

复合赤泥在高浓度含磷废水处理中的应用

丁超峰¹ 陈建平² 盛彦清^{1*} 曲瑛璇¹ 孙启耀¹

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所山东省海岸带环境工程技术研究中心,烟台 264003;

2. 神华宁夏煤业集团有限责任公司环保中心,银川 750011)

摘要 赤泥与石灰粉(CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)按不同比例混合制成复合赤泥,通过投加实验考察了复合赤泥的除磷效果。结果证明,对于磷酸盐浓度为45 000 mg/L左右(以P计)的酸性工业废水,复合赤泥(赤泥与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 按质量比1:1混合)投加量为240 g/L,去除率为99.97%;对于10 mg/L左右的含磷废水,赤泥的最佳投加浓度为15 g/L,上清液磷浓度可降至0.30 mg/L,出水低于0.5 mg/L的排放标准。根据以上研究结果,提出了对高浓度酸性磷酸盐废水的处理宜采用复合赤泥再加原状赤泥的二级处理方法。

关键词 赤泥 工业废水 磷酸盐 吸附

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2013)12-4643-05

Application of composite red mud in treatment of high phosphate-containing wastewater

Ding Chaofeng¹ Chen Jianping² Sheng Yanqing¹ Qu Yingxuan¹ Sun Qiyao¹

(1. Coastal Environment Engineering Technology Research Center of Shandong Province, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. Environment Protection Center, Shenhua Ningxia Coal Industry Group, Yinchuan 750101, China)

Abstract Composite red mud was got by the way that red mud and CaO or $\text{Ca}(\text{OH})_2$ were mixed in different proportions. Phosphate removal from industrial wastewater by composite red mud was studied. The results show that the removal rate is 99.97% when the initial phosphate concentration is approximately 45 000 mg/L and composite red mud (red mud and $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mass ratio 1:1) dosage is 240 g/L. For the initial phosphate concentration of approximately 10 mg/L, the phosphate concentration is reduced to 0.30 mg/L using raw red mud with the concentration of 15 g/L. The effluent concentration of phosphate (P) is less than 0.5 mg/L. Based on the results, a secondary treatment method including composite red mud and raw red mud could be used for high-phosphate acidic industrial wastewater.

Key words red mud; industrial wastewater; phosphate; adsorption

磷是自然界中重要的生源要素,同时也是造成自然水体富营养化的主要元素之一。高浓度含磷废水的直接排放会对环境造成很大的危害,排放前的处理尤为重要。很多行业的工业生产过程中都会产生高浓度磷酸盐酸性废水,如金属表面处理(含铝箔工业)、磷肥生产和磷农药生产等。因此,探求简单易行的处理方法对高浓度含磷废水处理具有重要意义。目前,国内外对高磷废水的处理主要为物理化学法和生物法^[1-3],其中物理化学法简单易行,其主要包括沉淀法^[4,5]和吸附法^[1,6],吸附法应用较为广泛,而吸附剂的选择是该技术的关键。

工业废渣赤泥富含元素铁、铝、钙的氧化物,能有效吸附阴离子^[7],并具有细的分散度、高的比表面积、好的吸附性能,以及在水介质中稳定性好等特

点^[8-11],其作为除磷剂已被证明具有可行性,可达到以废治废的目的。赤泥是碱性渣土,对酸性废水还能起到中和酸性的作用。因此,赤泥可以作为处理高磷酸性废水的吸附材料。多项研究^[12,13]表明,赤泥经过酸热活化处理后,其比表面积和孔隙度增加,从而使得除磷效率得到提高。造粒赤泥目前研究较多^[14-17],造粒赤泥易与水分离,并且可以再生;但造粒赤泥的制备,不仅需要制备成颗粒,还要添加粘结剂和煅烧制备而得^[14],其工业应用受到了一定的限

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40906045 41373100)

收稿日期:2012-10-31; 修订日期:2012-12-24

作者简介:丁超峰(1987~),男,硕士研究生,主要从事水污染控制技术研究工作。E-mail: dingchao.feng@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yqsheng@yic.ac.cn

制。同时,如果将上述造粒赤泥用于处理磷酸盐浓度在 10 000 mg/L 以上的高磷废水,势必会造成吸附极易饱和,颗粒制作及再生等工艺环节成本剧增。而且浓度高的含磷废水,需要投加大量的药剂,赤泥的活化处理也会使成本进一步升高。对于铝箔工业的酸性高浓度含磷废水,生产企业主要采用石灰中和沉淀,再用膜滤的方法进行处理。但由于前道工序大量残留的磷酸钙等悬浮物,使得后续膜处理极易堵塞,水处理工艺运行困难。针对上述问题,本研究选用原状赤泥及其与熟石灰的复合物对该类废水进行了二级强化处理,完全替代“石灰+膜法”工艺,从而为高浓度磷酸盐废水的有效处理以及赤泥的综合利用提供技术支撑。

1 材料和方法

1.1 实验材料及分析方法

实验所用赤泥为山东铝业公司烧结法氧化铝冶炼过程中生成的尾矿,该工业废渣是铝硅酸钠与多种金属氧化物的混合物,含有丰富的钙、铁、铝和钛等金属元素。样品预处理方法如下:将赤泥在 105℃ 下烘干 24 h 至恒重,采用小型不锈钢粉碎机粉碎成粉末(100 目左右)后装入自封袋备用。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (>95%) 和 CaO (>98%) 粉末均由当地化工市场直接购买。实验所用高浓度磷酸盐废水为山东某企业铝箔抛光清洗废液,该企业采用磷酸作为铝箔表面活化剂,产生废水(以下称为原液)磷酸盐浓度在 45 000 mg/L 左右, pH 为 1.4 左右。溶液中磷酸盐的测定方法采用钼锑抗分光光度法^[18], pH 采用 pH 计(PHS-3CT) 直接测定,研究中所用试剂均为分析纯。

1.2 研究方案设计

1.2.1 赤泥、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaO 对高浓度原液去除磷的对比实验

分别取 200 mL 原液于 10 个 250 mL 烧杯内,根据设定的赤泥浓度(25、50、75、100、125、150、200、250、300 和 400 g/L)向烧杯里投加相应质量赤泥粉末。用搅拌器(150 r/min)搅拌 1 h,然后静置 2 h,直接抽取上清液测定 pH 值和磷酸盐浓度。作为对比研究,分别选取 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaO 作为除磷剂。其中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 设定的投加浓度为 25、50、75、100、125 和 150 g/L; CaO 设定的投加浓度为 25、50、75、100 和 125 g/L; 相应实验步骤与赤泥操作相同。

1.2.2 不同复合方式的赤泥对原液的投加实验

将赤泥分别与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaO 按照质量比 1:1 混合后,考察 2 种混合粉末对高浓度磷酸盐的去除效果。其投加浓度依次为 50、100、150、200、225、240 和 250 g/L。为进一步明确赤泥与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的最优复配比例,分别设置赤泥与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量比为 1:4、1:2、2:1 和 4:1,不同配比混合粉末的投加浓度均为 50、100、150、200、250 和 300 g/L。相应实验操作及测定与实验 1.2.1 相同。

1.2.3 赤泥对含磷浓度为 10 mg/L 左右的废水的去除实验

将原液稀释至含磷浓度为 10 mg/L 左右,分别取 200 mL 稀释液于 5 个 250 mL 烧杯内,依次投加赤泥与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合粉末(1:1),投加浓度为 0、1、2、3、4 和 5 g/L。搅拌 1 h,再静置 2 h,测定上清液 pH 值和磷浓度。投加原状赤泥粉末作为对比实验,赤泥投加浓度为 0、10、15、20 和 25 g/L。

2 结果与讨论

2.1 原液除磷的实验效果

由图 1 可知,投加赤泥浓度增加到 400 g/L 时,上清液 pH 值为 4.03,仍呈酸性,磷酸盐浓度(以 P 计)降至 14 851 mg/L。此时溶液已经接近浆状,无法继续投加,可见原液只经过赤泥处理明显无法满足排放要求。但赤泥表现出对磷的强吸附作用,当投加赤泥浓度为 150 g/L 时,上清液 pH 为 2.50,磷酸盐浓度为 33 564 mg/L,此时赤泥对磷的吸附量达到最大值,1 g 赤泥吸附的磷为 121 mg。Liu 等^[7]用赤泥及活化赤泥对磷的研究结果表明,赤泥的最大吸附量为 95.8 mg/g,酸热活化的赤泥对磷的最大吸附量则可达 202.9 mg/g,这与本实验的研究结果较为接近。在强酸性环境下(pH 为 2~3),赤泥表现出对磷的最大的吸附性能,这与 Huang 等^[12]、陈程等^[19]用赤泥对低浓度含磷废水的研究结果也一致。这种现象可以从以下 2 个方面予以解释:(1)在酸性条件下,赤泥的表面被活化,从而提供了更多的吸附位点;(2)赤泥中的铁、铝、钙等活性成分溶解出来,与磷酸盐形成难溶性盐沉淀析出。以上结果证明,赤泥对于高磷酸性废水投加量高达 400 g/L 时,仍无法中和其酸性并实现达标排放,但对磷表现出高的吸附性能。

赤泥经高温焙烧(1 000℃)改性或强酸活化后比表面积增加,其对磷酸盐吸附效果能力也显著提

升^[9,17],但考虑到焙烧及活化过程使原料成本增加,不适于赤泥的工业化应用,所以本研究未对赤泥进行焙烧或酸化改性。石灰沉淀法是利用钙盐与磷酸盐反应生成难溶的磷酸盐沉淀物从而去除水中的磷。将石灰与赤泥对高磷酸性废水的处理效果进行对比(图1),发现当Ca(OH)₂粉末投加浓度为150 g/L时,上清液pH值为12.30,此时磷酸盐浓度低于0.2 mg/L;CaO粉末投加浓度为125 g/L时,上清液pH值为10.45,磷酸盐浓度降至5.25 mg/L。结果表明Ca(OH)₂和CaO粉末对高磷酸性废水有很好的除磷效果,同时还可中和废水的酸性,但在中和过程中极易导致出水的pH值过高,投加量较难掌控;并且磷浓度达标时,废水的pH值却往往在10以上。赤泥的碱性相对较弱,但对磷也有高的吸附性能。因此,将赤泥与石灰混合用于高磷酸性废水的处理可以实现优势互补。

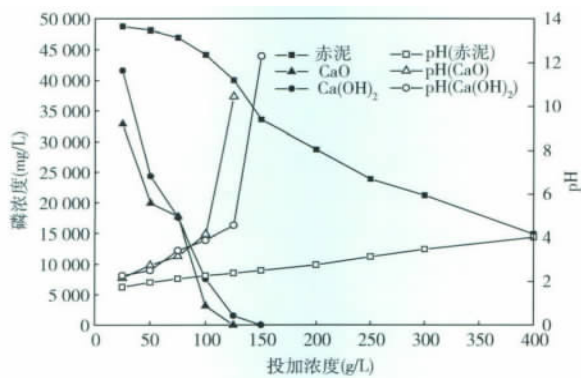


图1 不同吸附材料对磷酸盐去除及pH值的影响
Fig. 1 Effects of different adsorbents addition on phosphate removal and pH

2.2 不同复合方式的赤泥对原液除磷的实验效果比较

对于赤泥的复配,若赤泥比例过大,会使得投加量很大才能中和废水的酸性;若石灰比例过大,又会使得处理后废水pH容易过高而较难控制。故将赤泥与Ca(OH)₂和CaO分别按照质量1:1混合,考察2种混合粉末对原液的除磷效果。由图2可看出,磷浓度随着混合粉末投加浓度的增大迅速减少,而且2条曲线趋势非常一致,但投加浓度相同时,赤泥与Ca(OH)₂混合粉末除磷效果高于赤泥和CaO混合粉末。二者趋势一致说明了除磷机理是相同的,赤泥的化学吸附作用及石灰与磷酸盐生成难溶的磷酸盐沉淀物都会促使磷浓度迅速降低,同时可能也会有共沉淀作用去除部分磷。理论上赤泥和

CaO混合粉末含钙成分大于赤泥与熟石灰Ca(OH)₂混合粉末,除磷效果应该更好,但实际恰好相反,原因可能是原液的酸性使得CaO表面瞬间钙化(形成坚硬外壳包裹并阻止了内部反应),搅拌过程也未能促使其完全反应。实验过程中,观察到中和原液的酸性是一个放热的过程,氧化钙反应过程剧烈不便控制,而且Ca(OH)₂在实际生产中廉价易得,故选择赤泥与Ca(OH)₂的混合粉末较为合适。

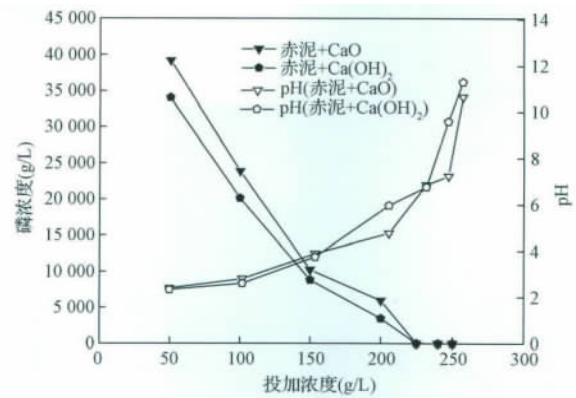


图2 赤泥复合生石灰与熟石灰对磷酸盐的去除
Fig. 2 Phosphate removal of composite red mud (red mud with CaO and Ca(OH)₂)

由图2可知,赤泥和Ca(OH)₂混合比例为1:1时,投加浓度为250 g/L时,上清液pH值变为10.66,磷浓度降至3.17 mg/L。结果证明,以上3种混合比例的混合粉末,在处理原液时的效果接近,投加量相差不大,从经济成本角度考虑,选择赤泥与Ca(OH)₂比例为1:1更为合适。赤泥与Ca(OH)₂比例分别为2:1和4:1时,投加浓度为300 g/L时,两者上清液pH值分别为5.51和3.93,此时磷浓度分别为494.26 mg/L和7131.15 mg/L。结果证明,赤泥占比例增加时,尽管投加浓度高达300 g/L时,上清液仍成酸性,而且磷浓度还远高于出水标准。为了进一步确定赤泥和Ca(OH)₂混合粉末处理高磷废水的最佳复合比例,将赤泥与Ca(OH)₂按不同质量比混合进行投加实验。由图3可知,当赤泥与Ca(OH)₂混合比例为1:4时,投加浓度由200 g/L增加到250 g/L时,pH值由5.09增加到10.38;比例为1:2时,投加浓度由250 g/L增加到300 g/L时,pH值由4.91增加到10.35,此时两者上清液磷浓度分别降至1.35 mg/L和1.55 mg/L,磷浓度接近出水标准。综上所述,赤泥与Ca(OH)₂的质量比为1:1是最佳复配比例。

由图2可知,赤泥和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合比例为1:1时,投加浓度为240 g/L时,上清液pH值为7.24,磷浓度降至11.88 mg/L。投加量少,废水呈酸性,磷浓度会较高;投加大,偏碱性,导致出水pH值过高。结果证明,赤泥与石灰质量比为1:1的混合粉末的最佳投加浓度为240 g/L,相对于初始浓度为45 000 mg/L的原液,磷的去除率高达99.97%。

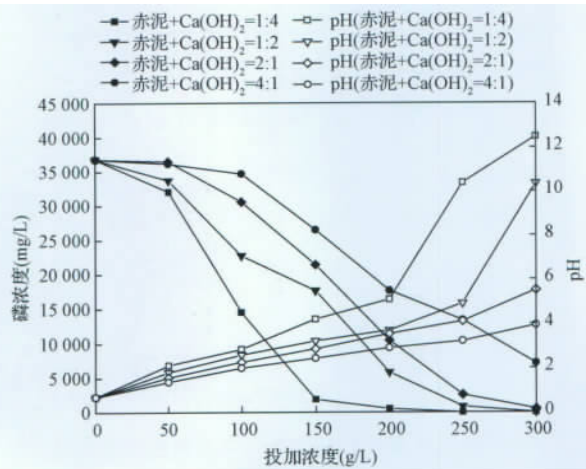


图3 不同复合赤泥对磷酸盐的去除效果及pH变化
Fig. 3 Efficiency of phosphate removal and pH variation by different absorbents addition

2.3 赤泥对磷酸盐浓度为10 mg/L左右的废水的去除效果

原液经过赤泥和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的混合粉末处理后,上清液磷浓度降至11.88 mg/L,仍未达到排放标准。将赤泥和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合粉末对10 mg/L左右的含磷废水继续处理。由图4可知,混合粉末投加浓度为1 g/L时,上清液pH为12.59,已呈碱性,投加浓度为4 g/L以后,pH值稳定至13.16,这主要是因为此时过量的酸已经被完全中和,pH值为饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的pH;上清液中磷的去除主要是与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成难溶性沉淀而得以去除。由图4可知,对于10 mg/L左右的含磷废水,赤泥的最佳投加浓度为15 g/L,此时上清液pH为8.11,磷浓度为0.30 mg/L。相对于初始浓度12.87 mg/L,去除率可达97.67%。结果证明,对于10 mg/L左右的含磷废水,单独使用赤泥优于赤泥与熟石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)混合粉末的处理效果。

2.4 技术经济分析

当前铝箔生产企业所采用的高磷废水处理工艺主要为“石灰+膜法”工艺,即投加过量石灰后再絮

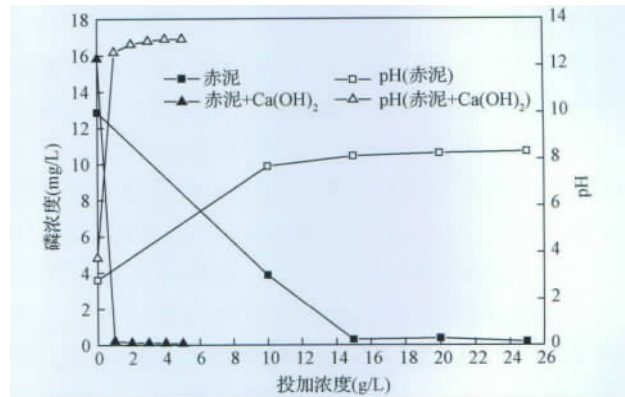


图4 赤泥及复合赤泥对低浓度磷酸盐的去除效果
Fig. 4 Efficiency of phosphate (at low concentrations) removal by red mud and composite red mud

凝沉淀(再次投加聚合铝),然后添加盐酸调整酸度后进入膜系统,其吨水运行成本为8.6元。同时由于废水中悬浮细颗粒的堵塞,使得膜材料更换过凭,材料成本与劳动成本进一步增加。本研究采用的复合赤泥,其中石灰投放量仅为原工艺的一半,而且采用赤泥二级强化处理后废水完全可以达标排放,无需进行反渗透膜法处理,吨水运行成本不到原工艺的一半。同时,本研究还为工业固体废弃物——赤泥的综合利用提供了技术参考。除此之外,经二级吸附处理后的混合污泥含有较高的磷酸盐,可以通过适当处理后作为磷肥的原料,既可实现了污泥的综合利用,又可产生一定的经济价值。

3 结论

(1) 高浓度含磷废水经过赤泥与熟石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)混合粉末处理,最佳投加浓度为240 g/L,去除率达99.97%;对10 mg/L左右的含磷废水在赤泥最佳投加浓度15 g/L时,去除率达97.67%。

(2) 基于本实验,对于酸性高磷废水的处理可以提出赤泥二级强化处理的方法,即一级处理采用赤泥与熟石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)混合粉末处理;二级处理采用赤泥。经过二级处理,出水能够达到排放要求。此方法能够为赤泥的综合利用以及高浓度含磷废水的处理提供技术支撑。

参考文献

- [1] 韩云婷,王拯,方晓航,等. 改性给水污泥对高磷酸盐废水的吸附研究. 环境工程学报, 2011, 5(4): 772-776
Han Yunting, Wang Zheng, Fang Xiaohang, et al. Study on modified water supply sludge on adsorption of high phos-

- phate contaminated wastewater. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2011**, 5(4): 772-776(in Chinese)
- [2] 兰吉奎, 潘涌璋. 化学沉淀法处理超高浓度含磷废水的研究. 工业水处理 **2011**, 31(1): 58-60
Lan Jikui, Pan Yongzhang. Research on the chemical precipitation treatment of wastewater containing ultra-high concentration of phosphorus. Industrial Water Treatment, **2011**, 31(1): 58-60(in Chinese)
- [3] 夏文堂, 陈星宇, 李会强. 高磷铁矿湿法脱磷废水除磷工艺及其循环利用. 环境工程 **2011**, 29(S1): 4-6
Xia Wentang, Chen Xingyu, Li Huiqiang. Removing phosphorus from the dephosphorization wastewater of high phosphorus iron ore and its cyclic utilization. Environmental Engineering **2011**, 29(S1): 4-6(in Chinese)
- [4] 曾德芳, 徐保林. 沉淀-絮凝结合法处理磷化废水的研究. 环境工程学报 **2009**, 3(5): 795-798
Zeng Defang, Xu Baolin. Study on phosphorus removal from phosphorus-containing wastewater by sedimentation-flocculation precipitation. Chinese Journal of Environmental Engineering **2009**, 3(5): 795-798(in Chinese)
- [5] 孙梦, 张培玉, 张晨. 城市污水的除磷技术分析. 水处理技术 **2010**, 36(8): 16-20
Sun Meng, Zhang Peiyu, Zhang Chen. Analysis of urban wastewater phosphorus removal technology. Technology of Water Treatment **2010**, 36(8): 16-20(in Chinese)
- [6] 辛杰, 裴元生, 王颖, 等. 几种吸附材料对磷吸附性能的对比研究. 环境工程 **2011**, 29(4): 30-34
Xin Jie, Pei Yuansheng, Wang Ying, et al. Contrastive study on phosphorus adsorption of several adsorbents. Environmental Engineering **2011**, 29(4): 30-34(in Chinese)
- [7] Liu C. J., Li Y. Z., Luan Z. K., et al. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. Journal of Environmental Sciences, **2007**, 19(10): 1166-1170
- [8] 许智芳, 苏爱玲, 张新峰, 等. 氧化铝赤泥的综合回收及利用现状. 山东冶金 **2010**, 32(3): 8-12
Xu Zhifang, Su Ailing, Zhang Xinfeng, et al., Comprehensive recovery and utilization status of alumina red mud. Shandong Metallurgy **2010**, 32(3): 8-12(in Chinese)
- [9] 赵颖, 王军, 王琪, 等. 赤泥吸附去除淀粉废水中高浓度磷的研究. 中国给水排水 **2009**, 25(3): 20-22
Zhao Ying, Wang Jun, Wang Qi, et al. Phosphorus removal from starch wastewater using red mud. China Water & Wastewater **2009**, 25(3): 20-22(in Chinese)
- [10] 程雅靖, 单保庆, 张洪, 等. 赤泥在控制沉积物磷释放中的应用研究. 环境工程学报 **2009**, 3(7): 1180-1184
Cheng Yajing, Shan Baoqing, Zhang Hong, et al. Study on using red mud to control phosphorus release in sediment. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2009**, 3(7): 1180-1184(in Chinese)
- [11] 程雅靖, 单保庆, 张洪, 等. 赤泥投加控制河道底泥磷释放的影响因素. 环境工程学报 **2012**, 6(3): 761-766
Cheng Yajing, Shan Baoqing, Zhang Hong, et al. Influencing factors of red mud for controlling phosphorus release from river sediments. Chinese Journal of Environmental Engineering **2012**, 6(3): 761-766(in Chinese)
- [12] Huang W. W., Wang S. B., Zhu Z. H., et al. Phosphate removal from wastewater using red mud. Journal of Hazardous Materials **2008**, 158(1): 35-42
- [13] Li Y. Z., Liu C. J., Luan Z. K., et al. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. Journal of Hazardous Materials, **2006**, 137(1): 374-383
- [14] Zhao Y. Q., Yue Q. Y., Li Q., et al. Characterization of red mud granular adsorbent (RMGA) and its performance on phosphate removal from aqueous solution. Chemical Engineering Journal **2012**, 193-194: 161-168
- [15] Zhao Y. Q., Yue Q. Y., Li Q., et al. Influence of sintering temperature on orthophosphate and pyrophosphate removal behaviors of red mud granular adsorbents (RMGA). Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **2012**, 394: 1-7
- [16] Zhao Y. Q., Yue Q. Y., Li Q., et al. The regeneration characteristics of various red mud granular adsorbents (RMGA) for phosphate removal using different desorption reagents. Journal of Hazardous Materials, **2010**, 182(1-3): 309-316
- [17] Yue Q. Y., Zhao Y. Q., Li Q., et al. Research on the characteristics of red mud granular adsorbents (RMGA) for phosphate removal. Journal of Hazardous Materials, **2010**, 176(1-3): 741-748
- [18] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版). 北京: 中国环境科学出版社 **2002**. 243-250
- [19] 陈程, 吴永贵, 钱晓莉, 等. 赤泥对含磷废水中磷的去除效果及其影响因素研究. 环境科学与技术 **2011**, 34(6): 152-155
Chen Cheng, Wu Yonggui, Qian Xiaoli, et al. Phosphorus removal effect and influence factors of red mud. Environmental Science & Technology **2011**, 34(6): 152-155(in Chinese)