

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2011.03.016

改性粉煤灰处理含磷生活污水试验

李 鹏¹,王 伟²,侯长容²

(1.重庆工商大学环境与生物工程学院,重庆 400067;2.重庆市永川区环境保护局,重庆 402168)

摘要 :为了防止水体富营养化和有效处理生活污水,以改性粉煤灰为吸附剂,对含磷生活污水进行吸附脱磷试验,并研究粉煤灰粒径、投加量、pH 值、温度、振荡强度以及吸附时间等因素对脱磷效果的影响。结果表明:在粉煤灰粒径为 160~200 目、投加量为 25 g/L、溶液 pH 值为 3.5、水温为 50℃ 的条件下,对磷质量浓度为 6.8 mg/L 的生活污水,以 140 r/min 的强度振荡吸附 150 min,磷的去除率可高达 95.3%,水样中的磷质量浓度降至 0.5 mg/L 以下。

关键词 :改性粉煤灰;吸附;含磷生活污水;去除率

中图分类号 :X703 **文献标识码** :A **文章编号** :1004-6933(2011)03-0065-04

Study on removal of phosphorus from domestic wastewater by modified fly ash

LI Peng¹, WANG Wei², HOU Chang-rong²

(1. College of Environment and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 2. Environmental Protection Agency of Yongchuan, Chongqing 402168, China)

Abstract : To prevent eutrophication and to treat domestic wastewater effectively, the experiment of removing phosphorus from domestic wastewater was carried out using modified fly ash as an absorbent. The effects of fly ash size, fly ash dosing quantity, pH value, temperature, oscillating strength and adsorption time were studied. The results showed that when the fly ash size ranged from 160 mesh to 200 mesh, the fly ash dosing quantity was 25 g/L, pH value was 3.5, the temperature was 50℃, the concentration of phosphorus in the domestic wastewater was 6.8 mg/L, the oscillating strength was 140 r/min, and the adsorption time was 150 minutes, the removal efficiency of phosphorus could reach 95.3% and the concentration of phosphorus could reduce to 0.5 mg/L.

Key words : fly ash; modification; adsorption; domestic wastewater containing phosphorus; removal efficiency

随着生产力发展和人们生活水平提高,含磷产品被大量使用,生活污水中磷的含量日益增加。由于磷是导致水体富营养化的主要污染物^[1],大量的磷进入水体必将会导致水体污染加剧。国内外研究表明,粉煤灰中存在大量 Al、Si 等活性点,能与吸附质通过化学键结合,同时粉煤灰的结构多孔,比表面积较大,具有相当大的吸附能力,因而在废水处理方面具有广阔的应用前景^[2]。粉煤灰有时甚至可代替活性炭、硅胶等作为专用吸附剂^[3],不但能够去除磷,同时还能提高粉煤灰的利用率。目前,国内外对于粉煤灰除磷的研究还处在试验阶段,没有运用到

生产实践中。另外,原状粉煤灰的净化效果不是很好,而通过改性处理后的粉煤灰可以使吸附性能大大提高^[4]。笔者主要通过对粉煤灰进行酸性活化改性,进而处理含磷生活污水,以期粉煤灰在污水处理方面的应用带来更加广阔的前景,同时也为寻求一种更有效的生活污水处理方法提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器 :AR2140 电子分析天平;722E 型可见分光光度计;SHA-B 恒温水浴振荡器;101-2AB 电热鼓风

作者简介:李鹏(1985—),男,湖北石首人,硕士研究生,研究方向为废弃资源的综合利用。E-mail:lockeyze@126.com

干燥箱 ;SX2-5-12 高温箱形电阻炉 ;510pH 计 ;医用手提式蒸气消毒器。

试剂 :氢氧化钠 ,盐酸 ,硫酸 ,钼铵酸 ,过硫酸钾 ;酒石酸锑钾 ,抗坏血酸 ,磷酸二氢钾 ,以上试剂均为分析纯。

1.2 材料

粉煤灰 :取自重庆某热电厂。其基本组成为 : Al_2O_3 占 25.10% , Fe_2O_3 占 3.71% , SiO_2 占 59.82% , CaO 占 1.03% , MgO 占 1.22% , Na_2O 占 0.43% , K_2O 占 2.14% ,烧失量占 6.75%。

生活污水水样 :取自重庆某污水处理厂。其水质状况为 : $\rho(TP) = 6.8\text{ mg/L}$, $\rho(NH_3-N) = 175\text{ mg/L}$, $pH = 6.52$, $\rho(COD_{Cr}) = 90.56\text{ mg/L}$, $\rho(BOD_5) = 85.72\text{ mg/L}$, $\rho(TSS) = 45\text{ mg/L}$ 。

1.3 方法

a. 改性粉煤灰的制备。称取过 80 ~ 200 目筛的粉煤灰 100 g ,加入 NaOH 固体 10 g ,混合均匀后移至瓷坩埚内于 600℃ 高温炉中 ,加热 6 h ,然后取出加入 200 g 水进行热冲击 ,待冷却后再加入 20 g 浓盐酸 ,于室温下反应 6 h ,保持混合液 $pH \leq 3$,于室温下搅拌 24 h ,过滤 ,用水充分浸泡、洗涤至滤液呈中性且不含 Cl^- (取滤液加入适量硝酸银溶液 ,清亮透明) ,在 120 ~ 130℃ 烘干备用。

b. 污水处理实验方法。取 100 mL 含磷生活污水于锥形瓶中 ,加入一定量的改性粉煤灰 ,调节实验条件 ,在恒温水浴振荡器上振荡一定时间后 ,测定污水中磷的浓度 ,计算磷去除率 ,并研究不同条件下改性粉煤灰对污水中磷的去除效果。试验过程中主要考察粉煤灰粒径、粉煤灰投加量、时间、温度、pH 值和振荡强度等因素对磷去除效果的影响。

c. 标准曲线的绘制。取 7 支具塞刻度管 ,分别加入 0、0.50、1.00、3.00、5.00、10.00、15.00 mL 质量浓度为 2 mg/L 的磷酸二氢钾标准溶液 ,加水至 25 mL ,再加入 50 g/L 的过硫酸钾 4 mL ,将具塞刻度管的盖塞紧后 ,用一小块纱布和线将玻璃塞扎紧 ,放入烧杯中于 120℃ 下消解 30 min ,取出 ,待冷却后用蒸馏水稀释至标线 ,加入 100 g/L 抗坏血酸溶液 1 mL ,30 s 后加入钼酸盐溶液 ,于波长 700 nm 处以水做参比测定吸光度 ,以磷的含量为 x 轴 ,吸光度 A 为 y 轴绘制磷标准曲线 ,所得的磷标准曲线公式为 :

$$y = 0.0219x + 0.0017 ; R^2 = 0.9996$$

d. 计算方法。磷的去除率按以下公式计算

$$\eta = \frac{\rho - \rho_e}{\rho} \times 100\%$$

式中 : η 为粉煤灰对磷的去除率 ; ρ 为吸附前磷的浓

度 ; ρ_e 为吸附后磷的浓度。

2 结果与讨论

2.1 改性前、后粉煤灰除磷效果的比较

取 100 mL 含磷生活污水于锥形瓶中 ,分别加入相同质量改性前、后的粉煤灰 ,调节 $pH = 6$,在 30℃ 温度下于恒温水浴振荡器上振荡一定时间后 ,测定污水中磷的质量浓度 ,计算磷去除率。结果如表 1 所示。

表 1 改性前、后粉煤灰除磷效果的比较

	$\rho(TP) (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		去除率 / %
	吸附前	吸附后	
改性前	6.80	4.93	27.50
改性后	6.80	3.73	45.15

由表 1 可见 ,没经过改性的粉煤灰对污水中磷的去除率较低 ,仅有 27.5%。而改性过后的粉煤灰对磷的去除率高达 45.15% ,和不改性的粉煤灰对比 ,大大地提高了磷的去除效果。

2.2 粉煤灰粒径对磷去除效果的影响

取 100 mL 水样 6 份于 250 mL 锥形瓶中 ,分别加入 2.0 g 不同粒径的改性粉煤灰于各锥形瓶中 ,调节 pH 值为 6.5 ,在 20℃ 温度下于恒温振荡器振荡 120 min ,振速为 140 r/min ,过滤 ,取其滤液测定总磷质量浓度 ,研究不同粒径的改性粉煤灰对磷去除的效果 ,结果如图 1 所示。

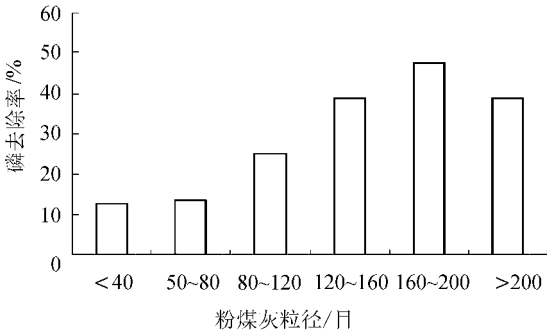


图 1 粉煤灰粒径与磷去除率的关系

由图 1 可见 ,不同粒径的改性粉煤灰对磷的去除效果不同 ,粒径小于 200 目时 ,磷的去除率随着粒径目数的增大而增大 ;在 160 ~ 200 目时 ,对磷的吸附效果最好 ,粒径大于 200 目时 ,磷的去除率反而下降。这可能是由于粉煤灰表面自由能过高 ,粉煤灰之间相互吸附 ,特别是对较细颗粒的吸附。另外 ,粉煤灰过细 ,在过滤时无法达到固液分离的效果 ,因而在一定程度上也会影响吸光度的测定 ,从而影响磷质量浓度的测定。一般说来 ,吸附剂颗粒越细 ,越有利于吸附 ,去除率越高 [5]。

2.3 粉煤灰投加量对磷去除效果的影响

取 100 mL 水样 6 份于 250 mL 锥形瓶中,依次称取不同质量的粉煤灰(160~200 目)于各锥形瓶中,调节 pH 值为 6.5,在 20℃ 温度下于恒温振荡器振荡 120 min,转速为 140 r/min,过滤,取其滤液测定总磷质量浓度,研究不同粉煤灰投加量对磷去除效果的影响,结果如图 2 所示。

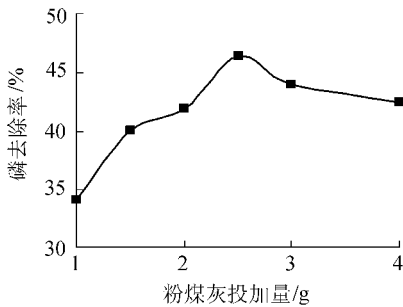


图 2 粉煤灰投加量与磷去除率的关系

由图 2 可见,粉煤灰的投加量对磷的去除效果比较明显,粉煤灰的投加量从 1.0 g 增加到 2.5 g,磷的去除率由 34.1% 增加到了 46% 以上,粉煤灰的投加量超过 2.5 g 后,继续增加粉煤灰的用量,磷的去除率增加效果不是很明显。因此,选择 2.5 g 为粉煤灰的最佳投加量。

2.4 振荡时间对磷去除效果的影响

取 100 mL 水样 6 份于 250 mL 锥形瓶中,分别加入 2.5 g 改性粉煤灰(160~200 目),调节 pH 值为 6.5,在 20℃ 温度下于恒温振荡器分别振荡不同的时间,转速为 140 r/min,过滤,取其滤液测定总磷质量浓度,研究不同振荡时间对磷去除效果的影响,结果如图 3 所示。

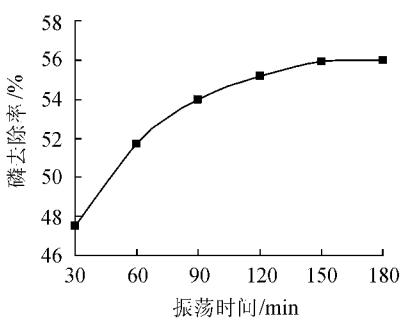


图 3 振荡时间与磷去除率的关系

由图 3 可见,粉煤灰对磷的吸附受振荡时间的影响很大,振荡时间越长,磷去除率越高,振荡时间小于 150 min 时,磷的去除率随振荡时间的增加而增大,振荡时间超过 150 min 后,磷的去除率基本保持不变,说明此时粉煤灰对磷的吸附已接近饱和。

2.5 温度对磷去除效果的影响

取 100 mL 水样 6 份于 250 mL 锥形瓶中,分别加入 2.5 g 改性粉煤灰(160~200 目),调节 pH 值为

6.5,在不同温度下于恒温振荡器振荡 150 min,转速为 140 r/min,过滤,取其滤液测定总磷质量浓度,研究不同温度对磷去除效果的影响,结果如图 4 所示。

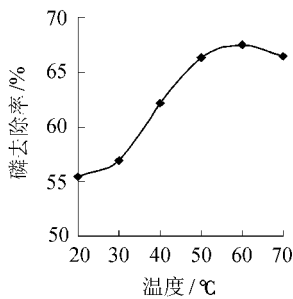


图 4 温度与磷去除率的关系

由图 4 可见,温度升高有利于磷的吸附,温度小于 60℃ 时,随着温度的升高,磷的去除率逐渐增大,在 30~50℃ 时,磷的去除率增加很明显,由原来的 57% 上升到 66% 以上,温度超过 50℃ 后,磷的去除率增加缓慢,并趋向于饱和。粉煤灰的吸附是一动力学过程,吸附过程中发生了吸热反应,升高温度,对吸附有利的粉煤灰表面的带电中心增加,在吸附过程中,溶质从溶液中扩散到粉煤灰的表面,温度升高,分子运动加剧,易于克服吸附活化能而被吸附^[6]。

2.6 pH 值对磷去除效果的影响

取 100 mL 水样 6 份于 250 mL 锥形瓶中,分别加入 2.5 g 改性粉煤灰(160~200 目),调节不同的 pH 值,在 50℃ 温度下于恒温振荡器振荡 150 min,转速为 140 r/min,过滤,取其滤液测定总磷质量浓度,研究不同 pH 值对磷去除效果的影响,结果见图 5。

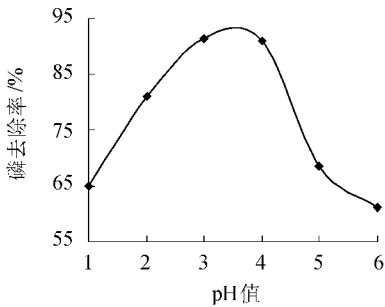


图 5 pH 值与磷去除率的关系

由图 5 可见,pH 值对磷去除效果的影响很大,pH 过小或过大都不利于粉煤灰对磷的吸附。当 pH 值在 3~4 之间时,磷的去除率达到 91% 以上,此 pH 范围的粉煤灰的吸附效果最佳,超出此范围时,磷的去除率会急剧下降。这可能是由于粉煤灰中含有大量的碱性氧化物等活性成分,在强酸性环境中,溶液中的 H⁺ 会使这些碱性氧化物失活,从而降低粉煤灰对磷的吸附能力;在碱性条件下,溶液中过多的 OH⁻ 会与磷酸根离子竞争粉煤灰上的活性中心。另外,高 pH 值条件下,粉煤灰表面聚集大量负电荷,由于静电

斥力的影响使磷酸根离子不易于接近粉煤灰颗粒表面,因而也会影响到粉煤灰对磷的吸附能力^[7]。

2.7 振荡强度对磷去除效果的影响

取 100 mL 水样 6 份于 250 mL 锥形瓶中,分别加入 2.5 g 改性粉煤灰(160~200 目),调节 pH 值为 3.5,在不同振速下于恒温振荡器振荡 150 min,温度控制为 50℃,过滤,取其滤液测定总磷质量浓度,研究不同振荡强度对磷去除效果的影响,结果见图 6。

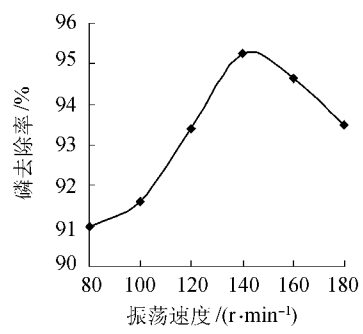


图 6 振荡速度与磷去除率的关系

由图 6 可见,随振荡速度的增加,粉煤灰对磷的吸附效果越来越好,但当达到一定的振荡强度后,继续增加振荡速度,磷的吸附效果反而会呈现下降趋势。当振荡速度为 140 r/min 时,对磷的去除率可达 95.3%,水样中的磷质量浓度在 0.5 mg/L 以下,可达到 GB9878—1996《污水综合排放标准》一级标准。

3 结 语

a. 和不改性的粉煤灰对比,改性后的粉煤灰对磷的吸附效果较好,磷的去除率增加显著。

b. 利用酸性活化改性后的粉煤灰对污水中磷的吸附具有较好的吸附效果。经酸处理后的粉煤灰释放出大量的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 能有效降低或消除水中悬浮颗粒的电位,使悬浮颗粒脱稳,同时经酸处理的粉煤灰颗粒表面形成许多凹槽和孔洞,能加强吸附这些脱稳的胶体颗粒^[8]。

c. 改性粉煤灰对污水中磷的吸附受到粉煤灰粒径、投加量、pH 值、温度、振荡强度以及吸附时间等因素的影响。在粉煤灰粒径为 160~200 目、投加量为 25 g/L、溶液 pH 值为 3.5、水温 50℃ 的条件下,对磷质量浓度为 6.8 mg/L 的生活污水,以 140 r/min 的强度振荡吸附 150 min,磷的去除率可高达 95.3%,水样中的磷质量浓度降至 0.5 mg/L 以下,符合 GB9878—1996《污水综合排放标准》一级标准。

参考文献:

[1] 彭近新,陈慧君.水质富营养化与防治[M].北京:中国环境科学出版社,1988.
[2] 阎存仙.粉煤灰的综合利用[J].上海环境科学,1996,15

(2) 30-33.

[3] BAYAT B. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes III[J]. Journal of Hazardous Materials 2002, 95(6): 275-289.
[4] 肖文香.改性粉煤灰除去废水中的磷[J].化工技术与开发,2004,33(3):42-44.
[5] 欧阳勇,罗建中,陈宝才,等.粉煤灰处理含磷废水的研究进展[J].能源环境保护,2009,23(2):15-18.
[6] 张信,岳钦艳,张金智.改性粉煤灰去除水中磷及吸附机理研究[J].粉煤灰综合利用,2007(4):44-46.
[7] 阎存仙,周红.粉煤灰处理含磷废水的研究[J].上海环境科学,2000,19(1):33-35.
[8] 滕宗焕,陈建中.改性粉煤灰的吸附机理及其在废水处理中的应用[J].西南给排水,2007,29(4):23-27.

(收稿日期 2010-08-27 编辑 徐 娟)

(上接第 23 页)根据设计流量确定的设计流速可能有误差。

c. 对于排污口分布复杂且排污量相差悬殊的单元,在污染源概化时考虑排污量,采用加权计算法确定概化点位置,可准确反映排污情况。

d. 综合衰减系数 k 受自然条件和水体影响较大,经验证本文采用的综合衰减系数 k 的确定方法符合滏阳河实际。

参考文献:

[1] 邯郸市水利局.邯郸市第二次水资源评价[M].北京:学苑出版社,2008:138-139.
[2] 郭凤震,胡新锁.邯郸市水功能区纳污能力及限制排污总量计算分析[C]//中国水利学会第四届青年论坛论文集,北京:中国水利水电出版社,2008:156-161.
[3] 朱健,王平,李捍东.贾河纳污能力及排污总量控制分析[J].水资源保护,2009,23(3):48-51.
[4] 河北省邯郸水文水资源勘测局.邯郸市城区雨洪资源研究报告[R].邯郸:河北省邯郸市水文水资源勘测局,2010:78-115.
[5] 河北省水利厅,河北省水文水资源勘测局.河北省水功能区纳污能力及限制排污总量意见[R].石家庄:河北省水利厅,河北省水文水资源勘测局,2008:64-65.

(收稿日期 2010-03-07 编辑 高渭文)

