

改性沸石与脱硫石膏同步去除废水中 氨氮和总磷的研究

赵 燕¹ 刘艳娟² 祝 明¹ 朱百泉¹

(1.中国肉类食品综合研究中心,北京 100087;2.唐山学院环境与化学工程系,唐山 063000)

摘 要 对沸石进行高温改性后,与钢渣和脱硫石膏按一定比例混合,研究混合料对废水的氨氮和总磷的同步去除效果。结果表明,原料配比沸石:钢渣:脱硫石膏为4:1:1(质量比),pH=8,固液比为 1:6、时间为 90min 条件下,混合料对废水氨氮和总磷的去除效果分别达到 29.41%和 78.44%。实际工程实施应考虑填料分段使用,可同时实现氨氮和总磷更高效率的去除,以及固体废弃物的资源化利用。

关键词 改性沸石,脱硫石膏,氨氮,总磷,同步去除

Research of the simultaneous removal efficiency of ammonia nitrogen and total phosphorus by modified zeolite and desulphurization gypsum

Zhao Yan¹ Liu Yanjuan² Zhu Ming¹ Zhu Baiquan¹

(1.China Meat Research Center,Beijing 100087;2.Department of Environmental and Chemical Engineering,Tangshan College,Tangshan 063000)

Abstract The simultaneous removal efficiency of ammonia nitrogen and total phosphorus by high temperature modified zeolite and desulphurization gypsum were studied.The results showed that at the time of 90min,When the raw material ratio of modified zeolite:steel slag:desulfurization gypsum was 4:1:1,and the pH was 8,The solid-liquid ratio was 1:6,The removal of ammonia nitrogen and phosphorus could reach 29.41% and 78.44% respectively.In order to ensure high removal efficiency and resource utilization of solid waste,adsorptive packing should be used of segment.

Key words modified zeolite, desulphurization gypsum, ammonian nitrogen, total phosphorus, simultaneous removal

氨氮和磷是引起水体富营养化和环境污染的重要物质,天然水体的严重污染已经在我国受到普遍关注,其污染的主要表现形式是富营养化和藻类繁生,产生的原因实质是好氧有机物及氮、磷化合物的生态环境效应^[1-3]。截至目前,大量的脱氮除磷室内和工程实践^[4-7]结果表明,这些工艺能有效去除废水的化学需氧量(COD)和生化需氧量(BOD₅),但绝大多数工艺未考虑废水的脱氮除磷,或者说工艺兼具了某些脱氮除磷能力,但是实际运行过程中的脱氮除磷效果尤其是除磷效果并不理想,难以达到新标准要求。

国内主要进行了单一的矿物材料或工业废弃物去除单一的污染物氨氮或总磷的研究^[8-12],但由于氨氮以阳离子形态存在,而磷酸盐主要以阴离子形态存在,因此很难同步去除氮磷。有研究用季铵盐、

硫酸镁等试剂对累托石或沸石进行改性,可同时去除总磷和氨氮,但工程实施过程中存在成本高的问题^[13-14]。

为降低成本,尽可能利用本地产生的固体废弃物,以实现固体废弃物的资源化,并考虑工程实施的可行性,一般采用吸附法进行废水的深度处理^[15]。因此,本研究将高温改性沸石与不同脱硫石膏和钢渣等工业废弃物磨细,然后按不同比例组合,研究其对废水同步脱氮除磷的效果。

实验采用静态实验,将实验所用的天然沸石、钢渣和脱硫石膏等磨细成粉末,其中沸石在高温 700℃条件下进行改性。考虑到工程实施过程中不可能用粉末作为吸附材料,因此需将吸附剂粉末烧结成 1~3mm 的吸附剂颗粒。本实验同时提出了实施工程化过程中应考虑的实际操作注意事项,因

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFD0501405)

作者简介:赵燕(1973-),女,硕士,高级工程师,主要研究方向为废水处理及固体废物资源化。

此可为实际工程提供技术依据。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

天然沸石(SiO_2 的含量为 62.87%),北京某研究中心;钢渣(CaO 含量约为 50%,其他组分为 Fe_2O_3 、 SiO_2 和 MgO),唐山市某电厂;脱硫石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量大于 94%),唐山市某碱厂。原料均磨细过 100 目筛备用。实验用水为实验室模拟配水,水质指标:氨氮浓度为 45~55mg/L,总磷浓度为 5~15mg/L, $\text{pH}=8.3\sim 9.0$ 。

人工智能箱式电阻炉(SGM2843 型),天津实验电炉厂;综合热分析仪(HCT),北京恒久科学仪器厂;红外光谱仪(FT-IR),天津港东科技发展股份有限公司;射线衍射仪(XD/MAX2500PC),日本理学株式会社。

1.2 实验过程

1.2.1 吸附剂的改性

天然沸石可经过盐改性、酸改性、高温改性或者氧化铜改性,均可提高其对氨氮的吸附效果,本实验采用高温改性。将磨细后的沸石粉末放入电阻炉中,在 700°C 下改性,保温 2h;然后与钢渣、天然石膏按不同的质量配比进行混合。

1.2.2 静态吸附实验

将不同原料配比的吸附剂材料放在 200mL 锥形瓶中,加入 150mL 的模拟废水;然后将锥形瓶置于恒温水浴振荡器中,在室温条件震荡 2h;取出后对水样进行过滤,取上清液于烧杯中分析检测其氨氮和总磷含量。

1.2.3 正交试验

影响废水中氨氮和总磷去除效果的因素有改性温度、固液比、原水中总磷(TP)浓度、原料配比等。为此,设计了四因素四水平 $L_{16}(4^4)$ 正交试验表,以废水中氨氮和总磷的综合去除效果作为评价指标,确定混合吸附材料对废水吸附效果的最佳工艺条件。

1.2.4 动力学吸附实验

将一定量的吸附材料(改性沸石:钢渣:脱硫石膏=4:1:1,质量比)放入到 250mL 锥形瓶中,再加入 200mL 的模拟废水,混匀,在一定搅拌速递下恒温振荡,然后对不同吸附时间取出的水样过滤检测氨氮和总磷指标。

1.3 实验指标的检测

实验主要检测指标为氨氮和总磷,检测方法均采用国标法^[16]。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果分析

表 1 为正交试验的因素水平表,表 2 为实验结果。

表 1 因素水平表

水平	因子			
	A	B	C	D
	改性沸石:钢渣: 脱硫石膏(质量比)	pH	固液比/ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	反应时间/ min
1	1:1:1	3	1:30	10
2	2:1:1	5	1:15	30
3	3:1:1	8	1:10	60
4	4:1:1	10	1:6	90

表 2 正交试验表

编号	A	B	C	D	a(TP 去 除率/%)	b(氨氮去 除率/%)
1	1	1	1	1	26.49	11.29
2	1	2	2	2	79.72	17.17
3	1	4	4	4	99.27	22.51
4	1	3	3	3	98.51	23.84
5	2	1	3	2	78.19	23.52
6	2	3	1	4	95.94	19.39
7	2	2	4	1	68.16	20.18
8	2	4	2	3	99.03	24.65
9	3	3	2	1	78.72	17.86
10	3	2	3	4	96.88	32.90
11	3	1	4	3	48.37	30.83
12	3	4	1	2	97.74	12.08
13	4	4	3	1	97.22	19.39
14	4	2	1	3	21.88	22.25
15	4	3	4	2	78.44	29.41
16	4	1	2	4	33.19	28.77
$k_{1(a)}$	76.00	46.56	60.51	67.65		
$k_{2(a)}$	85.33	71.55	72.67	83.52		
$k_{3(a)}$	80.43	87.90	88.01	66.95		
$k_{4(a)}$	57.68	98.32	73.56	81.32		
$R_{(a)}$	27.65	51.76	27.50	16.57		
$k_{1(b)}$	18.70	23.60	16.25	17.18		
$k_{2(b)}$	21.94	23.13	22.11	20.55		
$k_{3(b)}$	23.42	22.63	24.91	25.39		
$k_{4(b)}$	24.96	19.66	25.73	25.89		
$R_{(b)}$	6.06	3.94	9.48	8.71		

由表2的正交试验结果可得出以下结论:

(1)比较每个因素的极差(R), R 值越大对应的因素影响越大,即为主要因素。因此影响总磷去除率的因素由主到次依次为 pH >原料比>固液比>时间,影响氨氮去除率的因素从主到次依次为固液比>时间>原料比> pH 。

(2)比较每个因素各水平对应的平均指标 k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 , k 值越大总磷和氨氮去除效率越高,选取指标数值最大时总去除率磷所对应的水平为 $A_2B_4C_3D_2$,正交实验的最佳水平为原料比为2:1:1、 $\text{pH}=10$ 、固液比为1:10、时间为30min,选取指标数值最大时氨氮所对应的水平为 $A_4B_1C_3D_4$,正交实验的最佳水平为原料比4:1:1、 $\text{pH}=3$ 、固液比为1:10、时间为90min。可见,影响废水中总磷和氨氮去除率的最佳水平是不一致的。

另外,考虑吸附法一般应用于废水的深度处理,废水经过生物处理后的 pH 在中性或弱碱性范围内。因此,处理时不需调节 pH 。综上所述,选择 $A_4B_3C_4D$ 为废水氨氮与总磷同时去除的最佳工艺组合,即原料配比沸石:钢渣:脱硫石膏为4:1:1, $\text{pH}=8$ 、固液比为1:6、时间为90min条件下,吸附材料对废水氨氮和总磷的去除效果分别达到29.41%和78.44%。这与之前研究结果^[3]有所区别,即氨氮的去除效率低。

为进一步研究实验中出现的氨氮去除效率低的问题,进行了不同吸附剂材料处理不同废水的效果实验,结果见表3。

表3 不同吸附剂材料对不同废水中氨氮的吸附效果

污染指标	废水种类	氨氮去除率/%
吸附剂材料		
沸石:钢渣:脱硫石膏为4:1:1	$\text{NH}_3\text{-N}$:46.7mg/L、 TP:10mg/L	29.41
沸石:钢渣:脱硫石膏为4:1:1	$\text{NH}_3\text{-N}$:46.7mg/L	28.62
高温改性沸石	$\text{NH}_3\text{-N}$:46.7mg/L、 TP:10mg/L	27.80
高温改性沸石	$\text{NH}_3\text{-N}$:46.7mg/L	67.83

从表3可看出,当废水中只含有氨氮时,高温改性沸石对废水中氨氮的去除效率可达到67.83%,当废水中含有总磷或者吸附原料中含有钢渣和脱硫石膏时,均会大大降低氨氮的吸附效率。究其原因,可能是沸石通过与废水中的氨氮发生离子交换反应而实现氨氮的去除,而总磷的去除是由于脱硫石膏和钢渣中的钙离子与磷酸根发生的化学反应来实

现,由于混合吸附剂中存在的钙离子影响了氨氮的离子交换反应的发生,进而影响了氨氮的去除效率。

因此,实际工程实施时应考虑对吸附材料进行分段使用,将改性后的沸石颗粒与脱硫石膏制备的吸附颗粒分段安装到吸附柱中,沸石安装在上部;废水先流经沸石吸附材料实现氨氮的去除;再流经安装在吸附柱下部的脱硫石膏吸附颗粒,实现总磷的去除。

2.2 氨氮和总磷的去除反应动力学研究

2.2.1 氨氮的反应动力学

氨氮和总磷吸附动力学见图1和图2,伪一级和伪二级反应动力学参数见表4。

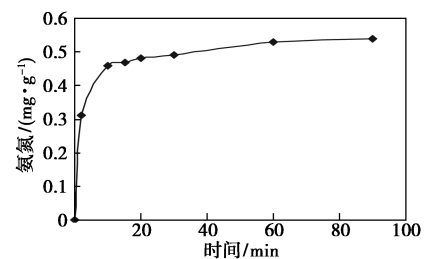


图1 混合吸附剂吸附氨氮动力学

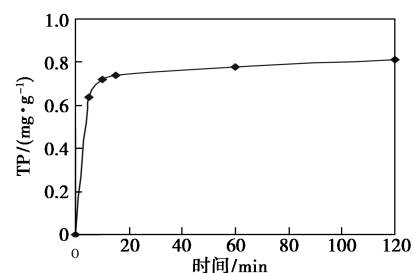


图2 混合吸附剂吸附总磷动力学

表4 混合吸附剂吸附氨氮和总磷的吸附动力学参数

污染指标	$q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	伪一级方程			伪二级方程		
		R^2	$k_1/[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	q_e	R^2	$k_2/[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	q_e
氨氮	0.81	0.8702	0.0567	0.242	0.813	0.9989	0.9759
总磷	0.54	0.6150	0.04	0.249	0.546	0.9996	1.035

从图1和图2可看出,吸附材料吸附氮、磷的量均随吸附时间的延长而增大。对吸附氨氮的动力学曲线(图1)进行分析,发现从开始到实验进行15min时,曲线走势陡峭,吸附量增加较快;实验进行60min后,曲线趋于平缓,说明氨氮的吸附过程逐渐达到平衡;而对总磷的(图2)吸附很快,在10min后即达到吸附平衡。

从表 4 可看出,氨氮和总磷的伪二级方程拟合的相关系数分别为 0.9989 和 0.9996,均高于伪一级方程拟合的相关系数。因此,伪二级方程比伪一级方程能更好地拟合混合吸附剂吸附氨氮和总磷的吸附动力学实验数据。

2.3 FT-IR 分析

将改性沸石:钢渣:脱硫石膏质量比为 4:1:1 的混合吸附材料进行 FT-IR 测试,结果见图 3。由图可见,混合填料经改性后 FI-IR 谱图变化不大,未改变沸石的网状硅酸盐类结构,在 1048cm^{-1} 处有强吸收带,为 Si—O—Si 的骨架振动;而在 794cm^{-1} 、 724cm^{-1} 处的吸收峰分别为硅氧四面体和铝氧四面体 Si—O—Si、Al—O—Si 的振动。

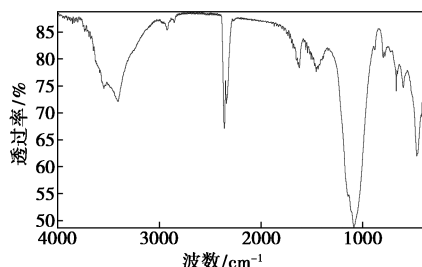


图 3 混合填料的 FT-IR 谱图

2.4 XRD 分析

改性前后的沸石:钢渣:脱硫石膏质量比为 4:1:1 的混合吸附材料的 XRD 图分别见图 4 和图 5。从图 4 和图 5 可以看出,改性前后的原材料骨架没有明显改变,说明高温改性对吸附介质的骨架未产生破坏,仅是对吸附介质原材料的表面进行改性。

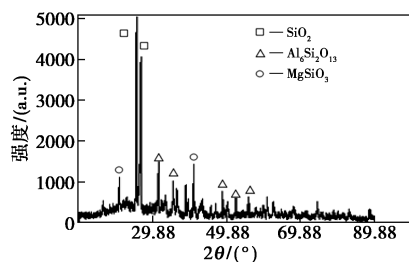


图 4 改性前混合吸附材料的 XRD 图

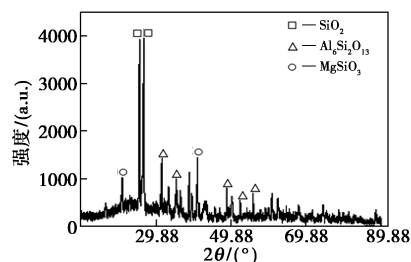


图 5 改性后混合吸附材料的 XRD 图

3 结论

(1)原料配比沸石:钢渣:脱硫石膏(质量比)为 4:1:1, pH=8, 固液比为 1:6, 时间为 90min 条件下,混合吸附材料对废水氨氮和总磷的去除效果分别达到 29.41% 和 78.44%。

(2)实际工程实施应考虑将吸附材料分段使用,将改性后的沸石颗粒与以脱硫石膏为主要原料制备的颗粒分段安装到吸附柱中,可同时实现氨氮和总磷更高效率的去除。

参考文献

- [1] 李圣品,刘菲,黄国鑫等.傍河型水源井氨氮阻断与去除工程设计案例分析[J].环境科学学报,2015,35(8):2471-2480.
- [2] 肖利萍,耿莘惠,裴格,等.环境矿物改性及对污水中氨氮的吸附试验研究[J].非金属矿,2015,38(4):59-62.
- [3] 姚景,陶权,马效芳,等.HDTMA 改性沸石同步去除氨氮和磷酸盐的效果及规律研究[J].安全与环境学报,2015,15(3):216-220.
- [4] 刘艳娟,朱百泉,王守伟.屠宰废水处理的工程实践[J].中国给水排水,2011,27(8):77-79.
- [5] 周明俊,于鹏飞,傅金祥,等.混凝气浮-UASB-MBR 耦合工艺处理屠宰废水[J].水处理技术,2016,42(3):116-119.
- [6] Cao W, Mehrvar M. Slaughterhouse waste water treatment by combined anaerobic baffled reactor and UV/H₂O₂ process [J]. Chemical Engineering Research Design, 2011, 89(7): 1136-1143.
- [7] 高湘,王智峰,董宏宇,等.A²/O 生物接触氧化工艺处理屠宰加工废水[J].环境工程学报,2015,9(8):3865-3870.
- [8] 王君雅,吴蕾,李文文,等.几种废渣对氨氮吸附性能研究[J].轻工科技,2012,(4):106-108.
- [9] 郑越,刘方,吴永贵,等.粉煤灰对工业废水中氨氮的吸附性能研究[J].环境科学与技术,2011,34(1):4-7,16.
- [10] Huang, et al. Ammonium-nitrogen contaminated groundwater remediation by a sequential three-zone permeable reactive barrier (multibarrier) with oxygen releasing compound (ORC)/clinoptilolite/spongy iron: column studies [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(5): 3705-3714.
- [11] 于建,梁文艳,汪丽,等.改性钢渣颗粒吸附去除废水中磷的研究[J].安全与环境学报,2012,12(6):66-71.
- [12] 董婧蒙,王里奥,钟山,等.石灰石与石灰联合处理高浓度含磷废水[J].环境科学与管理,2010,35(4):75-77,84.
- [13] 刘含,初永宝,赵华章.沸石的复合改性及其同步脱氮除磷效果[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2017,32(4):105-111.
- [14] 段金明,林建清,方宏达,等.改性沸石同步深度脱氮除磷的实验研究[J].环境工程学报,2009,3(5):829-833.
- [15] 赵玉华,赵杰,李艳凤,等.组合填料生物滤床处理污水脱碳氮磷性能试验[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2011,27(5):957-961.
- [16] 中国国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.

收稿日期:2018-10-19