

石灰沉淀—浮选分离法回收废水中磷的研究*

杨建峰, 孙体昌, 寇珏, 雪梅, 孙娟

(北京科技大学环境工程系, 北京, 100083)

摘要: 用模拟废水进行了石灰沉淀—浮选分离法回收废水中磷的研究。包括沉淀和浮选试验。沉淀试验的目的是确定用 CaO 调节 pH 值去除磷的最佳用量、氨氮和 Mg^{2+} 的存在对磷沉淀效果的影响。通过添加 CaO 调节 pH 值沉淀废水中的磷, 去除率可高达 99.88%, 再通过浮选的方法回收磷。浮选试验部分包括捕收剂种类、用量及调整 pH 值的试验, 浮选的最佳条件是采用癸酸为捕收剂, 浮出沉淀中磷的含量为 11.16%、磷的浮选回收率为 94.93%。

关键词: 除磷; 石灰; 沉淀浮选; 废水

中图分类号: X703.1; TD923 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2006)06-0036-05

Recovery of Phosphorus from Wastewater by Using Lime Precipitation - air Flotation

YANG Jian-feng, SUN Ti-chang, KOU Jue, et al.

(Department of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The factors influencing the recovery of phosphorus from simulated wastewater by using lime precipitation - air floatation was studied. The experiments include precipitation test and floatation test. The aim of the precipitation test is to discover the best dosages of CaO which is used to remove phosphorus by changing the pH, the influence of NH_4^+ and Mg^{2+} present in the wastewater. The removal rate of phosphorus was up to 99.88%. The test of floatation included changing the kinds of collector, the dosages of collector and pH. The results of floatation experiments showed that there were some differences among the floatation process with different collectors. The floatation results by using capric acid as collector is the best. The grade of phosphorus in the floated precipitate is 11.16% and its recovery is up to 94.93%.

Key words: phosphorus removal; calcium oxide; precipitation - air floatation; wastewater

氮磷是废水中最常见的污染物。大量含有氮磷的废水排入水体中会造成水体富营养化, 其中磷是水体富营养化的控制因素, 因此废水除磷是预防水体富营养化的重要手段。按除磷机理分, 常见的除磷方法有生物除磷法、吸附除磷法、化学除磷法。化学沉淀法是指用化学药剂与污水中的含磷化合物反应, 生成化学沉淀, 达到除磷目的的方法^[1]。随着

对除磷方法的不断研究, 发现生物除磷的普通活性污泥法处理污水的主要目的是去除 COD 和 BOD, 磷的脱除率大都在 40% 以下^[2]。而化学方法脱磷有着去除率高的明显优点, 其脱除率大于 70%, 在投药方法及投药量合适时, 可以达到 97% ~ 98%。化学沉淀法从 20 世纪 60 年代开始应用于废水处理, 其除磷效果明显, 是一种行之有效的废水除磷方

* 收稿日期 2006-09-07

作者简介: 杨建峰(1980-)男, 河北人, 矿物加工专业硕士, 主要从事矿物提纯以及污水处理方面的万方数据研究。

法^[3]。但传统化学沉淀法存在所产生的污泥量大,污泥中含磷品位低,后续工艺不好处理,因此污泥中的磷难回收的缺点^[4]。用新的石灰沉淀—浮选分离法,先通过化学法沉淀磷,再通过浮选的方法分离所生成的含磷物质,可以达到在除去废水中磷的过程中同时回收宝贵磷资源的目的。

本研究的主要目标是从废水处理厂污泥处理过程所产生的回流液中回收磷。目前世界上污水处理厂基本都采用生物法去除污水中的有机物,处理过程中产生的大量污泥在浓缩和厌氧消化过程中,导致上清液中氨、氮和磷浓度增高^[5]。污泥处理过程中产生的其它液体,包括污泥消化过程中的溢流液、污泥过滤脱水时的滤液、污泥浓缩的上清液通常是送回污水处理厂的进水处与原水混合再进入水处理系统,因此统称为回流液^[6]。回流液中含有较高浓度的氨、氮和磷,它的回流可使污水处理系统的氮磷的负荷增加 55%~75%,成为污水处理厂出水氮磷能否达标的重要影响因素^[7]。因此去除并回收回流液中的磷是解决污水处理厂出水中磷超标和回收磷资源的重要途径之一。

1 试样与试验方法

主要针对北京某污水处理厂回流液的情况进行研究,该污水处理厂回流液含磷的浓度 38 mg/L 左右,氨氮浓度 100 mg/L 左右, Mg^{2+} 浓度 100 mg/L 左右。由于回流液成分过于复杂,为了排除干扰因素,使试验条件容易控制,采用模拟废水作为水样。模拟废水用自来水配制,分别添加磷酸氢二钠、氯化铵和氯化镁实现回流液中的主要成分 PO_4^{3-} 、 NH_4^+ 和 Mg^{2+} 。

试验包括沉淀和浮选两部分。沉淀试验的目的是确定用 CaO 调节 pH 值去除磷的最佳用量,其中按照不同比例加入氨氮和 Mg^{2+} ,考察氨氮和 Mg^{2+} 的存在对磷的沉淀效果是否有影响;浮选试验部分包括捕收剂种类、用量及调整 pH 值的试验,研究不同捕收剂对含磷沉淀浮选效果。

用磷的沉淀回收率 η_0 作为沉淀效果的考察指标,表示为磷的原始质量浓度 C_0 与沉淀后滤液中的质量浓度 C_1 之差与原始质量浓度 C_0 的比值,用百分数表示,即:

$$\eta_0 = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\%$$

磷质量浓度的测定采用钼酸铵分光光度法

(GB11893-89)。

浮选的目的是将沉淀后的含磷沉淀浮出,达到富集回收磷的目的。浮选试验是在沉淀试验所确定的最佳条件下,向加入石灰后的水样中再加入不同种类和用量的捕收剂,进行磷的最佳回收效果的研究。所用的浮选捕收剂包括癸酸、十二烷基磺酸钠、油酸钠、十二烷基苯磺酸钠。试验探索了能把含磷沉淀物和其它沉淀物分离的捕收剂种类和用量,以及 pH 值等其它因素对磷的回收效果的影响。浮选试验所用装置如图 1 所示。

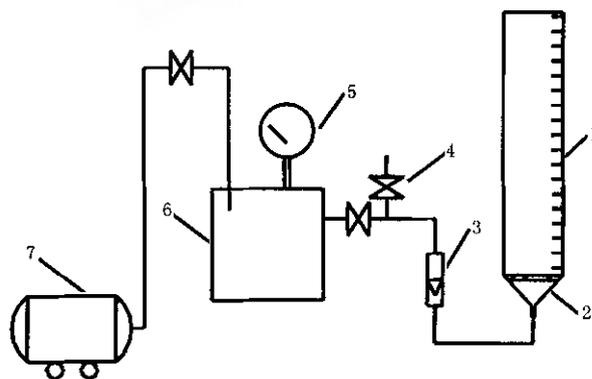


图 1 浮选试验装置示意图

1—有机玻璃气浮柱 2—玻璃过滤漏斗,孔径 1-2 μ m 3—流量计 4—三通阀门 5—压力表 6—贮气罐 7—空气压缩机。

浮选效果用磷的浮选回收率、浮出沉淀中磷的含量进行评价,称为浮选指标。磷的浮选回收率 η_1 是指浮出的固体中磷的质量 W_1 与浮选前液体中总磷的质量 W_0 之比,用百分数表示,即:

$$\eta_1 = W_1 / W_0 \times 100\%$$

浮出沉淀中磷的含量 β_1 是指浮选出来的固体中磷的质量 W_1 占浮出沉淀总质量 W_2 的比例,用百分数表示,即:

$$\beta_1 = W_1 / W_2 \times 100\%$$

2 试验结果与分析

2.1 沉淀影响因素研究

根据回流液的性质,为了考察废水中氨氮和 Mg^{2+} 对磷的去除效果的影响,改变 $n(Mg^{2+}) : n(NH_4^+) : n(PO_4^{3-})$ 的三者比例范围分别为 1:1:1、2:4:1、3:6:1,添加不同量的石灰进行沉淀试验,结果如图 2 所示。从图中可以看出,除了在 pH 值为

9.35 ~ 10 的范围内 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 2 : 4 : 1$ 时的沉淀试验和 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 3 : 6 : 1$ 时的沉淀试验的磷的去除率稍高于 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 1 : 1 : 1$ 的沉淀试验的磷的去除率外,其余 pH 值范围内这三种比例的沉淀试验中磷的去除效果差别不大。因此可得出结论,氨氮和 Mg^{2+} 的存在对磷的去除效果影响不大。

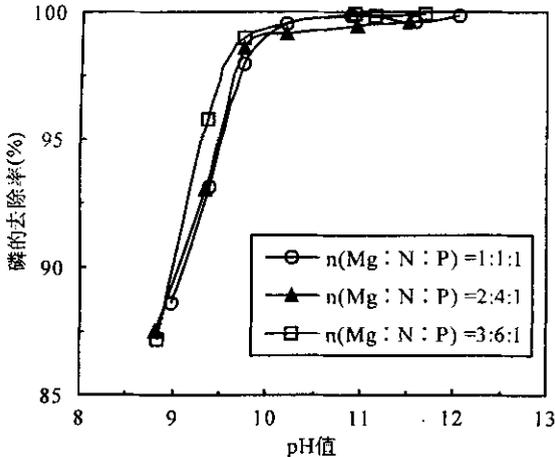


图2 pH 值对磷去除率的影响

由图2可知,磷的去除效果主要取决于 pH 值,以 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 3 : 6 : 1$ 为例,在 pH 值为 8.83 到 9.75 的范围内,磷的去除率由 87.16% 上升到 98.96%,而相应处理后水中磷的浓度从 5.15 mg/L 降到 0.42 mg/L。当 pH 值继续增加时,磷的去除率变化不大,保持在较高的水平,最高达 99.90%,相应处理后水中磷的含量仅为 0.04 mg/L。确定去除磷的最佳 pH 值为 9.75 到 11.70,考虑到经济问题,确定沉淀 pH 值为 10.21,此时 CaO 的用量为 0.5g/L,此时磷的去除率大于 99%。

在 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 3 : 6 : 1$ 时,采用模拟废水中 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度为 100 mg/L, P 浓度为 38.51 mg/L,这比较接近污水处理厂回流液中氨氮和磷的浓度比例,因此在以下的浮选试验中采用该比例配制模拟废水进行浮选试验。

2.2 浮选影响因素研究

2.2.1 捕收剂用量试验

为了确定含磷沉淀浮选的最佳捕收剂种类和用量,用不同的捕收剂在不同用量下进行了浮选试验,结果如图3和图4所示。图3是四种捕收剂不同用

量对浮出沉淀中磷含量的影响,图4是对浮出沉淀中磷回收率的影响。

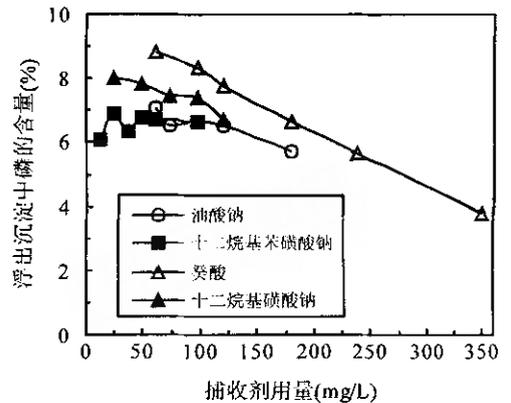


图3 不同捕收剂用量对浮出沉淀中磷的含量的影响

由图3可以看出,浮出沉淀中磷的含量随捕收剂的用量增加基本呈下降趋势。不同的捕收剂所能达到的浮出沉淀中磷的含量最大值差别不大,其中采用癸酸浮选时浮出沉淀中磷的含量最高可达 8.79%,为试验中所有捕收剂能达到的最大值。各种捕收剂随着用量的增加浮选效果逐渐增强,但随着捕收剂用量的增加,除了十二烷基苯磺酸钠外,其它捕收剂浮出沉淀中磷的含量都呈下降趋势。这是由于加药量较少时捕收剂浮选出含磷较高的固体,随着捕收剂用量的增加一些含磷量很低的固体也被浮选出,使浮出沉淀中磷的含量下降。

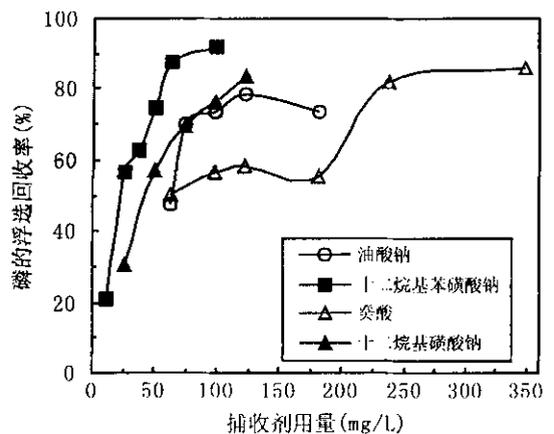


图4 不同捕收剂用量对磷的浮选回收率的影响

由图4可知,磷的浮选回收率随着捕收剂用量的增加而上升。达到最大磷的浮选回收率时十二烷基苯磺酸钠用量最少,用十二烷基苯磺酸钠为捕收剂时与其它捕收剂有两个明显的不同:一是用量明显低,达到相同的去除率,其用量仅为脂肪酸的 1/

10 或更低;二是添加十二烷基苯磺酸钠时所生成的沉淀细小,同时它的起泡性强,在试验的用量和 pH 值范围内,浮选时泡沫量大,因此泡沫产品的体积很大。虽然可以达到较高的磷的浮选回收率,但同时水的损失也较大,特别是用量大时,泡沫产品的体积达到试验用水体积的 50% 以上。

2.2.2 pH 值影响试验

在捕收剂用量试验中,已经确定出各种捕收剂的最佳用量。为了研究 pH 值的变化对浮选分离效果的影响,接着又进行了一组固定捕收剂用量、加入不同量 CaO 调节 pH 值的浮选试验,结果如图 5、6 所示。

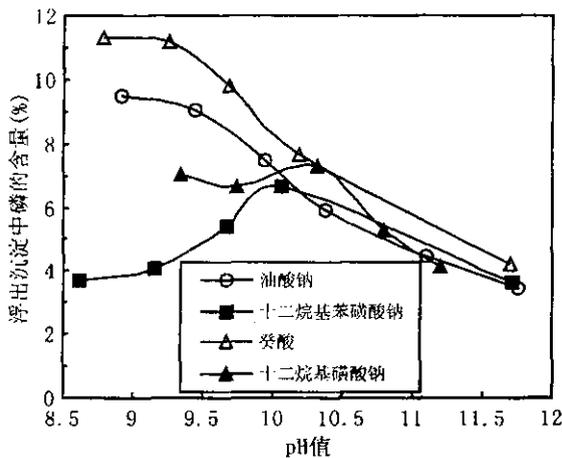


图 5 不同捕收剂时 pH 值对浮出沉淀中磷的含量的影响

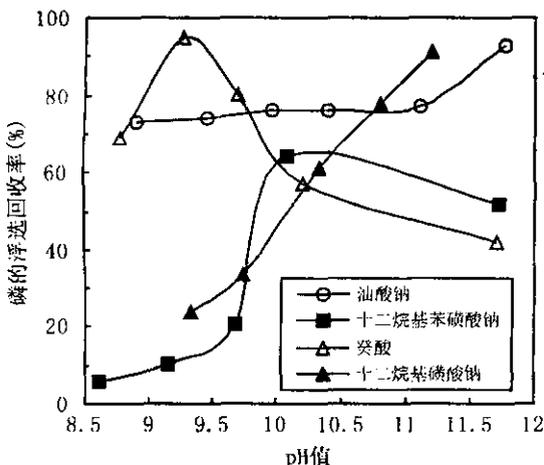


图 6 不同捕收剂时 pH 值对磷的浮选回收率的影响

图 5 是不同捕收剂时 pH 值对浮出沉淀中磷的含量的影响,由图可知,油酸钠作捕收剂时,随着 pH 值的增加,浮出沉淀中磷的含量呈明显的下降趋势,在 pH 值为 8.91 到 11.76 的范围内,浮出沉淀中磷

的含量由 9.51% 下降到 3.44%。为了保证浮出沉淀中磷的含量尽可能高,最佳 pH 值应在试验范围内尽量低一些,但考虑到沉淀过程中磷的去除率,又参考 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 3 : 6 : 1$ 的沉淀试验可确定最佳 pH 值为 9.95,此时浮出沉淀中磷的含量为 7.45%、磷的浮选回收率为 76.01%,浮选的固体回收率为 54.61%。

十二烷基苯磺酸钠作捕收剂时,在 pH 值为 8.61 到 10.07 的范围内,浮出沉淀中磷的含量、磷的浮选回收率都呈上升趋势,且在 pH 值为 9.68 到 10.07 时,浮出沉淀中磷的含量、磷的浮选回收率增加幅度很大,分别从 5.38% 上升到 6.67%、从 20.92% 上升到 64.50%。当 pH 值继续升高时,磷的浮选回收率和浮出沉淀中磷的含量则明显下降,在试验范围内分别下降到 3.62% 和 52.06%。在 pH 值为 10.07 时,磷的浮选指标均达最大值。所以综合考虑最佳 pH 值为 10.07,此时浮出沉淀中磷的含量为 6.67%、磷的浮选回收率为 64.50%,浮选的固体回收率为 45.97%。

癸酸作捕收剂时,在整个试验范围内,即 pH 值由 8.78 到 11.70 范围内,浮出沉淀中磷的含量呈下降趋势且幅度很大,由 11.30% 下降到 4.22%。而磷的浮选回收率在 pH 值为 8.78 到 9.26 时有较大的升高,分别由 68.73% 上升到 94.93%,随着 pH 值的进一步升高,逐渐下降。由图 5 可知,最佳 pH 值为 9.26,浮出沉淀中磷的含量为 11.16%、磷的浮选回收率为 94.93%。

十二烷基磺酸钠作捕收剂时,pH 值在 9.34 到 10.32 范围内,浮出沉淀中磷的含量变化不大,随着 pH 值继续升高浮出沉淀中磷的含量有明显的下降趋势,在 pH 值为 10.32 到 11.19 范围内,浮出沉淀中磷的含量由 7.28% 下降到 4.12%。pH 值为 10.19 时浮出沉淀中磷的含量达到最大值 7.28%,此时磷的浮选回收率为 61.18%。磷的浮选回收率在整个试验 pH 值变化范围内都呈明显的上升趋势,即在 pH 值为 9.34 到 11.19 范围内,由 23.90% 上升到 91.40%。所以考虑浮出沉淀中磷的含量时,最佳 pH 值为 10.32;而考虑磷的浮选回收率时最佳 pH 值为 11.19。

由上述试验结果可知,用油酸钠、十二烷基苯磺酸钠、癸酸和十二烷基磺酸钠作为捕收剂,可实现将含磷废水沉淀过程中形成的含磷沉淀通过浮选的方法回收利用,但不同的捕收剂的浮选效果与浮选 pH

值有关。在捕收剂种类相同时,浮选 pH 值在 9~11 之间变化时,浮选效果与药剂的用量有关。

pH 值的变化对浮选效果影响很大,不同捕收剂改变 pH 值的浮选过程呈现出的规律都不同,在确定最佳 pH 值时要结合沉淀过程中磷的去除率。

综合考虑整个试验可知,不同捕收剂的浮选效果具有不同的特点,因此可从多个角度来评价最佳捕收剂。从以去除磷为主要目标的角度来看,采用十二烷基苯磺酸钠为捕收剂时,磷的浮选回收率最高可达 91.91%,效果最好;从回收磷的角度考虑,采用十二烷基磺酸钠和癸酸作为捕收剂时,浮出沉淀中磷的含量相对于采用试验中其它捕收剂高,采用十二烷基磺酸钠时最高达 10.07%,而采用癸酸时最高为 11.16%;从试验现象的角度来看,油酸钠和癸酸浮选效果好且浮选时间较短,十二烷基磺酸钠在浮选过程生成气泡没有油酸钠稳定,而十二烷基苯磺酸钠在浮选过程中生成泡沫量过大且水的损失很大。所以在实际应用时,要根据实际要求所要达到的不同目的和效果来选择合适的捕收剂。本论文确定的浮选最佳条件是采用癸酸为捕收剂,癸酸的最佳用量为 98 mg/L,浮出沉淀中磷的含量为 11.16%、磷的浮选回收率为 94.93%。

3 结论

(1)用模拟废水为试样,沉淀试验证明用石灰作 pH 值调整剂,可实现磷的高去除率,且在沉淀过程中, Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 比例的变化对磷的去除效果影响不大。

(2)以油酸钠、十二烷基苯磺酸钠、癸酸、十二烷基磺酸钠作为捕收剂,在一定的条件下均可较好地实现含磷沉淀的浮选分离,达到回收磷的目的。

(3)捕收剂的种类和用量是浮选效果的主要影响因素之一,各种捕收剂随着用量的增加浮选效果

逐渐增强,但随着捕收剂用量的增加,除了十二烷基苯磺酸钠外,其它捕收剂浮选过程浮出沉淀中磷的含量都呈下降趋势。

(4)pH 值的变化对浮选效果影响很大,不同捕收剂改变 pH 值的浮选过程呈现出的规律都不同,捕收剂最佳浮选 pH 值的确定要结合沉淀过程磷的去除率综合考虑。

(5)综合考虑捕收剂用量试验和 pH 值调整试验的结果可知,本次研究采用的各种捕收剂的浮选效果具有不同的特点,在选择捕收剂种类时针对不同的目的有不同的选择结果。本论文确定的浮选最佳条件是采用癸酸为捕收剂,癸酸的最佳用量为 98 mg/L,浮出沉淀中磷的含量为 11.16%,磷的浮选回收率为 94.93%。

(6)今后的研究方向是找到更适合于浮选磷的捕收剂,提高沉淀中磷的含量,将沉淀的磷品位进一步提高,使宝贵的磷资源得到更好的回收与利用。

参考文献:

- [1] 毕学军,王振江,于彭学,等.各污泥处理单元废液的磷含量控制问题[J].中国给水排水,2003(19):98-99.
- [2] 陈连龙,魏瑞霞,陈金龙.化学沉淀法去除煤气废水中氨氮的研究[J].化工环保,2004,24(5):313-316.
- [3] 邹安华,等.pH 对 MAP 沉淀法去除废水中氨氮的影响[J].环境科学动态,2005(4):4-6.
- [4] 孙体昌,崔志广,黄国忠,等.用沉淀气浮法从回流液中回收氨氮和磷的研究[J].工业水处理,2005,25(3):45-48.
- [5] 徐丰果,罗建中,凌定勋.废水化学除磷的现状与进展[J].工业水处理,2003,23(5):18-20.
- [6] 熊鸿宾,张兵,汪慧贞.石灰法处理磷化废水工程实践[J].工业用水与废水,2005,23(3):78-80.
- [7] 张林生,鞠宇平,周瑜,等.石灰沉淀结晶法处理高浓度含磷废水[J].给水排水,2002,28(5):43-44.

《矿产保护与利用》

2007 年度征订开始 全年 30 元价格不变

欢迎赐稿 欢迎提出宝贵意见

欢迎随时订阅 欢迎刊登广告