

污水处理厂含重金属物化污泥资源化回收及其吸附除磷性能分析

丁逸宁^{1, 2} 周伟坚^{1, 2} 邓德珩^{1, 2} 吴世刚^{1, 2}

1. 生态环境部华南环境科学研究所 广东广州 510000

2. 广州华科环保工程有限公司 广东广州 510000

摘要: 污水处理厂在实际发展运行过程中会遇到大量的富营养化水体, 其中含有大量的氮磷元素, 现阶段生物法和化学沉淀法较为常见, 但实际处理成本极高, 因此资源化回收成为当前的重点内容。基于此, 本文结合实际数据信息, 通过具体的实验数据判断污水处理厂含重金属物化污泥资源化回收及其吸附除磷性能, 明确具体的吸附效果、吸附性能, 找到最为科学合理的投加方案, 为后续污水处理厂的高效运行奠定良好的基础。

关键词: 污水处理厂; 含重金属物化污泥; 除磷性能; 资源回收

Resource recovery of heavy metal containing physicochemical sludge from sewage treatment plants and analysis of its adsorption and phosphorus removal performance

Yining Ding^{1,2}, Weijian Zhou^{1,2}, Deheng Deng^{1,2}, Shigang Wu^{1,2}

1. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou City, Guangdong Province 510000

2. Guangzhou Huake Environmental Protection Engineering Co., Ltd. Guangzhou 510000, Guangdong Province

Abstract: In the practical development and operation of wastewater treatment plants, they often encounter nutrient-rich water bodies containing significant amounts of nitrogen and phosphorus elements. Currently, biological and chemical precipitation methods are commonly used for treatment, but they come with high operational costs. Consequently, resource recovery has become a primary focus. In light of this, this paper, using actual data and information, assesses the resource recovery potential of heavy-metal-containing physicochemical sludge from wastewater treatment plants and its adsorption capacity for phosphorus. It aims to determine specific adsorption effects and performance, identifying the most scientifically reasonable dosing strategy. This research lays a solid foundation for the efficient operation of wastewater treatment plants in the future.

Keywords: Sewage Treatment Plant; Physicochemical Sludge Containing Heavy Metals; Phosphorus Removal Performance; Resource Recovery

引言:

从污水处理厂近年来的工作情况来看, 在污水处理过程中, 会产生大量的含重金属物化污泥, 尤其是随着化学除磷药剂的大量使用, 需要对这一生成物进行系统化的回收利用。通过对污水处理厂含重金属物化污泥资源化回收及其吸附除磷性能分析, 借助相关数据, 结合具体的数学模型, 判断去除效率和去除效果, 提高含重金属物化污泥的综合性能, 让污水处理厂得到更好的

发展。

一、试验背景

近年来, 随着工业的快速发展, 我国磷资源开采过度, 导致大量的磷排放到环境中, 造成了严重的环境问题。同时, 城市污水中含有大量的金属离子, 在微生物的作用下会转化为磷酸盐, 导致水体富营养化。因此, 处理城市污水时, 需要考虑到对磷的处理和回收利用问题。含重金属物化污泥是污水处理过程中产生的固体废

弃物。城市污水处理厂产生的盐泥主要有铁、锌、锰和铜等金属离子^[1]。目前,国内外对于含重金属物化污泥资源化利用的研究主要集中在盐泥中铁、锌、锰等元素的回收上,主要是利用高温煅烧、湿式氧化等工艺对盐泥进行改性处理以提高其吸附性能。比如:采用碱浸—磁选技术对含有铁、锌、锰离子的盐泥进行了回收,利用硫酸作为沉淀剂对盐泥进行处理,使其铁、锰元素的回收利用率达到了98%。有以含铝和镁金属元素为主的盐泥为原料,通过高温煅烧工艺制备出了具有高吸附性能的铁盐和镁盐材料,还有以含锰盐泥水解后得到的沉淀物为原料制备出了一种用于吸附除磷的新型材料。

对于盐泥中金属元素回收与资源化利用方法以及金属元素在吸附除磷中的应用研究较少。为了进一步了解污水处理厂含重金属物化污泥资源化回收及其吸附除磷性能,以某污水处理厂盐泥为原料,通过湿式氧化工艺对盐泥进行改性处理,探讨了不同金属回收量下盐泥对磷的吸附性能及影响因素,优化了含重金属物化污泥吸附除磷工艺条件,明确了含重金属物化污泥资源化利用工作的具体开展方式,为城市污水处理厂盐泥资源化利用提供参考。目前,我国大多数污水处理厂的污泥是由原污泥脱水、浓缩后,采用焚烧炉焚烧处理的。随着我国工业化进程的不断加快,对污水处理厂污泥产生量也不断增加,但由于污泥性质的特殊性,焚烧处理会导致大量的污染物进入大气环境中。随着我国城市建设和人口数量快速增加,每年会有大量污水处理厂产生大量污泥。随着工业化和城市化进程加快,导致我国每年产生的污泥量也不断增加。据统计,2017年我国城市污水处理厂产生的污泥约为300多万吨,其中绝大部分是由原污泥脱水后产生的干化污泥。

二、试验分析

1. 试验准备

针对某污水处理厂的含重金属物化污泥(含铝、镁),采用湿式氧化工艺处理,对铁、锌、锰和铜进行回收。通过正交试验优化工艺条件,分析不同金属回收量下的盐泥吸附除磷效果,确定最优工艺条件。盐泥样品来源于某污水处理厂,主要化学成分包括:SiO₂、CaCO₃、Mg(OH)₂等,化学成分见表1。本研究以某污水处理厂重金属含量较高的含重金属物化污泥(含铝、镁)为研究对象,对其进行成分分析和成分测定。该污水处理厂原设计处理规模为5万t/d,日处理污水约20万m³;实际处理规模为2万t/d。对原泥水进行化学分析后可知,含重金属物化污泥中主要含有铝、铁、锌、

锰、铜等重金属离子。含重金属物化污泥中铝含量达到了3.21%~7.40%,铁含量为6.76%~10.30%,锌含量为2.21%~8.30%。含重金属物化污泥中镁含量达到了8.61%~13.64%。含重金属物化污泥中铜含量达到了1.55%~6.00%。此外,含重金属物化污泥中含有少量的硫和氮。由此可以看出,该污水处理厂所产含重金属物化污泥中含有大量的重金属元素和部分硫、氮等元素。

表1 盐泥含量

化学成分	NaCl	Mg(OH) ₂	CaCO ₃	BaSO ₄	不溶于酸 的物质
大概 含量	15% ~ 20%	15% ~ 20%	5% ~ 10%	30% ~ 40%	10% ~ 15%

试验用水来自污水处理厂的工艺水,采自厂区附近的天然河水。试验样品为含铝、镁的金属盐。其中,含重金属物化污泥中含有大量的铁、锌、锰、铜等元素,其中铁的含量高达70%。试验中使用的盐泥经过预处理后,用于具体的试验。

试验主要采用湿式氧化工艺对盐泥进行处理,具体操作如下:首先将经过碱浸预处理后的盐泥在一定的温度下进行不同时间的湿式氧化处理,待处理后的盐泥与FeSO₄溶液混合并经离心分离得到沉淀。将沉淀用去离子水洗涤后,加入无水乙醇,经超声清洗后烘干备用。在室温条件下将硫酸铜溶液在不同的时间下进行超声处理,过滤得到硫酸铜沉淀。在室温条件下将制备好的硫酸铜溶液加入Na₂SiO₃溶液中,超声提取40min,过滤得到含Cu(OH)₂的滤液,在此滤液中加入NaOH溶液进一步除去Cu²⁺等杂质,得到含有Cu(OH)₂和Cu²⁺的硫酸铜沉淀。采用湿式氧化工艺处理含铝、镁含重金属物化污泥后,再对铁、锌、锰和铜进行回收。铁盐泥加入量为质量分数10%,氧化时间10min。锌盐泥加入量为质量分数8%,氧化时间10min。锰盐泥加入量为质量分数3%,氧化时间10min。铜盐泥加入量为质量分数5%,氧化时间10min。对铁、锌和铜回收后的盐泥进行处理,分别获得铁盐泥、锌盐泥和铜盐泥样。

$$\phi = \frac{\lambda}{W} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{\eta}{W} \quad (2)$$

$$\theta = \frac{\lambda}{W \times G} \quad (3)$$

$$\psi = \frac{\eta}{W \times G} \quad (4)$$

ϕ 为总氮去除量; β 为总磷去除量; W 为污水处理

面积, λ 为总氮去除量, η 为总磷去除量, G 为工艺运行时间; θ 为总氮去除速率; ψ 为总磷去除速率。

2. 试验方法

在湿式氧化工艺中, 将含铝、镁含重金属物化污泥作为反应原料, 加入一定浓度的氧化剂溶液, 在一定温度下进行氧化处理。溶液中的反应产物通过过滤、洗涤和干燥得到。反应过程中产生的固体废物通过收集、干燥和粉碎得到最终产品。氧化处理后含重金属物化污泥中的杂质大部分得到了去除, 含重金属物化污泥中铁、锌、锰和铜的含量都有了不同程度的降低, 其中, 铁盐泥中铁的含量降低了96%以上, 锌和锰含量分别降低了77%和70%以上。盐泥中的铁和锰大部分以硫酸亚铁、硫酸锌等形式存在, 但大部分是以单质形式存在。铜盐泥中铜的含量也有了一定程度的降低, 其中铜以单质形式存在。将回收后的盐泥与一定量的石灰混合, 在50℃左右搅拌, 并将盐泥放置在搅拌罐中, 加入一定量的NaOH溶液调节pH值。在搅拌速度为250r/min、搅拌时间为2h、NaOH浓度为12%的条件下, 将盐泥放置1h后, 再用电动搅拌机搅拌1h, 直至盐泥呈糊状。将搅拌好的盐泥用滤纸过滤后得到滤液, 滤液中含有大量的石灰粉末。滤液在50℃时进行浓缩, 将浓缩液置于反应釜中, 向其中加入一定量的NaOH溶液, 并将其加热至80℃左右。此时反应釜中的反应液不断沸腾, 溶液中的氢离子不断与铁、锌、锰、铜等金属离子反应生成沉淀。当反应釜中的溶液浓度达到饱和时停止加热并冷却, 然后过滤得到盐泥。通过污泥脱水实验、再生实验、吸附动力学实验以及盐泥投加量对除磷影响实验, 综合判断溶液pH值对吸附除磷的影响, 完成除磷率的测定, 计算得到吸附动力学模型和吸附等温线模型。试验结果与讨论分析采用激光粒度分析仪测定盐泥的粒径分布, 用扫描电镜分析了含重金属物化污泥的形貌, 采用X射线衍射仪分析了含重金属物化污泥的化学成分。

3. 综合分析

试验结果表明, 随着含重金属物化污泥回收量的增加, 盐泥对磷的吸附容量逐渐增大。当金属回收量为40%时, 盐泥对磷的吸附容量达到了最大值, 为20.65mg/g。当金属回收量为50%时, 盐泥对磷的吸附容量达到了最大值, 为27.23mg/g。此时, 在含重金属物化污泥中加入10% Na₂CO₃溶液时, 盐泥对磷的吸附容量较高。同时, 通过分析对比可知, 当金属回收量为40%、50%时, 盐泥对磷的吸附主要是通过吸附剂表面的化学作用进行的。当pH值小于6、温度高于30℃时, 盐泥对

磷的吸附率随着pH值增大而减小。当pH值大于9、温度高于40℃时, 盐泥对磷的吸附率随着pH值增大而减小。在pH值为6~9之间、温度在30℃~40℃之间时, 盐泥对磷的吸附率较高。

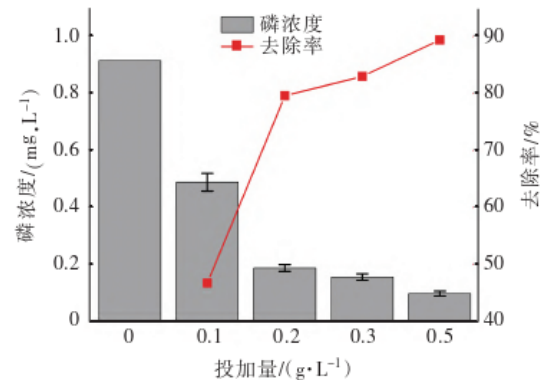


图1 含重金属物化污泥投加量对除磷效果的影响

三、结果讨论

在最佳工艺条件下, 盐泥中铁和锌的回收率分别为70.56%和77.32%, 铜的回收率为57.10%。最佳工艺条件下, 盐泥对磷的吸附容量为81.75mg/g, 对其他金属离子的吸附容量均低于10mg/g。含重金属物化污泥可作为一种新型高效除磷吸附剂, 具有较高的工业应用价值^[2]。盐泥中铁、锌、锰和铜的回收率分别为70.56%、77.32%、57.10%和57.10%, 铁盐的回收率大于锌盐, 锰盐回收率小于锌盐。盐泥中除铁外, 其他金属离子的回收率均大于95%。盐泥中金属元素含量从高到低依次为铁、锌、锰、铜, 其中铁的含量最高。盐泥对磷的吸附容量为81.75mg/g, 对其他金属离子的吸附容量均低于10mg/g, 具有很好的应用前景。在最佳工艺条件下, 盐泥对磷的吸附过程符合准二级动力学方程和Langmuir方程, 相关系数均大于0.998, 说明盐泥对磷的吸附过程为单分子层吸附。在废水中金属离子质量浓度小于10mg/L时, 盐泥可作为一种新型高效除磷吸附剂^[3]。

从盐泥的物化特性分析可知, 盐泥中含有大量的金属离子。根据盐泥的物理化学性质和元素组成分析结果可知, 盐泥中主要含有Fe、Cu、Zn等金属元素, 且以游离状态存在于盐泥中。因此在处理含铁和铜的金属盐类时可以采用湿式氧化工艺进行处理。对湿式氧化后的盐泥进行回收时, 需要控制反应温度、时间以及硫酸亚铁用量等条件, 才能实现金属盐的有效回收^[4]。为使盐泥中金属盐的含量达到要求, 需要控制反应温度为30℃, 反应时间为30min, 硫酸亚铁用量为50g/L。在上述条件下, 得到的金属盐含量分别为: 铁22.98%、锌11.76%、锰6.12%、铜0.59%。在温度为30℃, 反应时间为30min

时, 盐泥中的铁和锌含量较高, 可作为工业原料使用。

在pH值=7时, 盐泥对磷的吸附效果最好, 吸附量最高。而随着pH值的增加, 盐泥对磷的吸附能力逐渐下降。这是由于溶液中磷的存在会和盐中的其他离子形成竞争吸附, 使盐泥对磷的吸附能力降低。为了探究盐泥对磷的吸附性能, 选取了在其他条件相同的情况下, 4种不同pH值的溶液进行吸附试验。在实际污水处理过程中, 由于污水水质情况复杂多样、原水水质水量变化大等原因, 在实际工作中很难控制出水水质达标。因此针对污水处理厂排放出水进行除磷是一项长期、复杂、重要且具有挑战性的工作。

四、总结

综上所述, 从城市内污水处理厂发展现状来看, 在投加化学药剂后, 虽然除磷效果得到提高, 但还需要对具体的除磷性能、除磷效果展开综合性分析, 以此找到最优的污水处理厂运行效果。从具体的试验和计算情况来看, 回收得到的含重金属物化污泥在除磷上优势突出,

去除效果和去除率均达到了基本要求, 但在实际应用过程中, 还需要对含重金属物化污泥进行再生处理, 从而让去除率得到进一步的提高, 助力污水处理厂得到进一步运行。

参考文献:

- [1]洪毅怡晖, 何强, 皇甫小留等.化学除磷药剂对城市污水处理厂的磷去除特性[J].中国给水排水, 2023, 39(09): 18-25.
- [2]费荣鑫, 向力, 黄筹等.污水处理厂含重金属物化污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.
- [3]陈珺, 赵荣生, 杨廷光等.慈溪东部污水处理厂化学除磷工艺模拟与实时控制[J].给水排水, 2022, 58(04): 56-60.
- [4]吴永伟.工业集控区污水处理厂金属工艺管道腐蚀分析及措施[J].皮革制作与环保科技, 2021, 2(18): 105-106.