

工业废渣基除磷材料的静态吸附研究

刘 焱 吴玲琳 王世和 黄 敏 张 怡
(东南大学市政工程系, 南京 210096)

摘 要 研究了高效除磷材料(EPRC)对磷素的吸附特性,考察了投加量、初始浓度、初始 pH 值、粒径等对 EPRC 吸附性能的影响,分析了不同条件下 EPRC 的吸附过程。结果表明,最佳投加量为 3.5 g/250 mL 时,去除率达 91.07%,出水 TP 浓度为 0.45 mg/L。随着粒径减小,EPRC 对磷素的吸附量增大,吸附平衡时间缩短。溶液初始 pH 值在碱性条件下,吸附容量变大。

关键词 工业废渣 除磷 吸附

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2009)02-0275-04

Study of phosphorus removal composite prepared by industrial waste residue

Liu Yan Wu Linglin Wang Shihe Huang Min Zhang Yi
(Department of Municipal Engineering, Southeast University, Nanjing 210096)

Abstract An efficient phosphorus removal composite (EPRC) from fly ash and steel slag was made. The adsorption characteristic of EPRC on phosphate removal was studied. The effects of dosage, phosphorus concentration, initial pH value, and particle size of EPRC on the phosphorus adsorption were investigated. The results showed that when the best dosage is 3.5 g/250 mL, the concentration of phosphorus in the effluent water after the treatment was 0.45 mg/L. The adsorption capacity of EPRC to phosphorus was increasing with decreasing the particle size of EPRC. The adsorption capacity will be bigger when the initial pH value of the aqueous solution was basic.

Key words industrial waste residue; phosphate removal; adsorption

近年来,水体富营养化已成为举世关注的问题。从水体中藻类生长繁殖对氮、磷的需求关系看,其生长力对磷需求更敏感^[1]。目前,吸附法除磷由于其高效、快速、无二次污染、易操作而受到越来越多的关注。粉煤灰是我国产生量大且每年增加率较大的无机固体废弃物,其主要物相为硅铝酸盐玻璃微珠,粒径范围 10 ~ 80 μm ,比表面积达 2 500 ~ 5 000 cm^2/g ,此外,还含有少量游离态金属氧化物如 Fe_2O_3 、 CaO ,这使粉煤灰具有较好的物化除磷性能^[2]。

钢渣是一种含有 Ca、Mg、Al、Fe 和 Si 等金属氧化物的废弃物。具有多孔、比表面积大、吸附性能好等特性。近年来,钢渣的环保利用价值日益受到重视,以钢渣处理含磷废水的研究报道也越来越多^[3]。

粉煤灰与钢渣两者均为粉末状固体,直接投加,难以与水分离。钢渣的吸附量较粉煤灰大,但成型性较差;而粉煤灰的吸附容量相对较小,但成型性好。本文结合两者优势,将其进行复配,以形成高效复合除磷材料(EPRC),并研究其除磷性能。

1 高效除磷材料的制备

1.1 粉煤灰钢渣的化学组成

本研究所采用粉煤灰钢渣的主要化学组成见表 1。

表 1 原料主要化学组成		
Table 1	Composition of the raw material	(%)
化学组成	粉煤灰	钢渣
CaO	1.31	55.0
Fe ₂ O ₃	4.39	21.5
Al ₂ O ₃	45.9	1.51
SiO ₂	44.4	13.4
MgO	0.261	3.65
MnO	0.026	1.75
SO ₃	0.666	0.512
V ₂ O ₅	0.038	0.417
TiO ₂	1.26	0.296
Na ₂ O	0.094	0.077

基金项目:江苏太湖水污染治理科技专项(BS2007146)
收稿日期:2008-07-17; 修订日期:2008-09-26
作者简介:刘焱(1963~),男,博士研究生,副教授,主要从事水污染控制技术研究。E-mail:liuyian@seu.edu.cn

1.2 材料制备工艺流程

材料制作工艺流程如图 1 所示,最终成型产品为球体,粒径 0.5 ~ 2 cm 不等,称为 EPRC。其中钢

渣约占 65% ~ 85%,粉煤灰 8% ~ 15%,所用粘结剂为水溶型粉末状粘结剂。

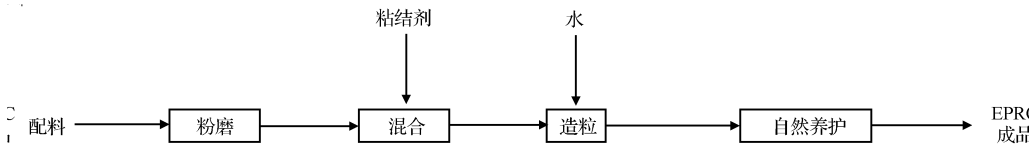


图 1 EPRC 制备工艺流程
Fig. 1 Flow chart of EPRC preparation

2 试验部分

2.1 仪器与试剂

HH-8 型数显电热恒温振荡器,752 紫外可见分光光度计,TG328A 型分析天平,pH-101B 型 mV/pH 计。

所用试验水样为实验室配水,由 KH_2PO_4 (分析纯)和去离子水配制成一定浓度 (以 P 计) 的水溶液。pH 值由 1 mol/L HCl 或 NaOH 进行调节。

2.2 分析方法

按照国家环保总局颁布的“水和废水监测分析方法”,采用钼锑抗分光光度法测定吸附液的剩余磷浓度。测定样品时,选择合适的稀释倍数,使被测样浓度在标线以内。该方法测定磷的浓度范围在 0.01 ~ 0.6 mg/L。

2.3 试验方法

将一定浓度 (以 P 计) 的 KH_2PO_4 溶液加入 250 mL 具塞锥形瓶中,加入 EPRC 小粒,置于 25℃ 恒温振荡器中进行静态吸附。按一定时间间隔取样,测定上清液磷浓度的变化。

3 结果与讨论

3.1 吸附等温线

称取 1 g 0.5 cm EPRC,置于 250 mL 具塞锥形瓶中,分别加入 250 mL 浓度 (以 P 计) 分别为 5、10、20、40、60、80、100 和 200 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液,置于恒温振荡器中,在各温度条件下振荡至反应达到平衡后,过滤,测定滤液中剩余磷酸根浓度,根据其浓度变化,计算 EPRC 对磷的吸附量。

由表 2 可以看见,Langmuir 方程适合描述 EPRC 对磷酸盐的吸附特征,说明 EPRC 对磷酸盐的吸附为单层吸附。在各温度下, r^2 值均达 0.98 以

上。最大饱和吸附量与吸附强度随温度的升高而增加,35℃ 时的最大饱和吸附量达到 3.11 mg/g,由此说明,EPRC 吸附磷的过程为吸热反应。可以看出,EPRC 具有较强的磷酸盐吸附能力,容易吸附水体中的磷酸根离子,可以用作除磷吸附剂。

表 2 EPRC 对磷酸盐的吸附等温方程及其相关参数
Table 2 Adsorption isotherm of EPRC on phosphate

温度 (℃)	Langmuir 方程		
	$C_e/q_e = 1/(K_L q_m) + C_e/q_m$		
	K_L	q_m	r^2
15	0.219	2.33	0.9821
25	0.234	2.41	0.9835
35	0.349	3.11	0.9881

3.2 投加量对磷吸附的影响

配制 5 份浓度为 5 mg/L (以 P 计) 的 KH_2PO_4 溶液 250 mL,加入 250 mL 具塞锥形瓶中,分别加入 2、2.5、3、3.5 和 4 g 粒径为 0.5 cm EPRC,置于 25℃ 恒温振荡器中进行静态吸附。48 h 后测定上清液磷浓度的变化。结果如表 3 所示。

由表 3 可见,投加量越多吸附效果越好。投加量为 3.5 g 时,出水 TP 浓度为 0.45 mg/L < 0.5 mg/L,达到国家一级 (A) 排放标准 (GB18918-2002)。因而,确定最佳投加量为 3.5 g/250 mL,吸附量为 0.328 mg/g。

表 3 EPRC 不同投加量试验结果
Table 3 Result of different dosage of EPRC

投加量 (g)	出水 P 浓度 (mg/L)	吸附量 (mg/g)	P 去除率 (%)
2	0.873	0.576	84.27
2.5	0.820	0.466	85.06
3	0.709	0.364	86.06
3.5	0.450	0.328	91.07
4	0.342	0.292	93.22

3.3 不同初始浓度对磷吸附的影响

配制 5、10、15 和 20 mg/L (以 TP 计) 的 KH_2PO_4 溶液各 250 mL, 分别加入 0.5 cm 粒径 EPRC 5.8 g, 置于 30 °C 恒温振荡器中进行静态吸附。每隔一定时间测定上清液磷浓度的变化。结果如图 2 所示。

图 2 曲线表明, 在吸附作用的初始阶段, EPRC 吸附量随吸附时间显著上升, 此后逐渐趋于平缓, 直至吸附平衡。相同条件下, EPRC 对磷的吸附量随初始溶液浓度的升高而增大, 初始磷溶液浓度是影响吸附作用的主要因素之一。溶液浓度越高, 可供 EPRC 吸附的磷越多; 同时, 溶液 EPRC 外表面液膜之间的浓度差越大, 可导致磷在 EPRC 表面迁移的动力增大; 因此, 增大溶液浓度有利于提高磷的吸附量。但同时, 由于磷含量不同, 初始浓度高的溶液平衡时间长。初始浓度为 5 mg/L 时, 吸附平衡时间为 24 h, 初始浓度为 10 mg/L 时, 吸附平衡时间约为 48 h, 初始浓度为 15 mg/L 和 20 mg/L 时, 吸附平衡时间则超过 60 h。

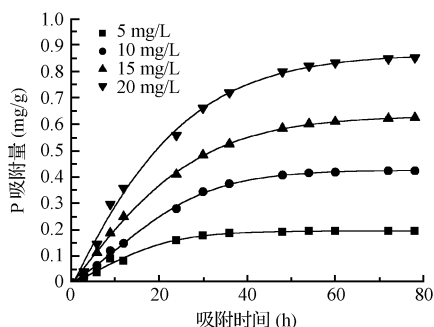


图 2 不同初始浓度对磷吸附的影响

Fig. 2 Influence of concentration on phosphorus removal by EPRC

3.4 pH 值对磷吸附的影响

配制 3 份浓度为 5 mg/L (以 P 计) 的 KH_2PO_4 溶液 100 mL, 分别加入粒径为 1 cm 的 EPRC 小粒 7.5 g, 将 pH 值分别调至 4、7 和 10, 置于 25 °C 恒温振荡器中进行静态吸附。一定时间间隔后取出, 测定上清液磷浓度的变化。结果如图 3 所示。

图 3 的曲线表明, 在 pH 为 4~10 的范围内, 初始 pH 为碱性时去除率较高, 达到 85% 左右。这是因为 EPRC 中含有的 Ca、Al、Fe 等物质在碱性条件下容易与 PO_4^{3-} 形成沉淀, 从而对磷的去除率增加。此外, 粉煤灰中含有硅酸盐玻璃体, 碱类物质对其具有破坏作用, 可以释放出能与磷酸盐结合的游离态的 SiO_2 、 Al_2O_3 , 即碱激发, 增加粉煤灰的活性, 提高

了磷去除率。初始 pH 为 4 时, EPRC 的吸磷速率最大, 最先达到平衡。这是因为低 pH 值有利于促进 EPRC 中碱性氧化物 (如 EPRC 中的 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 等) 向水体中溶出, 有助于磷酸根的吸附, 并形成稳定的羟基磷酸钙 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 沉淀。初始 pH 值较高时, 溶液中过多的 OH^- 会与磷酸根离子竞争 EPRC 上的活性中心, 从而降低对 P 的吸附速率^[4]。

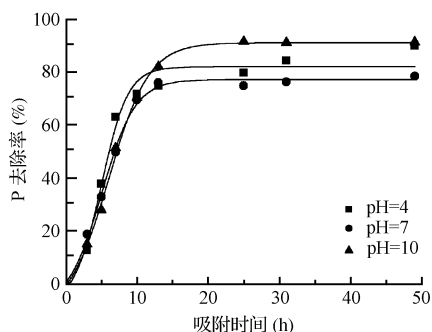


图 3 不同初始 pH 值对磷去除的影响

Fig. 3 Influence of initial pH value on phosphorus removal by EPRC

3.5 填料粒径对磷吸附的影响

称取粒径为 0.5、1 和 2 cm 的 EPRC 各 7.5 g, 分别加入浓度为 5 mg/L (以 P 计) 的 100 mL KH_2PO_4 溶液中, 置于 25 °C 恒温振荡器中进行静态吸附。一定时间间隔后取出, 测定上清液磷浓度的变化。试验结果如图 4 所示。

图 4 为不同粒径 EPRC 对除磷的吸附特性。0.5 cm 的磷去除率为 93.9%, 1 cm 的除磷率为 78.5%, 2 cm 的磷去除率为 51.8%。可见, 随着粒径减小, 磷去除率逐渐增大, 粒径从 0.5 cm 到 1 cm 再到 2 cm 时, 磷的去除率分别减少了 15.4% 和 26.7%。可见, 粒径大小对去除率的影响十分显著, 且粒径大小对吸附平衡时间的影响比较显著, 0.5 cm 和 1 cm 粒径 EPRC 在吸附 24 h 后已经基本达到平衡, 2 cm 粒径 EPRC 则在 32 h 以后达到平衡。粒径越小, 吸附作用进行得越快, 达到吸附平衡所需的时间越短。这是因为 EPRC 为单层吸附, 粒径越小, 吸附剂的比表面积越大, 单位质量吸附剂的利用率越高, 相对的提高了物理活性, 从而对吸附越有利。

3.6 EPRC 吸附除磷机理分析

EPRC 除磷过程可以认为是物理吸附和化学吸附^[5]同时并存的过程。由于粉煤灰和钢渣的比表面积大、表面能高, 且存在着许多铝、硅等活性点, 因

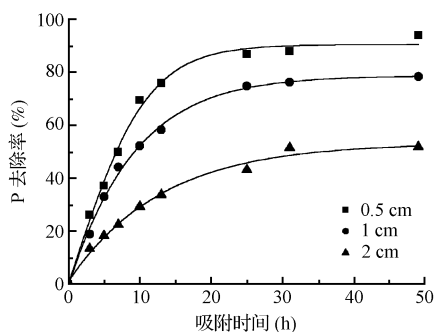
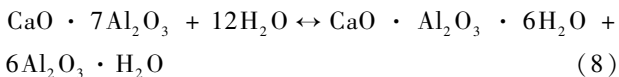
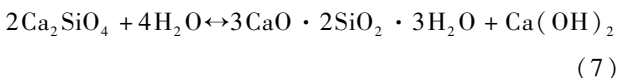
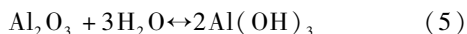
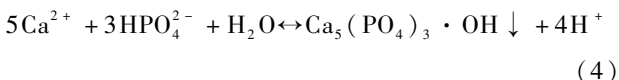
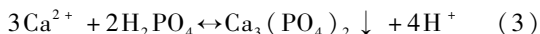
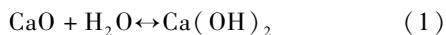


图4 不同粒径对磷去除的影响

Fig. 4 Influence of particle size on the phosphorus removal by EPRC

此,具有较强的吸附能力。物理吸附效果取决于粉煤灰的多孔性及比表面积,比表面积越大,吸附效果越好。由于其表面具有大量 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,或是阴离子(如废水中的 PO_4^{3-}) 与粉煤灰中次生的带正电荷的硅酸铝、硅酸钙和硅酸铁之间形成离子交换或离子对的吸附。

EPRC 对磷酸盐的吸附以化学吸附为主,是一个放热的过程,粉煤灰、钢渣成分中含有游离态的 Ca、Al、Fe 等物质,这些物质在水中溶解后浸出形成阳离子,与磷酸盐形成化学沉淀。反应方程式如下^[6-8]:



此外,还有研究者^[9]认为 EPRC 除磷存在静电作用。静电作用由于矿物表面电荷和表面电势的存在使矿物表面具有静电作用,故能吸附水中的一些离子。这一作用受温度的影响较大,从吸附等温线中温度对钢渣吸附除磷影响的试验结果可以得到验证。在 15 ~ 35 ℃ 的试验过程中磷的去除率、吸附量随着时间的延长都升高。这很可能是低温下发生的

静电作用造成的物理吸附,一旦温度升到合适的温度络合反应(专性吸附),沉淀就起主要作用。

4 结 论

通过试验表明,原水 TP 浓度为 5 mg/L 时, EPRC 的最佳投加量为 3.5 g/250 mL,去除率达 91.07%,出水 TP 浓度为 0.45 mg/L,达到国家一级(A)排放标准(GB18918-2002)。

初始磷浓度是影响 EPRC 对 TP 吸附的重要因素。增大初始浓度有利于提高 EPRC 的吸附容量,但平衡时间也会延长。

在 pH 为 4 ~ 10 范围内, EPRC 在中性及碱性条件下的 TP 去除率较酸性条件下高。

随着 EPRC 粒径的减小,磷去除率逐渐增大,粒径大小对吸附平衡时间的影响比较显著,粒径越小,吸附作用进行得越快,达到吸附平衡所需的时间越短。

EPRC 吸附除磷效果显著,并解决了灰水分离难的问题。且 EPRC 原料货源丰富,成本低廉,具有广阔的工程应用价值。

参 考 文 献

- [1] 庄万金. 厦门港赤潮发生区溶解氧的时空变化与赤潮生物和环境因子的关系. 海洋环境科学, 1992, 10(2): 23 ~ 24
- [2] Ugurlu, Salmanl. Phosphorus removal by fly ash. Environment International, 1998, 24(8): 911 ~ 918
- [3] 黄玲, 邓雁希. 钢渣吸附除磷性能的试验研究. 四川环境, 2005, 24(6): 5 ~ 13
- [4] 黄巍. 利用粉煤灰处理含磷废水的研究. 四川环境, 2002, 21(1): 69 ~ 71
- [5] Nichols D. S. Capacity of natural wetlands to remove nutrients from wastewater. Journal of the Water Pollution Control Federation, 1983, 55(5): 495 ~ 505
- [6] Yan Moreno, Neretnieks. The long-term acid neutralizing capacity of steel slag. Waste Manage. (Oxford), 2000, 20: 217 ~ 223
- [7] Brady N. C. The Nature and Properties of Soils. Macmillan Publishing Company, NY, 1990
- [8] Lena Johansson. Blast furnace slag as phosphorus sorbents-column studies. The Science of the Total Environment, 1999, 229: 89 ~ 97
- [9] 汤鸿霄. 环境水质学的进展—颗粒物与表面络合(上). 环境科学进展, 1993, 1(1): 25 ~ 41