

韩小蒙, 马艳, 周新宇. 水厂铝盐污泥为除磷填料的雨水径流污染控制技术[J]. 净水技术, 2021, 40(1):23-27.

HAN X M, MA Y, ZHOU X Y. Technology of pollution control for rainwater runoff with phosphorus adsorption particles made by alum sludge[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(1):23-27.



扫我试试?

水厂铝盐污泥为除磷填料的雨水径流污染控制技术

韩小蒙, 马艳, 周新宇

(上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司, 上海 200082)

摘要 针对金泽水源地雨水径流磷污染控制需求,以及现有雨水处理技术中传统填料对溶解性磷的去除率有待进一步提高的问题,开发出以给水厂污泥为基材的除磷颗粒,并通过低浓度、短时间、少用量的盐酸浸泡改性强化了除磷效果。当使用改性除磷颗粒作为主体填料,构建雨水源头处理的生态滞留池或末端处理的滤池时,过滤装置具有表面水力负荷高、出水磷浓度低的优点。中试装置运行结果表明,当表面水力负荷为 $0.25 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,进水磷浓度约为 1 mg/L 时,出水磷浓度仍可稳定低于 0.2 mg/L ,溶解性磷的去除率高于 80% 。

关键词 水厂污泥 干化 除磷 改性强化 雨水径流

中图分类号: TU992 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2021)01-0023-05

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2021.01.005

Technology of Pollution Control for Rainwater Runoff with Phosphorus Adsorption Particles Made by Alum Sludge

HAN Xiaomeng, MA Yan, ZHOU Xinyu

(Shanghai National Engineering Research Center of Urban Water Resources Co., Ltd., Shanghai 200082, China)

Abstract Based on the need to control the phosphorus pollution from rainwater runoff in the Jinze water source and improve the removal efficiency of dissolved phosphorus in the rainwater treatment device with traditional fillers, phosphorus removal particles made by water treatment plant sludge were studied in this research project. Hydrochloric acid modification with low concentration, short immersing time and a little dosage was also conducted to enhance the phosphorus removal performance. The modified phosphorus removal particles, as major fillers, were used to establish a bioretention pond as source treatment device and a filter as terminal treatment device. The hydraulic surface loading was high and phosphorus concentration of effluent was low in these treatment devices. Results of the pilot-scale treatment devices showed that the phosphorus concentration of effluent was lower than 0.2 mg/L steadily when the hydraulic surface loading was $0.25 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and the phosphorus concentration of influent was higher than 1 mg/L . The removal rate of dissolved phosphorus reached above 80% .

Keywords WTP sludge drying phosphorus removal modification and enhancement rainwater runoff

金泽水库工程位于青浦区金泽镇,黄浦江上游太浦河北岸,对于保障上海市供水安全具有重要意义。

但是金泽水源地水质总体面临一定超标风险,青西三镇雨水地表径流对 COD 和总磷的贡献比例分别达到 47% 和 40% 。因此,需控制金泽水源地地表径流污染,提升金泽水源地水环境质量。目前有多种技术可以削减雨水径流污染,但是传统填料对溶解态磷的去除率有限。而给水厂污泥含有较为丰富的铝盐等混凝剂,将其制作成为除磷填料一方面可以控制雨水径流磷污染,另一方面为给水厂污泥

[收稿日期] 2020-11-09

[基金项目] 水体污染控制与治理科技重大专项,金泽水源地雨水径流污染防治关键技术研究工程示范(2017ZX07207001)

[作者简介] 韩小蒙(1988—),女,高级工程师,主要从事污水、雨水处理利用技术研究,E-mail: ydxqhx@126.com。

资源化提供了一种途径。

1 课题研究背景与目标

《雨水径流污染控制一体化处理装置研发与应用》(2017ZX07207001-04)为《金泽水源地雨水径流污染防控关键技术研究工程示范》(2017ZX07207001)水专项课题的子课题,由上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司承担并完成。

《雨水径流污染控制一体化处理装置研发与应用》课题以给水厂污泥为基材,研究强化雨水径流污染削减材料对磷的吸附性能。研发适用于金泽水源地雨水径流污染控制的一体化处理装置,并同步实现水厂污泥资源化利用。

2 课题研究成果

2.1 以给水厂污泥为基材的除磷颗粒制备方法比选

为与后期中试及更大规模的填料需求衔接,保障填料的规模化和标准化,本课题首先对市场常用的干化造粒机进行了调研,发现 65 °C 左右的低温干化具有能耗较低、制备方便的特点。自然干化虽然能耗更低,但是其所需时间往往为低温干化的数十乃至几十倍,不适合规模化生产。因此,本课题选择了 65 °C 低温干化机器进行颗粒制作。

低温干化机器一类以带式干化造粒机为代表,将进泥挤压为条状,干燥后自然断裂形成较大的颗粒。另一类机器的产品为小颗粒至粉末状态的干燥污泥颗粒,主要包括盘式干化造粒机和桨叶式干化造粒机。因此,后续针对不同粒径颗粒的改性方式开展研究。

造粒干化后形成的填料颗粒的铝、铁、钙、镁的元素含量分别为 67.4、28.8、11.9 g/kg 和 3.9 g/kg,说明其具有一定除磷潜力。为保证其装填后可以长期运行,测定单颗颗粒的抗压强度为 32 N,在水中浸泡 30 d 后颗粒仍未出现解体等现象,因此,认为可以用于雨水处理。

2.2 以给水厂污泥为基材的除磷颗粒盐酸改性方法优化与研究

目前,已有大量研究表明,给水厂污泥由于富含铝盐,因此,具有良好的除磷性能^[1-2]。此外,还有研究关注了干化污泥使用过程中的安全问题,总体而言无明显的环境危害^[3]。因此,可以初步认为给水厂污泥可用于雨水径流中磷污染的控制。为了进

一步提高铝盐污泥的吸附容量,可以采用一定改性方式,例如酸浸泡等^[4-5]。因此,本课题针对需使用的颗粒状污泥的特点,对浸泡时间和盐酸浓度等工艺参数进行了探索和改进,从而降低了盐酸用量或减少了处理时间。同时,对盐酸改性机理进行了研究。

2.2.1 小颗粒改性方法优化

为综合探索 HCl 浓度、浸泡时间和液固比例对填料除磷性能的交互作用,研究采用了响应面试验方法,借助 Design Expert 软件设计了 17 组试验,另设置对填料不进行处理的对照组。测定不同条件处理后填料的吸附速率常数 C 和饱和吸附容量 q_m ,分别考察了不同条件对磷吸附过程的动力学和热力学特性的影响。发现饱和吸附容量的低值出现在低浓度、短时间和高浓度、长时间区域,或者低浓度、高液固比和高浓度、低液固比区域,或者高液固比、长时间和低液固比区域。说明 HCl 浓度、浸泡时间和液固比均会影响饱和吸附容量,且饱和吸附容量的高值出现在适中的范围内。HCl 浓度、浸泡时间和液固比对吸附速率常数这一动力学参数的影响,呈现类似趋势,吸附速率常数的高值也出现在适中的范围内。综合考虑饱和吸附容量和吸附速率常数这两方面因素,最终根据已建立的模型,预测出最优的改性条件:HCl 浓度为 0.27 mol/L、浸泡时间为 0.1 h、液固比例为 3 mL/g。高 HCl 浓度、短浸泡时间、适中的液固比例也较适用于实际生产操作。在最优改性条件下,填料的饱和吸附容量提高了 127%,吸附速率常数提高 21%。

2.2.2 大颗粒改性方法优化

为优化盐酸改性工况,设置盐酸浓度为 0~0.25 mol/L,浸泡时间分别为 2 h 和 5 h,处理后测定填料的吸附速率常数 C 和饱和吸附容量 q_m 。结果显示,当使用 0.125 mol/L 的盐酸溶液浸泡 2 h 后,颗粒的除磷效果大幅改善。同时,这一条件下颗粒也具有最大饱和吸附容量 3.14 mg/g,而原始颗粒的饱和吸附容量仅为 2.19 mg/g。这说明通过改性可以将饱和吸附容量提高 43%。结合颗粒晶体结构特性,推测一方面可能是盐酸将氧化铝等晶体态铝转化为无定型态铝,这种形态的铝可以与磷酸盐进行离子交换^[6],另一方面可能是盐酸改变了颗粒孔结构,溶液中的磷与固体接触以及进行离子交换的过程得到了强化,因此,颗粒的除磷效果得到了提高。但是

盐酸浓度过高,例如达到 0.25 mol/L 时,颗粒对磷的去除效果反而下降。其原因可能是盐酸溶解了颗粒中的铝,当盐酸浓度过高或者浸泡时间过长时,铝离子大量溶出,对颗粒除磷效果造成了负面影响,

2.2.3 盐酸改性的机理

本课题利用快速比表面积和孔隙分析仪测试了颗粒改性前后的比表面积和吸附平均孔径。改性后和改性前颗粒的比表面积分别为 55.7、62.2 m²/g,介孔-大孔的容积分别为 0.097、0.218 cm³/g,平均孔径为 7.5、14.1 nm,微孔容积为 0.000 53、0.000 42 cm³/g。这反映了盐酸改性后,除磷颗粒的比表面积、介孔-大孔的容积和平均孔径均有所下降。推测其原因可能是盐酸的侵蚀作用,导致颗粒丧失了一部分可溶于盐酸的组分,例如碳酸盐等。

本研究进一步测试了颗粒浸泡在蒸馏水中时,Al³⁺的释放情况。结果显示,在短期内原始颗粒 Al³⁺的释放速度最慢,达到平衡时的释放量也最低。经盐酸改性处理的颗粒,其 Al³⁺释放最快,且达到平衡时的释放量最高。这可能是盐酸改性提高除磷效果的原因之一。

2.3 小试填料柱连续流运行情况

为进一步明确不同颗粒对金泽水源地地表雨水径流中磷的去除效果,本研究开展了小试填料柱连续流运行试验。进水模拟了金泽水源地雨水径流性质。根据前期资料调研和实测数据,设定磷浓度为 1 mg/L。填料柱总高度为 30 cm,在不同高度设置取样口,表面水力负荷为 0.25 m³/m²·h。可以看出,随着装填高度增加,出水的磷浓度呈现降低的趋势。在同样的装填高度,改性颗粒填料柱出水磷浓度基本低于原始颗粒填料柱。例如,当装填高度为 10 cm 时,原始颗粒填料柱运行约 19 h 后,出水的磷浓度基本达到 0.5 mg/L,而同样位置的改性颗粒填料柱运行同样时间后,出水的磷浓度仅为 0.25 mg/L。在装填颗粒 30 cm 处,原始颗粒填料柱运行 10 h 后,出水磷的浓度高于 0.2 mg/L,而同样高度处,改性颗粒填料柱在整个试验周期内出水磷浓度均低于 0.2 mg/L。上述数据表明,当选择某一浓度例如《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 为标准,即磷浓度 0.5 mg/L,或者更高要求的 0.2 mg/L 为标准时,原始颗粒填料柱会更快穿透,而改性颗粒填料柱的运行时间则可以延长。

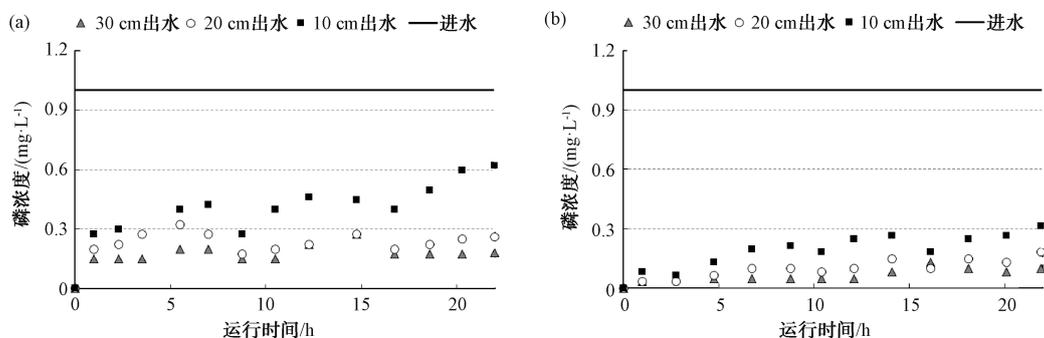


图 1 填料柱连续流运行的进出水磷浓度 (a)原始颗粒填料柱;(b)改性颗粒填料柱

Fig. 1 Phosphorus Concentration of Influent and Effluent of Column Filled (a) Original Granules; (b) Treated Granules

2.4 一体化中试处理装置运行效果

在确定了除磷填料的制备和改性方式,以及填料柱的水力表面负荷后,本课题制作了以给水厂污泥颗粒为主体填料的一体化中试处理装置。颗粒原料为上海某给水厂的脱水污泥,经 65 °C 低温干化以及挤压造粒后,进一步在 0.12 mol/L 的盐酸中浸泡 2 h。装置共分 4 格,每格面积为 1 m×1 m,底部为大颗粒砾石承托层。1 号和 2 号分格为仅有除磷颗粒装填的滤池,装填厚度为 50 cm,进水流量为

0.5 m³/h,可模拟雨水管网末端集中过滤处理。3 号和 4 号分格为生态滞留池,以除磷颗粒作为基层填料,装填厚度为 50 cm,上覆种植土层,进水流量为 0.5 m³/h,可模拟源头分散处理。

如图 2 所示,在第 I 阶段,进水为人工配置的磷酸盐溶液,浓度约为 1 mg/L。1 号和 2 号滤池能够持续稳定运行,出水磷浓度低于 0.2 mg/L。3 号和 4 号生态滞留池在初始运行时由于种植土层配比不当,存在一定的冲刷等问题,但是改变种植土层组成

后,出水磷浓度即可稳定低于 0.2 mg/L。

在第Ⅱ阶段,进水取自示范工程所在地青西郊野公园内部道路的地表径流。由于公园地处偏僻,内部道路较为洁净,地表径流中磷浓度较低,已经低于 0.2 mg/L。因此,在第Ⅲ阶段人工投加磷酸盐使进水磷浓度在 1 mg/L 左右,以验证装置运行效果。

在第Ⅲ阶段,进水在雨水中投加磷酸盐以提高磷浓度,使进水磷浓度仍然在 1 mg/L 左右。发现无论是 1 号和 2 号滤池,还是 3 号和 4 号生态滞留池,在雨水中含有 COD、SS 等污染物的情况下,出水磷浓度依然可以稳定低于 0.2 mg/L。

由此可见,在各种进水条件下,以给水厂污泥颗粒为主体填料的一体化中试处理装置的出水均可满足低于 0.2 mg/L 的要求。

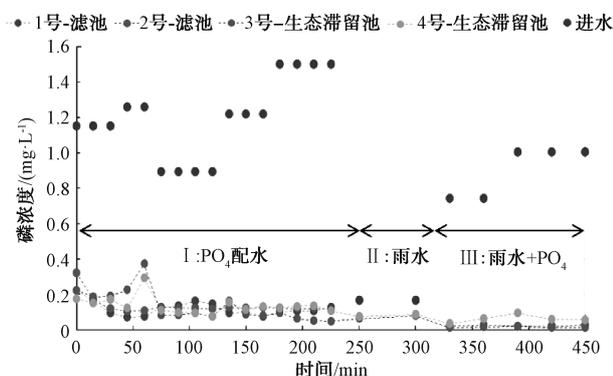


图2 连续流中试装置的进出水磷浓度

Fig. 2 Phosphorus Concentration of Influent and Effluent in Pilot-Scale Column during the Continuous Experiment

2.5 给水污泥资源化利用效果

(1)中试装置在不同进水条件下,同时测定了出水的铝浓度,均低于 20 $\mu\text{g/L}$ 。对比《生活饮用水卫生标准》中对铝的限值为 0.2 mg/L,可以认为给水污泥溶出的铝对环境无危害。

(2)《海绵城市建设技术指南——低影响开发雨水系统构建(试行)》建议生态滞留设施面积与汇水面积之比为 5%~10%。本装置面积为 4 m^2 ,汇水面积可为 40~80 m^2 。上海年均降雨量约为 1 166 mm,能够形成径流的部分以 30%计,则年处理量约为 15 m^3 。本装置已运行时间基本可模拟半年运行情况,预计可稳定运行一年以上,当进水磷浓度低于 1 mg/L 时可进一步延长运行时间。

(3)除磷颗粒使用水厂脱水污泥制备,因此,原料可以免费获得,生产成本主要为干化和造粒的动

力消耗和盐酸成本。研究人员通过市场调研,发现一些低温干化设备使用废蒸汽作为热源,较为节能。例如,某小型设备单次处理量为 500 kg 脱水污泥,其在 65 $^{\circ}\text{C}$ 条件下完成干燥脱水所需时间为 3~4 h,动力能耗约 5.5 kW,当采用废蒸汽时无加热能耗。即总的能耗成本仅为动力成本,一般低于 25 元,当处理量增大时能耗成本可进一步下降。500 kg 脱水污泥干燥脱水后质量约为 160 kg,使用工业级 30%浓度盐酸浸泡,大约需 25 L,市场价格约为 13 元。则处理 500 kg 脱水污泥的能耗和药剂费用合计为 76 元。这虽然比脱水污泥直接填埋的费用有所增加,但是该资源化利用技术可以减少污泥填埋所占用的空间,有利于城市可持续发展。此外,颗粒浸泡仅消耗部分盐酸,因此,可以在浸泡后的废液中补充少量新鲜的盐酸,从而重复利用剩余盐酸,减少了废液二次污染。

3 研究展望

本课题针对金泽水源地雨水径流磷污染的特征,提出了以给水厂污泥以给水厂铝盐污泥为除磷填料的雨水径流污染控制技术。该技术一方面为产量巨大的给水厂污泥提供了资源化利用途径,另一方面通过改性等措施提高了污泥颗粒的除磷性能,雨水经过滤后大幅降低了磷浓度,对示范工程的径流污染控制体系起到了技术支撑作用。目前,如何回用或再生吸附饱和的铝盐污泥仍处于探索中,有研究人员提出可以用于绿化等,但是经济高效的技术路线仍未见报道^[7]。因此,后续需对这一问题开展进一步探索和研究。

参考文献

- [1] TOOR U A, SHIN H, KIM D J. Mechanistic insights into nature of complexation between aluminum and phosphates in polyaluminum chloride treated sludge for sustainable phosphorus recovery [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019 (3): 425-434.
- [2] 李一兵,呼瑞琪,张彦平,等. 给水厂含铝污泥对含磷废水的吸附特性研究[J]. 工业水处理, 2018, 38(5): 30-34.
- [3] LIU R B, ZHAO Y Q, SIBILLE C, et al. Evaluation of natural organic matter release from alum sludge reuse in wastewater treatment and its role in P adsorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2016(20): 120-127.
- [4] 方晖. 利用净水厂污泥回收污水中磷的实验与机理研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2013.
- [5] 吴慧芳,胡文华. 聚合氯化铝污泥吸附除磷的改性研究[J].

中国环境科学, 2011, 31(8): 1289-1297.

- [6] YANG Y, ZHAO Y Q, BABATUNDE A O, et al. Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge[J]. Separation and Purification Technology, 2006(2):

193-200.

- [7] 赵亚乾, 杨永哲, BABATUNDE A, 等. 以给水厂铝污泥为基质的人工湿地研发概述[J]. 中国给水排水, 2015, 31(11): 124-130.

【项目团队介绍】上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司(简称“南方水中心”)是国家级科技创新平台,由上海城投水务(集团)有限公司等7家股东单位联合组建,是国家发改委批复建设的“城市水资源开发利用(南方)国家工程研究中心”的企业化运营主体,主要承担水资源领域新产品、新技术、新设备、新工艺的开发和应用研究、第三方水质检测服务和人才培养任务,承担上海水务行业“技术、检测、信息、人才”中心的能力建设任务,2015年被认定为高新技术企业。

(上接第4页)

用得到很好的发挥,同时,加快水质监测智能化应用,发展在线监测,使其具备实时监控能力。

1.3.3 对水质检测能力的挑战

DB 4403/T60已于2020年5月1日实施,新增的10项指标暂不强制要求,缓冲期至2020年12月31日。目前,各级水质检测机构正对新增的10项指标进行方法开发和资质认定。除气味指标,其他指标基本完成。气味指标对检测环境和人员的要求较高,具有一定的困难,有必要研究建立高效快捷的检测方法。

2 结论

深圳市《生活饮用水水质标准》(DB 4403/T60—2020)适应深圳市水质发展要求,依据地方供水水质特点和风险,在国家标准的基础上进行深化与扩展,建立了地方水质标准指标和限值体系。在政府强有力的推进和供水企业的支持下,目前正在稳步实施。在核心城市向世界饮用水水质标准接轨方面,DB 4403/T60进行了探索和创新,为我国其他城市和地区的地方水质标准的建立提供了参考。

参考文献

- [1] 中国共产党中央委员会. 中共中央国务院关于支持深圳建设中国特色社会主义先行示范区的意见[EB/OL]. (2019-08-18)[2020-11-12]. http://www.gov.cn/zhengce/2019-08/18/content_5422183.htm.
- [2] 世界卫生组织. 饮用水水质准则[M]. 上海市供水调度检测

中心,上海交通大学,译. 4版. 上海:上海交通大学出版社, 2014.

- [3] United States Environmental Protection Agency. National primary drinking water regulations (NPDWRs) [EB/OL]. [2020-11-12]. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>.
- [4] European Commission. Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption [EB/OL]. [2020-11-12]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:31998L0083>.
- [5] 厚生労働省. 水道水質基準について[EB/OL]. [2020-11-12]. <https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html>.
- [6] 龙颖贤, 吴仁人, 徐敏, 等. 广东省饮用水水源安全保障问题及对策研究[J]. 环境影响评价, 2019(2): 36-39, 47.
- [7] 刘勇建, 牟世芬. 离子色谱在饮用水消毒副产物及高氯酸盐分析中的应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004(3): 1-8.
- [8] 汤庆会, 余沛芝, 陆坤, 等. 固相萃取-气相色谱串联质谱测定饮用水N-亚硝胺类消毒副产物[J]. 净水技术, 2018(10): 28-32.
- [9] 深圳市规划和国土资源委员会, 深圳市水务局. 给水系统整合研究与规划[EB/OL]. (2017-11-12)[2020-11-14]. <http://www.sz.gov.cn/attachment/0/111/111265/1317052.pdf>.
- [10] 深圳市水务局. 深圳市建设自来水直饮城市工作方案[EB/OL]. (2018-05-24)[2020-11-14]. http://swj.sz.gov.cn/gzhd/myzj/content/post_2945672.html.
- [11] 深圳市水务局. 深圳市人民政府办公厅关于印发《深圳市居民小区二次供水设施提标改造工程实施方案》的通知[EB/OL]. (2019-04-30)[2020-11-14]. http://swj.sz.gov.cn/ztlz/ndmsss/yzyysrh/zcfg/content/post_2935931.html.