

# 污泥深度脱水液输送管道沉积物形成因素分析

魏海娟, 李震, 杨戌雷, 陆峥嵘

(上海城投污水处理有限公司 白龙港污水处理厂, 上海 201201)

**摘要:** 结合上海市白龙港污水处理厂深度脱水液输送管道堵塞的问题,分析了管道中沉积物的成分,并以模拟深度脱水液为对象,探讨了深度脱水液输送管道产生沉积物的情况。结果表明:在含高浓度  $\text{Ca}^{2+}$  的脱水液中,  $\text{CO}_3^{2-}$  离子会与  $\text{PO}_4^{3-}$  争夺  $\text{Ca}^{2+}$  而更容易产生  $\text{CaCO}_3$ ,且  $\text{CaCO}_3$  是沉积物的主要成分,其含量达 95% 以上。因此,在污泥深度脱水运行中,可以考虑减少化学调理的  $\text{CaO}$  使用量或寻求新的替代品以及稀释、降低脱水液的 pH 值,以减少管道中沉积物结垢。

**关键词:** 污泥深度脱水; 脱水液; 沉积物; 碳酸钙

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)05-0037-05

## Analysis on Sediment of Pipeline Pumping Dewatered Liquid of Deeply Dewatering Process of Sewage Sludge

WEI Hai-juan, LI Zhen, YANG Xu-lei, LU Zheng-rong

(Bailonggang Wastewater Treatment Plant, Shanghai Chengtou Wastewater Treatment Co. Ltd.,  
Shanghai 201201, China)

**Abstract:** Combined with blocking problem of pipeline pumping dewatered liquid of deeply dewatering process of sewage sludge of Bailonggang Wastewater Treatment Plant in Shanghai, pipeline sediment was analyzed. The formation of pipeline sediment was investigated by using synthetic dewatered liquid as treatment target at bench-scale. The experimental results showed that  $\text{CO}_3^{2-}$  would compete against  $\text{PO}_4^{3-}$  and led to the formation of calcium carbonate in the dewatered liquid containing high concentration  $\text{Ca}^{2+}$ . Meanwhile, the average content of calcium carbonate accounted for more than 95% of sediments, which was also the main form of sediments. Therefore, in order to solve the pipeline sediment scaling problem, the addition of calcium oxide may be reduced or be replaced to decrease and dilute the pH value of dewatered liquid during the operation of deeply dewatering system.

**Key words:** deeply dewatering process of sewage sludge; dewatered liquid; sediment; calcium carbonate

上海市白龙港片区污水处理厂的污泥产量高达 1 895 ~ 2 775 t/d (以含水率为 80% 的脱水污泥计),而污水处理过程中产生的大量脱水污泥采用长距离运送至老港生活垃圾填埋场进行填埋处置<sup>[1]</sup>。为便于运输,对污泥进行深度脱水成为必需环节。归纳起来,目前深度脱水工艺均带有如下特征:一是脱水前需投加药剂对污泥进行调理;二是大部分采用板框压滤机脱水工艺。而当前较为成熟的

技术方案主要是铁盐 + 石灰 + 板框压滤技术和固化剂 + 板框压滤技术两种<sup>[2-4]</sup>。

白龙港污水处理厂的污泥采用浓缩、消化、脱水、干化、深度脱水工艺,处理工艺复杂,产生的上清液种类较多,由于整个污泥系统处理工艺的复杂性,在实际运行过程中发现污泥消化液、脱水液的输送管道中出现了大量沉积物<sup>[4]</sup>,导致排泥管道结垢堵塞及内部有效容积减小,致使输送能力下降,影响后

续处理工艺的效能。笔者通过对上海白龙港污水处理厂污泥液等输送管道的沉积物进行分析,研究了深度脱水液及机械脱水液输送管道(临管)堵塞的原因,并探讨了沉积物沉淀机制,为污泥脱水液,特别是深度脱水液输送中的防结垢问题提供技术支持。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验材料

分别配制 1 L 的 1.13 mol/L 氯化铵溶液、3.04 mol/L 氯化钙溶液、0.02 mol/L 氯化镁溶液、1.64 mol/L 的碳酸钠溶液和 0.026 mol/L 的磷酸钠溶液。所用试剂均为分析纯。

机械脱水液(用 T 表示)和深度脱水液(用 S 表示)等取自上海白龙港污水处理厂。

### 1.2 分析项目及方法

脱水液及水样分析按照《水和废水监测分析方法》进行,其中,正磷酸盐采用钼锑抗分光光度法测定。

沉淀物的晶相结构采用 X-射线粉末衍射仪分析,数据处理采用 MDI Jade 6.5 和 TOPAS 软件,所用数据库为 ICDD PDF-2;表面形貌采用日立 Hitachi S-4800 型高分辨场发射扫描电镜(SEM)观察,电镜的电子发射源为冷场,物镜为半浸没式;化学成分采用 PW2404 型 X 射线荧光光谱仪分析,其中 X 光管采用超锐端窗 Rh 靶,最大功率为 4 kW (60 kV, 125 mA),测角仪的  $2\theta$  角准确度为  $0.0025^\circ$ 。

### 1.3 试验过程

#### 1.3.1 实际运行中沉积物的生成

从白龙港污水处理厂分别取机械脱水液和深度脱水液,分别按照体积比为(1:2)、(1:1)和(2:1)混合,以确定在管道实际运行中沉积物的生成情况。

#### 1.3.2 影响因素分析

以深度脱水液和机械脱水液为模拟对象,在恒温搅拌器中进行分组试验,用不同浓度的 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 值至设定值,并用一定量的 NaCl 保持恒定的离子强度,依次考察溶液 pH 值、离子强度和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度对沉淀生成的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实际管道沉积物的确定

对白龙港污水处理厂污泥脱水液输送管道沉积物进行多次采样,以确定其化学成分,从而有针对性

地解决沉积物的堵塞问题。输送深度脱水液和机械脱水液的临管(运行约 6 个月)中沉积物 XRD 图谱如图 1 所示。

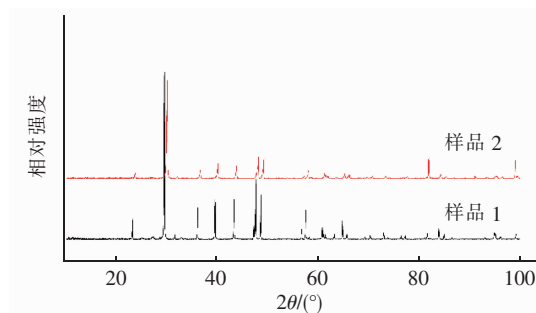


图1 管道沉积物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectrum of sediment in pipeline

由图 1 可知,管道沉积物的各衍射峰均与 PDF 标准卡 05-0586 中的方解石矿物结构相对应,可知管道中的  $\text{CaCO}_3$  以最稳定的方解石晶型存在。利用 Jade 软件,经过基于 Rietveld 法的全谱拟合,得到两个样品中方解石型  $\text{CaCO}_3$  的质量分数均在 95% 以上,而仅在  $2\theta$  为  $25^\circ \sim 30^\circ$  之间有两个微弱的杂质小峰。

管道沉积物外观呈白色块状或分散粒状,其表面形貌分析结果如图 2 所示。

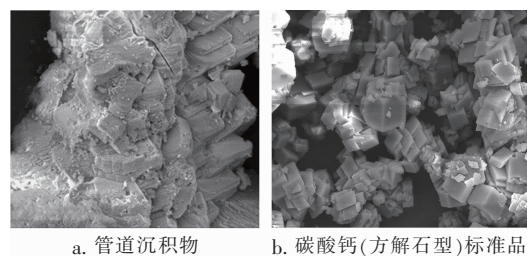


图2 管道沉积物及  $\text{CaCO}_3$  标准品的表面形貌

Fig. 2 SEM images of pipeline sediment and pure  $\text{CaCO}_3$

由图 2(a)可知,管道沉积物表面呈薄页状或薄片层状,且按块状有序堆积,与方解石型  $\text{CaCO}_3$  标准品的形貌基本相似。但管道中沉积物在形成过程中会受到一些杂质的影响,因此分散粒状沉积物亦呈现一定的不规则纹理。

经分析,沉积物的元素组成如下:O 为 46.36%, Ca 为 33.39%, C 为 18.83%, P 为 0.60%, Si 为 0.20%, Fe 为 0.16%, S 为 0.14%, Al 为 0.12%, Cl 为 0.086%, Sr 为 0.075%, K 为 0.02%, Cr 为 0.014%, Zn 为 0.005%, 即管道沉积物以 O、Ca、C 三种元素为主,也进一步验证了沉积物中的主要物

质为  $\text{CaCO}_3$ 。同时,沉积物中也存在少量 P、Si 等其他元素,结合 XRD 结果,可以初步判断在沉积物中磷酸盐(晶相结构或无定型结构)的含量非常低。

2.2 实际上清液的混合反应

不同体积比的机械脱水液与深度脱水液混合后,溶液性质的变化如表 1 所示。

表 1 混合前后溶液性质变化

Tab. 1 Character change before and after mixing solutions

项目	氨氮/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{Ca}^{2+}$ / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{Mg}^{2+}$ / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{PO}_4^{3-}$ / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	氢氧化钠碱度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	碳酸盐碱度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	重碳酸盐碱度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	pH 值	沉淀/g
T	482.3	54.2	33	52.5	0	0	2 216.5	7.9	
S	219.8	2 755	0	0.1	130.4	1 408.1	0	11.9	
1 : 2	307.3/264.3	1 854.7/765.7	11/16	17.6/0.6			417.2	9.46	0.20
1 : 1	351/299.9	1 404.6/554	16.5/18.2	26.3/0.7			391.1	8.95	0.27
2 : 1	394.8/386.1	954.5/345.3	22/26.7	35.0/1.3			365.1	8.61	0.34

注: 斜杠前后数值分别代表混合时与反应后的浓度。

由表 1 可知,混合前机械脱水液 pH 值为 7.9,氨氮、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  浓度较高,碱度以重碳酸盐碱度为主;深度脱水液的 pH 值为 11.9,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度达到 2 755  $\text{mg/L}$ ,碱度以氢氧化钠和碳酸盐碱度为主。不同体积比的机械脱水液与深度脱水液混合后,pH 值在 8.5 ~ 9.5 之间,碱度大幅下降且以重碳酸盐碱度为主,同时氨氮、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度无显著变化,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  及  $\text{HCO}_3^-$  浓度明显下降,推测生成了  $\text{CaCO}_3$  及含磷物质等。

图 3 为机械脱水液与深度脱水液混合后沉积物的成分分析结果。可知所生成的沉积物的晶相特征主峰与方解石矿物结构相吻合,故可知其反应沉淀物主要为方解石型  $\text{CaCO}_3$ 。

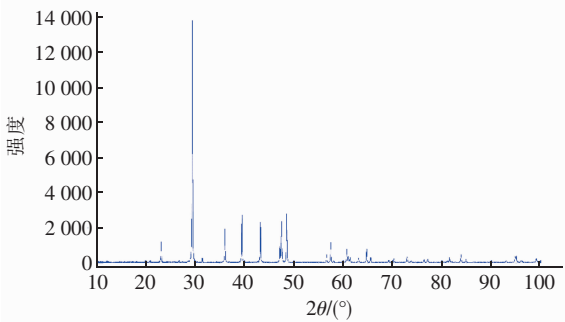


图 3 实际混合液反应沉积物的成分分析

Fig. 3 Composition analysis of deposit generated in actual mixing solution

元素分析结果显示,Ca 含量高达 93.30%,同时还含有 P(2.91%)、Si(0.38%)、Fe(2.30%) 等元素,但因其含量较低,在晶相分析中并未被检出。由此,可以推断在高  $\text{Ca}^{2+}$  的污泥液中,沉积物主要为  $\text{CaCO}_3$ ,很难生成磷酸盐等沉淀。出现这种现象的原因主要是  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度远大于  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度,  $\text{CO}_3^{2-}$

会与  $\text{PO}_4^{3-}$  争夺  $\text{Ca}^{2+}$ ,进而影响了磷转化为沉淀<sup>[5,6]</sup>。

2.3 沉淀物生成因素分析

2.3.1 沉淀物晶相分析

设置不同的试验条件(见表 2),对产生的沉淀物进行 XRD 分析,结果如图 4 所示。

表 2 模拟试验条件

Tab. 2 Simulation test conditions

项目	pH 值	EC/( $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$\text{Ca}^{2+}$ /( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
1 <sup>#</sup>	9.0	71.3	0.61
2 <sup>#</sup>	9.0	71.3	0.88
3 <sup>#</sup>	6.0	71.3	0.61
4 <sup>#</sup>	9.0	80.2	0.61

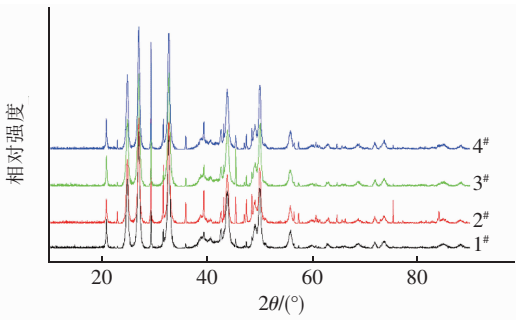


图 4 模拟试验生成沉淀物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD spectrum of deposit generated in simulated experiment

在模拟试验中分别考察了 pH 值、离子强度及  $\text{Ca}^{2+}$  浓度等 3 个因素对沉积物生成的影响,但其主要晶相产物均为  $\text{CaCO}_3$ 。与 XRD 标准卡片进行比较,主要存在球霏石和方解石两种物相,且主要晶相为球霏石型。利用 Jade 软件,经过基于 Rietveld 法的全谱拟合,样品 1 中两种物相的质量分数分别为



97.4%与2.6%,  $R_{wp}$ 为13.78%。

在一般的水溶液体系中,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  相结合最先形成无定型  $\text{CaCO}_3$ , 然后迅速转变成另外2种结晶相——球霏石和方解石, 最后亚稳相球霏石向方解石转变<sup>[7]</sup>。由于模拟试验中反应时间较短(40 min), 在水溶液体系中亚稳态的球霏石还未来得及转变, 故碳酸钙晶型主要停留在球霏石型晶相。

### 2.3.2 表面形貌分析

模拟试验中产生的  $\text{CaCO}_3$  主要是直径在5  $\mu\text{m}$  左右、表面光滑且均匀的球形颗粒, 也有个别较大的球形颗粒(见图5)。在球形颗粒间还可以发现有极少的呈分散分布的柱形或条形结构, 由此可以推断模拟试验产生的沉淀物为方解石和球霏石两种晶相结构碳酸钙的混合物, 但球霏石结构占主导地位。

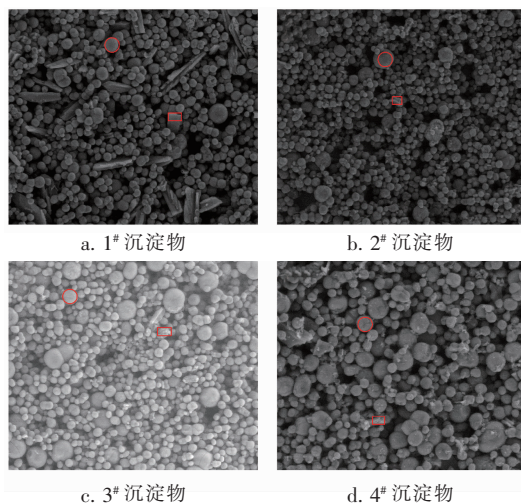


图5 模拟试验沉淀物的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of deposits generated in simulated experiments

### 2.3.3 对沉积物质量的影响

随着 pH 值的提高, 沉淀量先增加后减少, 在 pH 值=9.0 时沉淀量达到最大(36.9 g), 故模拟试验的 pH 值选取为 9.0; 随着溶液离子强度的增大, 沉淀量逐渐减小, 并趋于平衡; 随着钙离子含量的增加, 沉淀量呈增加趋势(见图6)。由此, 通过调节污泥液的 pH 值、离子强度以及钙离子浓度等均可以起到控制碳酸钙生成的效果。

而在高 pH 值和高初始磷酸盐浓度下, 最初磷酸钙的析出相是一种无定型的“非结晶”相<sup>[8]</sup>, 热力学稳定性差。而小颗粒晶核的热力学稳定性不如大颗粒, 往往更趋于溶解<sup>[9]</sup>。在较小的微晶不断溶解

和成核的过程中, 高浓度的  $\text{CO}_3^{2-}$  和过量的  $\text{Ca}^{2+}$  易生成  $\text{CaCO}_3$ 。

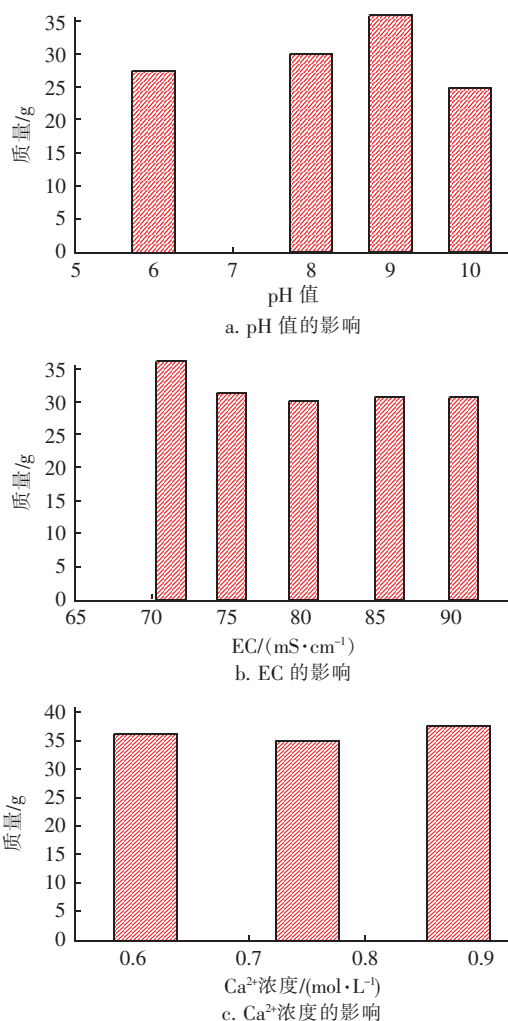


图6 不同模拟试验条件对沉淀生成量的影响

Fig.6 Quantity of sediment at different simulation conditions

## 3 结论与建议

① 深度脱水液输送管道中的沉积物主要为稳定的方解石型碳酸钙, 含量达95%以上。

② 在高含钙脱水液中,  $\text{CO}_3^{2-}$  会与  $\text{PO}_4^{3-}$  争夺  $\text{Ca}^{2+}$ , 加之碳酸钙的过饱和度较高, 导致更容易生成碳酸钙。

③ 在污泥深度脱水运行中, 在化学调理中可以考虑减少  $\text{CaO}$  的使用量或寻求新的替代品以及稀释、降低脱水液的 pH 值等, 以减少管道中沉积物结垢。

### 参考文献:

[1] 胡维杰, 孙晓, 卢骏营. 上海白龙港片区污水处理厂污

- 泥处理处置技术探讨[J]. 中国给水排水,2016,32(2):1-5.
- [2] 顾一鸣,程晓波,赵由才,等. 污泥深度脱水技术在城市污泥处理处置中的应用[J]. 净水技术,2013,32(6):74-78.
- [3] 王硕,陈晓光,陈宇,等. 城市污水处理厂污泥深度脱水技术研究进展[J]. 环境科学与技术,2015,38(12):186-190.
- [4] 杨晓胤,张伟军,刘园园,等. 污泥深度脱水集成工艺研究[J]. 工业水处理,2014,34(3):29-32.
- [5] 张辰,王建华,徐月江,等. 上海市白龙港污泥深度脱水应急工程设计与运行[J]. 给水排水,2013,39(6):42-45.
- [6] 蒋玲燕,杨彩凤,胡启源,等. 白龙港污水处理厂污泥厌氧消化系统的运行分析[J]. 中国给水排水,2013,29(9):33-37.
- [7] Song Y H, Hahn H H, Hoffmann E. The effect of carbonate on the precipitation of calcium phosphate[J]. Environ Technol,2002,23(2):207-215.
- [8] 赵亚丽,宋永会,钱锋,等. 不同 Ca/P 比下碳酸根对磷

酸钙沉淀反应回收磷的影响[J]. 环境工程学报,2014,8(5):1755-1760.

- [9] 李元,李庆,吴会杰. 蛋清蛋白模板法仿生制备球霰石[J]. 研发前沿,2009,17(12):32-34.



作者简介:魏海娟(1979-),女,陕西宝鸡人,博士,高级工程师,从事污水污泥处理及资源化利用研究。

E-mail: weihj@shwwt.com

收稿日期:2016-12-28

(上接第36页)

- [3] 谢文玉,李德豪,钟华文,等. 一体化 A/O 生物膜反应器脱氮特性研究[J]. 环境工程学报,2011,3(5):570-574.
- [4] 王舜和,郭淑琴. 天津市张贵庄污水处理及再生利用一期工程设计与运行[J]. 中国给水排水,2013,29(8):52-59.
- [5] 包少可,罗丹,李正阳. A<sup>2</sup>O 脱氮除磷工艺及其变型工艺比较分析[J]. 环境保护与循环经济,2011,(20):62-65.
- [6] 王建华,陈永志,彭永臻. 低碳氮比实际生活污水 A<sup>2</sup>O-BAF 工艺低温脱氮除磷[J]. 中国环境科学,2010,30(9):1195-1200.
- [7] 赵耘挚,刘振鸿. SBR 工艺脱氮除磷研究进展[J]. 中国给水排水,2003,19(3):33-36.
- [8] 郭海燕,郭祯,柳志刚,等. 不同曝气强度下 SBMBBR 和 SBR 脱氮除磷性能对比研究[J]. 环境科学学报,2012,32(3):568-576.
- [9] 许德超,陈洪波,李小明,等. 静置/好氧/缺氧序批式反应器(SBR)脱氮除磷效果研究[J]. 环境科学学报,2014,34(1):152-159.
- [10] 李辉军,吴亚杰,戴昕,等. 包埋氨氧化细菌处理合成

氨废水[J]. 环境工程学报,2014,8(9):3791-3796.

- [11] 李尧. 包埋固定化微生物技术在工业废水高效硝化处理中的应用研究[D]. 上海:上海交通大学,2012.



作者简介:张景志(1971-),男,内蒙古乌兰察布人,在读博士研究生,教授级高工,主要从事水污染防治技术及工程建设等相关研究与工作。

E-mail: zhangjingzhi@sina.com

收稿日期:2016-12-18