



移动扫码阅读

钱玉山.矿物材料吸附去除污水中磷的试验研究[J].能源环境保护,2020,34(2):61-64.

QIAN Yushan. Experimental research on phosphate removal from waste water by mineral materials adsorption[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(2):61-64.

矿物材料吸附去除污水中磷的试验研究

钱玉山

(煤科集团杭州环保研究院有限公司,浙江 杭州 311201)

摘要:采用粉煤灰、高岭土、泥渣(取电厂澄清池排泥作脱水干燥处理)作为吸附剂深度处理污水中的磷,对比分析了3种吸附剂的吸附速度、吸附性能及除磷效果。结果表明:粉煤灰和高岭土用时20 min完成对磷的有效吸附,沉降泥渣用时5 min即可实现同等吸附效果;沉降泥渣对污水中磷的吸附能力较好,投加量为0.2 g/L的泥渣对磷的去除率可达98.1%,而投加量为0.2 g/L粉煤灰或高岭土对磷的去除率仅达到77.2%。

关键词:矿物材料;泥渣;磷酸盐;吸附容量

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)02-0061-04

Experimental research on phosphate removal from waste water by mineral materials adsorption

QIAN Yushan

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

Abstract: Fly ash, kaolinite and dewatered sludge (collected from the clarifier of a electric power plant) were used as adsorbents to remove phosphate from wastewater and their adsorption rates, properties and phosphate removals were analyzed. The results show that to achieve the same effective removal of phosphate, fly ash and kaolinite take 20 min, but sludge takes only 5 min. Thus the adsorption capacity of sludge is better than the other two adsorbents. The phosphate removal rate of 0.2 g/L sludge is 98.1%. The phosphate removal rates of 0.2 g/L fly ash or kaolinite are only 77.2%.

Key Words: Mineral materials; Sludge; Phosphate; Adsorption capacity

0 引言

磷是地球上生物体不可缺少的主要元素之一,存在正磷酸盐、偏磷酸盐、有机磷等多种形式。一般认为,磷元素是植物生长的限制因素。水体中含磷量过高会引起水体富营养化问题。然而,由于外界向环境大量排放超标含磷污水,使得世界范围内(包括我国)水体富营养化污染非常严重、普遍^[1]。磷有着不同于氮、硫的性质,无论它的氧化态还是还原态都不可能成为气态而被排放到空气中。因此,各种除磷方法,其原理都是通过把污水中的磷转化为固体物(或原固体物的一部

分)而将磷除去^[1-2]。目前,常用含磷污水处理技术有:(1)化学除磷法是采用最早、使用最广泛的一种除磷方法。化学除磷的基本原理是通过投加化学药剂形成不溶性磷酸盐沉淀物,然后通过固液分离从污水中去除^[1,3];(2)吸附法除磷是利用某些多孔或大比表面积的固体物质对水中磷酸根离子的亲和力来实现的废水除磷过程。磷通过在吸附剂表面的物理吸附、离子交换或表面沉淀过程,实现磷从废水中的分离,并可进一步通过解吸处理回收磷资源^[3-6];(3)生物法除磷技术是基于聚磷菌在厌氧条件下释放磷及在好氧条件下摄取磷的原理,通过好氧-厌氧的交替运行来实现除磷

的方法^[1-2]。由于吸附法具有处理效果好、工艺简单、操作方便、占地面积小等优点,在含磷污水的净化处理中备受关注^[2,7]。矿物材料具有孔隙多、比表面积大和极性等优点,特殊的胶体性能和晶体结构又使其具备良好的离子交换性能和表面吸附性能;正是因为具有这些优异的性能,矿物材料逐渐成为高效吸附材料开发的热点^[8-10],本文主要研究矿物材料及给水处理设备沉降泥渣的吸附除磷性能,以期筛选可应用于处理含磷污水的粘土矿物吸附材料提供科学依据。

1 实验部分

1.1 主要试验材料及仪器

泥渣(电厂澄清池排泥脱水、干燥,基本组成: Al_2O_3 18.6%、 Fe_2O_3 9.9%、 SiO_2 42.5%、 CaO 6.3%、 MgO 1.7%、烧失量 19.3%);粉煤灰(取自火电厂,基本组成: Al_2O_3 24.4%、 Fe_2O_3 5.5%、 SiO_2 58.5%、 CaO 5.0%、 MgO 1.6%、烧失量 3.8%);高岭土(市售,基本组成: Al_2O_3 37.9%、 Fe_2O_3 0.65%、 CaO 0.03%、 MgO 0.09%、 SiO_2 44.6%、烧失量 16.9%);模拟水样采用 KH_2PO_4 (分析纯)配制,先配 1 000 mg/L 的贮备液,使用时以除盐水稀释至所需浓度;原水水样为某城市污水处理厂二级出水,水质情况为:总磷酸盐(以 PO_4^{3-} 计)7.4 mg/L、 COD_{Cr} 70 mg/L、SS 46 mg/L。

主要使用的仪器有回转式恒温调速摇瓶柜(上海欣蕊自动化设备有限公司)、可见分光光度计(WFJ 7200 尤尼科(上海)仪器有限公司)。

水中磷的测定采用钼锑抗分光光度法。

1.2 吸附速度试验

准确称取 30 mg 泥渣等吸附材料于 6 个 250 mL 锥形瓶,在锥形瓶中加入 100 mL 含磷模拟水样。将锥形瓶放到振荡器中,在 200 r/min 的速度下,分别震荡 2、5、10、20、40、60 min。取出后立刻用慢速滤纸进行过滤,然后测定滤液中磷含量。

1.3 吸附除磷性能试验

准确称取 10、20、30、50、100 mg 泥渣等吸附材料于 6 个 250 mL 锥形瓶,分别在 6 个锥形瓶中加入 100 mL 试验水样。将锥形瓶放到振荡器中,在 200 r/min 的速度下震荡 60 min。取出后立刻用慢速滤纸进行过滤,然后测定滤液中磷含量(C_e)。将测得的平衡浓度 C_e 代入式(1)计算得吸附容量 q_e :

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

式中: q_e ——吸附容量,mg/g;

V ——被测试样的体积,L;

C_0 ——被测试样初始浓度,mg/L;

C_e ——被测试样吸附后的平衡浓度,mg/L;

m ——吸附材料的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 吸附材料对磷吸附速度

吸附材料对水中磷的吸附速度试验结果如图 1 和图 2 所示。

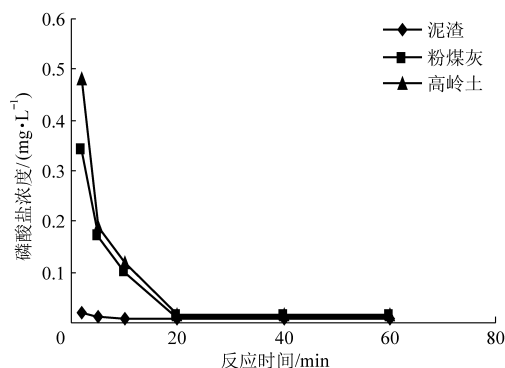


图 1 吸附材料对模拟水样中磷的吸附速度

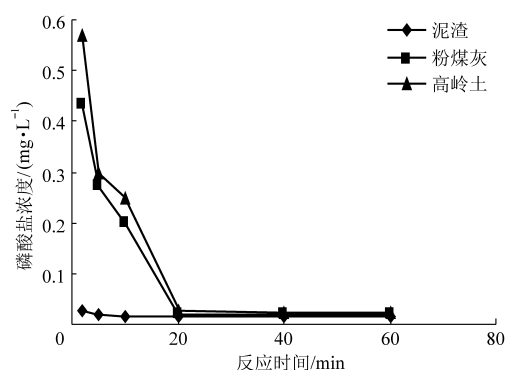


图 2 吸附材料对实际水样中磷的吸附速度

从图 1 和图 2 中可看出,三种吸附材料随着吸附过程的开始就能大量吸附溶液中的磷,这样的吸附行为应该是由这几种吸附材料都含有大量的金属氧化物、且有较大比表面积,加速了磷的相转移过程^[11-12]。泥渣、粉煤灰和高岭土对磷的吸附都能快速完成。泥渣在较短时间内(5 min)已完成了对磷大量的吸附而趋向吸附平衡,粉煤灰和高岭土对磷的吸附需要 20 min 趋向吸附平衡,吸附平衡时剩余磷的浓度都降到了 0.5 mg/L 以下。在模拟水样和实际水样中,都是泥渣对水中磷的吸附速度明显快于粉煤灰和高岭土。这类吸附材料能在较短的时间内趋向吸附平衡,有利于提高水中磷的吸附去除效率。

2.2 吸附材料对磷的吸附性能

吸附材料对水中磷的吸附等温线试验结果如图 3 和图 4 所示。

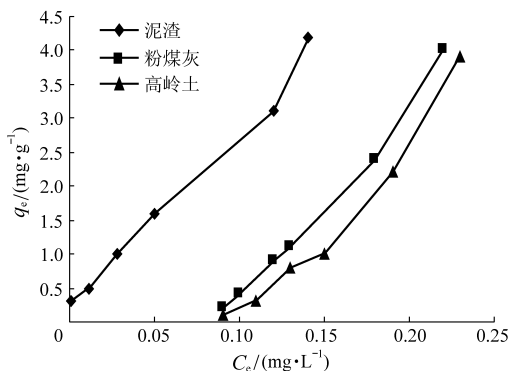


图 3 吸附材料对模拟水样中磷的吸附性能

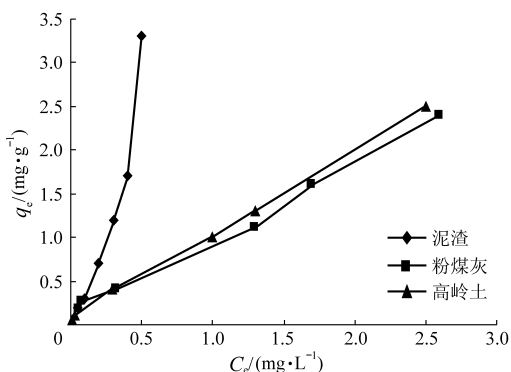


图 4 吸附材料对实际水样中磷的吸附性能

从图 3 和图 4 中可看出,在模拟水样和实际水样中,泥渣对水中磷的吸附性能(吸附容量)都明显高于粉煤灰和高岭土。粉煤灰和高岭土对实际水样中磷的吸附性能(吸附容量)要明显差于对模拟水样中磷的吸附性能(吸附容量),而泥渣对水中磷的吸附性能(吸附容量)在模拟水样和实际水样中没有明显的差异,这应该是与吸附材料的结构和组成成分上的差异有关。

磷吸附去除材料是通过吸附固定和化学沉淀反应来达到有效地去除磷的目的。研究表明:(1)适合 PO_4^{3-} 吸附的金属氧化物,金属氧化物的表面是重要的 PO_4^{3-} 离子的吸附位,其吸附通常是与金属氧化物表面形成络合物或形成化学键而实现的;(2)含铁、钙物质,其作用是提供铁、钙源及磷酸铁、磷酸钙沉淀的活性表面。当铁、钙含量高的材料加入反应混合物时,磷的吸附容量有所提高^[13-14]。

高岭土矿物材料,是二八面体 1:1 型层状硅酸盐矿物,它以极微小的微晶或隐晶状态存在,并且以致密块状或土状集合体出现,晶体属三斜晶系的层状结构硅酸盐矿物,成分较简单,只有少量

Fe、Ca、Mg 等代替八面体中的 Al,Al 的含量较高。它具有较大的比表面积、吸附容量和良好的吸附性能^[15-16]。粉煤灰是一种多孔性松散固体集合物,其单体是由 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、CaO、MgO、 SiO_2 和一些微量元素组成的海绵状和空心球状的细小颗粒,粉煤灰的多孔结构使它具有较大的比表面积和较好的吸附能力。从粉煤灰的理化性能来看,粉煤灰处理污水主要是通过吸附作用^[7,17]。影响粘土矿物材料磷理论饱和吸附量的主要因素是钙、镁含量和胶体氧化铁及氧化铝的含量,粘土材料和粘土吸附磷的过程中物理吸附的同时,化学吸附作用影响较大^[14,17]。

泥渣、粉煤灰和高岭土三种吸附材料的结构和组成成分相似,都有较大的吸附表面积,都主要由铝、铁、钙、镁和硅的氧化物组成,只是高岭土中铁、钙、镁氧化物含量最低,其吸附除磷主要依靠物理吸附,化学吸附作用小一些;而泥渣中铁、钙、镁氧化物含量最多,因此,泥渣对水中磷的吸附不仅有物理吸附,还有较多的化学吸附存在,而且,电厂澄清池中添加有铁盐混凝剂,使沉降泥渣中含铁化合物更多些,与磷(磷酸根)反应生成更多溶解度较小的磷酸铁类物质,从而进一步提高了泥渣对水中磷的吸附能力。

2.3 吸附材料对磷的去除效果

吸附材料对水中磷的吸附去除效果如图 5 和图 6 所示。

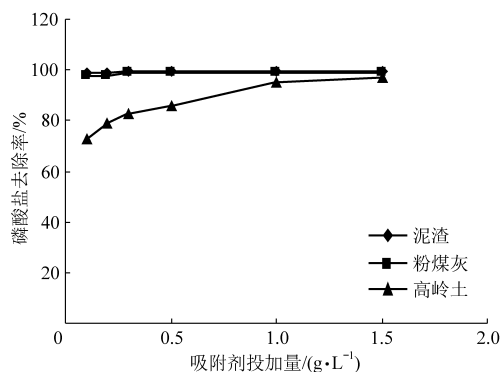


图 5 吸附材料对模拟水样中磷的去除效果

从图 5 和图 6 中可看出,模拟水样中,较大的吸附材料投加量都能获得高的磷去除率可达到 99.1%,0.2 g/L 的泥渣和粉煤灰投加量,磷的去除率就可达到 98%,低剂量时,高岭土对磷的去除率明显小一些。实际水样中,同样是较大的吸附材料投加量都能获得高的磷去除率可达到 99.0%,0.2 g/L 的泥渣投加量,磷的去除率就可达到 98.1%,而低剂量时,0.2 g/L 的粉煤灰和高岭土投

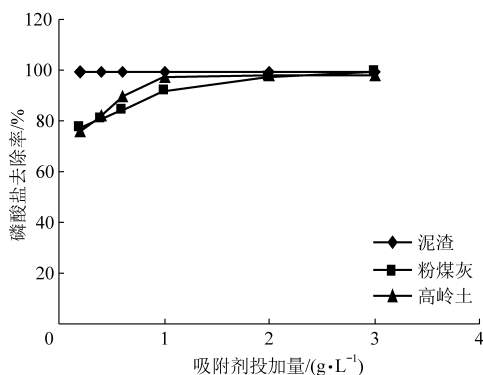


图6 吸附材料对实际水样中磷的去除效果

加量,磷的去除率仅达到 77.2%。泥渣与粉煤灰和高岭土对实际水样中磷去除率的差异要明显大于模拟水样。这就说明了,泥渣对实际水样中磷有着较好的去除效果。

3 结 论

(1)粉煤灰和高岭土能在 20 min 后趋向吸附平衡,完成对磷的吸附,含有铁化合物的沉降泥渣对水中磷的吸附速度明显快于其它矿物材料(粉煤灰和高岭土),5 min 即可完成对磷的大量吸附而趋向吸附平衡。

(2)含较多铁化合物的沉降泥渣对水中磷的吸附能力好于其它矿物材料(粉煤灰和高岭土),较低剂量处理实际水样时,0.2 g/L 的泥渣投加量,磷的去除率就高达 98.1%,而 0.2 g/L 的粉煤灰和高岭土投加量,磷的去除率仅达到 77.2%。

参考文献

[1] 张华,黄健,朱景义. 污水除磷工艺的研究动向 [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2006, 29 (7): 46-48.
 [2] 彭会清,安显威. 吸附法在废水除磷中的应用 [J]. 辽宁化工, 2006, 35 (9): 531-533.

[3] 刘宁,牛晓娜,李冰洁,等. 含磷废水的危害及治理方法研究现状 [J]. 中国洗涤用品工业, 2013, 12 (2): 36-42.
 [4] Huang S. H., Chiswell B. Phosphate removal from wastewater using spent alum sludge [J]. Water Science & Technology, 2002, 45 (3): 295-300.
 [5] 郑怀礼,刘克万,龙腾锐,等. 聚合氯化铝铁(PAFC)絮凝剂污水除磷的研究 [J]. 环境化学, 2005, 24 (6): 693-695.
 [6] 张志峰,吴浩汀. 赤泥处理含磷废水的试验研究 [J]. 安全与环境工程, 2005, 12 (4): 49-55.
 [7] 李亚峰,孙凤海,牛晚扬,等. 粉煤灰处理废水的机理及应用 [J]. 矿业安全与环保, 2001, 28 (4): 30-32.
 [8] 邱维,张智. 城市污水化学除磷的探讨 [J]. 重庆环境科学, 2002, 24 (2): 81-84.
 [9] 吴燕,安树林. 废水除磷方法的现状与展望 [J]. 天津工业大学学报, 2001, 20 (1): 74-78.
 [10] 郑兴灿,李亚新. 污水除磷脱氮技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998: 286-289
 [11] Baker M J, Blowes D W, Ptacek C J. Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorus from onset wastewater disposal systems [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32 (15): 2308-2316.
 [12] 余先旭,孙飒石,朱宝平,等. 锁磷剂(PHOSLOCK)的污水除磷实验研究 [J]. 资源环境与工程, 2005, 19 (4): 33-35
 [13] 董庆洁,邵仕香,李乃瑄,等. 凹凸棒土交合吸附剂对磷酸根吸附行为的研究 [J]. 硅酸盐通报, 2006 (2): 9-22.
 [14] 袁东海,张孟群,高士祥,等. 几种粘土矿物和粘粒土壤吸附净化磷素的性能和机理 [J]. 环境化学, 2005, 4 (1): 7-11.
 [15] 京雄,孙水裕,苑星海,等. 城市生活污水化学除磷试剂的应用比较 [J]. 广东微量元素科学, 2006, 13 (1): 19-22
 [16] 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]. 有机金属, 2005, 57 (2): 136-138.
 [17] 干方群,周健民,王火焰,等. 粘土矿物对磷的吸附性能及其在水体净化中的应用 [J]. 农业环境科学学报, 2007, 26 (1): 447-453.