

干渣吸附处理含磷污水的研究

赵桂瑜, 周 琪, 秦 琴

(同济大学污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 采用批量平衡法, 研究了水体磷浓度、干渣粒径和温度对干渣吸附除磷效果的影响, 探讨了干渣对水体中磷素的选择性吸附特征及其饱和和吸附磷素后的解吸释磷现象。结果表明, 溶液浓度越高, 干渣吸附除磷速率越慢, 效率越低。磷浓度为 6 和 12 mg·L⁻¹ 时, 作用 20 h 后, 除磷效率可达 90%。干渣粒径越小, 除磷速率越快, 效果也越好, 磷浓度为 12 mg·L⁻¹, 吸附平衡后, 30、60 和 100 目干渣的除磷效率分别为 80%、93%和 96%。温度对干渣除磷效果的影响较大, 磷浓度为 12 mg·L⁻¹, 25 和 35 时, 除磷效率可达 95%, 但在 5 时, 除磷效率仅为 75%。干渣能够选择性地吸附去除水体中的磷素, 适宜作为除磷吸附剂, 处理多种含磷污水。

关键词: 干渣; 除磷; 吸附; 解吸

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1672- 2043(2007)03- 0925- 04

Phosphorus Removal from Wastewater by Adsorption on Blast Furnace Slag

ZHAO Gui-yu, ZHOU Qi, QIN Qin

(State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The blast furnace slag used as adsorbent were tested to remove phosphorus from wastewater. Phosphorus removal capacity of blast furnace slag was identified as a function of temperature, adsorbent particle size, and initial phosphorus concentration in batch tests. In addition, desorption ability and selectivity of phosphorus adsorption were investigated. The results showed that the removal of phosphorus increased with the decrease of adsorbent particle size and initial phosphorus concentration. At the initial phosphorus concentrations of 6 and 12 mg·L⁻¹, after 20 h, the removal rate of phosphorus is 90%. At the initial phosphorus concentration of 12 mg·L⁻¹, after the adsorption equilibrium, the removal rate of phosphorus by the adsorbent with different particle sizes, 0.55, 0.25 and 0.15mm, are 80%, 93% and 96%, respectively. Temperature has an effect on phosphorus adsorption. The removal rate of phosphorus is 95% at 25 and 35 , but only 75% at 5 . The insignificant effect of Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ and CO₃²⁻ on phosphorus adsorption capacity indicates that blast furnace slag could selectively adsorb phosphorus in complex solutions. The ability of the slag for phosphorus desorption is about 14.52%, indicating that the phosphorus adsorption on blast furnace slag is not completely reversible and the bonding between the sample particles and adsorbed PO₄³⁻ is likely strong. The low cost and high capacity of blast furnace slag makes it attractive adsorbent for the removal of phosphorus from wastewater.

Keywords: blast furnace slag; phosphorus removal; adsorption; desorption

水体富营养化是世界范围内最严重的水污染问题, 受到国际社会的普遍关注。磷是水体富营养化的主要控制因子, 一般认为当水体中总磷浓度大于 0.02 mg·L⁻¹ 时, 对水体富营养化起明显的促进作用^[1]。因此, 有效去除水体中的磷污染物, 已成为防治水体富

营养化的主要途径。目前, 常用的除磷方法主要有化学法、生物法和吸附与离子交换法等, 其中吸附除磷技术因其操作简单、处理成本低、效果好等优点而受到人们重视。一些工业副产物由于具有吸附容量大、价廉易得、能以废治废等优点, 在含磷废水的处理中有着广阔的应用前景^[2-5]。干渣是钢铁工业的副产物, 含有 Ca、Al、Fe、Mg 等多种活性成分, 微孔多、比表面积大、吸附能力强, 作为除磷吸附剂已开始在一些国家和地区使用^[6-9]。本文研究了污水磷浓度、干渣粒径和温度对其吸附除磷效果的影响, 考察了干渣对水体

收稿日期: 2006- 06- 22

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2002AA601023); 上海市科委重大科技攻关项目 (04DZ12029)

作者简介: 赵桂瑜 (1976—), 女, 山西人, 同济大学环境科学与工程学
院博士研究生, 主要从事人工湿地污水处理研究。

E-mail: zgy1411@sina.com

中磷素的选择性吸附特征及其饱和吸附磷素后的解吸释磷现象,以探讨干渣用作除磷吸附剂的可行性,为干渣用于污水除磷工艺奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料的来源与性质

干渣取自上海宝钢综合开发公司,洗净、干燥后,分别研磨成 30、60 和 100 目备用,其矿物成分经 X 射线荧光分析,主要为 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 和 MgO , 含有少量 Fe_2O_3 及其他成分(见表 1)。

1.2 干渣吸附除磷实验

称取 60 目干渣 2 g 置于 250 mL 的具塞锥形瓶中,加入 100 mL 由 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液配制的磷浓度为 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液,在恒温摇床中,在 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、25 条件下振荡一定时间间隔后取出,离心,采用钼锑抗分光光度法测定上清液中磷浓度的变化。改变 KH_2PO_4 溶液浓度(6、12 和 $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、干渣粒径(30、60 和 100 目)和温度(5、15、25 和 35) 分别进行实验。

1.3 干渣对水体中磷素的选择性吸附

称取 6 份 30 目干渣 2 g, 分置于 6 个 250 mL 的具塞锥形瓶中,分别加入 50 mL $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液、 $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液、 $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaNO}_3$ 溶液、 $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaHCO}_3$ 溶液、 $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaCl}$ 溶液和 $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 溶液(浓度均为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) ,置于恒温摇床中,在 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、25 条件下振荡 48 h 后取出,离心,测定上清液中磷素的浓度。

1.4 干渣饱和和吸附磷素后的解吸实验

称取饱和吸附磷素的干渣 2 g(粒径 30 目) 于 50 mL 的塑料离心管中,加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液 30 mL,置于恒温摇床中,在 $140 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、25 条件下振荡一定时间间隔后取出,离心,测定上清液中磷素的浓度,计算磷素解吸量。

2 结果与讨论

2.1 污水磷浓度对干渣除磷效果的影响

为了比较干渣对不同浓度含磷污水的吸附除磷效果,分别配制了 6、12 和 $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 3 种浓度的磷溶

液,模拟磷污染负荷为低、中、高三种情况下的城市污水进行试验,结果如图 1 所示。吸附初始阶段,干渣对磷素的去除效率随时间的延长而显著增加,吸附平衡后,延长接触时间对干渣除磷效率影响不大。磷浓度为 6 和 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,干渣的吸附除磷效果均很好,作用 20 h 后,水体中磷素的去除率可达 90%,出水磷浓度分别为 0.6 和 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。进一步提高溶液磷浓度至 $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,由于磷污染负荷的提高,干渣的除磷效率显著降低,作用 20 h 后,磷素去除率仅为 56%,达到吸附平衡后(约 48 h),其除磷效率也仅能提高到 65%。

2.2 干渣粒径对除磷效果的影响

污水磷浓度为 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,考察不同粒径干渣的吸附除磷效果,结果如图 2 所示。

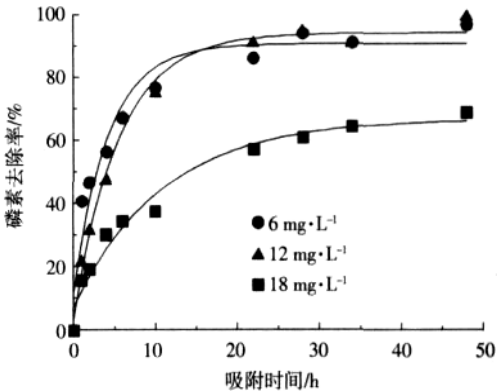


图 1 不同磷浓度条件下干渣对磷素的去除效果

Figure 1 Phosphorus removals by the blast furnace slag at different initial phosphorus concentrations

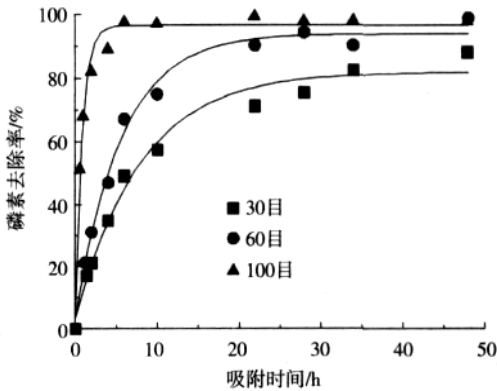


图 2 不同粒径条件下干渣对磷素的去除效果

Figure 2 Phosphorus removals by the blast furnace slag at different adsorbent particle sizes

表 1 干渣中主要矿物成分的 X 射线荧光分析结果(%)

Table 1 The chemical compositions of the blast furnace slag determined by XRF (%)

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	CuO	Na ₂ O	TiO ₂	BaO	MnO
39.4	8.44	33.1	14.5	0.84	1.27	0.19	0.04	0.36	0.61	0.19	0.33

30、60 和 100 目 3 种粒径条件下,干渣对污水中磷素的去除效果都很好,吸附平衡时,除磷效率均高于 80%。进一步分析可知,干渣粒径对其吸附除磷效率有一定影响:首先,干渣粒径越小,除磷效果越好,吸附平衡时,30、60 和 100 目干渣对磷素的去除率分别为 80%、93%和 96%。其次,干渣粒径越小,除磷速率越快,30 目时,作用 24 h 后可获得 80%的除磷效果,而 100 目时,只需 6 h 便可达到 95%的除磷效果。这是因为,粒径大小对吸附剂的比表面积和吸附质的扩散速率均有影响,粒径越小,吸附剂的比表面积越大,吸附质的扩散速率也越大,对吸附越有利。此外,在研磨干渣的过程中,将会改变其表面活性物质的分布情况,一般地,随着研磨作用的加强,CaO-SiO₂、Al₂O₃-SiO₂ 和 SiO₂ 在干渣表面的浓度分布依次为 CaO-SiO₂>Al₂O₃-SiO₂>SiO₂,这种分布对水合作用有影响,因为离子型的 CaO-SiO₂ 比共价型的 Al₂O₃-SiO₂ 具有更强的水合反应活性,有利于对水体中磷素的吸附^[9]。

2.3 温度对干渣除磷效果的影响

温度是影响干渣吸附除磷作用的主要因素之一,特别是低温条件下,其影响尤为显著(如图 3)。在 25 和 35 条件下,干渣对磷素的吸附作用进行的很快,除磷效率也很高,作用 24 h 后,磷素去除率均可达 95%,但在低温 5 条件下,吸附作用进行的比较缓慢,除磷效率也显著减低,作用 48 h 后,磷素去除率仅为 75%。这是因为,温度对吸附作用的两个阶段——颗粒外部扩散阶段和颗粒内部扩散阶段都有影响。在吸附作用过程中,溶液中磷素首先需要克服吸附剂颗粒周围液膜的阻力,扩散到吸附剂的外表面,然后才能向其细孔深处扩散。当温度升高时,不

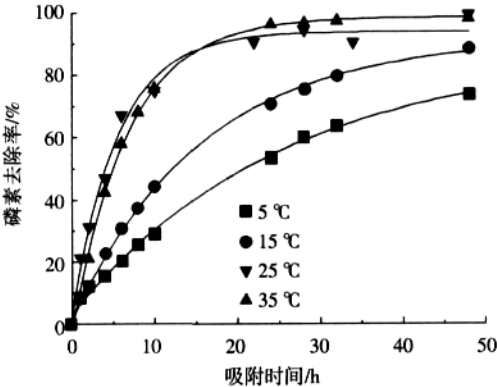


图 3 不同温度条件下干渣对磷素的去除效果

Figure 3 Phosphorus removals by the blast furnace slag at different temperatures

仅使得溶液中磷素克服干渣表面液膜阻力的能力增强,而且有利于干渣表面吸附的磷素沿干渣微孔向其内部迁移,使可供使用的表面吸附位增多。另外,温度升高还可能使一些在低温下不易发生的反应得以进行。因此,升高温度,有利于干渣吸附除磷作用的进行。

2.4 干渣对水体中磷素的选择性吸附

Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻和 CO₃²⁻ 是水体中常见的几种无机阴离子,它们的存在对干渣吸附除磷作用有一定影响(见表 2),相比较而言,CO₃²⁻ 的影响最大,它使干渣对磷素的吸附量降低了 4.63%,Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 次之,NO₃⁻ 的影响最小,仅使干渣对磷素的吸附量降低了 1.42%。但总体上看,Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻ 4 种阴离子的存在对干渣吸附除磷作用的影响并不大,尤其是当这些离子与 PO₄³⁻ 共存时影响更小,磷素吸附量仅降低了 0.77%。这一结果表明,在多种无机阴离子共存的污水体系中,干渣能够选择性地吸附去除水体中的磷素污染物,适宜用作除磷吸附剂。

2.5 饱和干渣的解吸释磷现象

表 3 显示了在 1 mol·L⁻¹ 的 KCl 溶液的洗脱作用下,干渣的解吸释磷情况。可以看出,随着作用时间的延长,磷素的解吸量逐渐增大,10 h 后达到解吸平衡,此时解吸量达到最大,为 72.39 mg·kg⁻¹。解吸作用是

表 2 干渣对水体中磷素的选择性吸附

Table 2 Selective adsorption of phosphorus by blast furnace slag

溶液	磷素吸附量/mg · kg ⁻¹	影响程度/%
KH ₂ PO ₄ 溶液	700.89	—
KH ₂ PO ₄ +NaCl 溶液	673.43	-3.92
KH ₂ PO ₄ +NaNO ₃ 溶液	690.90	-1.42
KH ₂ PO ₄ +NaHCO ₃ 溶液	668.44	-4.63
KH ₂ PO ₄ +Na ₂ SO ₄ 溶液	675.93	-3.56
混合溶液*	695.50	-0.77

注:混合溶液由 KH₂PO₄、NaCl、Na₂SO₄、NaNO₃ 和 NaHCO₃ 组成,浓度均为 1 mmol·L⁻¹。

表 3 饱和干渣的解吸释磷特征

Table 3 The characteristics of phosphorus desorption by blast furnace slag saturated with phosphorus

解吸时间/h	磷素解吸量/mg · kg ⁻¹	解吸率/%
1	36.46	7.31
2	49.19	9.87
4	59.67	11.97
6	67.90	13.62
8	72.39	14.52
10	72.39	14.52

吸附作用的逆过程,在吸附作用的初始阶段,干渣所吸附的磷素不仅能与其表面稳定结合,而且还有一部分磷素会向干渣内部迁移。因此,这部分磷素不易被解吸,但在吸附作用的后期,干渣表面逐渐被磷素所占据,吸附作用愈来愈弱,此时所吸附的磷素与干渣表面的结合不甚牢固,容易被解吸出来。达到吸附平衡后,相应的磷素解吸率仅为 14.52%,可见,被干渣所吸附的绝大多数磷素是可以与之稳定地结合在一起的。

3 结论

(1)污水磷浓度越高,干渣吸附除磷速率越慢,效率也越低。水体磷浓度为 6 和 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,作用 20 h 后,除磷效率可达 90%。

(2)干渣粒径越小,除磷速率越快,效果也越好,水体磷浓度为 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附平衡时,30、60 和 100 目干渣的除磷效率分别为 80%、93%和 96%。

(3)随着温度的升高,干渣吸附除磷速率增大,水体磷浓度为 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,25 和 35 条件下,作用 24 h 后,除磷效率可达 95%,但在 5 时,除磷效率显著减低,作用 48 h 后,磷素去除率仅为 75%。

(4)干渣能够选择性地吸附去除水体中的磷素,而且对磷素的解吸率仅为 14.52%。因此,干渣用作除磷吸附剂可以将所吸附的绝大多数磷素牢牢固定,从

而达到除磷的目的。

参考文献:

- [1] 董晓丹,周琪,周晓东.我国河流湖泊污染的防治技术及发展趋势[J].地质与资源,2004,13(1):26-29.
- [2] Arias C A, Bubba M Del, Brix H. Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds[J]. Water Research, 2001, 35(5):1159-1168.
- [3] Drizo A, Frost C A, Grace J, et al. Physico-chemical screening of phosphate removing substrates for use in constructed wetland systems [J]. Water Research, 1999, 33(17):3595-3602.
- [4] 袁东海,景丽洁,高士祥,等.几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析[J].环境科学,2005,26(1):51-55.
- [5] Sakadeven K, Bavor H J. Phosphate adsorption characteristics of soils, Slugs and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems [J]. Water Research, 1998, 32(2):393-399.
- [6] Agyei N M, Strydom C A, Potgieter J H. The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash, slag, ordinary Portland cement and related blends[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32: 1889-1897.
- [7] Agyei N M, CA Strydom, Potgieter J H. An investigation of phosphate ion adsorption from aqueous solution by fly ash and slag [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30: 823-826.
- [8] Ensar Oguz. Thermodynamic and kinetic investigations of PO_4^{3-} adsorption on blast furnace slag [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 281: 62-67.
- [9] Bruno Kostura, Hana Kulveitova, Juraj Lesko. Blast furnace slaga as sorbents of phosphate from water solutions[J]. Water Research, 2005, 39: 1795-1802.