

论述与研究

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.23.001

# 污水处理厂金属盐泥资源化回收及其吸附除磷性能

费荣鑫<sup>1</sup>, 向力<sup>1</sup>, 黄筹<sup>1</sup>, 张海川<sup>1</sup>, 李激<sup>1,2,3</sup>

(1. 江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214122; 3. 江苏高校水处理技术与材料协同创新中心, 江苏 苏州 215009)

**摘要:** 从污水处理厂末端气浮池回收原始金属盐泥,考察了其在水中磷酸盐的吸附性能,以及吸附剂投加量、再生液pH等因素对吸附性能的影响。结果表明,当盐泥投加量为0.3 g/L时,其释放的磷酸盐浓度也仅为(0.04±0.01) mg/L,远低于城镇污水处理厂一级A排放标准,更远低于城镇污水处理厂一般进水浓度(4~7 mg/L)。随着原始盐泥投加量的增大,对水中磷酸盐的去除率提高。当盐泥投加量为0.5 g/L时,对浓度为1 mg/L的含磷溶液去除率高达89.4%,且吸附过程更符合准二级动力学( $R^2=0.99$ )。原始盐泥对生化池进水和气浮池进水中的磷酸盐(分别为2.32、0.52 mg/L)均具有良好的去除效果,去除率分别为(54.5±1.4)%和(26.2±0.8)%,表现出优异的除磷应用潜力。再生液pH显著影响吸附性能,且再生后的金属盐泥(pH=10处理)对磷酸盐的吸附去除率达到87.0%,显著高于原始盐泥(79.6%)。

**关键词:** 污水处理厂; 金属盐泥; 除磷; 资源化利用

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)23-0001-06

## Adsorption Removal of Phosphate in Wastewater by Metal-containing Salt Sludge Recovered from WWTP

FEI Rong-xin<sup>1</sup>, XIANG Li<sup>1</sup>, HUANG Chou<sup>1</sup>, ZHANG Hai-chuan<sup>1</sup>, LI Ji<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China; 3. Jiangsu

University Collaborative Innovation Center of Water Treatment Technology and Material, Suzhou

215009, China)

**Abstract:** This paper discussed the phosphate removal ability of the original metal-containing salt sludge recovered from the flotation tank of the wastewater treatment plant (WWTP), and further investigated the effects of the adsorbent dosage, the regeneration solution pH and other factors on the adsorption performance. When the dosage of salt sludge was set as 0.3 g/L, the phosphate released by the adsorbent was also only (0.04±0.01) mg/L, which was much lower than grade I-A discharge standard of

**基金项目:** 中国博士后科学基金资助项目(2021M691272); 江苏省博士后科研资助项目(2021K056A); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSRP121053); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20210484); 江苏高校水处理技术与材料协同创新中心预研课题(XTCXSZ2020-2)

**通信作者:** 李激 E-mail: lij@jiangnan.edu.cn; 张海川 E-mail: zhc20@jiangnan.edu.cn

pollutants for municipal wastewater treatment plant and concentration of influent from WWTP (4–7 mg/L). With the increase of the original salt sludge dosage, the P-removal rate was also improved. When the dosage of salt sludge was set as 0.5 g/L, the removal rate of P-containing solution (1 mg/L) was as high as 89.4%, and the phosphate adsorption process by salt sludge could better be described by pseudo-second-order kinetics model ( $R^2=0.99$ ). The raw salt sludge had a good phosphate removal efficiency of  $(54.5\pm1.4)\%$  and  $(26.2\pm0.8)\%$  on the influent of biochemical tank (2.32 mg/L) and floatation tank (0.52 mg/L), exhibiting an excellent practical application potential for phosphate removal of real wastewater. The pH of regeneration solution significantly affected the adsorption performance, and when the pH was adjusted as 10, the phosphate adsorption efficiency of the regenerated salt sludge reached 87.0%, much higher than 79.6% of the raw salt sludge.

**Key words:** wastewater treatment plant; metal-containing salt sludge; phosphate removal; resource utilization

近年来,由于人类生产生活过程中向水体中排放大量氮、磷等营养元素,水体富营养化程度加剧,导致水生生物的生存环境受到破坏,严重时甚至危害人体健康<sup>[1]</sup>。已有研究表明,磷含量是水体富营养化程度的决定性因素<sup>[2]</sup>,当水中的磷浓度 $>0.02$  mg/L时即可发生富营养化<sup>[3]</sup>。因此,为了缓解水体富营养化现象,对水体中磷浓度的控制以及削减十分必要。

目前常用的除磷技术包括生物法<sup>[4]</sup>和化学沉淀法<sup>[5]</sup>,其中,生物除磷是利用聚磷菌厌氧释磷及好氧吸磷的特性除磷,化学沉淀除磷则是通过投加除磷药剂(常用的是铝盐和铁盐),使金属离子与水中的磷酸盐发生反应形成胶体,接着与污水中原有的胶体凝聚成粒径稍大的聚合物,聚合物在絮凝过程中继续相互结合形成更大的絮体,最后通过固液分离的方式将其与污水分离,从而实现除磷<sup>[6]</sup>。值得注意的是,在实际污水处理厂运行中,由于聚磷菌受外界环境因素影响较大,因此会采取辅助投加化学除磷药剂的方式以保证出水达标排放,且一般情况下除磷药剂存在投加过量现象。这将带来两个弊端:一方面投加的大量化学除磷药剂成本较高,另一方面会产生大量的金属盐泥,增加了处理处置费用,使得化学除磷的发展受到一定限制<sup>[7]</sup>。因此,如何对城镇污水处理厂产生的金属盐泥进行资源化回收利用成为了研究的重点。

有研究表明,含铝(铁)盐泥由于存在金属 Al/Fe 位点,可作为良好的除磷吸附剂<sup>[8-10]</sup>。由于污水处理厂普遍存在化学除磷药剂(如氯化铝、氯化铁等)

投加过量的情况,因此除磷过程中产生的大量金属盐泥理论上还具备一定的除磷能力。为此,回收实际污水处理厂除磷阶段产生的原始金属盐泥并对其除磷性能进行研究,以期为推动其资源化利用奠定基础<sup>[11]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与材料

原始金属盐泥取自于无锡市某污水处理厂气浮池,取回后放入实验室烘箱中( $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ )进行干燥处理<sup>[12]</sup>;磷酸二氢钾、氢氧化钠等化学药剂购于国药化学试剂有限公司,均为分析纯。实验中所用溶液均采用去离子水(SYS-I实验室超纯水机)配制。

### 1.2 实验方法

① 利用磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )配制浓度为10 mg/L的含磷储备液,且在室温下密封保存备用。

② 盐泥投加量对除磷影响实验。取5份配制好的含磷溶液各100 mL,向其中分别投加干燥金属盐泥0、10、20、30、50 mg,其中未投加金属盐泥的作为空白对照;25  $^{\circ}\text{C}$ 反应2 h,反应结束后的溶液过0.45  $\mu\text{m}$ 水系微孔滤膜得到分析水样,用于测定残余磷浓度。

③ 吸附动力学实验。取两份配制好的含磷溶液各100 mL,向其中分别投加10、20 mg金属盐泥,与②中实验条件相同,间隔1 h取样一次并测定磷的浓度。

④ 污泥脱水实验。分别取10 mL生化池污泥和生化池、气浮池的混合污泥(各5 mL),过0.45  $\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤纸进行抽滤脱水,记录抽滤时间并测定

脱水量。

⑤ 再生实验。配制不同pH(9、10、11、12、13)的NaOH溶液对干燥金属盐泥进行浸泡再生处理,然后取上述处理后的盐泥各20 mg,并设置一组作为对照组(盐泥未处理),投加到100 mL含磷溶液中,实验条件及步骤同实验②。

### 1.3 分析方法

采用扫描电子显微镜(SEM)观察吸附剂表面形态结构并进行能谱分析;采用PHS-25台式酸度计测定溶液pH;采用哈希DR-6000紫外分光光度计测定磷酸盐浓度;分别使用准一级动力学模型和准二级动力学模型来描述吸附过程。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂的表征

分别在不同放大倍数下对干燥后的金属盐泥进行观察,其形貌如图1所示。由SEM照片可知吸附剂表面粗糙不平,且存在不规则的突起部分。同时,金属盐泥表面的部分孔道也被观察到,孔道结构的存在将更有利于磷酸盐的吸附。

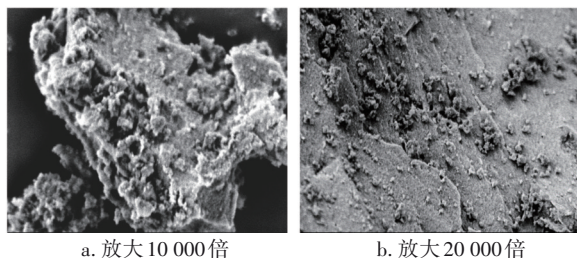


图1 金属盐泥吸附剂的SEM照片

Fig.1 SEM images of metal-containing salt sludge adsorbent

结合EDS分析结果(见图2)可以发现,O、P、Fe和Al元素在盐泥吸附剂表面呈现均匀分布,其中Al和Fe的原子百分比分别为25.4%与1.3%,两者之和远高于P元素的5.7%,说明其表面仍可能含有与磷酸盐进行结合的Al/Fe活性吸附位点<sup>[13]</sup>。

为了进一步证明金属盐泥具有吸附除磷的潜力,取一定量的金属盐泥吸附剂投加到纯水中,经过一段时间的振荡后检测溶液中磷酸盐的含量,验证吸附后的吸附质(磷酸盐)是否会脱落<sup>[14]</sup>。结果表明,吸附剂表面结合的磷酸盐在纯水中存在部分脱落现象,且随吸附剂投量的增大(0.1~0.3 g/L),溶液中磷酸盐浓度相应由(0.02±0.01) mg/L提高到(0.04±0.01) mg/L。这可能是由于吸附剂通过

表面孔道物理吸附的磷酸盐发生了部分脱落,但即使在投加量为0.3 g/L条件下,盐泥先前已经吸附的磷酸盐在溶液中达到释放平衡时,浓度也远低于城镇污水处理厂一级A排放标准,更远低于城镇污水处理厂一般进水浓度(4~7 mg/L),主要是因为其表面P元素的含量较低。当将金属盐泥投加到更高浓度的实际水体时,磷酸盐吸附平衡将向吸附方向偏移,从而实现吸附除磷效果。因此,可以认为资源回收的金属盐泥具有较为优异的除磷应用潜力。

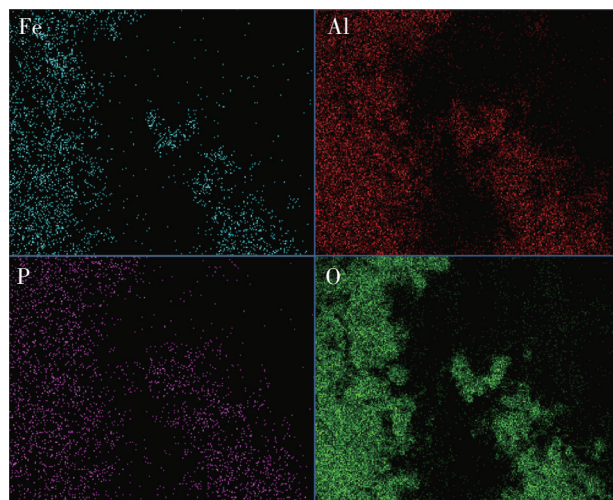


图2 金属盐泥吸附剂能谱分析

Fig.2 Energy spectrum analysis chart of metal-containing salt sludge adsorbent

### 2.2 金属盐泥投加量对吸附除磷的影响

金属盐泥投加量对吸附除磷性能的影响如图3所示。与不投加盐泥的对照组相比,向含磷污水中投加盐泥后,磷酸盐浓度均呈现下降趋势,同时盐泥对磷酸盐的去除率逐步上升,这说明盐泥对磷酸盐具有去除能力。

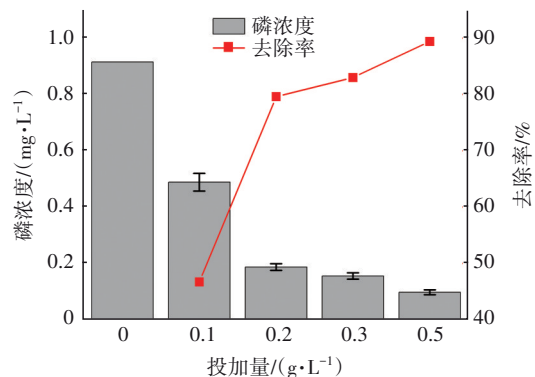


图3 金属盐泥投加量对除磷效果的影响

Fig.3 Effect of metal-containing salt sludge dosage on phosphate adsorption



当盐泥投加量分别为0.1、0.5 g/L时,溶液中的磷酸盐浓度分别降至 $(0.47 \pm 0.03)$ 、 $(0.09 \pm 0.01)$  mg/L。此外,当盐泥投加量由0.1 g/L增加到0.2 g/L时,对磷酸盐的去除率从46.7%大幅升高至79.6%,而进一步提高盐泥投加量,磷酸盐的去除率增幅趋于平缓。这主要是由于吸附剂过量,接近絮凝沉淀除磷的溶解平衡极限,致使部分活性位点未发挥其作用,使得磷酸盐浓度及去除率并未发生明显变化。

### 2.3 吸附动力学

金属盐泥吸附磷酸盐的动力学拟合结果如图4所示。在盐泥投加量为0.2、1 g/L条件下,对磷酸盐的吸附均呈现先快后慢的变化趋势,且最终达到平衡,这与前人报道的多孔材料吸附行为相一致(液膜扩散、孔道内扩散和吸附平衡)<sup>[15]</sup>。此外,当反应时间为200 min时,对磷酸盐的吸附容量就分别达到了7.00、3.72 mg/g,分别达到其平衡吸附容量的85.9%(8.15 mg/g)和58.9%(6.32 mg/g)。

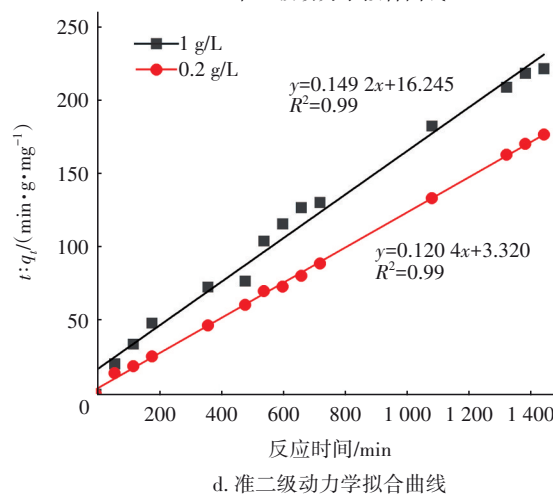
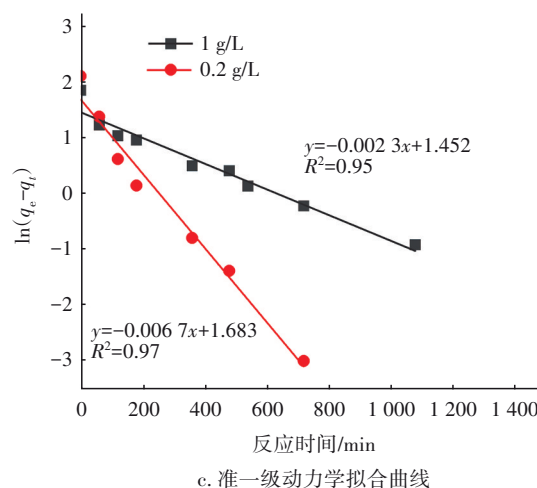
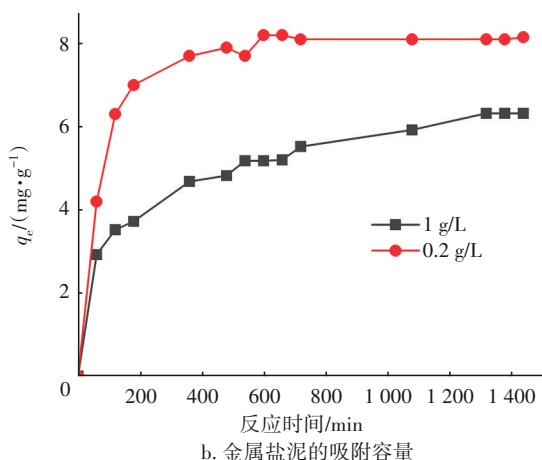
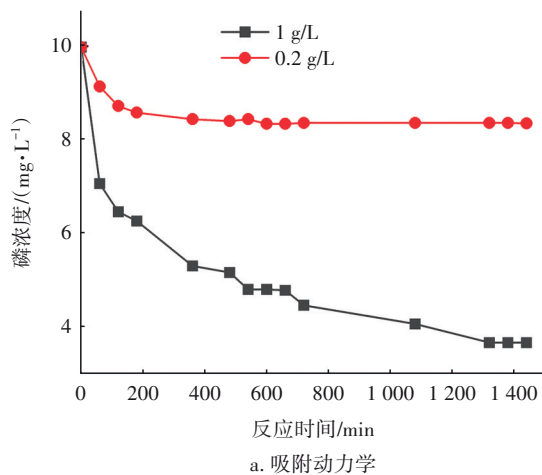


图4 金属盐泥吸附除磷的动力学

Fig.4 Phosphate adsorption kinetics of metal-containing salt sludge

由图4(c)和(d)可知,相较于准一级动力学模型( $R^2 < 0.99$ ),准二级动力学模型能够更好地反映金属盐泥对磷酸盐的吸附行为( $R^2 = 0.99$ ),这同时也说明该吸附过程受两个因素控制,即磷酸盐浓度和盐泥投加量<sup>[16]</sup>,且当盐泥投加量增加时,拟合曲线斜率升高,说明吸附反应速率随着盐泥投加量增加而升高,这也与先前的实验结果一致。综上所述,金属盐泥可作为一种良好的除磷吸附剂。

### 2.4 实际废水除磷效果

选取无锡某污水处理厂生化池和气浮池进水进行吸附实验,两者的进水磷酸盐浓度分别为2.32、0.52 mg/L,结果如图5所示。可以看到,无论是生化池还是气浮池进水,除磷效果都随着盐泥投加量的增加而升高。针对生化池实际进水,当盐泥投加量为0.1 g/L时,吸附一定时间后,磷酸盐浓度

降至 $(1.70 \pm 0.08)$  mg/L,去除率达到 $(27.0 \pm 3.6)\%$ ;随着盐泥投加量提高到 $0.3$  g/L,磷酸盐浓度降至 $(1.06 \pm 0.03)$  mg/L,去除率升至 $(54.5 \pm 1.4)\%$ 。因此,所投加的金属盐泥对高浓度含磷污水表现出优异的除磷能力。

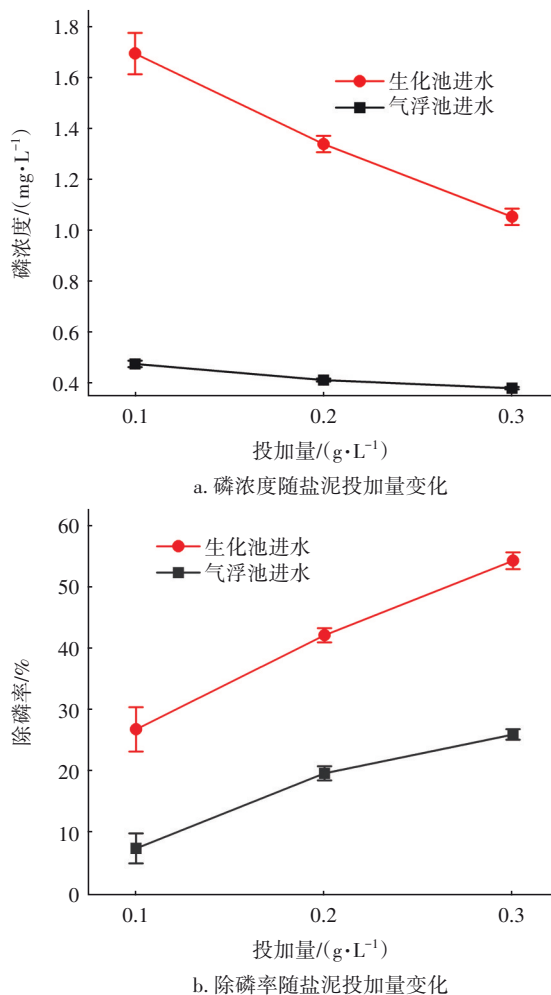


图5 不同金属盐泥投加量下对实际污水的去除效果

Fig.5 Removal effect of actual wastewater under different metal-containing salt sludge dosage

此外,低浓度含磷污水的处理作为目前研究的重点,盐泥同样对其具有较好的除磷能力。针对初始磷酸盐浓度为 $0.52$  mg/L的气浮池进水,盐泥投量为 $0.3$  g/L时磷酸盐的去除率达到 $(26.2 \pm 0.8)\%$ ,最终浓度降至 $(0.38 \pm 0.01)$  mg/L。同时,金属盐泥与生化污泥的混合脱水实验进一步反映了其脱水性能变化。相较于单一生化污泥,混合污泥的脱水水量略微提升,从 $(8.96 \pm 0.08)$  mL提高至 $(9.20 \pm 0.10)$  mL,但其脱水速率则从 $(8.89 \pm 0.63)$  mL/min显著提高到 $(11.76 \pm 0.24)$  mL/min。上述结果表明

气浮池金属盐泥和生化池污泥混合可以有效提升其脱水性能,从而实现污水处理厂污泥脱水阶段的节能降耗。综上,资源化回收的盐泥吸附剂对高/低浓度的实际含磷废水均有明显除磷效果,表现出良好的实际应用潜力。

## 2.5 再生效果

利用不同pH(9~13)的NaOH溶液对金属盐泥进行解吸处理,探究脱附再生能否进一步提高除磷效果,结果如图6所示。当再生溶液pH从9提升至10时,再生后的盐泥吸附剂对磷酸盐的去除率从 $82.3\%$ 升至 $87.0\%$ (均高于原始盐泥的 $79.6\%$ ),这主要是由于碱再生后部分与Fe/Al位点结合的磷酸盐脱落,Fe/Al缺陷位点进一步暴露而使得磷酸盐的去除效率提高。进一步提高再生液pH,盐泥对磷酸盐的去除率呈现下降趋势,当pH为13时降至 $45.4\%$ 。这主要是因为过高pH再生碱液的加入,使得盐泥吸附剂表面的Fe/Al大量脱落,也正是由于活性金属位点的大量减少,使得磷酸盐的吸附去除率明显下降。综上,利用pH=10的碱性溶液可对原始金属盐泥进行有效再生,再生后盐泥吸附剂的除磷性能大幅提升,这为其实际运用奠定了基础。

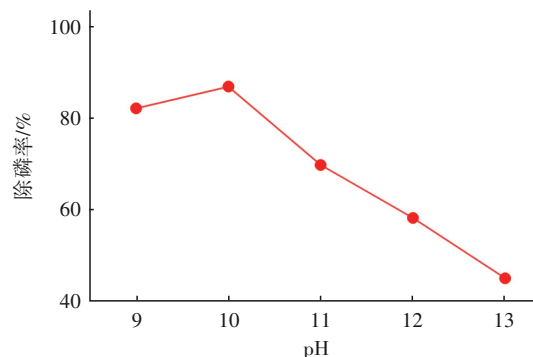


图6 不同pH碱液处理的金属盐泥除磷性能

Fig.6 Phosphate removal performance of metal-containing salt sludge treated by alkali regeneration solutions with different pH

## 3 结论

① 从污水处理厂气浮池中回收的金属盐泥,具有多孔和富含Al/Fe位点的特点,且在纯水中的磷酸盐释放浓度极低,具有优异的除磷潜力。

② 随着金属盐泥投加量的增加( $0.1 \sim 0.5$  g/L),其对磷酸盐的吸附去除率提高( $46.7\% \sim 89.4\%$ ),且吸附过程更符合准二级动力学模型。

③ 金属盐泥对生化池和气浮池进水磷酸盐

(浓度分别为2.32、0.52 mg/L)均具有良好的去除效果,去除率分别为(54.5±1.4)%和(26.2±0.8)%。

④ 金属盐泥经简单再生后,对磷酸盐的去除率达到87.0%,高于原始盐泥的79.6%,显示出较好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] SHAN S, TANG H, YING Z, *et al.* Highly porous zirconium-crosslinked graphene oxide/alginate aerogel beads for enhanced phosphate removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 359: 779–789.
- [2] ZAMPARAS M, ZACHARIAS I. Restoration of eutrophic freshwater by managing internal nutrient loads: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 496:551–562.
- [3] SMITH V H, JOYE S B, HOWARTH R W. Eutrophication of freshwater and marine ecosystems [J]. *Limnology and Oceanography*, 2006, 51(12):351–355.
- [4] ZHANG C, GUISASOLA A, BAEZA J A, *et al.* A review on the integration of mainstream P-recovery strategies with enhanced biological phosphorus removal [J]. *Water Research*, 2022, 212: 118102.
- [5] 黄俊熙,岑玉铭,关宇霆,等. 污水处理过程中除磷加药智能控制系统及应用研究 [J]. *中国给水排水*, 2022, 38(1):104–107.
- HUANG Junxi, CEN Yuming, GUAN Yuting, *et al.* Application of intelligent control system for chemical phosphorus removal in wastewater treatment process [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(1): 104–107 (in Chinese).
- [6] ALI T U, KIM D J. Phosphorus extraction and sludge dissolution by acid and alkali treatments of polyaluminum chloride (PAC) treated wastewater sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 217:233–238.
- [7] WEI X, VIADERO JR R C, BHOJAPPA S. Phosphorus removal by acid mine drainage sludge from secondary effluents of municipal wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2008, 42(13):3275–3284.
- [8] RAZALI M, ZHAO Y Q, BRUEN M. Effectiveness of a drinking-water treatment sludge in removing different phosphorus species from aqueous solution [J]. *Separation & Purification Technology*, 2007, 55(3): 300–306.
- [9] WU B, WAN J, ZHANG Y, *et al.* Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: process fundamentals and removal mechanisms [J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 54(1):50–66.
- [10] 刁寒,艾恒雨,张桂玲,等. 铝基质硅藻土污泥的制备及其吸附除磷效能 [J]. *中国给水排水*, 2020, 36(19): 83–88.
- DIAO Han, AI Hengyu, ZHANG Guiling, *et al.* Preparation of aluminum matrix diatomite sludge and its adsorption and removal efficiency of phosphorus [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(19): 83–88 (in Chinese).
- [11] WU H F, WANG J P, DUAN E G, *et al.* Phosphorus removal by adsorbent based on poly-aluminum chloride sludge [J]. *Water Science and Engineering*, 2020, 13(3):193–201.
- [12] 吴慧芳,胡文华. 聚合氯化铝金属盐泥吸附除磷的改性研究 [J]. *中国环境科学*, 2011, 31(8):1289–1294.
- WU Huifang, HU Wenhua. Adsorption removal of phosphorus from aqueous solution using modified polyaluminum chloride sludge [J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(8):1289–1294 (in Chinese).
- [13] SHI W, FU Y, WEI J, *et al.* Enhanced phosphate removal by zeolite loaded with Mg-Al-La ternary (hydr) oxides from aqueous solutions: performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 33–44.
- [14] ZHAO Y, GUO H X, HAN H G, *et al.* Adsorptive behavior of prepared metal-organic framework composites on phosphates in aqueous solutions [J]. *Adsorption Science and Technology*, 2021(5):1–10.
- [15] HUANG C, ZHANG H C, ZHENG K K, *et al.* Two-dimensional hydrophilic ZIF-L as a highly-selective adsorbent for rapid phosphate removal from wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 785:147382.
- [16] SHAN S J, WANG W, LIU D M, *et al.* Remarkable phosphate removal and recovery from wastewater by magnetically recyclable  $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397:122597.

作者简介:费荣鑫(1999–),男,江苏泰州人,硕士研究生,主要从事污水深度除磷研究。

E-mail:jn\_feirongxin@163.com

收稿日期:2022-03-07

修回日期:2022-04-08

(编辑:李德强)