V区
原水	2.3677	0.6208	1.1387	0.3727	0.2138	0.2174	0.1408	0.0553
投加 PAC	2.2151	0.6494	1.1105	0.3818	0.2218	0.2045	0.1388	0.0531
投加 PAC 和 PAM	2.3472	0.6469	1.1875	0.3775	0.2258	0.2039	0.1387	0.0541
70 ~ 120 目砂	2.1624	0.6414	1.1297	0.3816	0.2214	0.1992	0.1441	0.0537
120 ~ 200 目砂	2.3463	0.6383	1.0652	0.3824	0.2235	0.1976	0.1418	0.0547
200 目砂	2.1459	0.6219	1.0640	0.3812	0.2253	0.1987	0.1429	0.0519

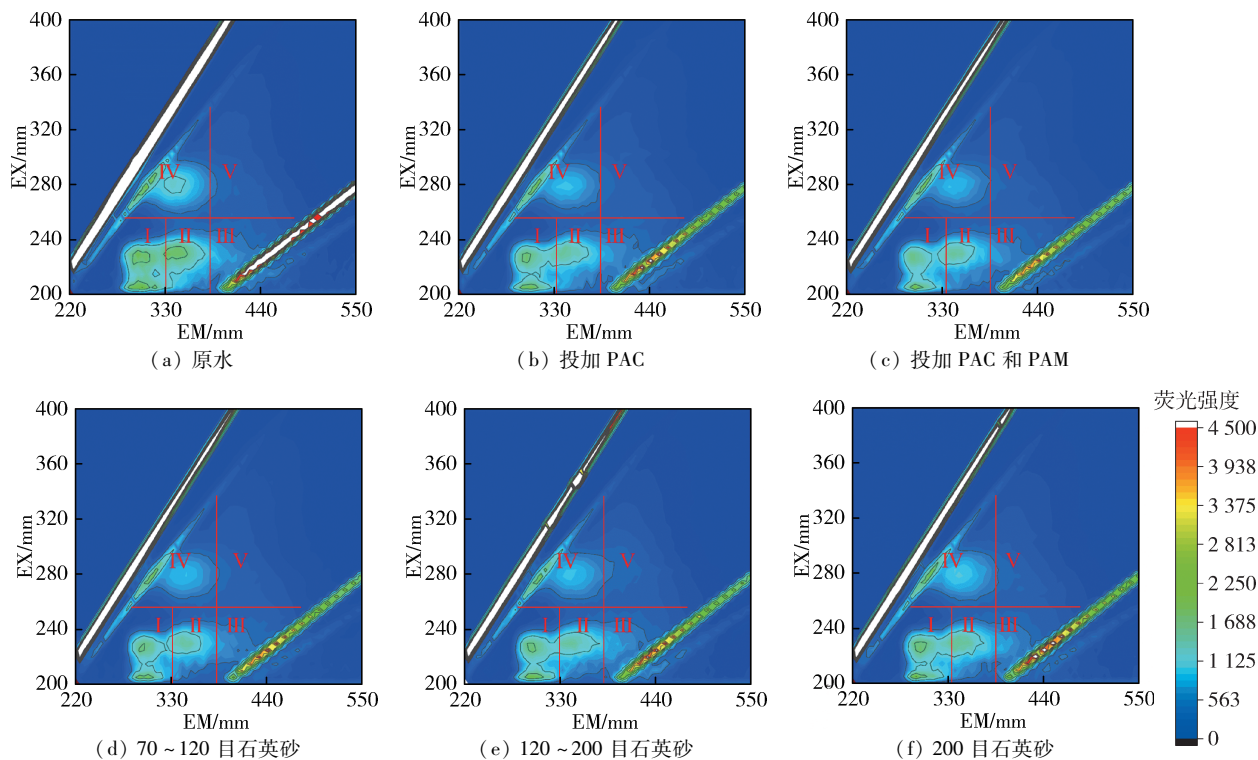


图4 石英砂加载混凝水样三维荧光图谱

Fig. 4 Three-dimensional fluorescence spectrum of silica sand loading coagulation water sample

蛋白、类色氨酸蛋白、UVA 腐殖质类物质、SMP、UVC 腐殖质类物质在 DOM 中的占比,结果表明污水中最关键的组成为蛋白质类物质和腐殖质类(I 、 II 、 III 区)。混凝后酪氨酸类和色氨酸类蛋白质整体略增加、UVA 腐殖质类降低、UVC 腐殖质类略降低,石英砂投加后蛋白质类增加和腐殖质类降低显著; SMP 浓度在 PAC 及 PAM 投加时降低,而石英砂投加的试验组略增加。因此,混凝过程可显著影响 DOM 含量,但对 DOM 组成种类影响较小。同时,混凝过程对腐殖质类物质的去除效率更高,结果与相关研究类似^[25],石英砂加载混凝有助于促进腐殖质类有机物去除。

2.3 石英砂加载混凝机理分析

常规混凝、不同石英砂加载混凝过程及其破碎再稳过程的实时粒径分析结果如图 5 所示,可将此过程分为 8 个阶段:①投加石英砂(60 s);②投加 PAC(30 s);③投加 PAM(20 s);④慢搅阶段(300 s);⑤初次沉淀(300 s);⑥破碎再混(60 s);⑦二次慢搅(300 s);⑧二次沉淀(300 s)。仅投加 PAC 的混凝过程絮体粒径较小,絮凝(慢搅阶段)阶段平均粒径为 400 μm ,沉淀后平均粒径 300 μm 左右,表明絮体沉降性能较差;重新破碎后,在慢搅、沉淀阶段粒径基本无变化,表明絮体强度及再稳性较差,这可能是由于水中的胶体物质因电中和及架桥作用而脱稳形成细小的矾花或絮体,粒径基本上无太大变化且沉

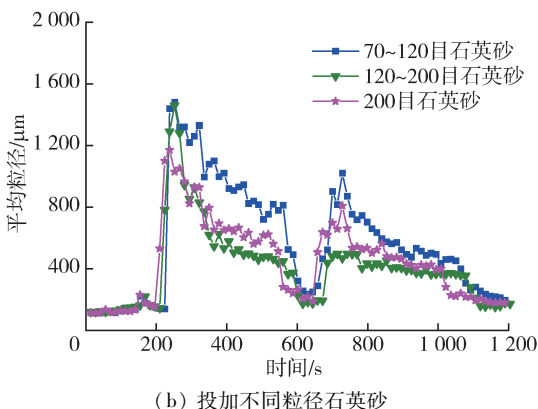
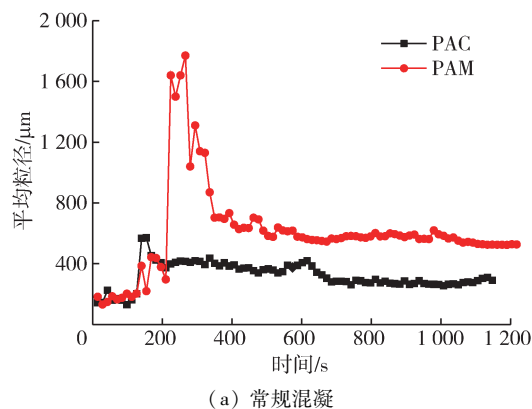


图5 石英砂加载混凝过程的絮体粒径变化

Fig. 5 Change of floc size in silica sand loading coagulation process

降性能较差^[26]。投加 PAM 后,粒径显著增加,在慢搅阶段最高可达 1800 μm ,其后快速降低,表明在慢

搅阶段即出现絮体明显沉降;重新破碎后,粒径降低至 580 μm 左右,其后在慢搅阶段略有上升(600 μm),二次沉降后粒径略降低至 580 μm 。表明 PAM 投加显著提高絮体粒径及沉降性能,但絮体易破碎且二次沉降性能较差,即絮体强度较差。这由于 PAM 加入后的吸附架桥作用,可有效将无机混凝剂水解后的絮体链接,形成相对较大易于沉降的絮体,沉降性能有所提升。

石英砂投加后,絮体在絮凝阶段粒径相比 PAM 组略降低,且随着石英砂粒径降低絮体粒径下降,表明石英砂可促进形成密实的絮体,且石英砂在搅拌作用下具有较强的剪切力,抑制大絮体的形成,因此整体粒径降低。同时,投加低粒径的石英砂促进形成更多的絮体,因此絮体粒径随石英砂目数的增加而降低。从沉淀阶段的粒径可发现石英砂投加后絮体的沉降性能显著提高,3 种粒径石英砂投加后在沉降阶段后絮体粒径分别为 220 μm 、200 μm 和 210 μm ,显著低于 600 μm 。投加石英砂组絮体破碎后粒径分别为 800 μm 、600 μm 和 700 μm ,二次沉淀后粒径比一次沉淀略有降低,表明絮体强度和再稳性能显著提升,且石英砂粒径越低,其破碎后絮体的粒径恢复能力及沉降性能更好,主要原因是石英砂在再混阶段具有架桥作用,促进分散絮体的再成长。

整体而言,石英砂加载可以成为絮体成长核心,促进形成紧密絮体,增强沉降性能,减少污泥量。并且石英砂絮体具有更大的强度,再混凝过程中可以在破碎絮体间形成架桥,提高絮体的再稳性能。

3 结 论

a. 石英砂加载可强化浊度、COD 的去除效果,石英砂最佳粒径和投加量分别为 200 目和 1 mg/L,污染物去除效果随石英砂粒径降低而升高,随投加量增加而先升高后下降。

b. 未纳管市政污水的 DOM 主要为内源性 DOM,石英砂加载混凝工艺可广谱性去除各类 DOM,其中芳香性、疏水性及高腐殖化的大分子有机物的去除率更高。石英砂主要提升 DOM 中非 CDOM 部分和 CDOM 中腐殖质类有机物的去除效果,但酪氨酸类蛋白的去除率略降低。

c. 石英砂投加可显著提升絮体强度和再稳性能,且其随石英砂粒径降低而提升;其混凝的主要机理是由于架桥作用而成为絮体成长核心,促进形成密实性絮体。因此,可以认为石英砂加载是常规混凝中一种有效的升级工艺,在水处理中具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 夏青. 城镇污水处理厂污染物排放标准修改完善的思考[J]. 水资源保护, 2020, 36(5): 22-23. (Thoughts on revision and perfection of pollutant discharge standards for urban sewage treatment plants [J]. Water Resources Protection, 2020, 36(5): 22-23. (in Chinese))
- [2] 高建斌. 市政污水管网系统存在的问题及解决对策[J]. 价值工程, 2019, 38(32): 57-58. (GAO Jianbin. Problems existing in municipal sewage pipeline network system and countermeasures [J]. Value Engineering, 2019, 38(32): 57-58. (in Chinese))
- [3] 范金辉, 周卫东, 杨协栋, 等. Fe^{2+} 和 PMS 同步混凝氧化预处理对超滤净化排泥水的影响[J]. 水资源保护, 2021, 37(2): 148-152. (FAN Jinhui, ZHOU Weidong, YANG Xiedong, et al. Effect of Fe^{2+} and PMS synchronous coagulation and oxidation pretreatment on purification of sludge water by ultrafiltration [J]. Water Resources Protection, 2021, 37(2): 148-152. (in Chinese))
- [4] RACAR M, DOLAR D, FARKAS M, et al. Rendering plant wastewater reclamation by coagulation, sand filtration, and ultrafiltration[J]. Chemosphere, 2019, 227: 207-215.
- [5] SILLANPAA M, NCIBI M C, MATILAINEN A, et al. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation; a comprehensive review [J]. Chemosphere, 2018, 190: 54-71.
- [6] 董京洲. 微粒加载强化混凝技术去除污水厂低温出水中磷的研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2018.
- [7] 汪松美, 段明飞, 解清杰, 等. 微砂+磁沉降快速除污工艺试验研究[J]. 环境工程, 2012, 30(5): 35-38. (WANG Songmei, DUAN Mingfei, XIE Qingjie, et al. Experimental study on micro-sand and magnetic settlement fast decontamination process [J]. Environmental Engineering, 2012, 30(5): 35-38. (in Chinese))
- [8] 张帅, 李军, 陈瑜. 加载絮凝沉淀工艺在水处理中的应用[J]. 给水排水, 2009, 45(增刊1): 274-278. (ZHANG Shuai, LI Jun, CHEN Yu. Application of loading flocculation and precipitation in water treatment [J]. Water & Wastewater Engineering, 2009, 45(Sup1): 274-278. (in Chinese))
- [9] 刘军. 微砂絮凝循环设备在矿井水处理工程中的应用[J]. 煤炭科技, 2018(4): 61-63. (LIU Jun. Application of micro-sand flocculation cycle equipment in mine water treatment engineering [J]. Coal Science & Technology Magazine, 2018(4): 61-63. (in Chinese))
- [10] 陈威, 范跃华, 张顺. 微砂絮凝新工艺优化试验研究[J]. 水处理技术, 2008(5): 67-69. (CHEN Wei, FAN Yuehua, ZHANG Shun. Experimental study of novel micro sands flocculation technology [J]. Technology of Water Treatment, 2008(5): 67-69. (in Chinese))

- [11] ZHANG M,XIAO F,WANG D,et al. Comparison of novel magnetic polyaluminum chlorides involved coagulation with traditional magnetic seeding coagulation; coagulant characteristics, treating effects, magnetic sedimentation efficiency and floc properties [J]. Separation and Purification Technology,2017,182:118-127.
- [12] 刘振未,程方,王帅强,等. 磁铁砂加载絮凝技术处理低温低浊海水[J]. 水处理技术,2014,40(1):104-108. (LIU Zhenlei,CHEN Fang,WANG Shuaiqiang,et al. Low temperature and turbidity seawater treatment with magnetic flocculation technology [J]. Technology of Water Treatment,2014,40(1):104-108. (in Chinese))
- [13] 张顺. 微砂絮凝新工艺优化试验研究[D]. 武汉:华中科技大学,2007.
- [14] 贾伯林,卢建波,肖峰,等. 重介质混凝沉淀工艺工程应用中的难点及解决方案[J]. 环境工程学报,2018,12(12):3540-3546. (JIA Bolin,LU Jianbo,XIAO Feng,et al. Difficulties and solutions in the engineering applications of dense media loading coagulation and sedimentation (DLCS) [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12 (12) : 3540-3546. (in Chinese))
- [15] 贾伯林,肖峰,杨志宏,等. 重介质混凝沉淀工艺中的专利解决方案[J]. 广东化工,2019,46(1):110-111. (JIA Bolin,XIAO Feng,YANG Zhihong,et al. Patent solutions in the process of dense media loading coagulation and sedimentation (DLCS) [J]. Guangdong Chemical Industry,2019,46(1):110-111. (in Chinese))
- [16] 邓天天,李晗晟,胡烨,等. 覆铁石英砂对 As 的固化机理及影响因素[J]. 水资源保护,2017,33(6):102-108. (DENG Tiantian,LI Hansheng,HU Ye,et al. Study on curing mechanisms and influence factors of arsenic by iron oxide coated sand[J]. Water Resources Protection,2017,33(6):102-108. (in Chinese))
- [17] 武道吉,马军,谭凤训,等. 微砂强化混凝工艺处理微污染水库水研究[J]. 中国给水排水,2006,22(21):47-49. (WU Daoji,MA Jun,TAN Fengxun,et al. Micro-sand enhanced coagulation for treatment of micro-polluted reservoir water[J]. China Water & Wastewater,2006,22(21):47-49. (in Chinese))
- [18] 黄廷林,郇传民,刘加强. 微砂增效结团絮凝技术处理低浊高藻水的中试研究[J]. 给水排水,2012,38(5):115-119. (HUANG Tinglin,TAI Chuanmin,LIU Jiaqiang. Pilot study on pellet flocculation process enhanced by micro-sand to treat low-turbidity and high-algae reservoir water [J]. Water & Wastewater Engineering, 2012, 38 (5) : 115-119. (in Chinese))
- [19] 马超,杨海燕. 微砂沉淀工艺处理河道直排生活污水的应用[J]. 净水技术,2019,38(7):121-124. (MA Chao,YANG Haiyan. Application of micro-sand sedimentation technology in treatment of domestic sewage discharged directly into river [J]. Water Purification Technology, 2019,38(7):121-124. (in Chinese))
- [20] 罗国华,张春,郑利兵,等. 猪粪沼液的磁混凝预处理工艺优化及评估[J]. 环境工程学报,2019,13(2):414-423. (LUO Guohua,ZHANG Chun,ZHENG Libing,et al. Optimization and evaluation of magnetic coagulation process pretreating swine manure biogas slurry [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13 (2) : 414-423. (in Chinese))
- [21] 朱文飞,李晓洁,刘长风,等. 沈阳市黑臭水体表层水 DOM 紫外光谱特征分析[J]. 环境工程学报,2019,13(3):569-576. (ZHU Wenfei,LI Xiaojie,LIU Changfeng,et al. Analysis of DOM ultraviolet spectrum characteristics of surface water in black and odorous water body of Shenyang City, China [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13 (3) : 569-576. (in Chinese))
- [22] 李伟进,唐孝国,平文凯. 新型 Actiflo 加砂高速沉淀池及其工程应用[J]. 中国给水排水,2010,26(6):55-57. (LI Weijin,TANG Xiaoguo,PING Wenkai. New actiflo high speed sedimentation tank and its engineering application[J]. China Water & Wastewater,2010,26(6):55-57. (in Chinese))
- [23] 金育辉,霍明昕. 热改性砂对水中磷的吸附研究[J]. 东北师大学报(自然科学版),2014,46(4):152-156. (JIN Yuhui,HUO Mingxin. Study of phosphate adsorption on calcinated sand [J]. Journal of Northeast Normal University(Natural Science Edition), 2014, 46 (4) : 152-156. (in Chinese))
- [24] 张成若,孙力平,付传奇,等. 缓流河道污染物关联解析及预氧化混凝特性[J]. 天津城建大学学报,2019,25(5):326-331. (SUN Chengruo,SUN Liping,FU Chuanqi,et al. Analysis of pollutant association and characteristics of preoxidized coagulation in slow current channel [J]. Journal of Tianjin Chengjian University, 2019, 25 (5) : 326-331. (in Chinese))
- [25] 方宇翔,孙力平,于佳,等. 混凝-大孔树脂联用对黑臭水体致浊有机物的去除[J]. 天津城建大学学报,2019,25(6):448-454. (FANG Yuxiang,SUN Liping,YU Jia,et al. Removal of turbid organic matter in black-smelly water by coagulation and macroporous resin [J]. Journal of Tianjin Chengjian University, 2019, 25 (6) : 448-454. (in Chinese))
- [26] 王丽娟,刘鑫,靖一丹,等. PAC/PAM 强化混凝沉淀法处理校园屋面雨水的研究[J]. 河北工业大学学报,2018,47(4):98-102. (WANG Lijuan,LIU Xin,JING Yidan,et al. The treatment of campus rainwater by enhanced coagulation and precipitation process [J]. Journal of Hebei University of Technology,2018,47(4):98-102. (in Chinese))

(收稿日期:2020-02-04 编辑:王 芳)