



给水处理厂 污泥再利用的 理论与方法

裴元生 王昌辉 等 著



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

给水处理厂污泥再利用的 理论与方法

裴元生 王昌辉 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书将给水处理厂污泥(DWTR)与环境污染控制相结合,以我国典型城市 DWTR 为对象,针对废水、沉积物和土壤环境的不同特点,探讨了 DWTR 吸附磷和有机磷农药,以及钝化磷和重金属的作用与规律,评估了 DWTR 再利用的生态风险,阐明了 DWTR 资源化利用的理论与方法。

本书可作为从事地表水体污染控制、富营养化控制和水环境修复领域的相关科技人员和工程技术人员的参考资料,也可供高等院校及研究所的师生和研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

给水处理厂污泥再利用的理论与方法/裴元生等著. —北京: 科学出版社, 2018.1

ISBN 978-7-03-054847-4

I. ①给… II. ①裴… III. ①给水处理—水厂—污泥利用—研究
IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 253241 号

责任编辑: 李 迪 / 责任校对: 张凤琴

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 北京铭轩堂广告设计有限公司

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京东华虎彩印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 1 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2018 年 1 月第一次印刷 印张: 20 1/4

字数: 478 000

定价: 138.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

地表水体污染控制一直是我国环境保护领域的重要研究课题，随着国家“水十条”的颁布与实施，特别是《城市黑臭水体整治工作指南》与《城市黑臭水体整治——排水口、管道及检查井治理技术指南（试行）》的发布，地表水体污染控制已成为各级政府和部门的重要环境保护任务。

给水处理厂污泥（DWTR）是给水处理过程中产生的富含铁铝絮凝剂的副产物，是一种相对清洁的泥，在欧盟废弃物清单中，其代码是 190902。全球年产 DWTR 上亿吨，近年来，DWTR 逐渐被认为是一种可循环利用的物质。本书将 DWTR 与环境污染控制相结合，以我国典型城市 DWTR 为对象，针对废水、沉积物和土壤环境的不同特点，探讨了 DWTR 吸附磷和有机磷农药，以及钝化磷和重金属的作用与规律，评估了 DWTR 再利用的生态风险，阐明了 DWTR 资源化利用的理论与方法。

本书内容主要取材于近 10 年来北京师范大学环境学院裴元生课题组所培养的 4 名博士和 6 名硕士的学位论文，以及近年来课题组所发表的中英文文章，全书分为 9 章，第 1 章为绪论，第 2 章为 DWTR 对营养盐磷的吸附，第 3 章为 DWTR 对有机磷农药、重金属和硫化氢的吸附，第 4 章为 DWTR 用于废水的处理，第 5 章为 DWTR 对土壤有机磷农药污染的控制，第 6 章为 DWTR 对沉积物中磷的固定，第 7 章为 DWTR 金属污染风险，第 8 章为 DWTR 的生态风险，第 9 章为结论与展望。

全书由裴元生和王昌辉统稿，参与编写的有裴元生（第 1、9 章）、王昌辉（第 2、3、6、7、8 章）、赵媛媛（第 3、5 章）、袁楠楠（第 7、8 章）、高思佳（第 2 章）、白雷雷（第 2、4 章）、梁金成（第 4 章）、刘娟凤（第 4 章）、焦健（第 3 章）。

本书作者感谢爱尔兰都柏林大学赵亚乾博士将国外 DWTR 最新研究进展介绍到本课题组，感谢澳大利亚 CSIRO 的 Laura A Wendling 女士对我们研究工作的支持，感谢国家自然科学基金委员会对本研究工作的资金支持（项目批准号：51278055，51579009），感谢席北斗和单保庆两位研究员及赵华章教授在百忙之中审阅书稿并提出宝贵意见，感谢李秀青和王关翼进行文字校正、图表再加工和文献校核。

全书体例一致、格式统一、写作规范，适合地表水体污染控制、富营养化控制和水环境修复领域的相关科技人员和工程技术人员阅读和使用。由于作者水平有限，书中难免有不足之处，恳请读者批评指正。

著 者
2017 年 7 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 给水处理厂污泥 (DWTR) 的产生及特性	1
1.2 DWTR 的再利用	1
1.2.1 吸附剂	1
1.2.2 DWTR 的环境应用	2
1.2.3 再利用风险	4
1.3 现状分析与研究选题	4
第 2 章 DWTR 对营养盐磷的吸附	6
2.1 不同 DWTR 的比较	6
2.1.1 不同 DWTR 的物理化学特性	6
2.1.2 不同 DWTR 对磷的吸附特征	7
2.1.3 不同 DWTR 对磷解吸附特征	7
2.1.4 DWTR 对磷的吸附能力与其性质的相关性分析	10
2.1.5 DWTR 的磷解吸附量与自身特性的相关性分析	11
2.2 低分子量有机酸的影响	12
2.2.1 不同浓度条件下的影响	12
2.2.2 不同 pH 条件下的影响	14
2.2.3 柱状实验	15
2.2.4 DWTR 吸附前后表征	15
2.2.5 低分子量有机酸的影响机制	17
2.3 热和酸处理 DWTR 的吸附	19
2.3.1 热和酸处理方式筛选	19
2.3.2 热和酸处理机制	20
2.3.3 热处理 DWTR 对不同磷酸盐的吸附特性	22
2.3.4 热处理 DWTR 吸附不同磷酸盐的机制研究	26
2.4 连续热和酸处理的影响	32
2.4.1 标准磷吸附实验	32
2.4.2 连续处理前后 DWTR 表征	33
2.4.3 连续处理前后 DWTR 的磷吸附效果	34
2.4.4 连续处理前后 DWTR 中被吸附磷赋存形态	37
2.4.5 连续处理方法的评价	38
2.5 在动态模式下对磷的吸附	39
2.5.1 装置启动与运行	39

2.5.2	运行条件对 DWTR 动态除磷的影响	39
2.5.3	传质系数分析	40
2.5.4	对比 DWTR 与 201×4 树脂在动态模式下对磷的吸附	42
2.6	溶解氧对被吸附磷稳定性的影响	43
2.6.1	溶液性质分析	43
2.6.2	实验前后固体样品分析	45
2.6.3	溶解氧的影响机制解析	46
2.7	本章小结	47
第 3 章	DWTR 对有机磷农药、重金属和硫化氢的吸附	48
3.1	DWTR 对有机磷农药的吸附	48
3.1.1	DWTR 对非离子型有机磷农药（毒死蜱）的吸附	48
3.1.2	DWTR 对离子型有机磷农药（草甘膦）的吸附	53
3.2	DWTR 对重金属的吸附	59
3.2.1	DWTR 对镉的吸附	59
3.2.2	镉吸附机制	64
3.2.3	DWTR 对钴的吸附	66
3.2.4	钴吸附机制	71
3.2.5	镉钴的竞争吸附	71
3.3	DWTR 对硫化氢的吸附特征	74
3.3.1	柱状实验	74
3.3.2	吸附前后 DWTR 的表征	76
3.3.3	厌氧培养实验	77
3.3.4	硫化氢吸附机制	78
3.4	本章小结	79
第 4 章	DWTR 用于废水的处理	80
4.1	以 DWTR 为介质模拟湿地对城镇二级出水的处理	80
4.1.1	模拟湿地系统的构建	80
4.1.2	两种人工湿地对总悬浮物和 COD_{Cr} 的去除及比较	81
4.1.3	两种人工湿地对氮的去除效果及比较	83
4.1.4	两种人工湿地对磷的去除效果及比较	86
4.1.5	水力停留时间对两种人工湿地的影响	87
4.1.6	两种人工湿地的金属释放风险	89
4.1.7	DWTR 的主要形态表征	90
4.1.8	不同深度 DWTR 中无机磷分布及形态	92
4.2	DWTR 对养殖废水的混凝处理	94
4.2.1	养殖场废水与 DWTR 的特性分析	94
4.2.2	单因素实验研究	94
4.2.3	正交实验研究	97

4.3	DWTR 与商品絮凝剂联用的混凝处理养殖废水	101
4.3.1	DWTR 与商品絮凝剂混凝效果比较	101
4.3.2	DWTR 与商品絮凝剂的联合使用	104
4.3.3	DWTR 预处理的小试实验装置研究	112
4.4	以 DWTR 为介质模拟湿地对养殖废水的处理	117
4.4.1	模拟湿地的构建	117
4.4.2	模拟湿地的效果	118
4.4.3	模拟湿地中氮循环菌的多样性	122
4.4.4	模拟湿地中氮循环菌的丰度	130
4.4.5	模拟湿地中氮循环菌的活性	133
4.5	本章小结	135
第 5 章	DWTR 对土壤有机磷农药污染的控制	136
5.1	农业区农药污染现状	136
5.1.1	农业区基础资料收集	136
5.1.2	农业区土壤农药残留特征及污染风险评价	138
5.1.3	农业区地下水农药污染风险评价	144
5.2	DWTR 掺杂土壤对有机磷农药的吸附特征	150
5.2.1	DWTR 掺杂土壤对毒死蜱及其代谢产物三氯苯酚 (TCP) 的吸附	150
5.2.2	DWTR 掺杂土壤对草甘膦及其代谢产物 (AMPA) 的吸附	151
5.3	DWTR 掺杂土壤对有机磷农药的吸附稳定性	153
5.3.1	DWTR 掺杂土壤对毒死蜱及其代谢产物 TCP 的吸附稳定性	153
5.3.2	DWTR 掺杂土壤对草甘膦及其代谢产物 AMPA 的吸附稳定性	155
5.3.3	DWTR 掺杂土壤中毒死蜱与草甘膦的吸附形态提取与分析	155
5.4	溶液化学性质对 DWTR 掺杂土壤中有机磷农药吸附与解吸的影响	158
5.4.1	溶液化学性质对 DWTR 掺杂土壤中毒死蜱吸附与解吸的影响	158
5.4.2	溶液化学性质对 DWTR 掺杂土壤中草甘膦吸附与解吸的影响	159
5.5	DWTR 对土壤中毒死蜱降解行为的影响	164
5.5.1	毒死蜱在好氧条件下的降解特征	164
5.5.2	毒死蜱在厌氧土壤水溶液环境中的降解特征	167
5.6	DWTR 对土壤中草甘膦降解行为的影响	173
5.6.1	DWTR 掺杂土壤中草甘膦的残留特征	173
5.6.2	草甘膦对 DWTR 掺杂土壤酶活性的影响	175
5.6.3	草甘膦降解期间 DWTR 掺杂土壤微生物丰度变化	176
5.6.4	讨论	177
5.7	本章小结	178
第 6 章	DWTR 对沉积物中磷的固定	179
6.1	DWTR 对沉积物中磷形态影响	179
6.1.1	无机磷变化	179

6.1.2	有机磷变化.....	180
6.2	pH、有机质等常规因子对固磷能力的影响.....	181
6.2.1	pH 的影响.....	181
6.2.2	沉积物中的有机质影响.....	182
6.2.3	硅酸根的影响.....	183
6.2.4	离子强度的影响.....	184
6.2.5	厌氧环境的影响.....	185
6.2.6	外源磷的影响.....	185
6.3	光照、微生物活性和沉积物再悬浮对固磷能力的影响.....	187
6.3.1	上覆水性质变化.....	187
6.3.2	磷的分级提取.....	188
6.3.3	影响机制解析.....	190
6.4	硫化氢对固磷能力的影响.....	192
6.4.1	硫化氢对修复后沉积物中磷的稳定性影响.....	192
6.4.2	硫化氢的影响机制解析.....	195
6.5	沉降作用对固磷能力的影响.....	196
6.5.1	沉降前后 DWTR 和湖水性质分析.....	196
6.5.2	沉降前后 DWTR 磷吸附能力的变化.....	197
6.5.3	沉降前后 DWTR 固定沉积物磷能力的变化.....	199
6.6	投加量的影响.....	200
6.6.1	DWTR 和沉积物的性质.....	200
6.6.2	沉积物中活性磷的变化.....	201
6.6.3	沉积物中 Al_{ox} 和 Fe_{ox} 的变化.....	202
6.6.4	DWTR 中 Fe_{ox} 和 Al_{ox} 固定沉积物中磷能力的确定.....	202
6.6.5	DWTR 各种沉积物中磷的固定.....	204
6.7	DWTR 控制沉积物磷释放的特征.....	205
6.7.1	模拟装置的构建.....	205
6.7.2	上覆水性质变化.....	206
6.7.3	磷的分级提取.....	207
6.7.4	^{31}P NMR 分析.....	208
6.7.5	控制磷释放机制解析.....	209
6.8	本章小结.....	210
第 7 章	DWTR 金属污染风险.....	211
7.1	不同 DWTR 中的金属活性.....	211
7.1.1	DWTR 的元素分布特征.....	211
7.1.2	DWTR 中金属赋存形态.....	212
7.1.3	DWTR 中金属生物可给性.....	214
7.1.4	DWTR 中金属浸出毒性.....	214

7.1.5	DWTR 应用评估	216
7.2	风干过程对 DWTR 中金属活性的影响	218
7.2.1	风干前后 DWTR 的表征	218
7.2.2	风干前后 DWTR 中金属赋存形态	219
7.2.3	风干前后 DWTR 中金属生物可给性	221
7.2.4	风干前后 DWTR 中金属浸出毒性	221
7.2.5	风干前后 DWTR 中金属生物有效性	222
7.2.6	风干过程的影响评估	224
7.3	pH 对 DWTR 中金属活性的影响	224
7.3.1	DWTR 中金属在不同 pH 条件下的释放特征	224
7.3.2	批量实验后 DWTR 中金属赋存形态	226
7.3.3	批量实验后 DWTR 中金属生物可给性	226
7.3.4	批量实验前后 DWTR 中金属浸出毒性	226
7.3.5	pH 对 DWTR 中金属活性影响的解析	229
7.4	厌氧环境条件对 DWTR 中金属活性的影响	231
7.4.1	厌氧培养前后 DWTR 的基本特征	231
7.4.2	厌氧培养前后 DWTR 中金属赋存形态	231
7.4.3	厌氧培养前后 DWTR 中金属生物可给性	234
7.4.4	厌氧培养前后 DWTR 中金属浸出毒性	234
7.4.5	厌氧环境条件影响解析	235
7.5	DWTR 对沉积物中金属释放作用的影响	236
7.5.1	湖水中 pH、ORP 和 DO 的变化	236
7.5.2	金属的释放作用变化	236
7.5.3	沉积物中金属浸出毒性变化	239
7.5.4	沉积物中金属赋存形态变化	240
7.5.5	沉积物中金属生物可给性变化	240
7.5.6	DWTR 应用风险评价	243
7.6	DWTR 对受复合污染土壤中金属稳定性的影响	247
7.6.1	土壤和 DWTR 基本性质	247
7.6.2	土壤中砷的形态变化	248
7.6.3	土壤中铜、锌、镍和铅的形态变化	249
7.6.4	土壤中镉、铬和钡的形态变化	250
7.6.5	土壤中金属生物可给性变化	253
7.7	本章小结	253
第 8 章	DWTR 的生态风险	254
8.1	DWTR 对普通小球藻的毒性	254
8.1.1	DWTR 提取液的基本性质	254
8.1.2	DWTR 提取液对小球藻的生长抑制效应	255

8.1.3	营养素添加或削除及金属螯合实验	257
8.1.4	DWTR 提取液对小球藻生理生化和分子水平指标的影响	258
8.2	DWTR 修复后沉积物对普通小球藻的毒性	262
8.2.1	DWTR 修复前后沉积物提取液的基本性质	262
8.2.2	DWTR 修复前后沉积物提取液对小球藻的生长抑制作用	263
8.2.3	磷添加对沉积物提取液小球藻毒性的影响	265
8.2.4	pH 对 DWTR 修复前后沉积物的小球藻毒性效应的影响	269
8.3	DWTR 及其修复的沉积物对发光菌的毒性	272
8.3.1	Microtox [®] 固相和液相实验中菌的发光强度	272
8.3.2	费氏弧菌的损失率	273
8.3.3	Microtox [®] 固相实验发光强度抑制率的校正	274
8.3.4	有机提取液的发光菌动力学实验	275
8.3.5	水相提取液的发光菌动力学实验	276
8.4	DWTR 修复后沉积物总菌的特征	278
8.4.1	总菌多样性	278
8.4.2	总菌丰度	279
8.5	DWTR 修复后沉积物厌氧氨氧化 (anammox) 菌的特征	280
8.5.1	沉积物中 anammox 菌确定	280
8.5.2	沉积物中 anammox 菌活性	280
8.5.3	沉积物中 anammox 菌多样性	281
8.5.4	沉积物中 anammox 菌的丰度	282
8.5.5	DWTR 对沉积物中 anammox 菌的影响机制	283
8.6	对硝化菌的影响	284
8.6.1	富集前后样品的基本性质	284
8.6.2	沉积物硝化活性	285
8.6.3	沉积物中氨氧化菌 (AOB) 和亚硝酸盐氧化菌 (NOB) 的确定	286
8.6.4	沉积物中 AOB 和 NOB 的丰度	287
8.6.5	沉积物中 AOB 和 NOB 的多样性	287
8.6.6	DWTR 投加对沉积物中 AOB 和 NOB 的影响	290
8.7	本章小结	292
第 9 章	结论与展望	293
9.1	结论	293
9.2	展望	297
参考文献		298

第 1 章 绪 论

1.1 给水处理厂污泥 (DWTR) 的产生及特性

给水处理厂污泥 (drinking water treatment residue, DWTR) 是给水处理过程不可避免的副产物。与传统的污水处理厂剩余污泥不同, DWTR 是一种相对清洁、安全的废弃物, 在欧盟废弃物清单中, 将 DWTR 归为无危害物质并无须特别处置。DWTR 可分为絮凝剂残泥、自然残泥、地下水或软化残泥及锰残泥 (Babatunde and Zhao, 2007)。其中, 絮凝剂残泥是大部分给水处理厂的副产物, 同时也是研究者关注最多的 DWTR (本书随后提及的 DWTR 都为絮凝剂残泥) (Ippolito et al., 2011)。此外, 根据物理性状, DWTR 可分为脱水和未脱水残泥。在传统的絮凝过滤水处理工艺中, 给水厂原水中杂质被絮凝剂絮凝沉淀后产生的废泥即为 DWTR。因此, DWTR 的成分来源包括: 原水中杂质、絮凝剂水解物及水厂工艺过程引入的其他物质等 (如聚丙烯酰胺)。这表明不同给水厂产生的 DWTR 成分存在差异。然而, 综合以往研究可知, 不同 DWTR 的主要成分和结构基本一致 (Dayton and Basta, 2005)。DWTR 成分包括铁或铝的氧化物或氢氧化物、碳酸钙、黏土、有机质、活性炭残渣等 (Ippolito et al., 2011), 但以无机成分为主 (Babatunde and Zhao, 2007)。

DWTR 的全球年产量达上亿吨, 我国上海市年产量就达 13.3 万 t (李怀正等, 2005), 北京自来水集团第九水厂年产量为 1.42 万 t (徐斌, 2004)。到目前为止, 遵循“眼不见、心不烦”的原则, 产生的 DWTR 基本都进入地表水体 (未脱水 DWTR)、排水系统 (未脱水 DWTR) 和土地填埋 (脱水)。然而, 给水厂沉淀池的排泥水悬浮物 (未脱水 DWTR) 含量较高, 直接排入地表水体可能对周围环境带来不利影响; 若将排泥水排放到污水系统, 排泥水需满足污水厂预处理要求, 且该方式会提高污水厂污泥负荷; 此外, 直接排放未脱水 DWTR 也会浪费排泥水中的水资源。由于上述原因, 国内外城市新建给水厂一般都增加排泥水的脱水与浓缩工艺, 而脱水后的铁铝泥实施土地填埋处置。随着社会的发展, 以及污泥处理系统的普及, DWTR 的产量必然上升, 而土地资源不足的现状, 预示着科学回用 DWTR 将是社会重要需求。可见, 探索 DWTR 的资源化方式具有现实意义。

1.2 DWTR 的再利用

1.2.1 吸附剂

由于富含无定型铁铝及部分有机质, DWTR 通常具有较强的吸附性能, 因此, 回用 DWTR 作吸附剂是很多研究的关注点。DWTR 对很多环境污染物有较强的吸附能力。

已有研究表明, DWTR 对磷 (Makris et al., 2005)、高氯酸 (Makris et al., 2006a) 和 (类) 金属, 如砷^① (Makris et al., 2006b; Gibbons and Gagnon, 2011; Nagar et al., 2013)、铬 (Zhou and Haynes, 2011)、铅 (Zhou and Haynes, 2011; Putra and Tanaka, 2011)、汞 (Hovsepyan and Bonzongo, 2009) 和硒 (Ippolito et al., 2009) 都具有很好的吸附效果。在这些研究中, 回收 DWTR 作为磷吸附剂是当前的研究热点 (Ippolito et al., 2011)。下面就 DWTR 磷吸附剂的回用作详细介绍。

DWTR 对磷具有很强的吸附能力 (Babatunde and Zhao, 2007)。综合国内外研究, DWTR 对磷的饱和吸附量 (按 Langmuir 模型计算) 为 10~175 mg/g (Novak and Watts, 2004; Makris et al., 2004; 帖靖玺等, 2009; 胡静等, 2010)。被 DWTR 吸附的磷主要以铁铝结合态磷存在, 所以, 不同 DWTR 磷吸附能力的差异主要与它们的铁铝含量不同有关 (Ippolito et al., 2011)。DWTR 对磷的吸附是一个“快吸附、慢平衡”的过程: 在吸附初始阶段, 磷酸根离子快速占据 DWTR 表面的吸附位点, 之后磷酸根离子向 DWTR 颗粒内部微孔扩散, 且扩散作用持续时间较长 (Makris et al., 2005)。磷的吸附机制研究表明 DWTR 对磷的吸附作用是不可逆的 (Ippolito et al., 2003), 配位交换作用是 DWTR 吸附磷的主要反应 (Michael et al., 1998; Yang et al., 2006)。

DWTR 的磷吸附能力在不同条件下存在一定差异 (Razali et al., 2007; Miller et al., 2011)。其中, pH 的影响相对较大: 低 pH 有利于磷的吸附 (Gibbons and Gagnon, 2011; 胡文华等, 2011)。DWTR 对正磷酸盐的吸附效果最好, 其次分别是聚合磷和有机磷 (Razali et al., 2007)。氧化还原条件对 DWTR 吸附磷能力的影响较小, 在好氧和厌氧条件下, 被 DWTR 吸附的磷均可保持稳定 (Oliver et al., 2011)。此外, DWTR 对磷的吸附能力也不受铁铝的老化作用影响 (Agyin-Birikorang and O'Connor, 2007; Yang et al., 2008)。总的来说, 在各种环境条件下, DWTR 对磷的吸附作用都较稳定。

1.2.2 DWTR 的环境应用

DWTR 的资源化再利用途径很多 (Babatunde and Zhao, 2007), 但是, 在环境磷污染控制领域, DWTR 主要被应用于工业和生活废水处理、土壤修复和构建人工湿地 3 个方面。

(1) DWTR 中回收絮凝剂

早在 20 世纪初, 相关研究人员就开始尝试回收 DWTR 中的絮凝剂并回用于各种污水的絮凝处理过程中 (Roberrts and Roddy, 1960), 随后, 有应用酸处理进而膜分离技术来回收 DWTR 中的絮凝剂的 (Sengupta and Shi, 1992), 也有用碱处理来回收絮凝剂的 (Masschelein et al., 1985)。尽管回收利用絮凝剂过程有一些缺点和不足, 但是从实验室和现场的测试表明这个过程是可行的, 能够产生一定的经济效益。然而, Petruzzelli 等 (2000) 认为从 DWTR 中回收的絮凝剂纯度不够, 尤其是在饮用水处理过程中使用存在很大问题, 且回收过程是昂贵和烦琐的。Horth 等 (1994) 进一步指出从 DWTR 中回收絮凝剂的过程可能导致重金属的富集, 这样会污染回收的絮凝剂。因为在用酸溶解铝和铁的同时, 也会将其他的重金属也回收了, 这样会影响回收的絮凝剂的纯度。

^① 砷为非金属, 鉴于其化合物具有金属性, 本书将其归入金属。

(2) DWTR 直接回用作絮凝剂

虽然从纯度和经济上考虑限制了絮凝剂的回收再利用,一些研究人员尝试将给水厂的 DWTR 直接回用作絮凝剂来处理不同的污水。Horth (1994) 等尝试把 DWTR 直接应用到污水处理厂中,结果表明在确定 DWTR 最佳投加量的情况下,污水的处理效果和最终的污泥脱水特性有了很大的提高。Basibuyuk 和 Kalat (2004) 尝试将富含铁的 DWTR 直接应用到蔬菜油加工厂的废水处理中,在最适投加量的环境下,废水的油脂、化学需氧量和悬浮物均取得了很高的去除率,达到了与铁盐和铝盐相当的去除效果。为了提高污水的一级处理效率,Guan 等 (2005a) 直接回用富含铝的 DWTR 来提高污染物的去除率,并认为 DWTR 中不溶解的氢氧化铝可以直接作为化学絮凝剂发挥作用,最终悬浮物 (SS) 和化学需氧量 (COD) 的去除率提高了 20% 和 15%。同时,Guan 等 (2005b) 还提出 DWTR 去除 SS 和 COD 的机制可能是网捕卷扫和物理吸附。

(3) 土地利用

DWTR 可以替代土壤或作为土壤制备材料而被应用。Dayton 和 Basta (2001) 指出,DWTR 作为一种土壤替代物被使用是可行的,DWTR 中含有腐殖质、金属元素的氧化物及原水携带的其他物质,使得 DWTR 与土壤细颗粒具有相似的结构特性。基于英国标准 BS3882 的分类分析表明,DWTR 可被划分为一类含有优质黏粒的廉价土壤,Owen (2002) 等将 DWTR 作为草坪栽培材料,草皮长势良好,根系组织发达,减少了对表层土的需求。在 Robert 和 Edward 所做的大量实验工作中,DWTR 以 $1170 \text{ m}^3/\text{hm}^2$ 的施用量施加到森林中,施加的 DWTR 在 2 周内基本上已经完全脱水,土壤的磷循环和树木生长模式并没有受到影响 (Grabarek and Krug, 1987)。

在土壤修复中,DWTR 可被应用于施过生物污泥或肥料的土壤中,减少土壤中可交换磷的比例,控制土壤中磷释放 (Ippolito et al., 2011)。室外现场实验证实,DWTR 可以有效地控制土壤中磷的流失,避免地表水体受到磷污染,且 DWTR 对富磷径流的控制效率远远高于贫磷径流 (Agyin-Birikorang et al., 2009)。研究表明 DWTR 固定磷的有效时间长于 13 年 (Bayley et al., 2008)。DWTR 作为土壤修复剂还具有以下 3 个优点 (Elliott and Singer, 1988; Elliott and Dempsey, 1991): ①有利于土壤结构稳定;②有利于保持土壤湿度;③可为植物提供丰富的营养,如生物可利用有机质和氮。DWTR 也可作为土壤 pH 缓冲剂,但主要是富含钙的 DWTR。Elliott 和 Dempsey (1991) 指出这类 DWTR 对土壤具有较好的酸中和能力,对土壤 pH 的调节作用强于石灰石。van Rensburg 和 Morgenthal (2003) 将富含钙的 DWTR 用于改良酸尾矿并取得较好的效果。

(4) 人工湿地

人工湿地是水资源严重短缺和水污染不断加剧的情况下发展起来的一种污水处理新技术,该技术的核心部分在于基质层的选择。DWTR 可作为人工湿地介质的优势主要在于具有强而稳定的磷吸附能力,以及有利于微生物附着的大比表面积等特性;在湿地设计过程中,可结合具体的水质特点,开发各种工艺用以去除各种污染物 (Babatunde and Zhao, 2007)。

室内外实验研究均表明,以 DWTR 构建的人工湿地对磷和有机物具有很好的去除效果,且不发生明显的阻塞现象 (Zhao X H and Zhao Y Q, 2009; Zhao et al., 2011)。

在人工湿地中使用石灰和 DWTR 组合介质,可以有效地处理城市废水和奶制品废水 (Leader et al., 2005)。此外,以 DWTR 构建的人工湿地有助于增强城市生活废水的磷处理效果 (Park, 2009)。根据估算, DWTR 作为人工湿地基质处理城市废水的寿命为 9~40 年,处理畜牧场高磷废水的寿命也可达 2.5~3.7 年 (Zhao et al., 2009)。以 DWTR 构建的人工湿地主要具有以下特点:①出水的 pH 较稳定 (Zhao et al., 2009);②磷的吸附能力强,出水磷浓度达标,不仅可以去除活性磷,其对聚合磷和有机磷均具有良好的去除效果 (Babatunde et al., 2008);③铁铝结合态的磷占绝大部分,不易解吸 (Babatunde and Zhao, 2009; Zhao X H and Zhao Y Q, 2009),并且在湿地运行过程中铁铝释放量很小,无损基质磷的吸附能力 (Babatunde et al., 2011);④在运行过程中, DWTR 既可去除氮磷,又可有效地去除 COD 和 BOD (Babatunde et al., 2010)。

1.2.3 再利用风险

DWTR 再利用的风险评价主要集中于 DWTR 中金属的毒性研究,这可能与 DWTR 的主要组成是无机成分有关 (Babatunde and Zhao, 2007)。其中,关于 DWTR 中铝的毒性研究最多。铝是 DWTR 中含量较高的金属元素之一,且铝离子对生物体具有毒性。然而,当前研究都表明 DWTR 不会对环境产生铝的毒性作用 (Babatunde and Zhao, 2007)。例如,在 DWTR 修复的土壤中栽植百喜草和黑麦草,均没有发现铝的富集现象 (Oladeji et al., 2009)。Gallimore 等 (1999) 将两种 DWTR (pH 分别为 7.0 和 7.6) 施用于两种弱碱性土壤,系统运行期间并没有检测出地表径流中溶解态铝的含量有所增加。Mahdy 等 (2008) 将其用于碱性土壤也得到类似结论。在构建的人工湿地中, DWTR 中铝的释放作用很弱,所以使用 DWTR 不会对环境造成铝的二次污染 (Babatunde et al., 2011)。促使 DWTR 中铝无害的原因可能有两点:①在给水处理中,铝盐主要是通过水解和絮凝作用去除水中杂质,因此, DWTR 中的铝主要是以水解态和有机络合态存在,而不是具有毒性的离子态 (Agyin-Birikorang and O'Connor, 2009);② DWTR 对 pH 具有较好的缓冲性,这促使 DWTR 中的铝在自然环境中可以保持较高稳定性 (Lombi et al., 2010)。

由于给水厂水源水质较好,因此 DWTR 的重金属含量一般较低,属于安全的废物 (Makris et al., 2005; Ippolito et al., 2011)。Titshall 从物理、化学属性及矿物学特征等方面分析了 5 种不同来源的 DWTR,毒性浸出实验表明,从 DWTR 中浸出的重金属远远低于标准值,毒性指标在标准范围内。但是,在现实生活中,不同地区给水厂采用的工艺方法可能有所不同,产生的 DWTR 的安全性也可能不一样。例如,有给水厂采用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、NaOH 和 KMnO_4 来净化水质,这样该厂产生的 DWTR 就含有较多的钠和锰,而这一类 DWTR 的应用安全性可能相对有所降低 (Titshall and Hughes, 2005; Novak et al., 2007)。尽管如此,当前的研究并没有确切证据说明 DWTR 的应用对环境存在负面影响。

1.3 现状分析与研究选题

从上述研究现状可知, DWTR 的环境应用是目前国际上一个研究热点,具体涉及吸

附剂的开发、絮凝剂的回收和回用、构建人工湿地、土地利用及应用风险的评估。相关研究对 DWTR 的资源化具有重要的现实意义。然而,为了更好地促进 DWTR 回用,实现经济效益环境修复双赢,还有不少研究有待完善。主要有以下几个方面:首先,关于 DWTR 吸附剂开发的研究需要加强。DWTR 富含铁铝及部分有机质的特性表明其对很多污染物具有强吸附能力。系统研究 DWTR 对各种污染物的吸附特性是 DWTR 进一步用于环境修复的基础。其次,关于 DWTR 的环境修复应用需深入。实际环境问题往往是多样和复杂的,针对具体的环境问题,有目的地研究 DWTR 的应用方式,将无疑有助于 DWTR 的资源化。最后,关于 DWTR 低环境风险特性缺少直接证据。这些证据包括各种金属在 DWTR 中的含量和稳定性,以及 DWTR 的潜在毒理特性。

另外,国内关于 DWTR 环境应用的研究相对较少。这可能是因为国内很多地区的 DWTR 都是未经脱水,直接排放到污水系统或地表水,所以许多水厂并没有关于脱水 DWTR 土地填埋处置的经济成本压力。然而,正如上文所述,我国已明确规定城市新建给水厂必须增加排泥水的脱水与浓缩工艺,而脱水后的铁铝泥实施土地填埋处置。因此,系统研究 DWTR 的环境应用具有前瞻性。

根据上述研究背景,结合国家国情,北京师范大学环境学院裴元生课题组系统开展了关于 DWTR 对营养盐磷的吸附, DWTR 对有机磷农药、重金属和硫化氢的吸附, DWTR 用于废水的处理, DWTR 对土壤有机磷农药污染的控制, DWTR 对沉积物中磷的固定, DWTR 金属污染风险,以及 DWTR 再利用的生态风险,以期为 DWTR 的资源化研究提供理论基础与实践方法。

第 2 章 DWTR 对营养盐磷的吸附

2.1 不同 DWTR 的比较

2.1.1 不同 DWTR 的物理化学特性

从北京 (BJ1-DWTR、BJ2-DWTR)、杭州 (HZ-DWTR)、兰州 (LZ-DWTR)、山东 (SD-DWTR) 采集的 5 种 DWTR 的主要物理化学特性如表 2-1 所示。基于质量百分比计算, DWTR 含 2.5%~9.7%铁、4.2%~9.4%铝、0.8%~13%钙、2.9%~10.8%碳、0.1%~0.3%磷和 2.6%~6.8%有机质。可见, 5 种 DWTR 均富含铁和铝, 其含量往往取决于水处理过程中混凝剂的种类和剂量。而钙和碳多源于原水, 但当有软化工艺时, 投加的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 也可以增加 DWTR 中的钙含量 (Gibbons and Gagnon, 2011)。磷含量为 0.2~4.0 mg/g, 与文献报道的 21 种 DWTR 结果一致 (Dayton et al., 2003)。DWTR 的磷含量高于普通土壤 (0.2~1.1 mg/g), 可能因为原水中磷在混凝过程中富集浓缩 (Elliott et al., 2002)。

表 2-1 5 种 DWTR 主要物理化学特性

性质	BJ1-DWTR	BJ2-DWTR	HZ-DWTR	LZ-DWTR	SD-DWTR
铁	80.10	97.10	28.13	39.54	25.60
铝	42.20	74.25	94.48	49.79	47.27
钙	8.21	16.54	4.87	49.65	129.83
碳	107.74	106.33	41.41	28.77	62.54
磷	1.41	1.31	2.86	1.21	1.91
有机质	65.72	68.24	40.50	26.25	44.41
Fe_{ox}	58.80	82.00	8.90	5.70	6.16
Al_{ox}	39.69	62.00	70.00	18.00	26.73
P_{ox}	0.34	0.19	2.29	0.61	0.81
PSI/%	0.44	0.16	2.69	2.57	2.36
Fe_{ox1}	0.11	0.02	0.05	0.01	0.01
Al_{ox1}	0.33	0.03	0.46	0.04	0.03
P_{ox1}	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ca_{M}	7.55	14.03	3.76	40.28	40.01
比表面积/ (m^2/g)	74	61	52	34	21
pH	7.23	7.30	7.40	7.90	7.60

注: 除 PSI、比表面积和 pH, 其余参数单位符号均为 mg/g; ox. 浓度 200 mmol/L 的草酸可提取态; ox1. 浓度为 5 mmol/L 的草酸可提取态; M. Mehlich 3 可提取态; PSI. 根据 Fe_{ox} 、 Al_{ox} 、 P_{ox} 摩尔浓度计算 (mol/kg), 常用来评估磷吸附潜力 (Elliott et al., 2002): <1 表示材料对磷有强束缚能力, >1 表示材料对磷吸附潜力相对较弱

浓度为 200 mmol/L 草酸可提取态的 $\text{Fe}(\text{Fe}_{\text{ox}})$ 、 $\text{Al}(\text{Al}_{\text{ox}})$ 和 $\text{P}(\text{P}_{\text{ox}})$ 分别占总量的 14%~84%、36%~94%、14%~80%。而浓度为 5 mmol/L 草酸提取态的 $\text{Fe}(\text{Fe}_{\text{ox1}})$ 、 $\text{Al}(\text{Al}_{\text{ox1}})$ 、 $\text{P}(\text{P}_{\text{ox1}})$ 含量较低, 分别为 0.01~0.11 mg/g、0.03~0.33 mg/g、0.01 mg/g。此外, Mehlich 3 提取态的 $\text{Ca}(\text{Ca}_{\text{M}})$ 占总钙的 42%~92%。 Fe_{ox} 和 Al_{ox} 的比例较高, 证实 DWTR 主要是无定形态结构, 但 Fe_{ox1} 和 Al_{ox1} 与 Fe_{ox} 和 Al_{ox} 并不相关, 如 BJ2-DWTR 的 Fe_{ox} 高于 HZ-DWTR, 而其 Fe_{ox1} 较低。同样, LZ-DWTR 的 Al_{ox} 低于 SD-DWTR, 而 Al_{ox1} 较高。这可能是因为 Fe_{ox1} 和 Al_{ox1} 的分布还受其他因素影响, 如老化时间 (Agyin-Birikorang and O'Connor, 2009)。5 种 DWTR 的磷饱和指数 PSI 小于等于 2.69%, 因此, DWTR 自身的磷远远低于饱和吸附量。5 种 DWTR 的 pH 为 7.23~7.90, 与文献报道一致 (Ippolito et al., 2011)。比表面积为 21~74 m^2/g , 其中 BJ1-DWTR 和 BJ2-DWTR 富含活性炭残渣, 因此比表面积较大。

X 射线衍射 (XRD) 分析 (图 2-1) 表明 5 种 DWTR 中不存在明显的晶体铁和铝氢氧化物, 即无定形态铁和铝占了主要部分。扫描电子显微镜 (SEM) (图 2-1) 也证实 DWTR 表面疏松多孔, 未发现晶体。综上所述, DWTR 的物理和化学特征有利于吸附磷, 是一种吸附潜力很强的废弃材料。

2.1.2 不同 DWTR 对磷的吸附特征

不同初始磷浓度 (P_0) 下, DWTR 吸附后溶液中剩余磷浓度 (固液比为 1:100) 如表 2-2 所示。 P_0 小于 50 mg/L 时, 溶液剩余磷浓度差异较小, DWTR 的磷吸附量相似。然而, 当 P_0 为 50 mg/L 和 100 mg/L 时, 磷浓度差异较大, 吸附量显著不同。 P_0 为 50 mg/L, 在 pH 5 的条件下 BJ2-DWTR 的磷去除率最高 (99.42%), 其次为 HZ-DWTR (99.06%)、BJ1-DWTR (87.6%)、SD-DWTR (77.44%)、LZ-DWTR (74.36%), 但随 pH 升至 9, 磷去除率分别降低为 97.3%、94.68%、69.6%、58.42%、54.02%。另外, 5 种 DWTR 在 P_0 为 100 mg/L 时的吸附量均高于 P_0 为 50 mg/L 时的吸附量。上述结果表明, DWTR 对磷的吸附量随 P_0 的升高而增加, 但随溶液 pH 的升高而降低。溶液中磷与 DWTR 颗粒表面之间的浓度梯度随 P_0 升高而增大, 促进磷向 DWTR 扩散, 并且溶液 pH 的升高会导致 DWTR 表面电荷改变及氢氧根与磷发生竞争吸附 (Guan et al., 2007)。

2.1.3 不同 DWTR 对磷解吸附特征

5 种 DWTR 在不同 P_0 下吸附后, 磷的解吸附浓度 (固液比为 1:200, 解吸时间为 48 h) 如表 2-3 所示。饱和 DWTR 对磷的解吸附与吸附特征类似。 P_0 低于 50 mg/L 时, DWTR 吸附的磷基本不会解吸, 而在 P_0 为 50 mg/L 和 100 mg/L 时, 有相对较明显的解吸作用。 P_0 为 50 mg/L, 溶液 pH 为 5, LZ-DWTR 的解吸附量最高, 约为吸附量的 0.70%, 其次分别为 SD-DWTR (0.62%)、BJ1-DWTR (0)、HZ-DWTR (0)、BJ2-DWTR (0)。随溶液 pH 的升高, 5 种 DWTR 的解吸附量会增大。可见, DWTR 的磷解吸附量不足吸附量的 1%, 这可能是因为被吸附的磷主要是以铁、铝结合态存在 (Babatunde and Zhao, 2009)。pH 对 DWTR 解吸附的负相关特征是因为铁、铝结合态磷在碱性条件下相对易释出 (Christophoridis and Fytianos, 2006)。总体上, DWTR 的磷释放风险较低, 有利于实际应用。