

论述与研究

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.21.001

# 有机物捕集聚集介质制备条件的优化及效果评估

陈硕君<sup>1,2</sup>, 查晓<sup>1,2</sup>, 王灵芝<sup>1,2</sup>, 黄勇<sup>1,2</sup>

(1. 苏州科技大学 环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009; 2. 苏州科技大学 环境生物技术研究所, 江苏 苏州 215009)

**摘要:** 城市污水资源化受到了广泛关注,其中有机物回收是重要一步。为此,提出了将污水污泥水热处理,利用水热液中的大分子物质作为原料制备聚集介质,用于捕集回收污水中有机物。但前期制备方法复杂,阻碍了聚集介质的推广应用,因此通过减少精制步骤、改性单体使用种类、氮气通入时间对其制备工艺进行改良,并对制备条件(pH、温度、时间、改性单体用量比例)进行优化。结果表明,采用湿法制备,在接枝共聚反应前30 min内通入氮气、pH为5、反应时间为2.5 h、温度为70 °C、液相大分子物质与甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)投配比为1:0.7时,得到的聚集介质具有较优的絮凝性能及经济性;在投加量为30 mg/L的条件下,该聚集介质能够捕获污水中54%的COD,捕获效率提升64%。

**关键词:** 城市污水资源化; 污泥水热处理; 接枝共聚; 聚集介质

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)21-0001-08

## Optimization of Preparation Conditions and Evaluation of Coarse Organic Flocculant for Capturing Organic Matter

CHEN Shuo-jun<sup>1,2</sup>, ZHA Xiao<sup>1,2</sup>, WANG Ling-zhi<sup>1,2</sup>, HUANG Yong<sup>1,2</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Institute of Environmental Biology and Technology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** The resource utilization of municipal wastewater has been widely concerned, and the recovery of organic matter is an important step. It is proposed to treat sewage sludge with hydrothermal process, and use large molecular substances in hydrothermal solution as raw materials to prepare coarse organic flocculant (COF) for capturing and recovering organic matter in sewage. However, the prophase preparation complex hindered the application of COF. The preparation process was improved by reducing the refining steps, modifying the types of monomers used, and optimizing the nitrogen injection time; And the preparation conditions (pH, temperature, time, and the modified monomers ratio) was optimized. The results showed that the suitable preparation conditions were as follows: adding nitrogen within 30 min before the graft copolymerization reaction, pH=5, reaction time of 2.5 hours, temperature of 70 °C, and the ratio of liquid macromolecular substances to methyl acryloxythyethyl trimethylammonium chloride (DMC) of 1:0.7. The obtained COF had better flocculation performance and economy. When the dosage of COF

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51938010)

通信作者: 黄勇 E-mail: yhuang@mail.usts.edu.cn

was 30 mg/L, 54% of the COD in the wastewater could be captured, and the capture efficiency was increased by 64%.

**Key words:** wastewater resource utilization; sludge hydrothermal treatment; graft copolymerization; coarse organic flocculant

资源化是城市污水处理的重要发展趋势,但传统的污水处理是一个能量密集过程,违背了这一发展趋势<sup>[1]</sup>。有机物的回收利用是实现城市污水资源化的关键一环,然而,相对较低的浓度限制了有机物的回收。为实现其有效回收,应尽可能在污水处理前端实现有机物的浓缩富集,避免生物转化过程中有机物的损失。目前,在捕获有机物的方法中,膜分离技术拥有较高的捕获率,但存在膜污染和高能耗的问题<sup>[2]</sup>;利用混凝沉淀捕获有机物的化学强化一级处理<sup>[3]</sup>,需要消耗大量的药剂;生物絮凝法<sup>[4]</sup>可使部分有机物转移至污泥中进行回收,但不可避免地存在转化和分解,有机物损失增加<sup>[5]</sup>。

基于此目标提出<sup>[6]</sup>:将污水污泥(即城市污水本身含有的胶体或颗粒物质通过絮凝沉淀得到的污泥)作为原料进行水热处理,并改性制备絮凝材料,投加至污水中实现有机物富集。富集的有机物部分用于制备絮凝材料,其余可用于其他有经济价值的途径,如生物发酵、生产生物炭等。此法回收有机物是污水资源化全流程工艺的第一阶段;经有机物捕集后的污水,磷可采用生物膜法富集实现资源化<sup>[7]</sup>,而氮可采用部分亚硝化/厌氧氨氧化脱除<sup>[8]</sup>。

前期研究中,使用酸沉降法对水热产物中的液相大分子物质进行了有效提取,采用接枝共聚法加入改性单体丙烯酸胺(AM)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)对液相大分子物质进行改性后,在2~6 mg/L的投加量下对高岭土悬浊液中浊度的去除率可达90%;在30 mg/L的投加量下可捕获城市污水中59.7%的COD(多为胶体态/颗粒态COD),已初步证实该方法制备絮凝材料以及进行碳捕获的可行性<sup>[6,9]</sup>。此外,该絮凝材料在捕获大量有机物的同时能够最大限度地保留污水中的氮、磷,便于后续资源回收及出水达标。前期还考察了不同水热处理条件下液相大分子物质的产率及化学特性,以筛选适宜的水热条件<sup>[10]</sup>;并对比了醚化、接枝共聚两种改性方法下聚集介质的絮凝性能,最终优选出接枝共聚法用于改性<sup>[11]</sup>。该方法得到的絮凝材料

用于污水中有机物的富集浓缩,浓缩后产生的污泥部分被用于生产絮凝材料。因而该絮凝材料与商业混凝剂要求不同,无需提纯、干燥等精制步骤。且该絮凝材料在捕获过程中可有效避免有机物的生物转化,能够作为一个“介质”使有机物由水相转移“聚集”至固相以实现回收,由此将其命名为“聚集介质”<sup>[12]</sup>。但是,该方法存在制备过程复杂、接枝单体比例过大、接枝条件有待优化等问题。

笔者从减少精制步骤、氮气(N<sub>2</sub>)通入时间、改性单体使用种类等方面探讨聚集介质制备工艺的改良,对pH、温度、时间、改性单体用量比例等制备参数进行优化,并考察了所制备聚集介质对有机物的捕集能力。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料

受条件限制,采用苏州市某污水处理厂浓缩污泥替代污水污泥进行实验。污泥的总固体(TS)含量为2.88%~3.35%,挥发性固体(VSS)含量为1.90%~2.21%,含水率为96.65%~97.12%。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 污泥水热处理

称取一定量污泥置于水热反应釜中(HT-2000J0,上海霍桐有限公司),按污泥干质量:NaOH=1:0.1的比例加入NaOH(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)作为催化剂,设置温度为150℃、搅拌速度为250 r/min,反应90 min后立即停止加热、关闭搅拌,通水冷却至室温后开釜。

#### 1.2.2 水热液相大分子物质的提取

将污泥水热处理后得到的固液混合物以4 000 r/min的转速离心15 min,取液相部分并加入1 mol/L的HCl溶液调节pH至3.0,进行酸沉降约2 h。倒去部分上清液,将剩余沉降物分装至50 mL离心管中,在3 000 r/min的转速下离心10 min,得到褐色固相部分即为水热液相大分子物质(M)。

#### 1.2.3 聚集介质的制备

将M溶解在70 mL去离子水中,加入1 mol/L的

NaOH溶液调节pH(pH=3~11)后,置于四颈烧瓶;经水浴加热至50℃加入引发剂 $K_2S_2O_8$ (M: $K_2S_2O_8$ =1:0.1),反应20 min后缓慢滴入一定比例的DMC溶液( $m_M:m_{DMC}$ 为1:0.4、1:0.5、1:0.6、1:0.7、1:0.9、1:1.1),滴加结束立即升温,达到目标温度( $T=60\sim 80^\circ\text{C}$ )后开始计时( $t=2.5\sim 4.5\text{ h}$ ),过程中通入 $N_2$ (30 min)除去体系内氧气,防止引发剂失效,得到的聚集介质命名为 $M_{pH,t,T}\text{-co-DMC}_{mDMC}$ 。

聚集介质制备步骤优化实验中使用的合成参数:pH=7,反应4 h,M:AM:DMC=1:4:2, $N_2$ 通入时间为0~240 min。其中,干法制备是指水热液经酸沉降、透析、过滤、纯化及冷冻干燥后得到的M参与上述制备,而湿法制备则是使用酸沉降离心后的M直接参与制备。后续改变各活性单体投加量M:AM:DMC=1:4:2(产物命名为M-co-AM-DMC<sub>1</sub>)、M:AM:DMC=1:0.7:0.3(产物命名为M-co-AM-DMC<sub>2</sub>)、M:AM:DMC=1:0:1(产物命名为M-co-DMC)、M:AM:DMC=1:0:0(产物命名为PM)。

#### 1.2.4 模拟混凝实验

生活污水中大量的有机物呈现负电性,而高岭土悬浊液中的胶体颗粒同样携带负电荷,为便于考察聚集介质的絮凝性能,配制质量分数为0.025%的高岭土悬浊液先进行模拟混凝实验[浊度为(440±8) NTU]。混凝实验采用ZR4-6六联搅拌絮凝器,加入一定量聚集介质(采用湿法投加,使聚集介质所含纯物质浓度范围在混凝体系达到0~40 mg/L),首先以250 r/min快速搅拌1 min,再以80 r/min中速搅拌4 min,最后以30 r/min慢速搅拌10 min,随后静置30 min。沉淀结束后,吸取液面下2 cm处的上清液约20 mL,使用YZD-400B浊度仪测定浊度,并计算浊度去除率。

#### 1.2.5 市政污水混凝实验

取苏州市高新区河水管理局格栅后出水(COD为420~462 mg/L、浊度为274~382 NTU、pH为7.24~7.39),考察聚集介质对实际污水中COD的捕获效果。混凝过程同1.2.4节,沉淀结束后测定上清液的浊度、COD,其中COD采用快速消解法测定,对污水中有机物的捕获效果用COD去除率表示。

#### 1.3 表征方法

使用红外光谱仪(FTIR)在400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 波数范围对样品进行扫描,分析其官能团特性;使用X射线光电子能谱仪(XPS)对样品进行常规扫描,主要

测试C、N、O三种元素,分析其结合态的变化;使用Zeta电位分析仪测试pH为3~11条件下样品的表面Zeta电位,平衡时间设置为120 s,平均测量5次;采用胶体滴定法测定聚集介质电荷密度<sup>[13]</sup>;以甲苯胺兰(TBO)为指示剂,用聚乙烯硫酸钾(PVSK)标准溶液对样品进行滴定,进而计算其所带正电荷的量;采用一点法(GB/T 1632—1993)测定聚集介质的特性黏度以表征其分子质量特性;使用乌氏黏度计(毛细管直径为0.57 mm)测试其在毛细管中的流动时间,测试温度控制在(30±0.1)℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚集介质制备步骤优化

原聚集介质干法制备过程复杂,需要全程通入 $N_2$ ,使用的改性单体种类多且用量大,增加了制备成本<sup>[6]</sup>。尝试省略精制步骤直接以酸沉降离心后的M湿法制备,对比干法制得成品的混凝效果。结果表明,干法和湿法制得成品的浊度去除率均随投加量的增加先上升再趋于平衡,且去除效果接近。表明采用湿法制备可行,不影响聚集介质的混凝性能。

进一步探究湿法制备的 $N_2$ 通入时间对聚集介质合成的影响,结果表明,当不通入 $N_2$ 时,浊度去除率低于20%,且投量对浊度去除基本无影响。这是由于 $O_2$ 易夺取阳离子单体DMC中的自由基,因缺少自由基导致无法与M上的活性基团聚合,导致链终止提前发生,无法提高分子质量,聚集介质难以合成。而当 $N_2$ 通入时间为30、240 min时,聚集介质的浊度去除率均显著提升,并且最佳混凝效果几乎一致,表明在30 min内自由基已经聚合结束。因此, $N_2$ 通入时间为30 min时即可保证聚集介质制备效果。

考察不同活性单体添加量下合成聚集介质的混凝性能,结果见图1。各类聚合物及M对浊度的去除率均随投加量的增加而上升,当投加量接近15 mg/L时趋于平稳。在20 mg/L的投加量下,M-co-AM-DMC<sub>1</sub>、M-co-AM-DMC<sub>2</sub>、M-co-DMC、PM、M对浊度的去除率达到最佳值,分别为91%、89%、92%、40%、22%。虽未添加改性单体,PM的混凝性能相较于M也有所提升,但远低于其他添加改性单体的。PM混凝性能的提升表明M在引发自由基反应后可发生一定的自聚合或交联反应,提高分子质量,从而改善了吸附架桥效果。M-co-DMC和M-co-AM-DMC<sub>1</sub>混凝效果略优于M-co-AM-DMC<sub>2</sub>,但



差距不大。AM主要用于提高聚合物的分子质量,DMC有利于改善电荷特性,而M自身可发生一定的自聚/交联,DMC作为改性单体可发挥更大作用,因此制备过程可考虑只采用DMC作为改性单体。

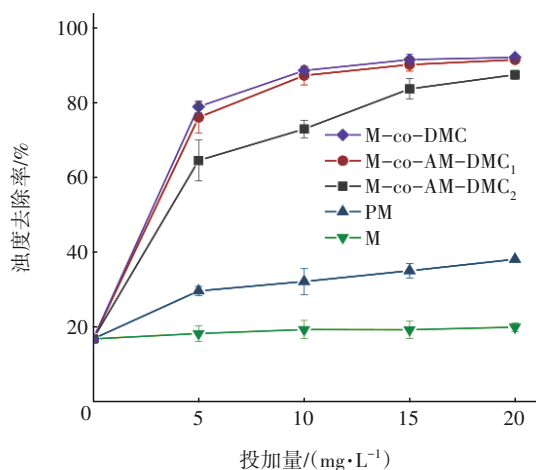


图1 单体添加量对聚集介质混凝效果的影响

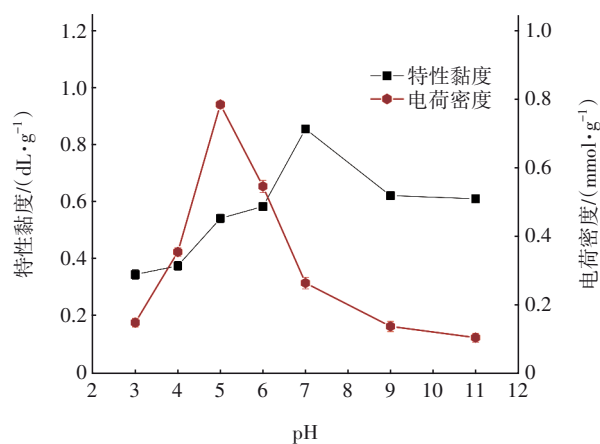
Fig.1 Effect of monomer addition amount on coagulation of the coarse organic flocculant

## 2.2 聚集介质接枝共聚过程制备条件优化

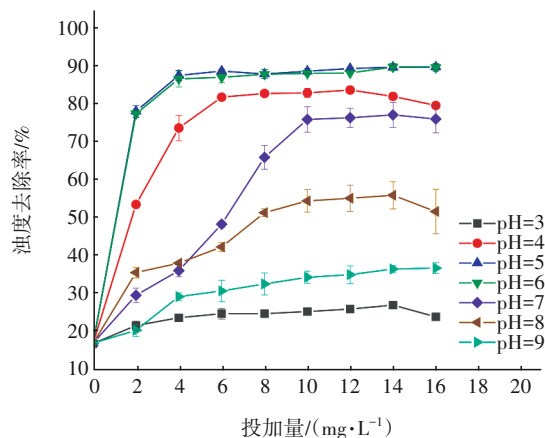
分别考察不同制备pH、时间、温度以及DMC投加比例下聚集介质电荷密度和特性黏度的变化,从而评估其电荷特性及分子质量情况,结合絮凝性能筛选适宜的制备条件。

### 2.2.1 制备pH的影响

pH为3~11时,聚集介质电荷密度和特性黏度的变化见图2(a)。随着pH升高,特性黏度与电荷密度均呈现先升后降的趋势,在pH为5时得到的 $M_{pH5, 4h, 70^\circ C-co-DMC_{0.6}}$ 电荷密度最大(0.776 mmol/g),而在pH为7时得到的 $M_{pH7, 4h, 70^\circ C-co-DMC_{0.6}}$ 特性黏度最大(0.863 dL/g)。体系pH过低时,液相大分子物质含有的羧酸基团会发生质子化,氢键作用增强,使得分子趋于收缩状态,活性基团只有部分裸露在外,加之自由基产生速率较慢,导致反应不完全<sup>[14]</sup>,特性黏度和电荷密度都较低。在酸性条件下阳离子单体上的季铵基团同样会发生质子化,进一步提高pH(pH<7)处于溶胀阶段的液相大分子物质分子链运动增强,使羧酸基团与季铵基团之间的氢键作用增强<sup>[15]</sup>,同时有更多的活性位点产生<sup>[16]</sup>,反应进行得更彻底。但在中性或碱性环境中,羟甲基化的发生会影响聚合反应的进行,且酚羟基易电离为酚氧负离子,难以产生较多的活性自由基<sup>[13]</sup>。



a. 对电荷密度和特性黏度的影响



b. 对混凝效果的影响

图2 不同制备pH下聚集介质的电荷密度、特性黏度和混凝效果

Fig.2 Charge density, intrinsic viscosity, and coagulation effect of the coarse organic flocculants with different preparation pH

不同pH下制备的各聚集介质对浊度的去除率如图2(b)所示。各聚集介质的浊度去除率差别较为明显,pH=5~6时浊度去除率最高,pH过低或过高均会导致浊度去除率下降。浊度去除率的变化趋势与特性黏度和电荷密度的变化趋势一致。总体而言,弱酸性条件下制得的聚集介质对浊度的去除效果优于碱性条件制备的聚集介质,且4~6 mg/L的投加量即可达到较好的浊度去除率,而碱性条件下制备的聚集介质则需要10 mg/L以上的投加量才可得到较优的去除率。

### 2.2.2 制备时间的影响

制备时间对聚集介质的电荷密度和特性黏度的影响见图3,二者均随时间呈先增后减的趋势, $M_{pH5, 3.5h, 70^\circ C-co-DMC_{0.6}}$ 的特性黏度最高(0.67 dL/

g)、 $M_{pH5, 3h, 70^\circ C-co-DMC_{0.6}}$ 的电荷密度最高(1.04 mmol/g)。在制备时间较短时,体系中产生的自由基数量较少,使得加入的改性单体未与大分子物质进行充分反应就提前发生链终止<sup>[17]</sup>。随着反应时间的延长,反应逐渐强烈,但在达到最佳接枝状态后延长反应时间,在增加能耗的同时,还会使自由基单体失活,反应变缓,甚至导致已形成的分子链发生断裂。

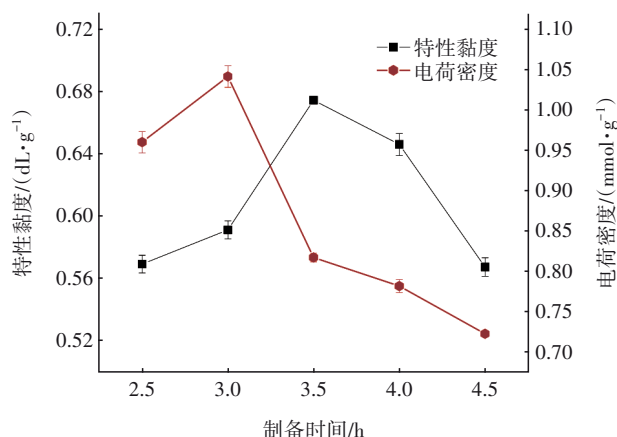


图3 不同制备时间下聚集介质的电荷密度和特性黏度

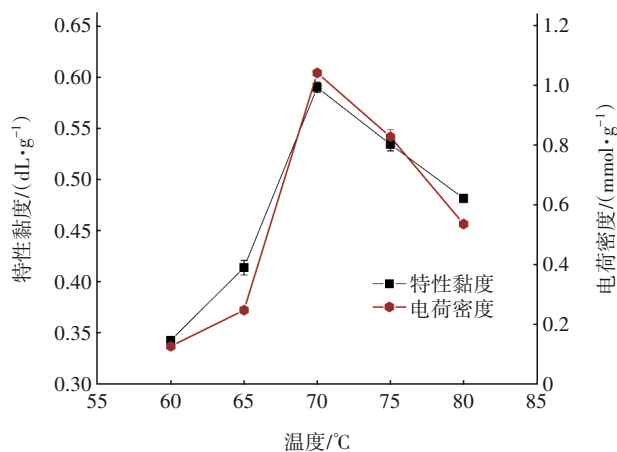
Fig.3 Charge density and intrinsic viscosity of the coarse organic flocculants under different preparation times

不同制备时间下得到的聚集介质均获得了较好的浊度去除效果,受制备时间的影响相对较小,在投加量超过2 mg/L后,去除率基本都保持在85%以上,且增幅趋缓。特性黏度和电荷密度呈现单峰形态,但在制备时间为2.5~4.5 h范围内特性黏度和电荷密度的变化幅度相对于pH=3~11的变化幅度小,且各制备时间下特性黏度均保持在0.5 dL/g以上,电荷密度均保持在0.7 mmol/g以上。

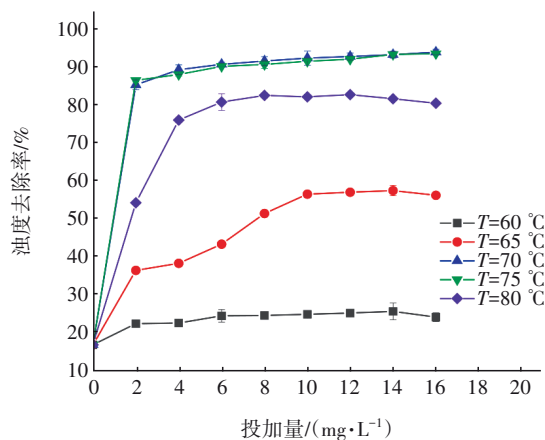
### 2.2.3 制备温度的影响

不同制备温度下得到的聚集介质的电荷密度和特性黏度见图4(a)。随制备温度的升高,特性黏度和电荷密度均呈单峰形态变化,并且峰值区间相同。其中 $M_{pH5, 3h, 70^\circ C-co-DMC_{0.6}}$ 的特性黏度(0.59 dL/g)和电荷密度(1.04 mmol/g)最大。接枝共聚反应为吸热反应,低温可能导致链终止和链转移阻碍单体接枝成功;温度升高可以促进自由基的生成,形成反应位点,有利于接枝反应发生<sup>[18]</sup>,但继续升高温度易导致DMC分解和聚合物的部分水解,从而引起特性黏度和电荷密度的降低。如图4(b)所示,各制备温度下获得的聚集介质对浊度的去除效果

差异较大。制备温度为60℃时浊度去除率仅为20%,而制备温度为70~75℃时去除率可达90%左右。最大浊度去除率时的制备温度与最大特性黏度及电荷密度的基本一致。此外,当制备温度低于70℃时,浊度去除率随着投加量的增加而增加,投加量在10 mg/L以上时才达到平台期,而70~75℃仅需2 mg/L的投加量即可得到较优的浊度去除率,继续升高温度到80℃时,达到最佳去除率的投加量变大,且只有80%左右。



a. 对电荷密度和特性黏度的影响



b. 对混凝效果的影响

图4 不同制备温度下聚集介质的电荷密度、特性黏度和混凝效果

Fig.4 Charge density, intrinsic viscosity, and coagulation effect of the coarse organic flocculants under different preparation temperatures

### 2.2.4 DMC投加比例的影响

M的量固定为1 g,DMC的量从0.4 g提升至1.1 g,M与DMC投量比对聚集介质电荷密度及特性黏度的影响如图5所示。特性黏度和电荷密度呈现

出相似的变化趋势,均随着DMC用量的增加而提高, $M_{pH5, 3h, 70^{\circ}C-co-DMC_{1.1}}$ 的特性黏度为0.63 dL/g,电荷密度为2.35 mmol/g。当DMC用量过低时,聚合反应不完全,接枝不充分,但DMC用量过高时反应向负方向进行,接枝底物的反应活性中心变少,影响反应进行的同时增加了经济负担,应结合混凝效果选择最合适的单体用量。

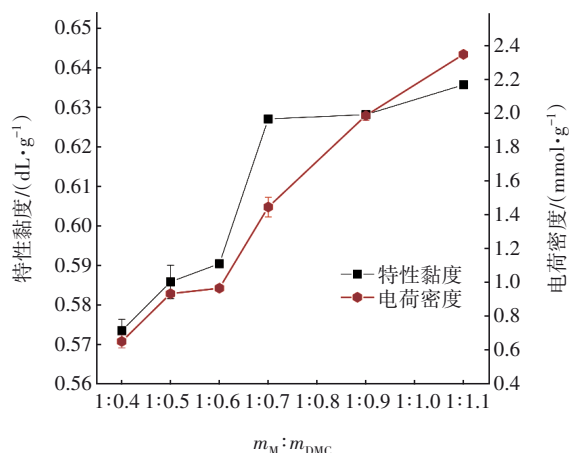


图5 不同 $m_M:m_{DMC}$ 下聚集介质的电荷密度和特性黏度

Fig.5 Charge density and intrinsic viscosity of the coarse organic flocculants under different preparation M to DMC ratios

对浊度的去除效果显示,DMC用量为0.4 g时,对浊度的去除率明显要低。总体而言,随着改性单体用量的增加,聚集介质对浊度的去除效果变好。然而,在4 mg/L的聚集介质投加量下,除DMC用量为0.4 g外(去除率约为80%),其他条件下制备的聚集介质对浊度去除率均达到90%以上。且当DMC用量达到0.7 g时,在2 mg/L的聚集介质投加量下即可达到最佳去除率。

综合考虑聚集介质的混凝效果及制备成本,确定较适宜的制备条件为pH=5、反应时间=2.5 h、温度=70℃、 $m_M:m_{DMC}=1:0.7$ ,即 $M_{pH5, 2.5h, 70^{\circ}C-co-DMC_{0.7}}$ 。为验证该制备条件的接枝共聚效果以及聚集介质的混凝效果,利用FTIR、XPS和Zeta电位对其进行表征,并用于处理实际市政污水,考察其对有机物的捕集能力。

### 2.3 聚集介质特性表征

$M$ 、 $M_{pH5, 2.5h, 70^{\circ}C-co-DMC_{0.7}}$ 的FTIR光谱如图6所示。与 $M$ 相比,后者在948、1480、和1727 cm<sup>-1</sup>处出现新的峰,分别指向DMC上季铵盐基团的甲基化及C=O的伸缩振动吸收峰<sup>[9,19]</sup>,这些新峰的出现证

明DMC被成功接枝到 $M$ 的骨架上。

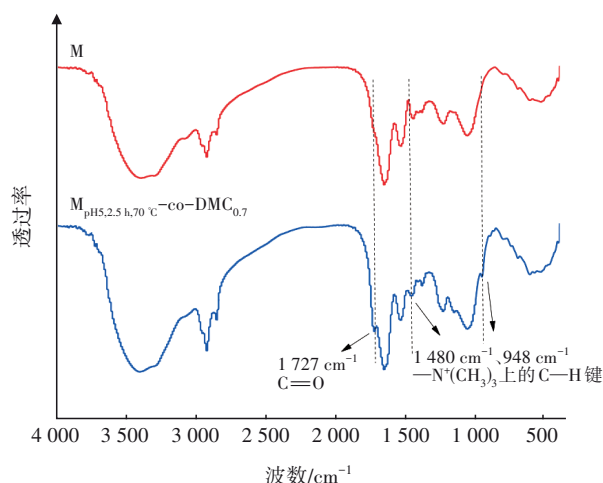


图6  $M$ 和 $M_{pH5, 2.5h, 70^{\circ}C-co-DMC_{0.7}}$ 的红外光谱

Fig.6 FTIR spectra of  $M$  and  $M_{pH5, 2.5h, 70^{\circ}C-co-DMC_{0.7}}$

XPS分析显示, $M$ 的C 1s谱可以分峰为C—H/C—C、C—O及C=O三种含C官能团,分别位于284.4、286.2、288.3 eV处。而 $M_{pH5, 2.5h, 70^{\circ}C-co-DMC_{0.7}}$ 的C 1s谱中287.8 eV处出现了新C—N特征峰,归因于DMC的接枝,将季铵基团引入 $M$ 骨架上<sup>[20]</sup>。N 1s谱中,401.5 eV处出现了新的季铵盐—N特征峰<sup>[13]</sup>,进一步证实了DMC成功接枝到 $M$ 主链。

进一步对比测定 $M$ 及 $M_{pH5, 2.5h, 70^{\circ}C-co-DMC_{0.7}}$ 的表面Zeta电位变化。测试中为排除残留DMC单体本身带来的干扰,提前使用丙酮溶液对后者进行清洗,去除残留的DMC及其均聚物。结果表明,在pH为3~11范围内, $M$ 呈现负电性,基本在-8 mV以下,且随pH升高而显著下降,这可能是酚羟基、羧基等酸性基团在溶液中解离所致。而 $M_{pH5, 2.5h, 70^{\circ}C-co-DMC_{0.7}}$ 的Zeta电位值始终呈正电性(>14 mV),表明其具有电中和能力。DMC中含有的强阳离子季铵盐基团携带正电荷,这也从侧面表明DMC已经成功接枝到 $M$ 主链,使得Zeta电位发生了变化。此外, $M_{pH5, 2.5h, 70^{\circ}C-co-DMC_{0.7}}$ 的Zeta电位受pH影响较小,酸性条件下的Zeta电位略高于碱性条件。这是因为pH升高时,溶液中的氢离子促进了季铵盐的电离,导致正电荷减少。

### 2.4 聚集介质有机物捕集能力评估

$M_{pH5, 2.5h, 70^{\circ}C-co-DMC_{0.7}}$ 在较宽的pH范围内呈现正电性,但由官能团检测结果可知其包含大量的C=O和—OH等对pH较为敏感的官能团,因此需先探究混凝体系pH对其混凝性能的影响。在投加量

为24 mg/L的条件下,当pH为3、4、5、6、7、8时,该聚集介质对高岭土悬浊液中浊度的去除率分别为99.10%、99.01%、98.67%、97.87%、95.57%、90.94%。可见,随着pH升高,混凝效果逐步下降。在酸性和中性条件下,聚集介质上的 $-NH_2$ 会发生质子化生成 $NH_3^+$ ,使得其阳离子电性增强,进一步促进电中和作用;而在碱性条件下,聚集介质的分子结构可能被破坏<sup>[21]</sup>,导致浊度去除率下降。总体而言,聚集介质在较广泛的pH范围内能够保持较好的混凝效果,但更适用于中性和酸性条件。由于实际生活污水多呈现中性,聚集介质可直接投加,无需调节体系pH即可发挥作用。

考察聚集介质对实际生活污水中浊度和COD的去除效果,结果如图7所示。在聚集介质投加量为4~40 mg/L时,随着投加量的增大,浊度去除率逐渐提高,并在30 mg/L后逐渐趋于平稳,最大去除率可达90.12%。聚集介质的主要混凝反应机制为电中和,随着投加量的增加,生活污水中带负电荷的污染物被中和。除此之外,随着聚集介质投加量(0~50 mg/L)的增大,COD去除率也逐渐增加。在未投加聚集介质时去除率为33%,投加量为30 mg/L时基本达到最大去除率即54%,捕获效率提升了64%。与常规市售絮凝剂对比,在投加量为100 mg/L时, $Al_2(SO_4)_3$ 和 $FeCl_3$ 对COD的去除率分别为65.32%和65.12%。相较之下,聚集介质在较低的投加量下就能够实现与其相近的捕集效果。

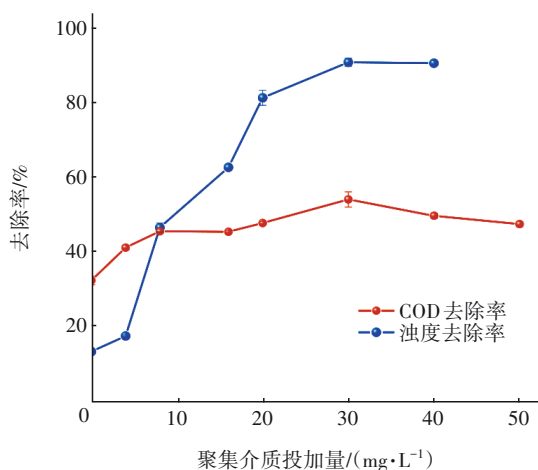


图7 不同投加量下聚集介质对生活污水中浊度和COD的去除效果

Fig.7 Removal rate of turbidity and COD in domestic sewage under different coarse organic flocculant dosages

### 3 结论

① 在聚集介质的制备步骤中省去精制环节,采用湿法制备且仅使用DMC活性单体、反应前30 min通入 $N_2$ 仍可得到絮凝性能良好的聚集介质。

② 综合聚集介质的相关性质及反应能耗,确定聚集介质的制备条件为:pH=5、 $t=2.5$  h、 $T=70$  °C、 $m_M:m_{DMC}=1:0.7$ 。在该条件下制备的聚集介质性能较优,在2~4 mg/L的投加量下对高岭土悬浊液中浊度的去除率可达90%以上;在30 mg/L的投加量下,可捕获实际生活污水中54%的COD,捕获效率提升64%,具备良好的有机物捕获性能。

### 参考文献:

- [1] NIU K, WU J, QI L, *et al.* Energy intensity of wastewater treatment plants and influencing factors in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670: 961–970.
- [2] GUVEN H, DERELI R K, OZGUN H, *et al.* Towards sustainable and energy efficient municipal wastewater treatment by up-concentration of organics [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 70: 145–168.
- [3] CHECA-FERNÁNDEZ A, RUIZ L, TORRE-MARÍN J, *et al.* Direct application of chemically enhanced primary treatment in a municipal wastewater treatment plant: a case study [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2024, 204: 183–192.
- [4] DOLEJŠ P, VARGA Z, LUZA B, *et al.* Maximizing energy recovery from wastewater via bioflocculation-enhanced primary treatment: a pilot scale study [J]. *Environmental Technology*, 2021, 42 (14): 2229–2239.
- [5] ZHANG C, ZHAO G, JIAO Y, *et al.* Critical analysis on the transformation and upgrading strategy of Chinese municipal wastewater treatment plants: towards sustainable water remediation and zero carbon emissions [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 896: 165201.
- [6] 郭超然,黄勇,朱文娟,等. 城市污水有机物回收——捕获技术研究进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40 (3): 1619–1633.  
GUO Chaoran, HUANG Yong, ZHU Wenjuan, *et al.* Organics recovery from municipal wastewater: research advances in capture technologies [J]. *Chemical*



- Industry and Engineering Progress, 2021, 40 (3): 1619-1633 (in Chinese).
- [7] 丁鑫, 李祥, 毕贞, 等. 厌氧/好氧交替生物膜工艺利用原水中碳源回收磷 [J]. 中国给水排水, 2023, 39 (5): 1-8.
- DING Xin, LI Xiang, BI Zhen, *et al.* Recovery of phosphorus by anaerobic/aerobic alternative biofilm process using organic carbon from raw wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39 (5): 1-8 (in Chinese).
- [8] YUAN Y, XIE Y, XU L, *et al.* Verification of inhibition effects of anoxic/aerobic alternation on NOB in nitrification system under mainstream conditions [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 45: 102479.
- [9] GUO C, WANG L, HUANG Y, *et al.* Capturing organics from municipal wastewater using a primary sludge-derived polymer [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 46: 102567.
- [10] 张悦, 黄勇, 查晓, 等. 不同条件下污泥水热液相产物的生成特性 [J]. 环境工程学报, 2023, 17 (9): 3024-3030.
- ZHANG Yue, HUANG Yong, ZHA Xiao, *et al.* Character analysis of liquid products from hydrothermal treatment of sludge under different conditions [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17 (9): 3024-3030 (in Chinese).
- [11] YU Y, ZHA X, HUANG Y, *et al.* Comparison of modification methods for the preparation of coarse organic flocculant with macromolecular products from the hydrothermal liquid phase of sludge [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 58: 104727.
- [12] 王灵芝, 黄勇, 查晓, 等. 利用污水污泥制备有机物聚集介质的可行性探析 [J]. 工业水处理, 2022, 42 (10): 22-30.
- WANG Lingzhi, HUANG Yong, ZHA Xiao, *et al.* The feasibility of using sewage sludge to prepare organic recovery and aggregation medium [J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42 (10): 22-30 (in Chinese).
- [13] WANG L, LI D, LI X, *et al.* Recirculation of activated sludge for coagulant synthesis under hydrothermal conditions [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29 (44): 66519-66535.
- [14] BAO Y, MA J, LI N. Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly (AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84 (1): 76-82.
- [15] YILMAZ E, YALINCA Z, YAHYA K, *et al.* pH responsive graft copolymers of chitosan [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 90: 68-74.
- [16] WANG B, WANG S F, LAM S S, *et al.* A review on production of lignin-based flocculants: sustainable feedstock and low carbon footprint applications [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 134: 110384.
- [17] YANG R, LI H, HUANG M, *et al.* A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment [J]. Water Research, 2016, 95: 59-89.
- [18] 廖熠, 王长烨, 张昊澜, 等. 壳聚糖-丙烯酰胺接枝共聚物的制备及其絮凝性能 [J]. 化工科技, 2022, 30 (1): 39-44.
- LIAO Yi, WANG Changye, ZHANG Haolan, *et al.* Preparation and flocculation properties of chitosan-acrylamide graft copolymer [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2022, 30 (1): 39-44 (in Chinese).
- [20] WANG T, TANG X, ZHANG S, *et al.* Roles of functional microbial flocculant in dyeing wastewater treatment: bridging and adsorption [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121506.
- [21] MA J, WANG R, WANG X, *et al.* Drinking water treatment by stepwise flocculation using polysilicate aluminum magnesium and cationic polyacrylamide [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7 (3): 103049.

作者简介: 陈硕君(1998-), 女, 河南洛阳人, 硕士研究生, 研究方向为废水处理与资源化利用技术。

E-mail: chensj1198@163.com

收稿日期: 2024-05-26

修回日期: 2024-06-19

(编辑: 李德强)