污泥制取脱氮除磷材料的配比试验研究

许智华,张道方,李素慧

(上海理工大学 环境科学与工程系,上海 200093)

摘 要:以微波处理后城市污水厂污泥、天然沸石和水泥为原材料,不进行任何改性,探讨原材料的最佳配比,研制一种既具有脱氮除磷功能,又具备抗压强度,并可在水体中保持一定形态的低能耗环保合成材料。结果表明,水泥:天然沸石:污泥的质量比为1:2:0.05,水灰比为0.4,发泡剂:水的体积比为1:60时,合成材料的耐水性能良好,7d的抗压强度为5.8 MPa,满足用于净化水景、河道底部及驳岸生态混凝土的强度要求,对氮、磷去除效果良好,平衡吸附量分别为50、83.5 mg/kg,符合准二级动力学模型。

关键词:污泥:低能耗环保合成材料;脱氮除磷;配比

中图分类号:X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2012)05-0043-05

Research on the component ratio of ammonium nitrogen and phosphorus removal material made from sewage sludge

XU Zhihua, ZHANG Daofang, LI Suhui

(Department of Environmental Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: This article researched a low energy consumption environment – friendly synthetic material in the form of combined microwave – treated sludge, zeolite and portland cement, which was capable of effectively removing nitrogen and phosphorus without any modification. This material maintained its original shape in water due to its high mechanical strength. The best ratio of synthetic material was investigated. The result showed that when a mass ratio for portland cement, zeolite and microwave – treated sludge is 1: 2: 0.05, the water – cement ratio is 0.4 and foaming agent water-ratio is 1: 60, the material achieved a compressive strength which can fulfill the strength requirement of related demonstration project. Synthetic material manifested the effective ammonium nitrogen and phosphorus removal capacities. It is able to absorb 50 mg/kg of ammonium nitrogen and 83.5 mg/kg of phosphorus respectively. The pseudo – second – order kinetics model is found to fit well the nitrogen and phosphorus adsorption process.

Key words: sewage sludge; a low energy consumption environment – friendly synthetic material; ammonium nitrogen and phosphorus removal; ratio

近年来,随着污水处理率的提高和污水处理程度的深化,污泥产量呈大幅度增加的趋势。但是,污泥成分复杂,含水率高,并含有大量重金属、有机质、氮和磷等营养元素以及有毒有害污染物等,大量污泥缺乏有效的处理处置,已成为制约整个污水处理行业健康发展的瓶颈问题^[1]。因此,本文基于近年来国内外有关污泥制取环保吸附材料、污泥制取生态混凝土、粉状沸石作为吸附材料等相关研究的基础上^[2-4],将污泥、沸石、水泥作为原材料,不进行任何改性,考察原材料的最佳配比,研制低能耗环保合成材料,使其具有良好的脱氮除磷、抗压及耐水的能

力,能够应用于污染河道和水景的治理,以及作为河道驳岸、水处理构筑物和水景墙面材料使用,为污泥资源化提供新的途径。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 污泥 试验选用上海市曲阳水质净化厂的脱水污泥。在脱水污泥中加入少量碳化污泥作为微波吸收剂,在2 450 MHz、850 W 和 200℃的条件下,对污泥进行微波辐射 10 min^[5]。将微波处理后的污泥进行粉碎、过筛,取粒径小于 200 目的污泥作为

收稿日期:2012-06-27; 修回日期:2012-07-05

基金项目:上海市科委科技攻关重点专项:微污染水景非金属矿物材料处理技术装置应用研究(09230500300)资助

作者简介:许智华(1986-),男,福建人,博士研究生,研究方向:废水污染控制及其资源化利用。

通讯作者:张道方(1963-),男,上海人,工学博士,教授,博士生导师,主要研究方向为废水污染控制及其资源化利用。

低能耗环保合成材料的原材料。

- 1.1.2 天然沸石 试验选用浙江金华欣生沸石有限公司提供的粒径为1~3 mm 的颗粒状天然丝光沸石,其化学成分如表1所示。
- 1.1.3 普通硅酸盐水泥 试验选用上海海螺水泥 有限责任公司生产的海螺牌普通硅酸盐水泥,标号为 P.O 42.5。初凝时间大于 45 min,终凝时间早于 10 h。采用普通硅酸盐水泥,旨在促进粉状沸石与污泥进行粘结,同时作为粘结剂和原材料。
- 1.1.4 发泡(致孔)剂 试验选用山东世用建筑机械有限公司生产的"盾"牌 SY F60 系列复合型水泥发泡(致孔)剂,主要原料为无污染的进口材料和动植物蛋白质。该水泥发泡(致孔)剂化学性质稳定,性能为中性,易溶于水,无毒,无味,常温发泡,具有良好的发泡能力,在水泥浆中产生大量的微小气泡,且相互独立、均匀地分布在水泥浆体中,形成大量封闭的孔隙。其理化特征如表 2 所示。

1.2 试验方法

- 1.2.1 低能耗环保合成材料制取方法 按照不同的配比,以微波处理后的污泥、天然沸石和水泥为原料进行材料合成,加入一定量的去离子水和发泡剂,对材料进行挤压成型,通过观察合成材料的成型情况,确定水灰比为 0.4。经 1 d 成型后放入水中,在温度 20 ±1℃左右的水温下进行养护,6 d 后取出材料,自然晾干,即为低能耗环保合成材料。
- 1.2.2 指标检测方法 合成材料抗压强度:采用 SHT4106 微机控制电液伺服万能试验机进行测定; 表面形态结构表征:采用 Quanta FEG 场发射环境扫描电子显微镜(SEM)进行扫描表征;脱氮除磷性能:采用纳氏试剂比色法《HJ 535 2009 纳氏试剂分光光度法》、钼酸铵分光光度法《GB11893 1989》,以及 UV757CRT 型紫外可见分光光度计,分别测定氨氮(NH₄ +-N)和总磷(TP)浓度。

2 合成材料耐水性及抗压强度试验分析

2.1 合成材料耐水性试验分析

选取不同粘结剂进行试验研究,得出:快硬硅酸盐水泥、硅酸钠及普通硅酸盐水泥均对合成材料的成型有较好的作用,且具有一定的强度。通过耐水性试验,考察合成材料散失率,如表3所示。结果表明:以普通硅酸盐水泥作为粘结剂,合成材料具有较高的强度,耐水性能良好,其散失率仅为4%,而以快硬硅酸盐水泥和硅酸钠作为粘结剂,二者的散失

率分别为 18% 和 30%, 故选取普通硅酸盐水泥作为合成材料的粘合剂。

		₹	₹l	天然	沸イ	1化学	≥组分	†			%
化学组分	SiO_2	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SrO	${\rm TiO_2}$	P_2O_5	MgO	H ₂ O
天然沸石	65.4	10.9	3.74	2.0	1.4	0.95	0.09	0.09	0.01	0.05	11.33

表 2 发泡剂理化特征 g/kg, g/L, g/mL					
————— 化学组分	游离	苯	总挥发	ь. Ш	堆积
化子组分	甲醛	4	有机物	рН	密度
标准要求	≤1.0	≤0.20	€350	_	_
发泡剂含量	0.05	未检出	3.3	6.60	1.022

表 3	不同粘合剂的	的合成材料散失率	%
粘结剂	强度	耐水性(24 h)	散失率
普通硅酸盐水泥	高	成型,耐水性好	4
快硬硅酸盐水泥	较高	成型,耐水性良	18
硅酸钠	低	粉体,耐水性差	30

但在材料成型的过程中,由于硅酸盐水泥的水 化作用会使得原材料的孔道出现部分的堵塞,影响 其吸附性能,故需添加水泥发泡剂。

因此,通过成型和耐水性试验,考察不同发泡剂添加量对合成材料的耐水性能的影响,如表 4 所示。结果表明:发泡剂与水的体积比例为 1:60 时,合成材料的耐水性较好。故选取水泥发泡剂的添加量为:发泡剂与水的体积比为 1:60。

2.2 合成材料抗压强度试验分析

目前,国内外利用水泥、粗细骨料等成分制取新型材料的强度要求,多数以满足应用要求设定强度标准。国内外许多实践工程案例表明^[6-8],生态混凝土类材料 28 d 的强度在 4~5 MPa 左右,即可满足实际工程需求。

在水灰比为 0.4、水泥发泡剂与水的体积比为 1:60的条件下,本文对不同质量配比的水泥、天然 沸石和污泥制取的合成材料 7 d 的抗压强度进行试验,其结果如表 5 所示。结果表明,当水泥和天然沸石质量比不变时,污泥添加量比例从 0%增加到 20%,新型材料的抗压强度不断减小,合成材料的 7 d 的抗压强度由 11 MPa 减小到 5.6 MPa;随着水泥所占比例的下降,合成材料的抗压强度不断减小,当水泥所占合成材料的比例由 50%下降至 24.4%,其 7 d 的抗压强度由 11 MPa 减小到 2.2 MPa。

一般情况下,水灰比为 0.4 的条件下,合成材料 7 d 的抗压强度相当于 28 d 抗压强度的 70% 左右。由表 5 可知,当水泥与沸石质量比为 1: 3 时,其 28d

抗压强度低于工程应用最低强度 5MPa,其余不同质量配比的合成材料,28 d 的抗压强度均在 5 MPa 以上,均满足实际工程需求。

表 4 不同发泡剂添加量的合成材料耐水性

发泡剂:水(体积比)	成型情况	耐水性(24h)
1: 20	不成型	耐水性差
1: 40	成型	溶液浑浊,耐水性较差
1: 60	成型	溶液澄清,耐水性较好

表 5 合成材	料抗压强度	MPa
水泥: 天然沸石: 污泥质量比	7d 抗压强度	28d 抗压强度
1: 1: 0.5	5.6	8.0
1: 1: 0.3	7.2	10.3
1: 1: 0.1	8.4	12.0
1: 1: 0.05	9.2	13.1
1: 1: 0	11.0	15.7
1: 2: 0.1	4.3	6.1
1: 2: 0.05	5.8	8.3
1: 3: 0.1	2.2	3.1
1: 3: 0.05	3.0	4.3

3 合成材料表面形貌 SEM 表征

采用扫描电子显微镜对天然沸石、微波处理后 污泥及合成材料进行微观形貌分析,结果见图1、2。

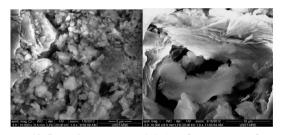


图 1 天然沸石(左, 10000×)和污泥(右, 10000×)表面形貌

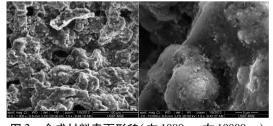


图 2 合成材料表面形貌(左 1000 × ;右 10000 ×)

由图 1 可知,天然沸石(左)是由许多的晶粒通过一定的连接方式形成的层样结构,存在较多微小孔道,比表面积较大,这种多孔结构使得沸石具有良好的吸附性能,同时其化学组分中,含有一定量的Na⁺、Ca²⁺离子,有利于其发生离子交换反应。污泥(右)经微波辐射后,细胞壁断裂形成的表面结构呈

片状,且具有一定量的孔道和缝隙。由图 2 可知,合成材料具有较多的裂缝空隙,空隙的宽度明显大于天然沸石,表明其比表面积有了一定的增加,这将有利于增加其吸附能力,但其表面也出现了不同程度的模糊现象,这可能是由于水泥水化作用产物堵塞了材料部分孔道的原因。

4 合成材料脱氮除磷试验分析

4.1 合成材料配比试验

为优化合成材料的脱氮除磷效果,本文首先在相同浓度,相同投加量条件下,对不同质量配比的合成材料进行脱氮除磷性能初步测定和对比,结果如表6所示。结果表明,当水泥:天然沸石:污泥质量比=1:2:0.05时,处理后的溶液透明度最高,材料耐水性最好,且合成材料对氨氮的去除率可以达到10.21%。在合成材料不同脱氮性能的基础上,进而选出不同质量配比的合成材料,对除磷性能进行了试验研究,结果如表7所示。结果表明,当水泥:天然沸石:污泥质量比=1:2:0.05时,合成材料对总磷的去除率可以达到98.75%,去除效果显著,且处理后溶液澄清,合成材料散失率低。

由合成材料脱氮除磷的试验结果可知,当水泥:天然沸石:污泥质量比=1:2:0.05时,合成材料的脱氮除磷效果最佳,且处理后的溶液清澈透明,合成材料的耐水性较好。因此,选取该配比下合成材料进行脱氮除磷的动力学研究。

4.2 合成材料脱氮试验结果分析

配制浓度为 15 mg/L 的氨氮溶液,体积为 200 mL,温度为 298 K,投加 6.1 g 的新型环保合成材料,分别于不同时间点取样,进行氨氮吸附实验。结果如图 3 所示。

表 6 不同配比下合成材料脱氮效果对比 9

水泥: 天然 沸石: 污泥	氨氮 去除率	溶液清晰度
1: 1: 0.1	5.09	溶液浑浊,透明度低
1: 1: 0.05	8.67	溶液较澄清,透明度较高
1: 2: 0.1	9.44	溶液较澄清,透明度较高
1: 2: 0.05	10.21	溶液澄清,透明度高
1: 3: 0.1	1.08	溶液浑浊,透明度低
1: 3: 0.05	2.31	溶液较浑浊,透明度较低

由图 3 可知,吸附反应开始的前 2 h,合成材料对氨氮的吸附速率最大,吸附量快速上升至 65.7 mg/kg,4 h 左右吸附量出现部分波动,4 h 后合成材

料的吸附量继续攀升,直到 12 h 左右,合成材料吸附量达到最大值,为 91.8 mg/kg。材料吸附达到最大值后,吸附量渐渐变小,部分已吸附氨氮释放出来,且经过一段时间的波动,35 d 后基本稳定在 50 mg/kg 左右。

表 7 不同配比下合成材料除磷效果对比 %

水泥: 天然	总磷	溶液清晰度
沸石: 污泥	去除率	俗似俏咧及
1: 1: 0.1	52.31	溶液浑浊,透明度低
1: 2: 0.1	68.96	溶液较浑浊,透明度较低
1: 2: 0.05	98.75	溶液澄清,透明度高
1: 3: 0.1	56.47	溶液较浑浊,透明度较低

结果表明:合成材料的最大吸附量出现在吸附 开始的12 h 左右,吸附平衡时间为35 d。这是因 为,吸附开始阶段,合成材料颗粒表面存在大量的吸 附空位,水中的氨氮与材料的接触面积较大,因此合 成材料对氨氮的吸附速率大。随着吸附空位不断被 占据,氨氮在合成材料表面的吸附动力减少,吸附受 阻,导致吸附速率下降。同时,由于已吸附氨氮在合 成材料颗粒内部聚集程度密集,部分氨氮向材料内 部孔隙迁移速率也会变小。

这里,水泥的水化作用对氨氮的吸附会产生了一定的影响。在水化过程中产生 OH 与 NH₄ * 发生反应,会使得已吸附的氨氮解吸,同时,本文试验对合成材料中污泥原材料的氨氮释放情况进行考察,结果发现:微波处理后污泥单独处理氨氮,有一定的释放量;制取合成材料后,污泥中的氨氮被固化,释放量较小,且可对氨氮起到一定的吸附作用。

另外,合成材料对氨氮吸附动力学可用准二级 方程进行拟合。结果如图 4 所示。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{1}$$

式中: $q_e \setminus q_t$ 分别为吸附平衡时、时间 t 时的吸附质量,mg/kg; K_2 为准二级动力学速率常数, $kg/(mg \cdot h)$ 。

由图 4 可知,合成材料对氨氮的吸附过程符合 准二级动力学模型拟合的线性方程,相关系数 R^2 =

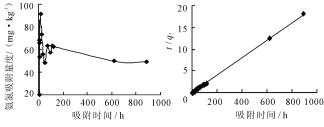


图 3 合成材料对氨氮的 吸附曲线

图 4 氨氮吸附准二级动力学 模型拟合曲线

0.998,具有良好的相关性。合成材料对氨氮的吸附 方式主要包括物理吸附和离子交换作用等。

4.3 合成材料除磷试验结果分析

配制浓度为 3 mg/L 的总磷溶液,体积为 200 mL,温度为 298 K,投加 6.1 g 的新型环保合成材料,分别于不同时间点取样,进行总磷吸附实验。结果如图 5 所示。

由图 5 可知,吸附反应开始的前 4 h,合成材料对总磷的吸附速率最大,吸附量快速上升至 69.2 mg/kg,4 h 至 8 h 的时间段内,合成材料对总磷的吸附量继续攀升,但吸附速度放缓。至 48 h 左右,合成材料对总磷的吸附量达到最大值 83.5 mg/kg,最后材料的吸附量稳定在 83.5 mg/kg 左右。

结果表明:合成材料的最大吸附量出现在吸附 开始的72 h 左右,并达到吸附平衡。这是因为,吸 附开始阶段,合成材料颗粒表面存在大量的吸附空 位,水中的总磷与材料的接触面积较大,因此合成材 料对总磷的吸附速率大。随着吸附空位不断被占 据,总磷吸附受阻,导致合成材料对总磷的吸附速率 下降。同时,已吸附总磷在材料颗粒内部密集聚集, 导致总磷向合成材料内部孔隙的扩散速度减小。考 察整个吸附过程,合成材料对总磷的吸附符合"快 速吸附,缓慢平衡"的规律。

另外,合成材料对总磷吸附动力学可用准二级 方程进行拟合。结果如图 6 所示。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{2}$$

式中: $q_e \setminus q_t$ 分别为吸附平衡时、时间 t 时的吸附质量,mg/kg; K_2 为准二级动力学速率常数, $kg/(mg \cdot h)$ 。

由图 6 可知,合成材料对 TP 的准二级动力学模型拟合直线方程的相关系数 $R^2 = 0.998$,具有良好的相关性。准二级动力学模型可以较好的描述合成材料对总磷的吸附特性和机理。通过以上动力学模型的拟合,可知合成材料主要是通过物理吸附方式对总磷进行去除的,吸附的过程不仅仅局限于传质。

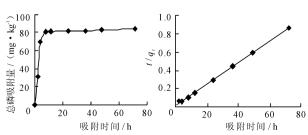


图 5 合成材料对总磷的 图 6 总磷吸附准二级动力学 吸附曲线 模型拟合曲线

5 结 语

本文通过对污泥进行微波处理后,研制了一种由污泥、天然沸石和水泥组成的低能耗环保合成材料。结果表明,当合成材料中水泥、天然沸石和污泥的质量比为1:2:0.05,水灰比为0.4,发泡剂:水体积比为1:60时,合成材料具有良好的耐水性,且7d的抗压强度为5.8MPa,满足目前生态混凝土河道驳岸等示范工程的要求。合成材料对氨氮和总磷的吸附,均可较好地用准二级动力学模型拟合,具有良好的相关性,平衡吸附量分别为50、83.5 mg/kg。因此,利用微波处理后污泥制备低能耗环保合成材料,既可解决污泥的出路问题,又可对微污染水体中的氮、磷进行吸附,这为污泥资源化提供了新的途径。

参考文献:

- [1] 池勇志, 迟季平, 马 颜, 等. 城镇污水污泥性质与处理处置概况[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12F):168-172.
- $\left[\,2\,\right]$ JI Zhiyong, YUAN Junsheng, LI Xingang. Removal of am-

- monium from wastewater using calcium form clinoptilolite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(3):483 –488.
- [3] Zhang Daofang, Li Kun, Cheng Haijing, et al. Utilization of dyeing treatment plant sludge as brick materials [C]. Environmental Science and Technology, American Science Press, Houston, USA, 2008.7, 1:91-96.
- [4] 许智华, 张道方, 石朝斌, 等. 新型合成材料及其脱氮除磷实验研究[J]. 水资源与水工程学报, 2011, 22 (4):50-53, 60.
- [5] 方 琳, 田 禹, 黄君礼,等. 微波干燥污泥重金属及有机物固定化机理研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39(10):1591-1595.
- [6] 吴智仁, 陆春华, 刘荣桂,等. 现浇护堤植生型生态混凝土性能指标及耐久性能[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2005, 26(5):380-383.
- [7] 倪海满, 左 芬, 申立宏. 绿色混凝土生态防护技术在岩质边坡中的应用[J]. 路基工程, 2008(5):179-180.
- [8] 张朝辉. 多孔植被混凝土研究[D]. 重庆:重庆大学, 2006.

(上接第42页)

也极大的丰富了流域水文模型研究和数字流域的建立的内容。

- (2) 系统使用 GeoTIFF 格式为主要的数据格式 GeoTIFF 格式具有通用性高、兼容性好、支持多种压缩格式和易于操作等特点. 本文将 GeoTIFF 格式引入产汇流模拟系统并研究了操作方法,使得系统的稳定性和效率大大加强。
- (3)利用空间分析的方法实现产汇流模拟在任意时间流域内任意地点的汇流量和汇流累积量的计算,并能够动态的显示计算结果,实现了水文模型计算的可视化。
- (4)干旱区产汇流过程模拟系统在新疆军塘湖流域的实际模拟应用,并得到较好的模拟结果,为新疆地方的冰雪水资源总量决策管理和融雪性洪水预警提供了参考依据,并对以后我们建立水文模型平台和水文模型的调试提供了一些借鉴经验。

参考文献:

- [1] 刘昌明,夏军,郭生练,等.黄河流域分布式水文模型初步研究与进展[J].水科学进展,2004,15(4):495-500.
- [2] 蓝永超, 曾群柱. 河西地区融雪径流的灰色预测方法

- [J]. 冰川冻土,1997,19(2):154-160.
- [3] 刘凤景, Williams Mark, 程国栋, 等. 天山乌鲁木齐河融 雪和河川径流的水文化学过程[J]. 冰川冻土, 1999, 21 (3):213-219.
- [4] 王 建,李文君. 中国西部大尺度流域建立分带式融雪径流模拟模型[J]. 冰川冻土, 1999,21(3):264-268.
- [5] 冯学智,李文君,史正涛,等. 卫星雪盖监测与玛纳斯河融雪径流模拟[J]. 遥感技术与应用, 2000(1):18-21.
- [6] 王 建. 基于遥感与地理信息系统的 SRM 融雪径流模型 在 Alps 山区流域的应用[J]. 冰川冻土, 2001,23(4): 436-441.
- [7] 俞鑫颖,刘新仁. 分布式冰雪融水雨水混合水文模型 [J]. 河海大学学报, 2002, 30(5):23-27.
- [8] 张宏伟, 童恒建. 基于 GDAL 大于 2G 遥感图像的快速浏览[J]. 计算机工程与应用, 2011, 47(7):1-6.
- [9] Gdal developer oriented documentation [EB/OL]. [2010-09-15]. http://www.gdal.org.
- [10] 吕晓辉,胡正国,吴 健. VB 设计模式探析[J]. 计算机应用,2003,23(8):105-107.
- [11] 裘绍翔,荣 冈. 脚本支持在实时数据库设计中的应用研究[J]. 计算机应用研究,2004,21(8):30-32.