

# 自来水厂污泥中回收硫酸铝

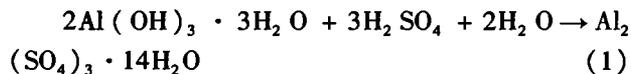
陈 静 许建华

**摘 要** 硫酸铝是自来水处理过程中使用最广泛的混凝剂,也是去除悬浮物、胶体和色度的最经济方式,但其产生的污泥(在此称之为氢氧化铝污泥)却是所有自来水厂污泥中最难处理的。在氢氧化铝污泥中回收硫酸铝,不但可回收有用资源,而且还降低污泥产量,改善污泥脱水性能,具有良好的环境和经济效益。主要讨论几种回收硫酸铝的方式及其特点。

**关键词** 硫酸铝回收 自来水厂污泥 硫酸 离子交换萃取 组合膜

## 1 回收硫酸铝的基本概念

当污泥采用硫酸充分酸化后,铝就以稀释的液体硫酸铝的形态由污泥中被溶解出来,其化学反应见式(1):



回收的液体硫酸铝既可以作为自来水处理的混凝剂,又可以用作城市污水处理除磷。回收硫酸铝后剩余的污泥不但体积、数量大大降低,污泥浓度提高,而且更容易脱水,同时还可以节省水厂购买商品硫酸铝的费用,降低自来水厂污泥处置费用,具有很高的经济效益。

### 1.1 回收硫酸铝降低污泥量

近年来,人们不断努力研究自来水厂污泥脱水后泥饼的经济处置方式,如制砖、烧陶、做水泥等,以期降低污泥处置费用,然而这些处置方式目前均不成熟,尚未应用到生产实践中,因而目前大多数自来水厂仍然采用土地填埋的方式处理泥饼。土地填埋不但不利于环境保护,而且费用很高。据调查,在上海,脱水后泥饼交环卫部门填埋处理,每立方米污泥的处置费用约为70元。因此,减少污泥的数量就很有必要。通常,在氢氧化铝污泥中,氢氧化铝约占总污泥量的40~50%,如果将这部分铝回收,就可相应降低污泥产量40~50%,具有良好的环境和经济利益。

### 1.2 回收硫酸铝改善污泥脱水性质

在氢氧化铝污泥中,由于锁在污泥絮体中的水合水造成氢氧化铝的胶状粘度,从而使污泥的浓缩和脱水性质较差。在回收硫酸铝的过程中投加硫酸,不但可以回收硫酸铝,还可以去除这部分水合水,从而改善污泥的脱水性能。1987-1991年,在美

国北卡罗尼亚州德汉姆市(Durham, N. C)的威廉姆水厂<sup>[1][2]</sup>,对投加硫酸后剩余污泥的脱水性能进行了生产性试验,结果得出:采用干化床对酸化后的污泥脱水,干化床的处理能力可提高2.7倍;采用板框压滤机脱水,酸化后污泥的过程产量要比普通污泥高28~35%,产生泥饼含固率也相应提高;采用离心机脱水,脱水后泥饼的含固率要提高1.5倍左右。

### 1.3 回收硫酸铝作为水处理混凝剂再利用

通过回收硫酸铝与商品硫酸铝用作自来水处理混凝剂的对比研究,人们发现<sup>[2]</sup>,在相同的当量投加量下,以回收硫酸铝为混凝剂的沉淀池出水的浊度和锰值稍高于以商品硫酸铝为混凝剂的沉淀池出水,但滤池出水水质两者基本相同。因此可以将回收硫酸铝用作自来水处理混凝剂。但是,应当指出:由于回收硫酸铝的过程中通常也会回收铁、锰等,因此在硫酸铝作为混凝剂再利用的过程中应注意铁、锰等的积聚问题,建议在实际应用中仅重复再利用1~2次,或者与商品硫酸铝混合使用。

### 1.4 回收硫酸铝用作城市污水处理厂除磷

硫酸铝是城市污水处理厂化学除磷的常用药剂,因此可以考虑将回收的硫酸铝用作城市污水厂化学除磷。研究表明<sup>[2]</sup>,回收硫酸铝用于城市污水厂除磷可以取得与商品硫酸铝同样的效果,而且可以将酸化后的氢氧化铝污泥直接用于污水厂的除磷,这样不但可以节约污水厂购买商品铝盐的费用,而且也可以省去自来水厂固液分离和污泥脱水等工艺,使资源得到合理化应用。

### 1.5 回收硫酸铝降低水处理成本

通常,硫酸铝回收通过硫酸铝的循环再利用和降低污泥量而降低污泥处理费用,进而节约水处理成本。福顿<sup>[3]</sup>(Fulton)对一个100mgd的自来水厂

回收硫酸铝进行费用分析,得出,采用硫酸铝回收,该规模的水厂每年污泥处理费用可节约 16 万美元。另外根据日本横滨市小雀水厂介绍<sup>[4]</sup>,该厂日处理水量为 100 万吨,使用再生硫酸铝后,每年节省 4000 万日元。

1.6 硫酸铝回收的不足

(1) 由于在回收过程中需投加硫酸,而硫酸具有强腐蚀性,而且还要增加硫酸贮存池和投料泵等,因而造成操作管理上的麻烦。

(2) 污泥脱水设备、管道、附属污泥泵和污泥池等均需进行防腐,因而会增加设备和管道等的投资。

2 硫酸铝回收的几种方式

2.1 酸直接回收

2.1.1 回收工艺

酸直接回收硫酸铝的工艺如下:首先,将沉淀池排泥水初步浓缩,上清液排放或回用,浓缩后的污泥进入酸化池,采用硫酸进行酸化,酸化后的污泥进行浓缩,上清液作为硫酸铝回收,将浓缩后污泥的 pH 调节到合适值后进行脱水。具体流程见图 1。

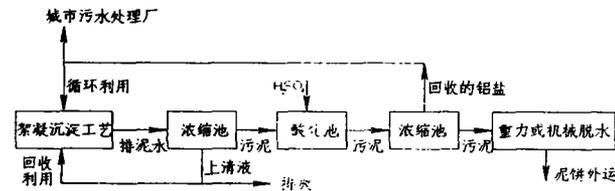


图 1 自来水厂酸直接回收硫酸铝工艺流程图

最适合回收硫酸铝的污泥含固率为 1~1.5%。硫酸酸化反应使溶液的 pH 值保持在 2.5~3。硫酸耗量通常取决于沉淀污泥的性质和结构,理论上硫酸投加量为 1.5mol,而实际消耗量通常要大于该理论值,这是因为在硫酸铝回收过程中,不但在溶解氢氧化铝时要消耗酸,而且在某些附属过程中,如分解碳酸盐和破坏有机物及铁等金属的溶解,也要消耗部分酸,因此应根据试验确定硫酸的最佳投加量。在 pH2.5 的情况下,氢氧化铝几乎全部溶解,因此硫酸铝的回收率基本上取决于酸化后污泥浓缩的程度,浓缩程度越高,回收率就越高。

2.1.2 酸直接回收硫酸铝存在的问题

(1) 表 1 为某水厂再生硫酸铝与商品硫酸铝的质量对比,从该表可以看出,在回收硫酸铝的过程中,污泥中的铁、锰等金属离子同时被回收。如果将回收硫酸铝重复用作水厂的混凝剂,则会造成铁、锰

等的积聚,使出水水质恶化,使回收硫酸铝的再利用受到限制。

表 1 回收硫酸铝与商品硫酸铝的质量对比表<sup>[2]</sup>

金属离子	商品铝		回收铝	
	mg/L	μg 金属/mg 铝	mg/L	μg 金属/mg 铝
镉				
铬	*	0	*	0
铜	9.5	0.2	0.6	0.3
铁	0.1	0.002	0.6	0.3
钠	1160	18.4	292	146
钾	57	0.9	6.5	3.3
锰	5.6	0.1	6.1	3.0
镍	1.7	0.03	255	127
铅	1.5	0.02	0.03	0.02
锌	1.1	0.02	1.7	0.90
钙	6.3	0.1	2.8	1.4
镁	12.5	0.2	5.5	2.7
铝	63000		1970	
硅	14.2	0.2	8.5	4.2
钡	0.5	0.01	0.3	0.1
银	3.0	0.05	1.1	0.05
砷	*	0	*	0
硒	0.001	0	0.002	0
汞				

(2) 在酸化的过程中,原水中的悬浮有机物几乎完全水解,使回收硫酸铝的色度升高。这种色度通常不会通过硫酸铝影响自来水出水水质,但对硫酸铝重复使用,是否会引起色度的积聚,目前尚无长期实践经验。

1965 到 1972 年,日本有 15 家水厂先后采用酸直接再生工艺回收硫酸铝,取得了一定的经济效益。但是考虑循环利用硫酸铝会产生重金属的积聚问题,因此,在 1972 年以后建设的水厂已经不再采用该工艺回收硫酸铝<sup>[5]</sup>。

2.2 离子交换萃取法<sup>[6][7][8][9]</sup>

为了克服酸直接回收硫酸铝存在的不足,人们又研究开发了许多不同的工艺,其中离子交换萃取法就是其中一种。

2.2.1 离子交换萃取法的原理

离子交换萃取法是人们在研究提纯酸直接回收硫酸铝的基础上产生的,其原理是:先将某种有机溶剂(萃取剂)加入到沉淀污泥中,进行充分搅拌、混合,然后,在固液分离池中分离含铝萃取剂的污泥,将分离出的含铝萃取剂引入酸化池中,和硫酸混合。含铝萃取剂和硫酸作用后,生成硫酸铝,萃取剂获得再生。整个萃取过程见图 2。一般在萃取沉淀污泥中的硫酸铝之前,应对沉淀污泥进行浓缩处理,力求

降低含水率,提高效率。

### 2.2.2 离子交换萃取法的优点

(1)用离子交换萃取法可回收沉淀污泥中的硫酸铝 90% 以上,且回收硫酸铝的浓度很高;

(2)用离子交换法萃取到的硫酸铝在质量上和商品硫酸铝相仿;

(3)因萃取剂的选择性很强,所以回收的硫酸铝中铝的纯度很高,且沉淀污泥中的其它重金属,如铜、镉、锰、锌、铁和铬等不会混入回收的硫酸铝中。

### 2.2.3 离子交换萃取法存在的问题

(1)价廉、毒性小的萃取剂的选择还需要进一步研究开发;

(2)萃取过程较繁杂,使得整个污泥处理系统变得很复杂;

(3)排出的泥饼对土壤、地下水及周边环境的影响,目前尚未得到确定的结论。

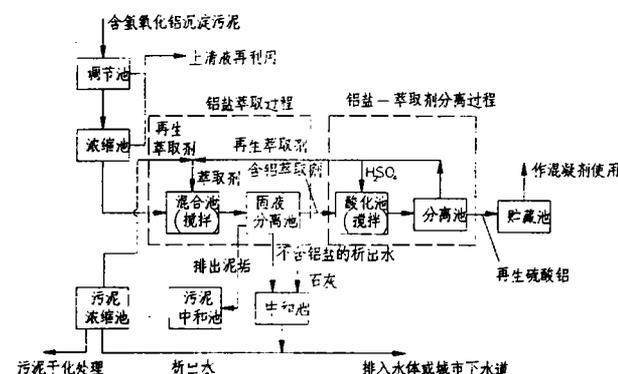


图2 离子交换法萃取硫酸铝的工艺流程

由于用离子交换萃取法制取的再生硫酸铝的纯度和浓度很高,如对其作进一步的研究,降低其回收成本,简化工艺流程,摸清对周围环境的影响,该方法大有前途。

### 2.3 组合膜法回收硫酸铝

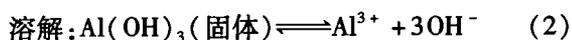
另外一种回收纯度较高硫酸铝的方法就是组合膜法,该种方法的核心是一种特殊的聚合物膜,在该膜中,细小的球形(直径约  $100\mu\text{m}$ )螯合交换剂被网捕或诱捕在高孔隙的聚四氟乙烯(PTEE)的膜片(0.25mm厚)中,由于螯合交换剂特有的螯合离子交换功能群,使得它对铝离子有高度亲和力。另外,由于螯合交换剂的微小直径和PTEE的多孔结构,因此能够提供良好的动力学条件,并且组合膜能够很容易地放入和移出污泥,操作管理方便。

#### 2.3.1 组合膜法回收硫酸铝的工艺<sup>[10]</sup>

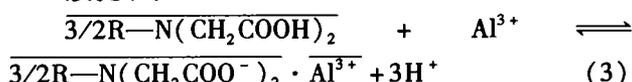
组合膜法主要包括两个阶段:

#### (1)吸附

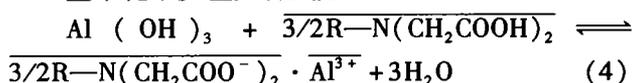
首先调节污泥的pH值至3.5左右,然后将组合膜悬浮在污泥中。组合膜有选择的提取溶解的铝,促使氢氧化铝沉淀进一步溶解,直到反应达到平衡。该一系列两个同时发生的反应可以写成如下方程式:



膜提取:

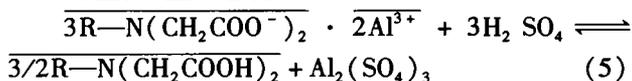


整个化学反应方程式如下:



#### (2)解析或再生

第二步和最后一步就是把组合膜从酸化的污泥中取出,然后将它导入含有2~10%的硫酸搅拌池中。在该阶段,细小的螯合交换剂根据式(5)反应被有效再生,产生液态硫酸铝。



整个工艺包括可选择的Al(III)由固相(沉淀池污泥)到另一相(组合膜)的迁移过程,见图3。

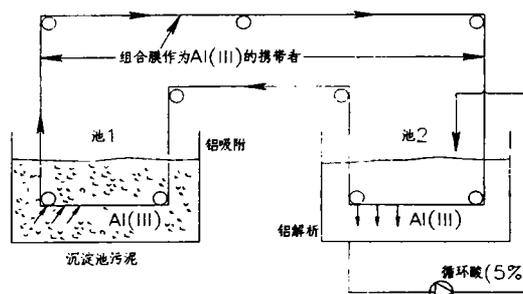


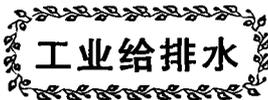
图3 组合膜回收硫酸铝示意图

根据多南(Donnan)排斥原则,组合膜会拒绝天然有机物,并且通过有选择的拒绝其它成份,包括溶解的金属,可以使得Al(III)的回收率及纯度大大提高。

#### 2.3.2 膜法回收硫酸铝的特点

(1)膜法可以有选择的回收Al(III),阻止任何天然有机物、重金属和锰等进入回收的硫酸铝中,使得回收硫酸铝的纯度很高。

(2)该种合成膜具有相当的忍耐性。与其它膜工艺(如反渗透、超滤和电渗析)不同,由于没有因压力或电流存在,因此不会有液流经过合成膜,合成膜就不会被颗粒物或有机大分子物质阻塞。



## 玉米酒精糟液废水处理

闫新萍 滕红文 吴金智

**摘要** 以玉米为原料生产酒精产生的糟液由于浓度高、温度高、通常的生化处理难以有好的处理效果,选用厌氧 UASB + 好氧 SBR,经工程实际运行证明是行之有效的办法。

**关键词** UASB 玉米酒精糟液 厌氧处理 好氧处理 SBR

### 0 概述

四川某集团下属一酒厂位于长江源头,年产量 3,0000 吨酒精,生产工艺是以玉米为原料经过蒸煮、糖化、发酵、在酒曲酶作用下形成酒精,酒精通过蒸馏提纯成为产品。剩余物经离心脱水机固体部分烘干作饲料;液体部分即为酒精糟液,排出的玉米酒精糟液温度 80℃ 左右, COD 浓度为 20000 - 60000mg/L。

### 1 设计水质水量

(1) 设计水量: 1500t/d。

(2) 设计水质:  $COD_{Cr} = 40000 - 70000mg/L$ ;  
 $BOD_5 = 35000mg/L$ ;  $pH = 3.7 - 4$ ;  $SS = 4000 mg/L$ 。

### 2 排水标准

(3) Al(III) 的吸收速率较快,与 PAC 对有机溶质的吸附相当。

该方法工艺简单,易于操作,回收铝的纯度高,是一种较有前景的工艺,但目前该法尚属实验室试验阶段,应该进行更进一步的中试和生产性试验以确定其经济性。

### 3 结论

回收硫酸铝不但可以使资源得到循环再利用,而且还大大降低污泥的产量,改善污泥脱水性质,具有良好的经济和环境效益。因此,随着未来几年我国自来水厂排泥水处理量的不断增加,硫酸铝回收应该得到人们进一步的关注。

#### 参考文献

- 1 Mark M. Bishop, David A. Cornwell, A. T. Rolan, and Thomas L. Bailey. Mechanical Dewatering of Alum Solids and Acidified Solids: An Evaluation. J. AWWA, Sept., 1991, p50 - 55.
- 2 Mark M. Bishop, A. T. Rolan, Tom L. Bailey, and David A. Cornwell. Testing of Alum Recovery for Solids Reduction and Reuse. J. AWWA, June, 1987, p76 - 83.

执行 GB8978 - 1996 第二类污染物允许排放浓度一级新扩建标准。即:  $COD_{Cr} \leq 100mg/L$ ;  $BOD_5 \leq 30mg/L$ ;  $pH: 6 - 9$ ;  $SS: \leq 70mg/L$ 。

### 3 工艺流程

#### 3.1 方案确定

国外玉米酒精糟液是通过 DDGS(蒸发浓缩)回收饲料,没有废液,但国内由于回收的饲料质量差、粮食价格偏低,影响该工艺的实施,目前国内玉米酒精糟液利用状况:其中约 10% 酒精糟液蒸发浓缩用作饲料,约 30% 回用于前面发酵工段,约 60% 排放。排放部分必须处理,否则会严重污染环境。

- 3 George P. Fulton. Recover Alum to Reduce Waste - Disposal Costs. J. AWWA, May, 1974, p312 - 403.
- 4 谢志平. 给水管的污水及污泥处理. 安徽科学技术出版社, 1988 年.
- 5 Committee Report. Water Treatment Plant Sludges - An Update of the State of the Art: Part 1. J. AWWA, Sept., 1978, p498 - 503.
- 6 Garret P. Westerhoff and David A. Cornwell. A New Approach to Alum Recovery. J. AWWA, Dec., 1978, p709 - 714.
- 7 David A. Cornwell and James A. Susan. Characteristics of Acid - Treated Alum Sludges. J. AWWA, October, 1979, p604 - 608.
- 8 David A. Cornwell. An Overview of Liquid Ion Exchange with Emphasis on Alum Recovery. J. AWWA, Dec., 1979, p741 - 744.
- 9 David A. Cornwell and Roger M. Lemunyon. Feasibility Studies on Liquid Ion Exchange for Alum Recovery From Water Treatment Plant Sludges. J. AWWA, January, 1980, p64 - 68.
- 10 Arup K. Sengupta and Bo Shi. Slective Alum Recovery From Clarifier Sludge. J. AWWA, January, 1992, p96 - 103.

△作者通讯处: 201100 上海市罗锦路 888 弄 6 支弄 12 号 501 室  
电话: 021 - 54371932  
E-mail: chen\_kfc@sohu.com