

试验研究

锅炉煤渣在城市污水二级出水中的运用研究

郑利祥, 乔大磊, 钱培金, 张海辉

(煤炭科学研究总院杭州环保研究院, 浙江杭州 311201)

摘要:城市污水二级出水中含磷量较高,需进一步处理后才能达标排放。利用锅炉煤渣对城市污水二级出水进行处理,研究了pH值,锅炉煤渣加入量,反应时间、静置时间等因素对除磷效果的影响。结果表明,锅炉煤渣在8.0 g/L固液比的加入量、50 min的反应时间,60 min的静置时间下,处理城市污水二级出水可以达到污水综合排放一级标准。

关键词:锅炉煤渣;除磷;吸附;絮凝

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2011)03-0023-03

THE APPLICATION STUDY ON URBAN SEWAGE SECONDARY EFFLUENT WITH BOILER COAL CINDERS

ZHENG Li-xiang, QIAO Da-lei, QIAN Pei-jing, ZHANG Hai-hui

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute, CCRI, Hangzhou 311201 China)

Abstract: Urban sewage secondary effluent is rich in high phosphorus, and hoped to treat further than drained standardly. In this study, boiler coal cinders was used to treat urban sewage secondary effluent, and it studied the effect of phosphorus removal on the effluent pH value, the addition amount of boiler coal cinders, the reaction time and the static placing time. The results showed that when the solid-liquid ratio of the addition amount of boiler coal cinders was 8.0 g/L, the reaction time was 50 min, the static placing time was 60 min, urban sewage secondary effluent can meet the level 1 critical of Integrated wastewater discharge standard.

Keywords: boiler coal cinders; phosphorus removal; absorption; flocculation

城市污水的处理方法较多,通常采用的是常规活性污泥法,该法二级处理工艺对COD和悬浮物去除效果较好,对于氮磷的去除较差。富含氮磷的二级出水排入水体将引起富营养化污染,破坏水体生态平衡,从而影响水体的使用价值。

随着环保要求的提高,出水氮磷达标排放成了运行管理的重点。结合污水处理厂的实际情况,在减少基建投资和空间要求不高的基础上,改进原有工艺从而提高氮磷的去除效果就显得尤为经济实效。

吸附法由于工艺简单,操作方便、经济,处理效果好倍受关注。对吸附剂的选择是该法的关键。

对于50多种不同吸附剂的物化性质研究发现,锅炉煤渣是截磷能力较为理想的种类之一。

锅炉煤渣是煤炭燃烧过程中产生的固体废弃物,其利用率不高,利用深度和广度也不够,有些地区甚至随意抛弃造成环境污染。近年来,锅炉煤渣的综合利用得到诸多关注^[1],在水处理领域的研究运用也在推广。如应用于处理废水和人工湿地系统,尤其在污水除磷方面取得了一定的成效^[2,3,4,5]。因此,根据“以废治废”的原则,用锅炉煤渣处理城市污水二级出水,具有一定的现实意义。

本文结合实验室小试和实际出水,以除磷效果作为研究对象,考察了锅炉煤渣处理含磷废水时多种因素对除磷效果的影响。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

本实验采用杭州某厂食堂所产生的锅炉煤渣。将其破碎筛分至 60 目,使用前用酸作清洗预处理。测得其比表面积为 $25\ 800\ \text{cm}^2/\text{g}$,其化学组分见表 1。

表 1 某厂锅炉煤渣化学组成

成分	CaO	TFe	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	CaF ₂	TiO ₂
含量/%	33.2	18.4	16.2	11.1	6.5	2.3	1.5	1.2

注:浙江大学分析中心测试

实验室小试用废水选用磷酸二氢钾(KH_2PO_4)溶液作为模拟废水,磷浓度为 $4.0\ \text{mg/L}$;实际废水取自绍兴某城市污水处理厂的二级处理出水,磷浓度为 $2.5\ \text{mg/L}$ 。

1.2 实验方法

本实验为分批试验。每次取 $100\ \text{mL}$ 废水放入烧杯中,加入一定量的锅炉煤渣。将烧杯放至摇床上以 $120\ \text{r/min}$ 的振频振荡。锅炉煤渣和废水充分接触后,静置一段时间取上清液进行测定。实验首先用模拟废水确定最佳工况,再用城市污水二级出水进行连续运行。

磷浓度的测定是用钼酸铵分光光度法,采用 UV754 紫外可见分光光度计测定^[6]。

2 结果分析

2.1 pH 值对除磷效果的影响

pH 值是影响除磷效果的重要因素之一。选取 3~13 范围内不同 pH 值作为锅炉煤渣除磷效果影响的考察点。试验结果如图 1 所示。

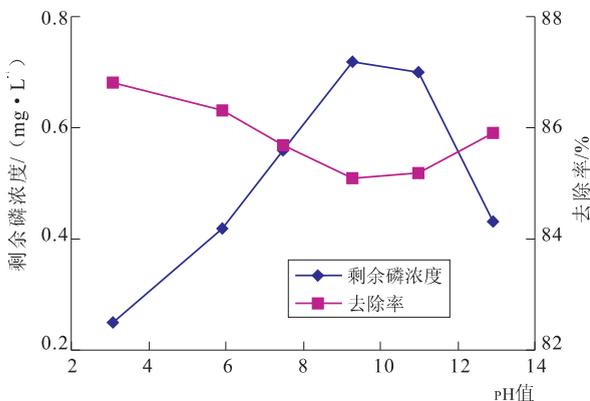


图 1 pH 值对除磷效果的影响

由图 1 可知,在中性偏碱性的条件下,锅炉煤渣对含磷废水的除磷效果最佳。由于锅炉煤渣在处理含磷废水的过程中,其所包含的碱性物质会

逐渐溶解,最终引起体系 pH 值的升高。因此,一般而言,锅炉煤渣处理含磷废水前,可以不作 pH 值调节或略作调节即可。

此外,用锅炉煤渣处理酸性含磷废水,可起到中和与沉淀的双重作用,也更有利于 pH 值一般为 7~8 左右的城市污水的除磷效果。

2.2 锅炉煤渣加入量对除磷效果的影响

取用磷浓度为 $4.0\ \text{mg/L}$ 的模拟废水模拟城市污水二级含磷出水(浓度一般为 $2\sim 4\ \text{mg/L}$)。图 2 为振荡反应时间为 $50\ \text{min}$,静置时间 $60\ \text{min}$ 时,不同锅炉煤渣加入量对除磷效果的影响。

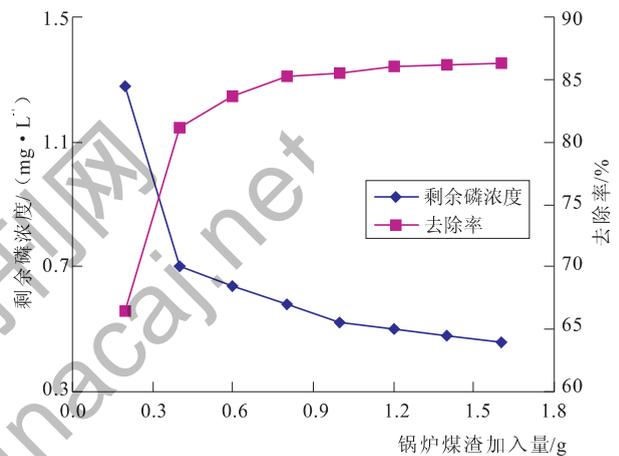


图 2 锅炉煤渣加入量对除磷效果的影响

由图 2 可知,除磷效果随着锅炉煤渣加入量的增加而增加。只是加入量不同阶段表现出除磷效果增加的幅度不同。当锅炉煤渣加入量小于 $0.8\ \text{g}$ 时,去除率增加迅速,随后去除率增加趋于平缓。当加入量为 $0.8\ \text{g}$,即固液比为 $8.0\ \text{g/L}$ 时,磷的去除率就可达 85% 以上,废水中剩余磷浓度约为 $0.58\ \text{mg/L}$,出水符合国家污水综合排放的一级标准。故固液比为 $8.0\ \text{mg/L}$ 的锅炉煤渣加入量

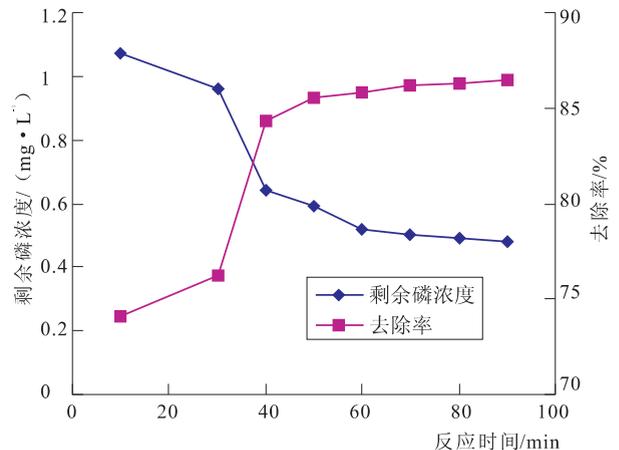


图 3 反应时间对除磷效果的影响

对该废水比较适合。

2.3 反应时间对除磷效果的影响

图 3 为废水磷浓度 4.0 mg/L, 振频 150 r/min, 静置时间 60 min, 固液比为 8.0 mg/L 的锅炉煤渣加入量时, 不同振荡反应时间下的除磷效果。

由图 3 可知, 随着反应时间的增加, 除磷率随之增加。当反应时间 50min 时, 磷的去除率达到 85.5%, 剩余磷浓度为 0.59mg/L, 符合国家排放一级标准。之后除磷率随着反应时间的增加并没有显著的增加, 因此建议反应时间控制在 50min。

2.4 静置时间对除磷效果的影响

本试验依次考察了不同静置时间对除磷效果的影响。在固液比为 8.0 g/L 的锅炉煤渣加入量, 反应时间 50 min 下, 不同静置时间对除磷效果的影响如图 4 所示。

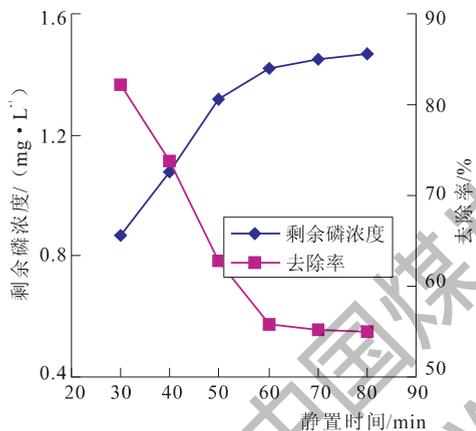


图 4 静置时间对除磷效果的影响

由图 4 可知, 随着静置时间的增大, 磷的去除率增加, 当静置时间 60 min 时, 除磷率达 85%, 剩余磷浓度约为 0.42 g/L。随后除磷效果变化不再明显, 主要是由于锅炉煤渣沉降和磷的吸附性接近饱和的原因。故静置时间确定为 60 min。

2.5 城市污水二级出水处理

由上述试验可知, 锅炉煤渣处理含磷废水是一种较为经济和有效的方法。考虑到试验所用模拟含磷废水与实际城市污水二级出水的不同性质, 故将试验参数运用于实际出水, 考察锅炉煤渣

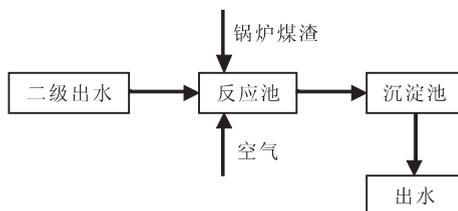


图 5 锅炉煤渣处理城市污水二级出水工艺

处理实际含磷出水的除磷效果。试验装置和流程如图 5 所示。

二级出水取自绍兴某城市污水处理厂, 磷浓度为 2.5 mg/L。利用小试参数, 考察了在最佳反应时间和静置条件下不同锅炉煤渣加入量对除磷率的影响。锅炉煤渣的使用量分别是 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 和 1.6 g, 试验结果如图 6 所示。

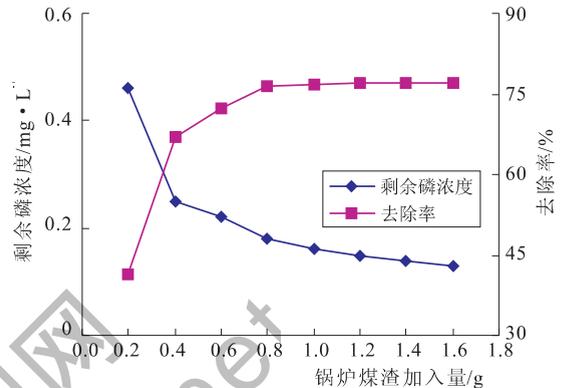


图 6 锅炉煤渣加入量对二级出水除磷的影响

由图 6 可知, 随着锅炉煤渣加入量的增加, 除磷率也随之增加, 最高可达到 75% 以上, 剩余磷浓度低于 0.20 mg/L, 低于国家污水综合排放的一级标准。

锅炉煤渣加入量大于 0.8 g 后, 随着加入量的增加, 废水除磷效果提高不明显。因此, 本试验经二级出水验证固液比为 8.0 mg/L 的锅炉煤渣加入量是一个合适的选择。

3 机理分析

锅炉煤渣除磷的过程比较复杂, 与其物理结构、化学成分等有关。主要有吸附作用^[7]、中和作用和絮凝作用。

其中, 吸附作用以化学吸附为主。锅炉煤渣所含有的大量活性物质——金属氧化物决定了其对磷的化学吸附作用; 而物理吸附作用主要体现在其内部具有的多孔结构, 使其具有较大的比表面积和表面能。此外, 锅炉煤渣中含有碳粒和玻璃体微粒, 呈无定型疏松多孔的聚集状态, 这些多孔物质对的磷酸根离子和微小絮体也有很强的吸附性能。

絮凝作用主要体现在锅炉煤渣在水溶液的浸泡下, 其中的金属离子如 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等物质在水中生成氢氧化物, 从而强化去除效果。另外锅炉煤渣中的部分无机粉尘对废水也有混凝作用。

(下转第 29 页)

的标准溶液分布曲线应类似,且在 220 与 275 附近不应有肩状或折线出现。

参考吸光度比值 ($A_{275}/A_{220} \times 100\%$) 应小于 20%, 越小越好。超过时应予鉴别。

3.3 加压时间

过硫酸钾在 220 nm 处有较大的吸收峰,在 120°C~140°C 时,按照标准方法规定的加压 30 min,不能使碱性过硫酸钾完全分解,给测定结果带来正干扰,使空白值偏高(如上表数据显示)。因此,通过大量实验证明,有人建议加压时间一般控制在 45 min 以上消解,才能使过硫酸钾完全分解。

4 结束语

(1)通过对国家标准测定方法《碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》进行水样中总氮的测定。进一步理解在 220 nm、275 nm 波长处进行吸光度测定的重要性。

(上接第 22 页)

- [18]刘锋,吴建华,马向华,等.上流式厌氧生物滤池处理高含盐废水的实验研究[J].苏州科技学院学报,2003,2.
- [19]张高山,站立伟,王仁卿.ABR 处理变性淀粉废水的实验研究[J].环境科学,2008,11.
- [20]王志霞,王志岩,武周虎.高盐度废水生物处理现状与前景展望[J].工业水处理,2002,11.
- [21]季民,王苗苗,姜少红,等.AF-MBBR 技术处理高盐垃圾渗滤液的实验研究[J].中国给水排水,2006,21.

(上接第 25 页)

4 结论

(1)在固液比为 8.0 mg/L 的锅炉煤渣投加量,反应时间 50 min,静置时间 60 min,出水磷浓度小于 0.5 mg/L,符合城市生活污水一级排放标准。

(2)锅炉煤渣溶解出的金属离子与磷酸根生成难溶性的金属磷盐,溶出的铝、铁在水中形成的氢氧化物是良好的絮凝剂,能对废水中磷起到絮凝作用,加强其澄清沉降效果。

(3)锅炉煤渣具有很强的吸附作用。但是需要用酸作清洗预处理才能使其作用充分发挥出来,因为金属氧化物活性物质包裹了外层物质。

参考文献

(2)提出:在已经知道水样中没有氨氮、亚硝酸盐氮,只有硝酸盐氮的情况下,就能通过快速的方法—即不加氧化剂、不加压,可以进行总无机氮的测定。快速测定无机总氮对于工程应用来说很有意义。因为国标的需要半天时间测定。而用此方法则仅需几分钟就可完成测定。

(3)另外对于有机物对于测定结果的影响,认为参考吸光度比值 ($A_{275}/A_{220} \times 100\%$) 应小于 20%, 越小越好,超过时应予鉴别。

参考文献

- [1] Roy,C.Hoather et al,Analyst,84,548(1959).
- [2] F.A.J.Armstrong Anal.Chem,35,1292(1963).
- [3] 浜口 博等,分析化学(日),7(7),409(1958).
- [4] 日色和夫等,分析化学(日),27,283(1978).
- [5] 赵振华等,环境污染分析技术资料汇编,第 2 集,中国建筑工业出版社(1980).
- [6] 周珠凤等,环境科学丛刊(11),47(1983).
- [22] 邹士洋,杨腊梅.难降解废水的生物强化处理技术[J].中国给水排水,2005,7.
- [23] 王卓,纪逸之.物化-生化组合工艺在含高盐量、高氨氮量有机废水处理中的应用[J].江苏环境科技,2000,2.
- [24] 王宏,周旭.一体式膜-生物活性炭法处理高盐度有机废水[J].环境污染与防治,2001,5.
- [25] 禹耀萍,周大军.含高盐量、高氨氮量有机废水处理工艺探讨[J].怀化学院学报,2005,2.

[1]杨华明. 钢渣资源化的现状与前景[J]. 矿产综合利用. 1999(3): 35~37.

[2] Nihal Bektas, Hilal Akbulut, Hatice Inan, Anatoly Dimoglo, Removal of phosphate from aqueous solutions by eletro-coagulation[J]. Journal of Hazardous Materials 106B(2004)101~105.

[3] 邓雁希,许虹,黄玲等. 矿物材料对城市生活污水中磷的去除[J]. 有色金属,2005,57(2):136~138.

[4] Andy N. shilton, Ibrahim Elmetri, Alexandra Drizo, Phosphorus removal by an 'active' slag filter—a decade of full scale experience [J], water research.

[5] 邓聪, 邓春玲, 杨育喜等. 污水除磷技术 [J]. 云南环境科学, 2003,22(1):52~55.

[6] 中国标准出版社第二编辑室. 中国环境保护标准汇编水质分析方法[S]. 北京:中国标准出版社.

[7] 刘精今,李小明,杨麒. 炉渣的吸附性能及在废水处理中的应用[J]. 工业用水与废水,2003,34(1):12~15.