

组合改性石灰石对农村分散性生活 污水除磷性能研究

徐丽,范莉婷

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究石灰石不同改性方法对生活污水的除磷性能影响,提高传统湿地填料对农村分散性生活污水中磷的吸附容量与稳定性,获得更高效、更快速、更持久的除磷效果。**方法** 对石灰石填料进行不同浓度的酸、碱、盐单一改性以及组合改性,通过吸附量和除磷率的比较确定除磷性能最好的改性方法。**结果** 石灰石经 NaOH 溶液改性后的除磷率反而下降,经 0.5 mol/L 聚合 AlCl_3 溶液改性的除磷率达到最高为 91.86%;经 2.5 mol/L 的 HCl 溶液改性的除磷率达到最高为 82.76%;调节含磷废水 pH 值为 7.5 时,3~6 mm 粒径的天然石灰石先经 2.5 mol/L 的 HCl 溶液和后经 0.5% 聚合 AlCl_3 溶液组合改性的除磷率达到最高为 99.24%,组合改性为最佳改性方案。**结论** NaOH 溶液碱改不适合石灰石填料,酸改效果不及铝改效果;单一改性的除磷效果不及组合改性的除磷效果。

关键词 分散性生活污水;石灰石;改性;组合改性

中图分类号 TU391

文献标志码 A

Study on Phosphorus Removal Performance of Dispersed Domestic Sewage in Rural by Combined Modified Limestone

XU Li, FAN Liting

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: In order to study the treatment technology of rural domestic sewage and to improve the adsorption capacity and stability of traditional wetland fillers for phosphorus in dispersed domestic sewage in rural, different modification ways of limestone was studied. The limestone fillers were modified by acid, alkali and salt and their combination at different concentrations. The modification way was compared by adsorption amount and phosphorus removal rate. The results show that the phosphorus removal rate of limestone modified by NaOH solution decreased, and the

收稿日期:2019-11-15

基金项目:国家水专项子任务(2018ZX07601001-3)

作者简介:徐丽(1974—),女,副教授,博士,主要从事污水处理技术方面研究。

highest phosphorus removal rate of limestone modified by 0.5 mol/L polymerized AlCl_3 solution reached 91.86%; the highest phosphorus removal rate of limestone modified by 2.5 mol/L HCl solution reached 82.76%. When the pH value of phosphorous wastewater is 7.5, natural limestone with particle size 3 ~ 6 mm first modified by a combination of 2.5 mol/L HCl solution and then 0.5% polymerized AlCl_3 solution, the phosphorus removal rate of the limestone modified reach a maximum of 99.24%. So combination modification is the best modification way. The alkali modification as NaOH solution is not suitable for limestone filler, and the effect of acid modification is not as good as that of aluminum modification; the phosphorus removal effect of single modification is not as good as that of combined modification.

Key words: Dispersed domestic sewage; limestone; modification; combined modification

分散性的农村生活污水除磷已经成为污水处理的重点和难点^[1-2]。目前国内外除磷手段主要依靠生物法、化学法以及吸附法^[3]。生物法除磷价格低、除磷效率高的特点在除磷工艺中被广泛应用^[4-5]。但是生物法对除磷效果存在限制,不得不引用化学除磷法^[6]。王磊等^[7]研究了钾明矾缓释除磷剂对分散式农村生活污水的除磷影响,除磷率在89%以上。M. Zaman 等^[8]利用热碱性生物滤池对去除效果进行了研究,除磷率可达90%以上。张立成等^[9]利用不同的电子受体反硝化作用对含磷污水进行处理除磷率达75%。目前,在国内外研究中,常以萤石、碎石、蛭石、沸石、麦饭石和火山岩等作为除磷填料^[10-14],主要是依靠单性改性,或酸或碱或盐。笔者在单性改性的基础上研究除磷效率更好的组合改性方法。实验采用价格低廉且对磷的吸附能力优良的天然石灰石填料,对其进行单一改性以及组合改性,比较几种改性方法对磷的吸附性能及其吸附量变化机理。

1 实验

1.1 实验材料及特性

人工湿地系统运行简单,范围比较广,可以人工控制,净化效果好,投资少,运行周期长,还能美化环境^[15-16],现已经被广泛运用于治理农业污水、生活污水以及工业废水^[17-18]。填料不但可以作为人工湿地中微

生物和植物的载体,也能吸附污染物^[19-23]。石灰石主要的组成部分是碳酸钙,主要以方解石微晶呈现,一般其密度在 1 900 ~ 2 800 kg/m³,平均比热容为 0.59 kJ/(kg·℃)。CaCO₃ 在 50 ℃时溶解度为 0.038 kg/m³,吸水率为 0.6% ~ 16.6%。来源广泛且价格低廉,自然界储藏量大,除磷效果较好,是绝对优势的天然资源。因此,笔者采用石灰石作为农村污水人工湿地填料进行除磷。

1.2 实验材料及设备

实验药品:蒸馏水,磷酸二氢钾,钼酸铵,聚合氯化铝,氢氧化钠,盐酸,三氯甲烷等。

实验仪器:恒温震荡培养箱, HZQ-X100; 电热恒温鼓风干燥箱, DHG-9140A; 紫外可见分光光度计, UV-5500; 离心机, CTK120R; 电子天平, SW26-FB223; 精密 pH 计, SG-2。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液的配制

农村分散性生活污水平均含磷质量浓度为 5 ~ 13 mg/L。实验中的农村污水用磷酸二氢钾配制 10 mg/L 的含磷废水代替。将磷酸二氢钾固体颗粒放入 45 ℃烘箱中,烘干 3 h 后取出,称取烘干后的磷酸二氢钾 0.0439 g,在烧杯中用蒸馏水溶解,移至 1 L 容量瓶中,稀释、定容至 1 L,配制出含磷量为 10 mg/L 的含磷废水,留作备用。

1.3.2 实验方法

将 5 种不同粒径的天然石灰石经过去离

子水冲洗并煮沸 30 min,放入干燥箱中烘干 2 h,设置温度为 105 ℃,留作备用。称取备用石灰石 1 g,置于 150 mL 锥形瓶中,加入含磷废水 100 mL,并滴加 3 滴三氯甲烷以抑制微生物活性,加塞后在 25 ℃ 恒温振荡器中,以 120 r/min 振荡,2、4、6、8、10、12、20、24、36、48 h 取样,设置离心机的转速为 120 r/min,离心 5 min,经过 0.45 μm 滤膜过滤,取上清液测定 TP 的吸附量并计算除磷率,每组实验取 3 个测定值以提高实验结果准确性。将酸改性、碱改性、盐改性以及组合改性后的石灰石填料重复实验步骤,填料质量标准仍为 1 g,震荡、取样、离心、过滤,以零浓度改性药剂即蒸馏水作为空白实验。

1.3.3 数据计算原理

(1) TP 测定方法:钼锑抗分光光度法^[20]。

(2) 磷的吸附量的计算

$$q = (C_0 - C_e) \cdot V / W. \tag{1}$$

式中: q 为磷吸附量 g; C_0 为磷初始质量浓度; C_e 为吸附平衡后磷质量浓度; V 为样品中加入的溶液体积; W 为改性填料质量。

(3) 磷的去除率的计算

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%. \tag{2}$$

式中: η 为磷的去除率; C_e 为吸附平衡后磷的平衡质量浓度。

2 结果与分析

2.1 反应时间对石灰石除磷率的影响

将粒径大约为 6 mm 的石灰石在恒温振荡箱里振荡 2、4、6、8、10、12、20、24、36、48 h 取样,离心、过滤,取 2 mL 上清液测定 TP 吸附量,根据式(1)、式(2) 计算除磷率(见图 1)。从图 1 可以看出,石灰石前 10 h 内随着时间的延长除磷率持续升高,12 h 之后除磷率基本不变,吸附除磷效果达到饱和,去磷率达到最高约为 68%。因此实验反应时间采用 12 h。

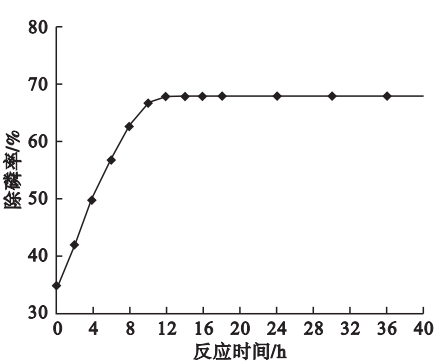


图 1 反应时间与石灰石除磷率的关系

Fig. 1 The relationship between the reaction time and the phosphorus removal rate of limestone

2.2 粒径对石灰石除磷率的影响

在 100 mL 含磷废水中分别加入 1 g 的 3、6、9、12、15 mm 粒径的石灰石,在恒温振荡箱里振荡 12 h 取样,离心、过滤后取 2 mL 上清液测定 TP 吸附量,根据式(1)、式(2) 计算除磷率(见图 2)。

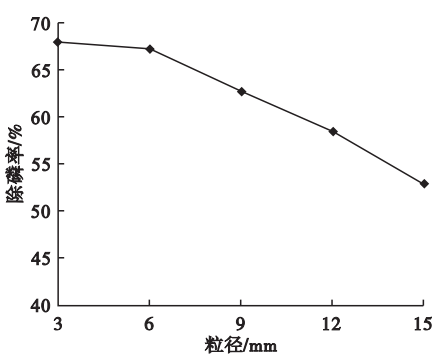


图 2 粒径与石灰石除磷率的关系

Fig. 2 The relationship between particle size and phosphorus removal rate of limestone

从图 2 可以看出,粒径越小,吸附效果越好,除磷率越高,当粒径为 3 mm 左右除磷率达到最高 68%,6 mm 的除磷效果也很接近。为节约成本,实验采用 3 ~ 6 mm 粒径的石灰石。

2.3 酸碱盐单一改性对石灰石除磷率的影响

配置多种浓度的 HCl 溶液、NaOH 溶液和聚合氯化铝溶液作改性试剂。将适量的石灰石分别浸泡到装有不同的改性试剂的锥形瓶中,放入恒温振荡培养箱 25 ℃,震荡 12 h,

取出水样离心 5 min,放于干燥箱中 105 ℃,烘干 40 min,得到改性石灰石,留作备用。准备含有 100 mL、10 mg/L 含磷废水,加入 1 g 备用样本石灰石,在室温条件自然反应 12 h,过滤,取 2 mL 上清液测其磷的吸附量,设置空白实验。使用紫外分光光度计测得,未改性的石灰石对含磷废水的吸附量为 0.681,对废水中磷的去除率约为 68%。

2.3.1 NaOH 改性对石灰石除磷率的影响

NaOH 改性对石灰石除磷率的影响(见图 3)。石灰石分别经过 5 种浓度的 NaOH 溶液改性,当浓度为 0.5 mol/L 时,除磷率约为 64%,与未改性时的石灰石除磷效果没有增加反而下降,当浓度为 1.0 mol/L 时除磷率下降到 60% 不到,NaOH 溶液浓度越高除磷效果反而越低,因此 NaOH 溶液不适宜作为石灰石的改性材料。

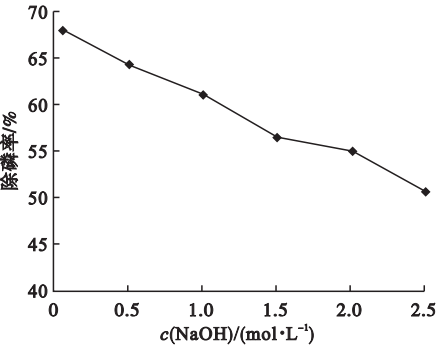


图 3 NaOH 浓度与除磷率的关系
Fig. 3 The relationship between NaOH concentration and phosphorus removal rate

2.3.2 聚合氯化铝改性对石灰石除磷效果的影响

配置 6 种不同的聚合氯化铝溶液溶度用于石灰石改性,对比其除磷效果(见图 4)。石灰石经过 0.1 mol/L 的聚合氯化铝改性后除磷率约为 75%,相比其他的改性方法除磷效果较好,随着聚合氯化铝浓度的增加除磷率也在增高,从浓度 0.2 mol/L 至 0.5 mol/L 的变化过程中,除磷率从 79% 稳定上升至 92%,但并非浓度越高越好,0.6 mol/L 时除磷率出现下降的情况,在 0.5 mol/L 聚合氯化

铝改性溶液的作用下,磷的吸附量达到 1.836,吸附量达到 0.929,去除率高达 91.86%。与未改性的石灰石除磷率相比较上升了 34.98%,可以看出聚合氯化铝对石灰石除磷的影响效果很明显。

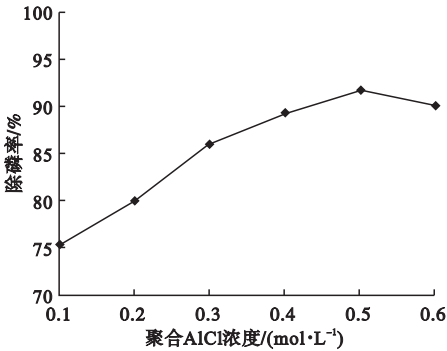


图 4 聚合 AlCl₃ 浓度与除磷率的关系
Fig. 4 The relationship between polymerized AlCl₃ concentration and phosphorus removal rate

2.3.3 HCl 改性对石灰石除磷率的影响

天然石灰石分别经过 5 种浓度的 HCl 溶液改性,在 HCl 溶液浓度分别为 1.0 mol/L、1.5 mol/L、2.0 mol/L 时,除磷率稳定上升,约为 74%、77%、79%,整体除磷效果比较明显。在 2.5 mol/L 改性溶液的作用下,磷的去除率达到最高 82.76%,吸附量达到 0.828(见图 5)。比未改性的石灰石除磷率上升了 21.55%。

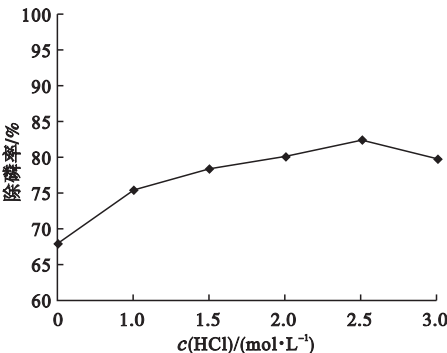


图 5 HCl 浓度与除磷率的关系
Fig. 5 The relationship between HCl concentration and phosphorus removal rate

2.4 pH 值对石灰石除磷率的影响

取 8 份 100 mL 含磷废水放入 8 个锥形

瓶中,pH 值分别调到 3、4、5、6、7、8、9、10,各加入 1.0 g 聚合氯化铝改性后的石灰石,震荡、离心、过滤。用钼酸铵分光光度法测定对应的吸附容量和除磷率(见图 6)。

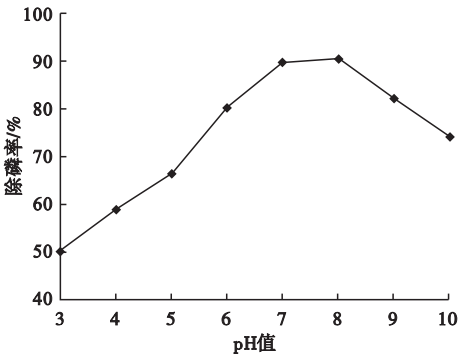
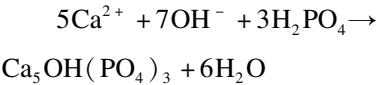


图 6 pH 值与除磷率的关系

Fig. 6 The relationship between pH value and phosphorus removal rate

从图 6 可以看出,在 pH 值为 7~8 除磷率相对来说都比较高,可能是因为在酸性条件下时,溶液中的 HPO_4^{2-} 和 HPO_4^- 与表面羟基发生配位交换,而且还与石灰石中的钙离子发生化学沉淀反应;在碱性条件下,废水中的 PO_4^{3-} 和 HPO_4^{2-} 形态存在,有利于磷酸盐与反应生成羟基磷酸钙。



基于农村分散性生活污水的特性以及国家规定的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918—2012)一级排放标准,实验中 pH 的采用标准值选为 7.5。

2.5 组合改性

将干燥后的 2.5 mol/L 盐酸改性后的石灰石,加入适量 0.5 mol/L 的聚合氯化铝溶液,震荡 12 h 取出,用离子水冲洗,再放于干燥箱中 105 ℃,烘干 40 min,称取 1g 样本,置于 150 mL 锥形瓶中,加入含磷废水 100 mL,调节 pH 值为 7.5,震荡、离心、过滤,取上清液测定 TP 吸附量,根据式(1)、式(2)计算除磷率(见图 7)。从图 7 可以看出,石灰石组

合改性、单一改性以及未改性的除磷率变化特征。对含磷废水的除磷效果从高到低依次为组合改性、盐改性、酸改性、未改性。组合改性后的石灰石的吸附量高达 0.993,去磷率高达 99.24%,未改性石灰石去磷率为 68%左右,相比之下除磷率增加了 46.31%,要远远高于传统的单一改性。

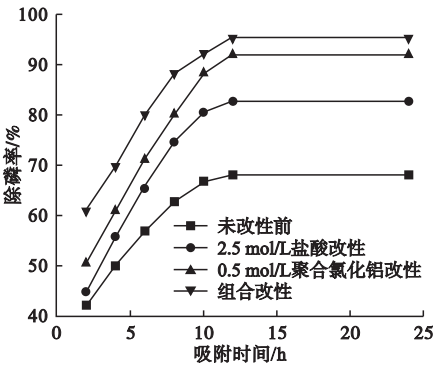


图 7 不同改性条件下石灰石的除磷率

Fig. 7 Phosphorus removal rate of limestone under different modified conditions

3 改性石灰石表面特性分析

图 8 为改性前后的石灰石 SEM 表征的结构图。图 8(a)显示天然石灰石上面附有很多规则不一的颗粒且颗粒大小及之间的空隙杂乱无章。经 2.5 mol/L 的 HCl 溶液改性过的石灰石表面颗粒物增加,空隙明显变大而且出现晶内裂纹(见图 8(b))。从图 8(c)可以看出,当石灰石经 0.5 mol/L 的聚合氯化铝溶液改性时,它的表面空隙结构逐渐变成很多交错的长条形,像是一层网状,增大了与改性溶剂的接触面积。从图 8(d)可以看出,最后经二者组合改性过后的石灰石明显孔隙变得均匀有序,因为酸疏通拓宽了石灰石孔道,使其孔容积及吸附点位增大,而大量吸附沉淀在天然石灰石表面的磷素解吸出来,均增强了石灰石的磷素吸附性能,而增大了 Al^{3+} 入替至晶格中的可能性,从而提高了对磷的吸附性能。

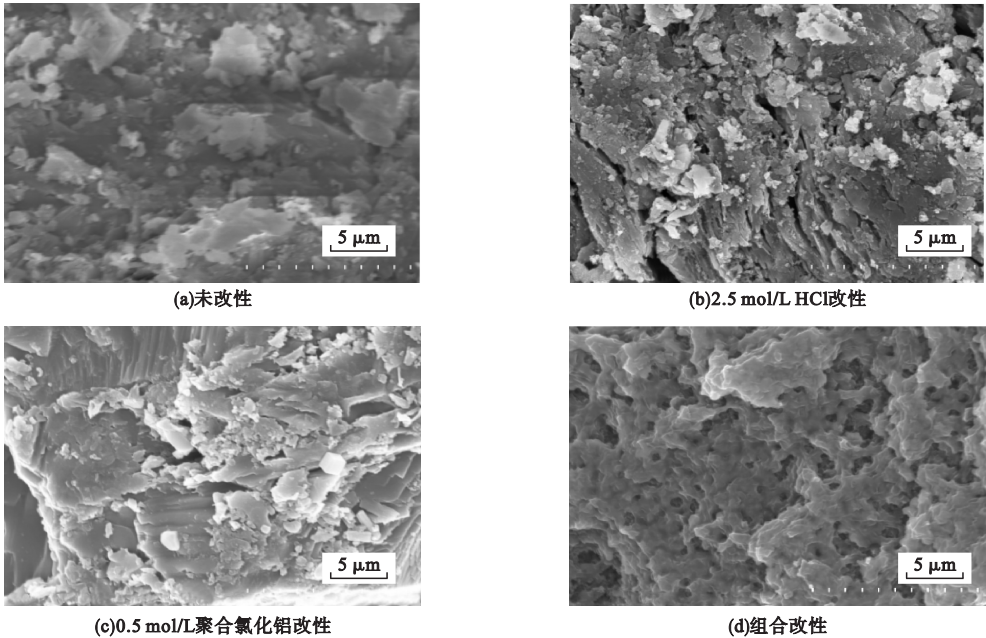


图 8 改性前后的石灰石 SEM 图

Fig. 8 SEM image of limestone before and after modification

4 结 论

- (1) 最佳控制反应时间为 12 h, 最佳粒径为 3 ~ 6 mm, 此时除磷效果达到饱和, 平均吸附量为 0.684, 除磷率稳定在 68% 左右。
- (2) 根据农村生活污水的特性, 最适合 pH 值为 7.5, 除磷率约达到 90.87%。
- (3) 石灰石先后经先酸改后铝改的组合改性除磷效果最好, 其中盐酸溶液浓度为 2.5 mol/L, 聚合氯化铝溶液为 0.5 mol/L, 吸附量达到约 0.993, 除磷率高达 99.24%。
- (4) NaOH 溶液碱改不适合石灰石填料。酸改和铝改能够改变石灰石的孔隙结构, 增大填料的吸附表面。组合改性的除磷效果要优于传统单一改性的除磷效果。

参考文献

[1] 何安吉, 黄勇. 农村生活污水处理技术研究进展及改进设想 [J]. 环境科技, 2010 (3) : 68 - 71.
(HE Anji, HUANG Yong. Research progress and improvement of rural wastewater treatment technology [J]. Environmental science and technology, 2010 (3) : 68 - 71.)
[2] 陆爽君, 吴鹏. 适宜处理分散性生活污水的人

工湿地除磷填料的筛选及改性 [J]. 环境工程学报, 2014, 8 (9) : 3807 - 3812.
(LU Shuangjun, WU Peng. Screening and modifying of suitable substrates to improve phosphorus removal capability of constructed wetlands for decentralized sewage treatment [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2014, 8 (9) : 3807 - 3812.)
[3] 蒋丽, 谌建宇. 粉煤灰陶粒对废水中磷酸盐的吸附试验 [J]. 环境科学学报 2011, 31 (7) : 1413 - 1420.
(JIANG Li, CHEN Jianyu. Adsorption of phosphate from wastewater by fly ash ceramsite [J]. Acta scientiae circumstantiae 2011, 31 (7) : 1413 - 1420.)
[4] 樊杰, 张璵, 万徐, 等. 生活污水化学辅助生物除磷的实验研究 [J]. 应用化工, 2013, 42 (11) : 1986 - 1989.
(FAN Jie, ZHANG Ying, WAN Xu, et al. Research on sewage chemically enhanced biological phosphorus removal [J]. Applied chemical industry, 2013, 42 (11) : 1986 - 1989.)
[5] CHEN Y Q, ZUO Z, GUO X. Application of a stereo constructed wetland mode to the treatment of slightly polluted source water [J]. Meteorological and environmental research, 2012, 3 (12) : 63 - 67.
[6] 刘宁, 陈小光, 崔彦召, 等. 化学除磷工艺研究进展 [J]. 化工进展, 2012 (7) : 1597 - 1603.
(LIU Ning, CHEN Xiaoguang, CUI Yanzhao, et al. Research progress of chemical dephosphorization process [J]. Chemical industry and engineering progress, 2012 (7) : 1597 - 1603.)
[7] 王磊, 黄勇. 钾明矾缓释除磷剂处理分散式农

- 村生活污水[J]. 环境工程学报, 2017(12): 6290-6294.
(WANG Lei, HUANG Yong. Potassium alum sustained-release tablets for treatment of decentralized rural domestic sewage [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2017(12): 6290-6294.)
- [8] ZAMAN M, KIM M, NAKHLA G, et al. Enhanced biological phosphorus removal using thermal alkaline hydrolyzed municipal wastewater biosolids [J]. Journal of environmental sciences, 2019, 86(12): 164-174.
- [9] 张立成, 傅金祥, 李冬, 等. 不同电子受体反硝化除磷脱氮性能研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2009, 25(3): 544-547.
(ZHANG Licheng, FU Jinxiang, LI Dong, et al. Research on the characteristics of denitrifying phosphorus and nitrogen removal by different electron acceptors [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2009, 25(3): 544-547.)
- [10] 张修稳, 李锋民, 卢伦, 等. 10种人工湿地填料对磷的吸附特性比较[J]. 水处理技术, 2014, 40(3): 49-52.
(ZHANG Xiuwen, LI Fengmin, LU Lun, et al. The adsorption characteristics of ten CW substrates on phosphorus [J]. Water treatment technology, 2014, 40(3): 49-52.)
- [11] 王振, 刘超翔, 董健, 等. 人工湿地中除磷填料的筛选及其除磷能力[J]. 中国环境科学, 2013, 33(2): 227-233.
(WANG Zhen, LIU Chaoxiang, DONG Jian, et al. Screening of phosphate-removing filter media for use in constructed wetlands and their phosphorus removal capacities [J]. China environmental science, 2013, 33(2): 227-233.)
- [12] 卢少勇, 万正芬, 李锋民, 等. 29种湿地填料对氨氮的吸附解吸性能比较[J]. 环境科学研究, 2016, 29(8): 1187-1194.
(LU Shaoyong, WAN Zhengfen, LI Fengmin, et al. Ammonia nitrogen adsorption and desorption characteristics of 29 kinds of constructed wetland substrates [J]. Research of environmental sciences, 2016, 29(8): 1187-1194.)
- [13] 李洁, 陈繁荣. 4种矿物材料对磷的吸附特性研究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(19): 237-240.
(LI Jie, CHEN Fanrong. Study on characteristics of phosphorus adsorption by using four kinds of mineral materials [J]. Journal of Anhui agricultural sciences, 2015, 43(19): 237-240.)
- [14] 秦培瑞, 郝敏, 李纪华, 等. 经三氯化铁改性的沸石除磷效果[J]. 湿地科学, 2017, 15(3): 464-469.
(QIN Peirui, XI Min, LI Jihua, et al. Effect of phosphorus removal by zeolite modified by ferric trichloride [J]. Wetland science, 2017, 15(3): 464-469.)
- [15] CHEN Y Q, ZUO Z, GUO X. Application of a stereo constructed wetland mode to the treatment of slightly polluted source water [J]. Meteorological and environmental research, 2012, 33(12): 63-67.
- [16] LIU D, WU X, CHANG J, et al. Constructed wetlands as biofuel production systems [J]. Nature climate change, 2012, 22(3): 190-194.
- [17] 卢少勇, 金相灿, 余刚, 等. 人工湿地的磷去除机理[J]. 生态环境, 2006, 15(2): 391-396.
(LU Shaoyong, JIN Xiangcan, YU Gang, et al. Phosphorus removal mechanism of constructed wetland [J]. Ecology and environment, 2006, 15(2): 391-396.)
- [18] BUCHBERGER S G, SHAW G B. An approach toward rational design of constructed wetlands for wastewater treatment [J]. Ecological engineering, 1995, 44(4): 249-275.
- [19] 方伟成. 荔枝皮对水中磷的吸附性能研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(2): 63-66.
(FANG Weicheng. The adsorption performance of phosphorus by Litchi pericarp [J]. Technology of water treatment, 2017, 43(2): 63-66.)
- [20] 刘新梅. 《水和废水监测分析方法》问题探讨[J]. 中国环境监测, 1993(1): 65-66.
(LIU Xinmei. Discussion on "Analysis Method of Water and Wastewater Monitoring" [J]. China environmental monitoring, 1993(1): 65-66.)
- [21] 彭彬, 胡思源, 王铸, 等. 农村生活污水分散式处理现状与问题探讨[J]. 农业现代化研究, 2021, 42(2): 242-253.
(PENG Bin, HU Siyuan, WANG Zhu, et al. Discussion on the current situation and problems of decentralized treatment of rural domestic sewage [J]. Agricultural modernization research, 2021, 42(2): 242-253.)
- [22] 陈龙, 沈哲. 城市生活污水除磷技术的进展研究[J]. 化工管理, 2021(7): 34-35.
(CHEN Long, SHEN Zhe. Research on the progress of phosphorus removal technology in urban domestic sewage [J]. Chemical management, 2021(7): 34-35.)
- [23] 王纳川, 付新喜, 陈永华, 等. 人工湿地除磷基质及其净化机理研究进展[J]. 环境生态学, 2021, 3(2): 53-61.
(WANG Nachuan, FU Xinxi, CHEN Yonghua, et al. Research progress on phosphorus removal matrix and its purification mechanism in constructed wetland [J]. Environmental ecology, 2021, 3(2): 53-61.)
- (责任编辑: 徐玉梅 英文审校: 唐玉兰)