

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.21.015

酸化法回收高效沉淀池污泥中的铝及其除磷效能

王学科^{1,2}, 张春苗¹, 李彩然¹, 赵子汇¹, 汪诚文²

(1. 天津壹新环保工程有限公司, 天津 300403; 2. 清华大学 环境学院, 北京 100084)

摘要: 为提高铝的回收率,从高效沉淀池污泥的特点出发,采用酸化法浸出高浓度的铝进行回收利用。探究了pH、反应时间对铝浸出浓度的影响,并利用高浓度铝回收液作为除磷药剂考察其对污水中磷的去除效果。结果表明,酸化pH越低,铝浸出浓度越高;当酸化30 min时,反应基本完成,后续铝浸出浓度基本不变;回收液中铝浓度可高达3 000 mg/L,当其添加量为2.0%时,对污水中磷的去除效果显著,去除率可达86.3%。对铝进行回收可以减少污水厂中聚合氯化铝(PAC)的投加量,降低污水厂的实际运行成本。

关键词: 高效沉淀池污泥; 酸化法; 铝回收; 除磷

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)21-0094-05

Recovery of Aluminum in Sludge from High Efficiency Sedimentation Tank by Acidification Method and Its Phosphorus Removal Performance

WANG Xue-ke^{1,2}, ZHANG Chun-miao¹, LI Cai-ran¹, ZHAO Zi-hui¹,
WANG Cheng-wen²

(1. Tianjin Raising Environmental Protection Engineering Co. Ltd., Tianjin 300403, China;

2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: High-concentration aluminum was leached and recovered by acidification method according to the characteristics of sludge from high efficiency sedimentation tank, so as to improve the recovery rate of aluminum. The effects of pH and reaction time on the leaching concentration of aluminum were investigated, and the removal performance of phosphorus from wastewater was explored by using the recovered high-concentration aluminum liquid as the phosphorus removal agent. The aluminum leaching concentration increased with the decrease of acidification pH. After acidification for 30 min, the reaction was basically completed, and the subsequent leaching concentration of aluminum tended to be stable. The concentration of aluminum in the recovered liquid was as high as 3 000 mg/L. When the dosage of the recovered liquid was 2.0%, the removal performance of phosphorus in wastewater was remarkable, and the removal rate reached 86.3%. The recovery of aluminum can decrease the dosage of polymeric aluminum chloride (PAC) in the wastewater treatment plant and reduce its operating cost.

Key words: sludge from high efficiency sedimentation tank; acidification method; recovery of aluminum; phosphorus removal

随着中国城镇化进程的加快以及经济的高速发展,市政污水处理厂污泥的产量逐年增加。目前,市政污水厂应用最广泛的核心生物处理工艺为活性污

泥法,其不同环节产生的污泥种类也大不相同,主要可以分为初沉污泥、二沉池剩余污泥及高效沉淀池化学污泥^[1]。污水经过活性污泥法处理后,其中

的大部分磷、氨氮等已经被去除,但是随着出水指标的日益严苛,一般需增加高效沉淀池,并投加大量的絮凝剂进行化学除磷。硫酸铝、聚合氯化铝(PAC)等铝盐是我国市政污水处理厂应用最为广泛的絮凝沉淀剂,其主要作用是深度去除污水中的磷、SS等^[2]。将铝盐投加到污水中,经过一系列的絮凝反应,沉淀后会形成大量的污泥,因此高效沉淀池污泥中的铝含量较高,一般在15%~40%^[3]。污水厂中PAC投加量(以 Al_2O_3 计)在30~50 mg/L之间^[4-5],目前我国市政污水处理总量约为 $1.6\times 10^8 \text{ m}^3/\text{d}$ ^[6],即每年消耗的铝盐絮凝剂约为 $292\times 10^4 \text{ t}$,如果按照PAC的单价为2 000元/t计,则PAC每年的成本约为58亿元。

铝是自然界中最常见的一种金属,人体吸入的绝大部分铝可以通过代谢活动排出,但是如果摄入量过多,则会对身体造成一定损害。研究显示,摄入过量的铝会导致中枢神经系统紊乱,造成一定程度的脑部疾病^[7]。因此,市政污泥中的铝如果不能及时进行回收利用,则会随着污泥的任意处理而给周围环境带来二次污染,并随着植物的代谢等活动进入人体,给身体健康带来威胁。

1 污泥中铝的回收

1.1 铝的回收方法

污泥中铝的回收主要包括酸化法、碱化法、离子交换萃取法及组合膜法等^[3]。

1.1.1 酸化法

酸化法即将污泥与酸(硫酸、盐酸等)结合,在适宜的pH条件下,利用酸将污泥中的铝元素溶出,回收其中的铝盐产品。酸化法主要包括污泥脱水、酸化处理和分离净化3个步骤^[8]。研究显示,pH越低,酸化溶解污泥中铝的能力越强,铝的回收率越高^[9]。酸化法操作较为方便简单,铝的溶出和回收率较高。

1.1.2 碱化法

由于铝为两性金属,在酸性和碱性条件下都能溶解为盐,因此选择氢氧化钠等碱性物质来溶解污泥,回收其中的铝盐产品。该方法和酸化法相似,但是由于氢氧化钠等物质的价格高于酸,因此,碱化法的成本较高^[10]。

1.1.3 离子交换萃取法

离子交换法分为离子交换萃取法和离子交换

树脂法两种。离子交换萃取法实际上是一种液液提取法,其主要是从经酸化的污泥中分离和浓缩铝盐,并回收利用。而离子交换树脂法则主要利用弱电解的羧酸盐阳离子交换树脂提取酸化污泥中的铝盐混凝剂,主要分为酸化—洗提—吸附—树脂再生等步骤。虽然该方法能够得到纯度和色度较好的铝盐回收产品,但是回收方法复杂,过程控制困难。

1.1.4 组合膜法

组合膜法的核心是利用一种聚四氟乙烯膜,复合膜中嵌入细小的球形颗粒,该小颗粒对铝离子具有很强的亲和力,起到交换剂的作用。主要分为吸附和解吸(膜的再生)两步。该方法在回收铝时具有很强的选择性,可以提升铝回收产品的纯度,降低杂质含量,但是应用较为复杂,成本较高。

1.2 净水污泥中铝的回收研究

魏美洁等^[11]利用超声波和酸协同对净水污泥中的铝盐混凝剂进行了回收,当回用混凝剂投加量为20 mg/L时,对印染废水COD、色度和SS的平均去除率分别可以达到37.46%、72.97%和86.10%,满足排放要求。王宁^[10]对水处理污泥中的铝盐和铁盐进行了回收条件和回用效果探究,最佳酸化pH为2.5,回收率在80%左右,同时回收的混凝剂对浊度和总磷有很好的去除效果。

2 材料和方法

2.1 仪器和试剂

仪器:Agilent5110电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)、舜宇恒平752型紫外分光光度计、上海越平PHS-25酸度计、COD恒温加热器等。

试剂:硫酸、盐酸、硝酸、钼酸铵、磷酸二氢钾、抗坏血酸、醋酸、硫酸铝钾等。

2.2 试验方法

由于盐酸和硝酸会造成水体中氯离子和硝态氮浓度的升高,同时处理达标较为困难,因此试验选择使用硫酸。而高浓度的硫酸会导致局部反应放热,影响试验结果,因此选择了体积分数为20%的稀硫酸。

试验污泥为天津市武清区壹帆污水厂高效沉淀池污泥,该污水厂的处理规模为 $1.5\times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,采用 $\text{A}^2\text{O}+\text{AO}$ 工艺,除磷药剂采用PAC,具体工艺流程见图1。

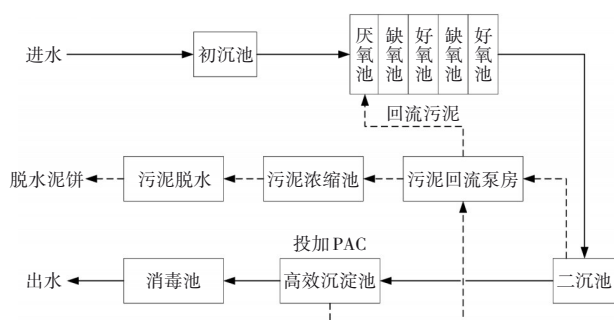


图1 污水处理流程

Fig.1 Sewage treatment process

取样后的污泥,首先在1 L烧杯中进行初步重力浓缩,浓缩后污泥的基本性质为含水率 $=(98.7 \pm 0.2)\%$ 、 $\text{pH}=7.6$ 、 $\text{VSS}=(20.1 \pm 2)\%$ 。每组试验重复进行3次。

2.2.1 酸化pH的影响

取100 g浓缩后的高效沉淀池污泥,加入20%稀硫酸分别调pH至1.5、2.0、2.5和3.0,搅拌30 min,反应完成后分别加入600 g水并搅拌,然后静置20~30 min后将上清液和底部的污泥分开,利用ICP测量上清液中的铝浓度。

2.2.2 酸化反应时间的影响

取100 g高效沉淀池污泥,加入20%稀硫酸调pH至2.0,分别搅拌10、20、30和40 min,反应完成后分别加入600 g水并搅拌,倒入1 L量筒中静置,每隔10 min读取底部的污泥体积,至污泥体积不再变化为止,然后将上清液分离,利用ICP测量上清液中的铝浓度。

2.2.3 高浓度铝回收液除磷

根据2.2.1节和2.2.2节试验,回收带有高浓度铝的上清液,并以此作为污水厂前端的除磷药剂。取天津市武清区壹帆污水厂进水,向其中投加上述回收液,投加比例分别为0.5%、1.0%和2.0%,搅拌反应30 min后,沉淀并过滤,取滤液放入玻璃烧杯中,利用紫外分光光度计测量污水中总磷浓度的变化(测量原水总磷时也过滤)。

3 结果与讨论

3.1 pH对铝浸出浓度的影响

酸化pH对上清液中铝浓度的影响见图2。可知,随着高效沉淀池污泥酸化pH的降低,铝浸出浓度逐渐升高。当酸化pH=1.5时,铝的浸出浓度最高,但此时硫酸的用量为酸化pH=2.0时的1.5倍,

明显高于其他pH变化所需用量,且当酸化pH=2.0时,铝浸出浓度已经很高,综合考虑药剂用量和工艺成本,可以将酸化pH确定为2.0。

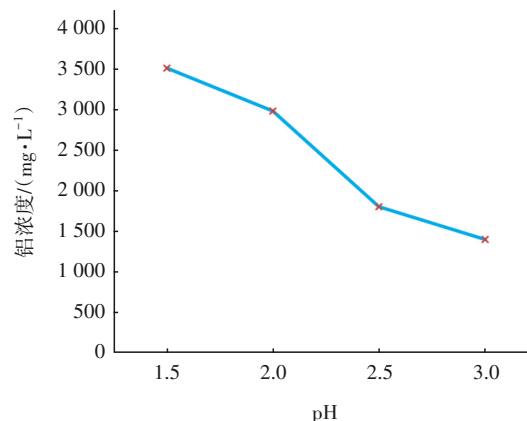


图2 pH对铝浸出浓度的影响

Fig.2 Effect of pH on aluminum leaching concentration

3.2 反应时间对铝浸出浓度的影响

反应时间对上清液中铝浓度的影响见图3。

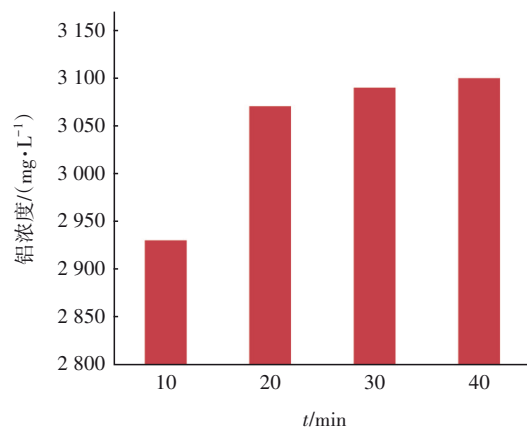


图3 反应时间对铝浸出浓度的影响

Fig.3 Effect of reaction time on aluminum leaching concentration

由图3可知,随着反应时间增加,溶液中铝浸出浓度升高。当反应30 min后,上清液中的铝浸出浓度基本达到平衡,继续延长酸化反应时间,铝浸出浓度基本不再增加。反应时间对沉降性能的影响如表1所示。可知,随着酸化时间增加,污泥体积逐渐增大,当反应30 min时,污泥体积最大,继续增加酸化反应时间,污泥体积反而下降。而经过酸化后的污泥基本在静置10 min内即可完成泥水的分离,并达到稳定。因此可以推断在酸化30 min时反应达到平衡,经过10 min污泥即可完成静沉,沉降性能最好。

表1 反应时间对沉降性能的影响

Tab.1 Effect of reaction time on settlement performance mL

项 目	污泥体积			
	酸化时间 10 min	酸化时间 20 min	酸化时间 30 min	酸化时间 40 min
静置时间 10 min	62	62	68	65
静置时间 20 min	62	62	68	65

3.3 高浓度铝回收液的除磷效果

根据对天津市武清区壹帆污水厂的实际调研可知,处理 $1\times 10^4\text{ m}^3$ 污水会产生高效沉淀池浓缩污泥40 t/d。结合3.1节和3.2节的试验结果测算,理想状态下经过本工艺处理后产生含铝上清液占污水厂进水的最高比例在2%左右,因此选择3个比例即0.5%、1.0%和2.0%,向污水中投加高浓度铝回收液(铝浓度为3 000 mg/L),反应沉淀后过滤得到上清液,测量其指标的变化,结果如表2所示。

表2 高浓度铝回收液的除磷效果

Tab.2 Effect of phosphorus removal of recovery solution with high concentration aluminum

项 目	原水/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	投加比 例/%	投药后上清液/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	磷去除 率/%
TP	4.16	0.5	2.71	34.9
	4.16	1.0	1.83	56.0
	4.16	2.0	0.57	86.3
碱度	535.90	0.5	512.90	—
	535.90	1.0	466.90	—
	535.90	2.0	417.47	—
COD	104.41	0.5	100.10	—
	104.41	1.0	93.20	—
	104.41	2.0	84.75	—
氨氮	55.00	0.5	55.00	—
	55.00	1.0	55.00	—
	55.00	2.0	55.10	—

当污水中高浓度铝回收液的投加比例为2.0%时,磷去除率可以达到86.3%,除磷效果显著,且对污水中氨氮、COD及碱度的影响不显著,对后续污水处理工艺的运行影响较小。

4 结论

① 高效沉淀池污泥中铝含量较高,利用硫酸对其进行酸化处理,可以将其中的金属铝等溶出,得到含有高浓度铝的回收液,其可作为除磷药剂循

环利用。

② 酸化pH越低,高效沉淀池污泥中的铝浸出浓度越高。当酸化pH=1.5时,硫酸的用量为酸化pH=2.0时的1.5倍,明显高于其他pH变化所需用量,且当酸化pH=2.0时,铝浸出浓度已经很高,综合考虑药剂用量和工艺成本,可以将酸化pH确定为2.0。

③ 高效沉淀池污泥中铝的浸出浓度随着酸化反应时间的增加逐渐升高,当酸化反应30 min后,浸出浓度变化不大。

④ 含有高浓度铝的回收液对污水中磷的去除效果显著,当投加比例为2.0%时,除磷效果最好。在实际工艺运行中投加回收液可减少药剂PAC的投加量,降低运行成本,具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 陈红霞. 生活污泥处理与处置技术的研究进展[J]. 山西化工, 2021, 41(1): 190-192.
CHEN Hongxia. Research progress of domestic sludge treatment and disposal technology[J]. Shanxi Chemical Industry, 2021, 41(1): 190-192 (in Chinese).
[2] 姜应和, 张发根. 化学污泥中铝盐混凝剂的回用[J]. 环境科学与技术, 2003, 26(1): 38-39, 62.
JIANG Yinghe, ZHANG Fagen. Recycling aluminum coagulant from chemical sludge [J]. Environment Science and Technology, 2003, 26(1): 38-39, 62 (in Chinese).
[3] 尹启超. 净水污泥中铝盐混凝剂的回收与资源化再利用研究[D]. 苏州: 苏州科技学院, 2010.
YIN Qichao. Coagulant Recycling from Water Purification Plant Sludge [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2010 (in Chinese).
[4] 陈静, 何绪文, 张书武, 等. 聚合氯化铝絮凝剂深度除磷实验研究[J]. 环境工程学报, 2007, 1(8): 31-34.
CHEN Jing, HE Xuwen, ZHANG Shuwu, et al. Experimental study on enhancing phosphorus removal by polyaluminum chloride [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(8): 31-34 (in Chinese).
[5] 刘洋. 城市污水处理厂化学强化除磷投药量(Fe/P)与

- 残余磷浓度的关系研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2020.
- LIU Yang. Study on the Relationship between the Dosage (Fe/P) of Chemical Enhanced Phosphorus Removal and the Residual Phosphorus Concentration in Municipal Sewage Treatment Plant [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2020 (in Chinese).
- [6] 费荣鑫, 向力, 黄筹, 等. 污水处理厂金属盐泥资源化回收及其吸附除磷性能[J]. 中国给水排水, 2022, 38(23): 1-6.
- FEI Rongxin, XIANG Li, HUANG Chou, *et al.* Adsorption removal of phosphate in wastewater by metal-containing salt sludge recovered from WWTP [J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(23): 1-6 (in Chinese).
- [7] 曹云. 铝对人体健康影响及面制食品中铝添加量和测定的研究进展[J]. 河南预防医学杂志, 2015, 26(5): 353-357.
- CAO Yun. Research progress of aluminum on human health and addition level and determination in noodle food [J]. Henan Journal of Preventive Medicine, 2015, 26(5): 353-357 (in Chinese).
- [8] FULTON G P. Recovery alum to reduce waste-disposal costs [J]. Journal American Water Works Association, 1974, 66(5): 312-318.
- [9] ABDO M S E, EWIDA K T, YOUSSEF Y M. Recovery of alum from wasted sludge produced from water treatment plants [J]. Journal of Environmental Science and Health, 1993, 28(6): 1205-1216.
- [10] 王宁. 水处理污泥中铝盐、铁盐回收利用的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- WANG Ning. Study on Recovery and Reuse of Aluminum and Iron Coagulants from Water and Wastewater Treatment Sludges [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007 (in Chinese).
- [11] 魏美洁, 丁曙东, 王东田, 等. 净水污泥中回收的混凝剂处理印染废水的中试研究[J]. 中国给水排水, 2013, 29(11): 110-112.
- WEI Meijie, DING Shudong, WANG Dongtian, *et al.* Application of coagulant recovered from water treatment sludge for treatment of printing and dyeing wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(11): 110-112 (in Chinese).

作者简介: 王学科(1975-), 男, 天津人, 博士研究生, 高级工程师, 主要从事环保工程工作。

E-mail: wxk_eww@163.com

收稿日期: 2022-07-26

修回日期: 2022-12-10

(编辑: 沈靖怡)

依法划定河湖管理范围
严格水域岸线水生态空间管控