

混合污泥制备吸附剂回用于污水处理研究

潘志辉, 梁 恒, 田家宇, 陈忠林, 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, 哈尔滨 150090, ri13@163.com)

摘 要: 用城市污水厂化学与生物混合污泥为原料, 以质量比 1:3 浸渍于 18.0 mol/L 浓硫酸中, 在 550 °C 下活化 1 h, 可以制备出性能较好的吸附剂. 通过检测混合污泥吸附剂的表面物理形态、比表面积、孔结构、铁、铝含量用及元素成分表征其物理化学特性. 将混合污泥吸附剂回用于城市污水, 去除有机污染物. 试验结果表明, 吸附剂对 UV_{254} 的去除率虽然低于商品活性炭, 但其对 COD 的去除率高于商品活性炭. 当回用于污水化学强化一级处理时, 吸附剂可以大大减少聚合氯化铝铁的投加量. 0.3 g/L 的吸附剂与 15 mg/L 的聚合氯化铝铁联用时, UV_{254} 和 COD 的去除率分别是 26.1% 和 61.6%. 投加吸附剂后, 混凝剂的投加量减少 50% 即可达到对 UV_{254} 和 COD 同样的去除率.

关键词: 混合污泥; 吸附剂; 聚合氯化铝铁; 污水处理; 化学强化一级处理

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)06-0845-04

Preparation of the adsorbent from hybrid chemical and biological sludges and effect of its reuse in wastewater treatment

PAN Zhi-hui, LIANG Heng, TIAN Jia-yu, CHEN Zhong-lin, LI Gui-bai

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, ri13@163.com)

Abstract: Using the hybrid chemical and biological sludges as raw material, the adsorbent was prepared by chemically activating with 18.0 mol/L H_2SO_4 in the mass ratio of 1:3, and thereafter pyrolyzing at 550 °C for 1 h. The physical and chemical characteristics of the hybrid sludge-derived adsorbent were examined in terms of the surface physical morphology, the specific surface area and pore structure, the aluminum and iron contents, and element composition. Furthermore, the adsorption effect of the adsorbent for organic substances in wastewater was also investigated. The results indicated that the adsorption capacity of the sludge-derived adsorbent for UV_{254} was lower than that of a commercial activated carbon (AC), while its capacity of adsorbing COD was higher than that of the commercial AC. Further study showed that the sludge-originated adsorbent could reduce the polymeric ferric aluminous chloride (PFAC) dosage when it was reused in chemically enhanced primary treatment. With the simultaneous dosing of 15 mg/L of PFAC and 0.3 g/L of the adsorbent, the removal efficiencies of UV_{254} and COD reached to 26.1% and 61.6%, respectively. The coagulant dosage could be reduced to about 50% through the addition of the adsorbent to achieve similar removal efficiencies of UV_{254} and COD.

Key words: hybrid sludge; adsorbent; PFAC; wastewater treatment; CEPT

化学强化一级处理 (CEPT) 是近年来国内外城市污水处理研究热点^[1], 其通过投加少量的混

凝剂, 可显著去除城镇污水中各种有毒有害污染物, 如 SS、重金属、磷等的去除率可达 85% ~ 90% 以上, 难降解有机物的去除率达到 80% 以上. CEPT 可以作为以二级生物处理为主的城市污水处理厂的前处理^[2], 去除难于生物降解的有机污染物、无机盐、重金属, 同时减轻二级处理的负荷,

收稿日期: 2010-03-01.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50778051).

作者简介: 潘志辉 (1983—), 男, 博士研究生;

李圭白 (1931—), 男, 教授, 中国工程院院士.

降低处理厂运行费用. 而这样的污水处理厂最后产生出一种包含化学污泥与生物污泥的混合污泥.

污泥本质上是含碳的有机物^[3], 可以作为制造活性炭吸附剂的原材料^[4], 用来吸附各种有机污染物^[5]、重金属^[6], 酸性污染气体^[7]. 而混合污泥制成吸附剂的研究在国内外仍未见报道.

本文以混合污泥为原材料, 利用强酸制备吸附剂并回用于化学强化一级污水处理中, 一方面降低化学混凝剂的投加量, 另一方面实现污泥资源化.

1 实 验

1.1 污泥材料

化学污泥与生物污泥的混合污泥(以下简称混合污泥)取自哈尔滨文昌污水厂. 采用化学强化一级处理(投加聚合氯化铝铁作为混凝剂)与传统的二级生物处理的混合工艺处理污水.

1.2 活化方法

混合污泥在 103 ℃ 下干燥到水分少于 5% (质量分数), 将其研磨(粒径 $d < 0.1\text{ mm}$)后以质量比 1:3 加入到浓硫酸(18.0 mol/L)中, 室温静止放置 24 h 后在 103 ℃ 下再干燥 24 h. 然后污泥在 550 ℃ 下活化 1 h, 产物研磨(粒径 $d < 0.1\text{ mm}$)后用 3 mol/L HCl 和去离子水漂洗, 再在 103 ℃ 下烘干 24 h.

1.3 分析方法

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

1.4 在污水处理中的应用

污水(pH: 7.2, COD: 213.4 mg/L, UV_{254} : 0.199 cm^{-1})取自哈尔滨太平污水厂. 污水实验在程序式六联搅拌器(深圳)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 ~ 1.50 g 的混合污泥吸附剂, 300 r/min 快速搅拌 60 s, 80 r/min 慢速搅拌 15 min, 沉淀 20 min, 取上清液, 检测 UV_{254} (分光光度法)和 COD(重铬酸钾法).

进行了不同投加量(0 ~ 30 mg/L)的聚合氯化铝铁(polymeric ferric aluminous chloride, PFAC)与 0.3 g/L 混合污泥吸附剂联用处理污水的实验. 按上述实验方法在六联搅拌器中进行, 最后取上清液检测 UV_{254} 和 COD.

选用一种商品活性炭(江苏, 平均粒径 0.1 mm)作为对照物, 与由混合污泥制备出来的吸附剂作比较.

2 结果与分析

2.1 吸附剂性质表征

2.1.1 吸附剂表面物理形态

通过扫描电子显微镜可以观察到混合污泥吸附剂的表面物理形态(见图 1). 由图 1 可知, 对比混合污泥, 活化后的混合污泥吸附剂的表面形态已经起了很大变化. 混合污泥表面光滑密实, 没有明显孔洞, 而吸附剂的孔结构清晰可见, 表面粗糙度也相应增大. 而商品活性炭则显示出表面孔隙为微孔.

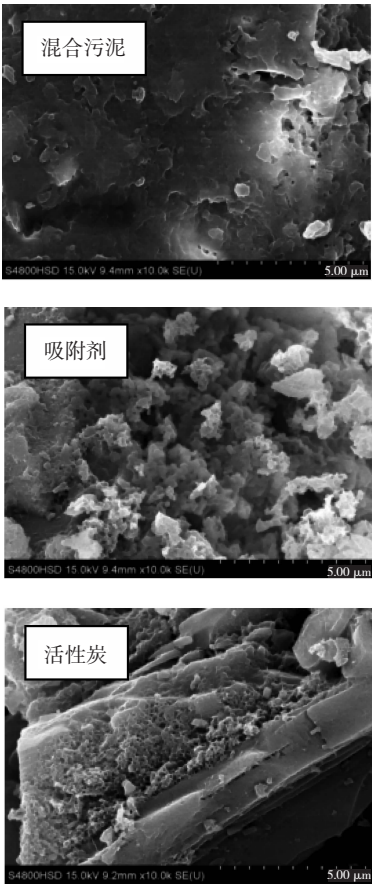


图 1 混合污泥及其吸附剂的扫描电镜分析

2.1.2 比表面积与孔结构

表 1 列出混合污泥吸附剂的比表面积、孔容积及平均孔径, 并与商品活性炭作对比. 可以看出, 由于浓硫酸的扩孔作用, 混合污泥吸附剂在活化过程中主要形成中孔与大孔结构, 而商品活性炭主要是微孔结构, 因此吸附剂的比表面积较小.

表 1 吸附剂与活性炭比表面积和孔结构参数

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	中、大孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
吸附剂	54.47	0.025	0.36	57.90
活性炭	1 114.70	0.147	0.39	3.35

2.1.3 元素分析

混合污泥吸附剂经过消解后,利用 ICP-AES 检测其 Fe、Al 金属元素含量;0.1 g 吸附剂投加于 1.0 L 去离子水中混合 30 min,检测其在水中 Fe、Al 渗出量.对吸附剂与商品活性炭的金属含量与水中渗出量分析结果见表 2.由表 2 可看出,由于制备吸附剂的原材料污泥中含有化学污泥,而化学污泥内含大量的混凝剂 PFAC,所以吸附剂本身 Fe、Al 含量较高,在水中也解析出一部分 Fe、Al 离子.

对混合污泥吸附剂进行元素分析,并与商品活性炭作比较,结果见表 3.从表 3 中可以看出,吸附剂含碳量较低,而商品活性炭的含碳量达到 71%.混合污泥吸附剂的其他元素含量都较商品活性炭多.硫元素的含量较多可能是由于活化剂是 H₂SO₄,S 已经在吸附剂里形成稳定的化合物^[8].

表 2 混合污泥吸附剂铁、铝含量及其在水溶液中
铁、铝渗出量

样品	w _{Fe}	w _{Al}	w _{Fe} 渗出	w _{Al} 渗出
吸附剂	13.1	3.62	5.45	<0.05
活性炭	3.38	2.96	1.18	<0.05

表 3 元素分析

样品	w _C	w _H	w _N	w _S
吸附剂	35.17	3.52	4.51	7.35
活性炭	70.95	1.69	0.82	1.68

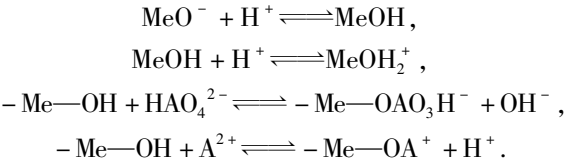
2.2 吸附剂对污水中有机物的吸附性能

投加一定量的吸附剂于污水中,其对 UV₂₅₄ 和 COD 的去除情况如图 2 所示.从图 2 可以看出 UV₂₅₄ 与 COD 去除率都随着投加量的增大而增大.

当投加量为 1.5 g/L 时,对于 UV₂₅₄,活性炭的去除率可达 90%,而混合污泥吸附剂的去除效果不如活性炭,只有 50%.这可能由于活性炭对 UV-活性物质有选择吸附特性,例如芬芳族有机物^[9]或者不饱和双键有机物^[10].

而对于 COD,情况刚好相反,混合污泥吸附剂能达到 70%,而活性炭对 COD 的去除率最高只有 55%.这可能由于吸附剂孔径分布较宽,为大中孔结构,容易吸附大分子有机物,而活性炭为微孔结构,阻碍大分子或者颗粒状、胶体状有机物的吸附^[11].另外,一方面混合污泥吸附剂在污水中能析出一部分 Fe、Al 金属离子,与混凝剂发生作用,能通过絮凝作用去除颗粒状和胶体状的 COD^[12],而另一方面,吸附剂本身含有大量的铁、

铝氧化物,可通过水解生成表面氢氧化物,并与水中阴阳离子发生作用,如下式^[13]:



因此,含有铁、铝的混合污泥吸附剂能很好吸附水中的阴、阳离子,使有机污染物能很好地去除.

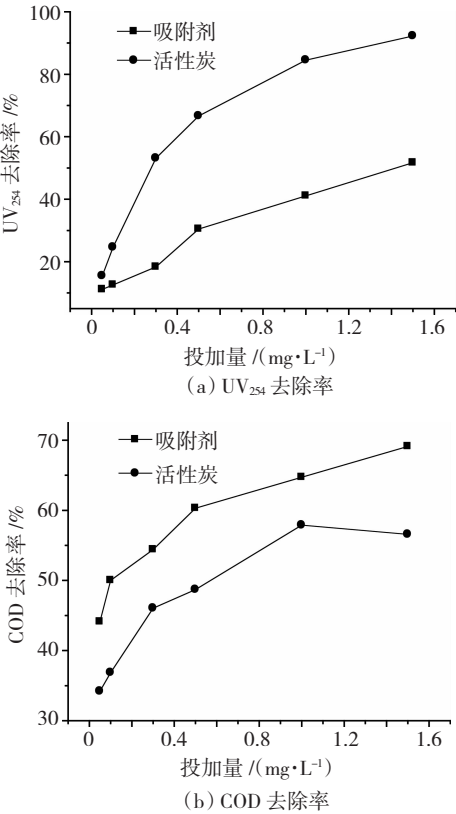


图 2 吸附剂投加量对污水 UV₂₅₄和 COD 去除效果的影响

2.3 吸附剂对强化一级污水处理的提升效果

由上述研究可知,吸附剂对污水有机物污染物有较高的去除率.因此,进一步研究该一级污泥和生物污泥的混合污泥制备的吸附剂回用于污水化学强化一级处理的效果,考察其对化学强化一级处理的提升作用.

投加 0.3 g/L 的混合污泥吸附剂,改变 PFAC 的投加量,两者联用处理城市污水,取上清液检测得 UV₂₅₄ 和 COD 去除效果见图 3.从图 3 可以看出,随着 PFAC 的投加量增大,UV₂₅₄ 和 COD 的去除率也随着加大.还可以看出,混凝剂 PFAC 与污泥吸附剂的联用比只单独用混凝剂有更好的效果,即投加吸附剂后可以增加有机污染物的去除率.如只单独用 30 mg/L 的 PFAC,对 UV₂₅₄ 和 COD 的去除率分别是 25.1% 和 66.3%,而 0.3 g/L 的污泥吸附剂投入到

15 mg/L 的 PFAC 混凝系统后, UV_{254} 和 COD 的去除率分别是 26.1% 和 61.6%, 显示出相近的去除效果, 但 PFAC 的投加量减少 50%. 说明在化学强化一级处理中, 投加少量的吸附剂与混凝剂联用, 一方面实现污泥资源化, 另一方面大大减少混凝剂的投加量, 提升了化学强化一级处理效果.

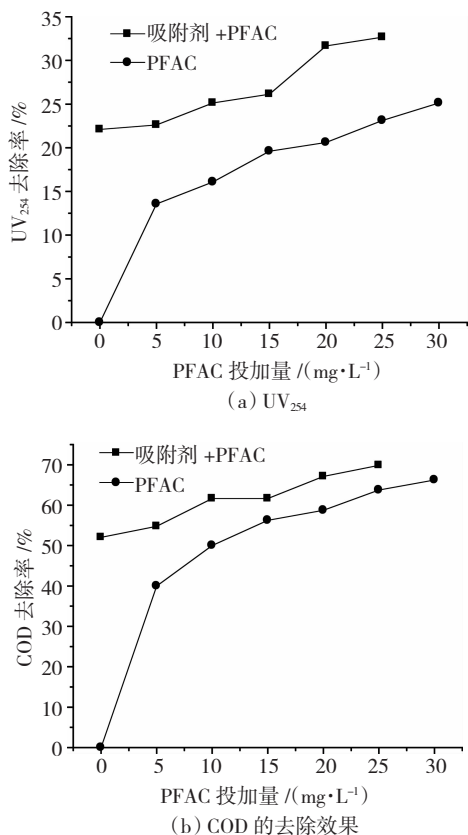


图3 不同投加量 PFAC 与 0.3 g/L 混合污泥吸附剂联用对污水 UV_{254} 和 COD 的去除效果

3 结 论

1) 利用以化学强化一级处理与生物二级处理工艺的城市污水厂的化学生物混合污泥, 可以制备吸附性能较好的吸附剂. 最佳制备条件为质量比 1:3, 浸渍于 18.0 mol/L 的浓硫酸中, 在 550 ℃ 高温热解 1 h.

2) 由于浓硫酸的扩孔作用, 污泥吸附剂以中、大孔径为主, 孔径分布比较宽. 吸附剂含有大量的铁、铝, 在水溶液中能水解生成氢氧化物吸引阴阳离子, 使有机物污染物得以去除.

3) 污水处理中, 虽然吸附剂对 UV_{254} 的去除效果不如商品活性炭, 但对 COD 的去除效果优于商品活性炭. 吸附剂与混凝剂联用于化学强化一级处理, 一方面大大减少混凝剂的投加量, 另一方面使污泥资源化回用于污水处理中.

参考文献:

- [1] GUIDA M, MATTEI M, ROCCA C, *et al.* Optimization of alum-coagulation/flocculation for COD and TSS removal from five municipal wastewater[J]. Desalination, 2007, 211(1/2/3): 113–127.
- [2] HAYDAR S, AZIZ J. Characterization and treatability studies of tannery wastewater using chemically enhanced primary treatment (CEPT) —A case study of Saddiq Leather Works [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(2/3): 1076–1083.
- [3] MARTIN M, SERRA E, ROS A, *et al.* Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment[J]. Carbon, 2004, 42 (7): 1389–1394.
- [4] HSIUMEI C, TINGCHIEN C, SANDE P, *et al.* Adsorption characteristics of orange II and chrysophenine on sludge adsorbent and activated carbon fibers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161 (2/3): 1384–1390.
- [5] WANG Xiaoning, ZHU Nanwen, YIN Bingkui. Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153 (1/2): 22–27.
- [6] DEMIRBASA E, DIZGEB N, SULAKB M, *et al.* Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 148 (2/3): 480–487.
- [7] 余兰兰, 钟秦. 石化污泥制备烟气脱硫吸附剂[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2009, 41 (7): 234–237.
- [8] MARTIN M, ARTOLA A, BALAGUER M, *et al.* Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 94 (3): 231–239.
- [9] VILGÉA, ROSE J, MASION A. Chemistry and structure of aggregates formed with Fe-salts and natural organic matter[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 14 (3): 297–308.
- [10] BOLTO B, ABBT G, DIXON D. Experimental evaluation of cationic polyelectrolytes for removing natural organic matter from water [J]. Wat Sci Tech, 1999, 40 (9): 712–791.
- [11] DASTGHEIB S, KARANFIL T, CHENG Wei. Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters[J]. Carbon, 2004, 42 (3): 547–557.
- [12] ZHANG Zhibin, ZHAO Jianfu, XIA Siqing, *et al.* Particle size distribution and removal by a chemical-biological flocculation process [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19 (5): 559–563.
- [13] STUMM W, MORGAN J. Aquat Chem [M]. 2th ed. [S. l.]: Wiley, 1981.