

试验研究

脱硫灰改性后作混凝剂处理磷化废水
试验研究

裘余丹

(煤科集团杭州环保研究院有限公司,浙江 杭州 311201)

摘要:燃煤火电厂产生的脱硫灰可作为混凝剂应用于磷化废水的处理,但直接应用效果并不理想。为强化除磷效果,本研究以电厂脱硫灰为原料,使用硫酸与盐酸对其进行改性处理。试验结果表明:投加 10 g/L 经过硫酸改性处理的脱硫灰, PO_4^{3-} 去除率达到 94%,出水 PO_4^{3-} 浓度为 0.72 mg/L;投加 15 g/L 经过盐酸改性处理的脱硫灰, PO_4^{3-} 去除率即达到 95%,出水 PO_4^{3-} 浓度为 0.65 mg/L。

关键词:脱硫灰,混凝剂,磷化废水。

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2018)06-0028-03

PERFORMANCE EVALUATION OF MODIFIED
DESULFURIZED FLY ASH ON PHOSPHATE WASTEWATER
TREATMENT: AN EXPERIMENTAL CASE STUDY

QIU Yu-dan

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute of China Coal Technology &
Engineering Group, Hangzhou 311201, China)

Abstract: Desulfurized fly ash, the solid waste discharged by coal-fired power plant, could be applied in the treatment of phosphate wastewater as a coagulant. In this paper, desulfurized fly ash was modified by sulfuric acid and hydrochloric acid to enhance the phosphorus removal. When desulfurized fly ash was modified by 10g/L sulfuric acid, the PO_4^{3-} removal efficiency reached 94%, and the PO_4^{3-} concentration was 0.72mg/L in the effluent. When desulfurized fly ash was modified by 15g/L hydrochloric acid, the PO_4^{3-} removal efficiency reached 95%, and the PO_4^{3-} concentration was 0.65mg/L in the effluent.

Key words: Desulfurized fly ash; Coagulant; Phosphate wastewater.

脱硫灰是一种硅铝酸盐物质,属于燃煤火力发电厂产生的固体废弃物,由火电厂产生的烟气经过脱硫而得,其主要成分为氧化铝和二氧化硅^[1,2]。从微观结构上来看,脱硫灰内部呈现多孔蜂窝结构,因此脱硫灰可以通过吸附作用除去水中杂质。从化学反应方面来看,由于脱硫灰内主要成分为氧化铝和二氧化硅,以及钙和铁的氧化物,例如CaO,因而脱硫灰的化学反应活性较强,其遇酸后

可以产生 Al^{3+} , Ca^{2+} 等阳离子,并与液体中的阴离子结合生成不溶性盐而析出,进而净化废水^[4]。综合来说,脱硫灰可通过物理化学吸附处理废水。然而,将脱硫灰直接作为水处理混凝剂投入应用时,处理的效果尚未达到理想状况。为进一步提高脱硫灰在废水处理中的处理效率,本研究以电厂脱硫灰为原料,并使用硫酸与盐酸对其进行改性处理,最后通过试验验证改性后的脱硫灰处理磷化废水的能力。

1 试验过程及方法

1.1 试验用材料

1.1.1 试验用脱硫灰

取自电厂粉煤灰经增添添加剂配比后作为电厂烟气净化后的脱硫剂,即脱硫灰,其化学组成见下表 1。

表 1 脱硫灰化学组成(%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	烧失量
36.70	23.31	3.32	11.00	0.80	0.21	0.72	0.17	8.64	12.62

从上表可看出,该脱硫灰中, SiO₂ 与 Al₂O₃ 的总含量大于 60%,这两种物质是水处理中混凝剂的主要成份。

1.1.2 改性脱硫灰的制备

改性用试剂 A: 硫酸, 1 mol/L; 试剂 B: 盐酸, 1 mol/L; 分别将 100 g 粒状脱硫灰磨细至 200 目后加入到 500 mL 各类酸溶液中, 然后在室温下以 200 r/min 的转速搅拌 30 min, 将过滤后的脱硫灰烘干作为水处理药剂。

1.1.3 试验用水样

取自某公司磷化废水,其水质如表 2 所示。

表 2 磷化废水原水水质

项目	pH	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	色度(度)
含量	7.9~8.2	7~15	300~450	100~150	500

1.2 试验方法

向磷化废水中投加一定量的改性脱硫灰,调节 pH 值,先快速搅(200 r/min)10 min,再慢速搅(100 r/min)15 min,然后静置 30 min,取上清液测定在 700 nm 波长处的吸光度值,并得出磷酸盐浓度。

2 除磷效果试验结果

2.1 硫酸改性脱硫灰除磷试验

试验中分别向六只烧杯中投加不同量的粉状硫酸改性脱硫灰,以相同搅拌强度在六联定时搅拌器上搅拌、反应,其结果见下表 3 和图 1 所示。

表 3 硫酸改性脱硫灰除磷试验数据一览

脱硫灰投加量(g/L)	0	5	10	20	40	60	80
出水 PO ₄ ³⁻ 含量(mg/L)	12.2	3.5	0.72	0.45	0.42	0.41	0.38



图 1 硫酸改性脱硫灰除磷试验

从上试验结果可以看出,用硫酸改性后的脱硫灰对磷化废水除磷效果显著,随着脱硫灰投加量的增加,磷酸盐的去除率随之提高。当投加量达到 10 g/L 时,其去除率达到 94% 以上,出水磷酸根浓度为 0.72 mg/L,当再增加投加量时,去除效果提升幅度较小。因此,脱硫灰投加量取 10 g/L 为宜。

2.2 盐酸改性脱硫灰除磷试验

采用盐酸改性后的脱硫灰作混凝剂,其他试验过程同上,试验结果见表 4 和图 2。

表 4 盐酸改性脱硫灰除磷试验数据一览

脱硫灰投加量(g/L)	0	5	10	15	30	50	70
出水 PO ₄ ³⁻ 含量(mg/L)	12.2	3.5	1.5	0.65	0.49	0.57	0.77

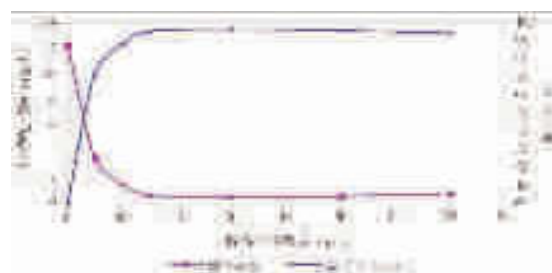


图 2 盐酸改性脱硫灰除磷试验

从上图表中试验数据可见,采用盐酸改性后的脱硫灰作混凝剂,其净水趋势与硫酸不同,随着脱硫灰投加量的增加,开始反应效果较好,去除率呈升高态势,当投加量为 15 g/L 时,处理出水中的 PO₄³⁻浓度为 0.65 mg/L,去除率为 95%。当投加量处于 15~50 g/L 时,出水 PO₄³⁻浓度随投加量变化不明显。当投加量达到 50 g/L 以上时,随投加量增加,出水 PO₄³⁻浓度反而有所升高。综上所述,最佳投量在 15 g/L 较合适。

2.3 对色度的去除效果试验

试验中分别采用硫酸和盐酸改性后的脱硫灰作混凝剂进行脱色试验研究,其试验数据和结果见图 3 所示。其中 A 代表硫酸改性脱硫灰,B 代表盐酸改性后脱硫灰。

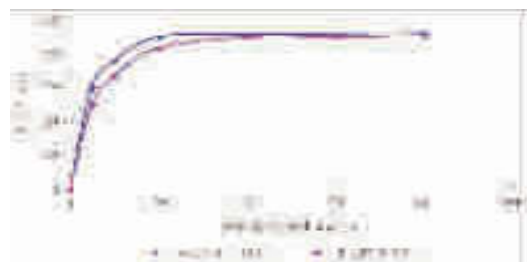


图 3 色度去除效果试验

水样 pH 值为 8 时不同改性后的脱硫灰对磷化废水色度的试验结果表明,两种改性脱硫灰均具有较高的脱色效率。上图 3 结果表明,两种脱硫灰对色度的去除效率都随其投加量的变化而变化,当脱硫灰投量较少(≤ 10 g/L)时,脱色效率随脱硫灰投量增加迅速提高;A 型在投加量为 20 g/L 时,其脱色效率可接近 90%,而 B 型脱色效率达到 90% 时,其投加量至少要达到 40 g/L,随后当再增加投药量时对色度去除贡献不大。由此可见,A 型脱色效果优于 B 型,故脱硫灰投量以 20~40 g/L 为宜。对于其他类水质,需做现场试验以确定其投加量。

3 试验结果分析

上述试验显示,改性后的脱硫灰对磷化废水的除磷、脱色具有较好的效果,其作用机理主要有以下几个方面:

(1) 脱硫灰产生及制作过程与活性炭相似,故其比表面积较大、表面能高,且存在着许多铝、硅等活性点,如 Si-O-Si 键、Al-O-Al 键与具有一定极性的有害分子产生偶极-偶极键的吸附,脱硫灰中次生的带正电荷的硅酸铝、硅酸钙和硅酸铁与 PO_4^{3-} 和发色基团等阴离子之间可形成离子交换或离子对的吸附,因此具有较强的吸附能力。

(2) 脱硫灰中($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)总含量大于 60%,其中的硅铝成分能与废水中的有害物质作用使其絮凝沉淀,与脱硫灰构成吸附-絮凝沉淀协同作用。

(3) 改性脱硫灰是在酸性条件下制备的,故溶出的 Ca^{2+} 离子能够与 PO_4^{3-} 生成沉淀。此外,用酸性活化后的脱硫灰中还含有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 H_2SiO_3 等成分,其中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等都能形成

多核羟基络合离子,它对 PO_4^{3-} 离子有吸附和络合作用,对水中的悬浮物具有一定的脱稳作用,而聚硅酸的桥连网捕可将细小的胶粒聚集成大的絮团或矾花而迅速沉降。

综上所述,改性脱硫灰的除磷、脱色是电解质的脱稳凝聚作用、硅酸凝胶等高聚物的助凝作用以及脱硫灰颗粒的吸附、沉淀作用等协同作用结果。

4 结论

本研究使用硫酸与盐酸对脱硫灰进行改性处理,并通过试验验证了改性后的脱硫灰处理磷化废水的能力。试验结果表明,向磷化废水中添加 10 g/L 经过硫酸改性处理后的脱硫灰,废水中磷酸盐的去除率即达到 94% 以上,出水 PO_4^{3-} 浓度为 0.72 mg/L,向磷化废水中添加 15 g/L 盐酸改性处理后的脱硫灰,废水中磷酸盐的去除率即达到 95% 以上,处理后的废水中 PO_4^{3-} 浓度为 0.65 mg/L。两种改性方法得到的改性脱硫灰均对磷化废水中的磷酸盐有较强的处理能力。同时,由于脱硫灰为燃煤火电厂产生的固体废弃物^[1],获取成本较低,因此,该种改性脱硫灰在处理磷化废水中,有较大的工程应用价值。

参考文献

- [1] 沈耀良. 废水处理中的几种廉价吸附剂 [J]. 重庆环境科学, 1995, (3): 49-53.
- [2] 王朝强, 谭克锋, 戴传彬, et al. 我国脱硫灰渣资源化综合利用现状[J]. 粉煤灰综合利用, 2014, (2): 51-56.
- [3] 韩立鹏. 火电厂干法脱硫灰再利用的研究 [J]. 能源与环境, 2012, 28(3): 38-39.