

剩余污泥与人造沸石复合体系去除废水中的钙离子

袁 林, 柴立元, 闵小波, 王云燕, 舒余德, 周 敏, 方 艳, 王 璞, 常 皓

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用剩余污泥与人造沸石复合体系去除废水中的 Ca^{2+} , 考察了各因素对 Ca^{2+} 去除的影响。结果表明: 沸石与废水的固液比是影响 Ca^{2+} 去除的最关键因素, 温度和 pH 值的影响较大, 而反应时间在最初 10 min 内影响显著, 之后则影响较小; 在 25 °C, 初始 pH 值 8.04 条件下, 反应 1 h, Ca^{2+} 的去除率随着固液比的增加而增大, 初始 Ca^{2+} 的质量浓度为 801.60 mg/L 时, 保持沸石与废水固液比为 3:100, Ca^{2+} 的去除率达到 80.38%, 剩余 Ca^{2+} 仅为 157.31 mg/L; 升高温度对 Ca^{2+} 去除有促进作用, Ca^{2+} 的去除率从 20 °C 时的 77.30% 增大到 45 °C 时的 90.71%; Ca^{2+} 去除在最初的 50 min 内吸附达到平衡。人造沸石的红外光谱图表明脱钙过程主要是化学吸附。

关键词: 剩余污泥; 人造沸石; 钙离子; 废水净化

中图分类号: X 703

文献标识码: A

Removal of calcium ion from wastewater using waste activated sludge and artificial zeolites

YUAN Lin, CHAI Li-yuan, MIN Xiao-bo, WANG Yun-yan, SHU Yu-de,
ZHOU Min, FANG Yan, WANG Pu, CHANG Hao

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Removal of calcium from wastewater was carried out using waste activated sludge and artificial zeolites. The effects of parameters such as pH, temperature, reaction time and sorption duration on removal rate of Ca^{2+} were studied. The results show that solid-to-liquid ratio is the most important factor on the removal of Ca^{2+} , pH and temperature have obvious influences on the process, and reaction time has little effect on removal rate of Ca^{2+} after reacting for 10 min. The removal rate of Ca^{2+} increases with increasing solid-to-liquid ratio under conditions of 25 °C, initial pH 8.04, reacting for 1 h. 80.38% of the initial Ca^{2+} content (solution containing 801.60 mg/L of Ca^{2+}) is removed under condition of solid-to-liquid ratio of 3:100, and terminal concentration of Ca^{2+} of 157.31 mg/L. The increase of temperature is advantageous to the removal of Ca^{2+} , the removal rate of Ca^{2+} rises from 77.30% to 90.71% with temperature enhancing from 20 °C to 45 °C. The removal of Ca^{2+} is finished in 50 min. According to the IR spectrum of artificial zeolite, chemical biosorption takes main effect on the removal of Ca^{2+} .

Key words: waste activated sludge; artificial zeolites; Ca^{2+} ; wastewater purify

随着淡水资源的日益匮乏, 废水零排放、工业用水的回用, 以及水的循环经济建设日益受到人们关注, 发达国家工业用水的重复利用率为 75%~85%, 而我国只有 30%~40%。我国绝大多数有色冶炼企业的废水均

采用传统的石灰中和法处理^[1-3], 该法处理后出水中 Ca^{2+} 含量高, 直接回用时易结垢, 是阻碍水回用的关键因素之一。有色重金属废水中 Ca^{2+} 脱除方法的研究将具有重要的意义^[4-5]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50508044); 湖南省科技计划攻关重大专项(05SK1003-1)

收稿日期: 2006-06-22; 修订日期: 2007-03-15

通讯作者: 柴立元, 教授; 电话: 0731-8836921; 传真: 0731-8710171; E-mail: lychai@mail.csu.edu.cn

常见的 Ca^{2+} 去除方法有纯碱软化法、 Na_3PO_4 或 Na_2HPO_4 沉淀法、离子交换法、膜分离^[6-7]以及 CAPS 法等^[8]。沉淀法因为生成大量沉淀物而造成固体废物的二次污染,而且后续处理致使废水处理成本升高;离子交换及膜过滤法只适合于低浓度 Ca^{2+} 的去除。大多数企业在废水回用过程中,添加阻垢剂,被动地阻止结垢^[9-10]。但是水稳剂及阻垢剂对废水中 Ca^{2+} 的稳定作用有一个极限值,随着循环次数的增加,阻垢剂容易失效,而且也易于影响生产工艺。

针对有色重金属废水高钙的特点,本文作者以 Ca^{2+} 为研究对象采用剩余污泥和人造沸石复合系统对废水进行处理,考察各因素对 Ca^{2+} 去除的影响。

1 实验

1.1 原料

剩余污泥取自长沙市金霞污水厂脱水污泥(含水率 74.75%),置于冰箱(4℃)保存。

模拟含钙废水的配制方法参见文献[11], Ca^{2+} 的质量浓度为 801.6 mg/L。人造沸石(国药集团化学试剂有限公司,粒度为 0.375~0.750 μm)为化学纯,其余试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

实际工业废水取自株洲冶炼厂石灰中和净化水,其水质情况及国家饮用水源标准(CJ3020—93)见表 1。

1.2 实验方法

自配废水实验:在污泥量为 3.0 g(湿污泥含水率为 74.75%,折合干基污泥量为 7.575 g/L)的条件下,控制不同的沸石与废水固液比,以及不同的沸石与污泥比,将污泥沸石混合体系加到装有 100 mL 自配含钙废水的 250 mL 锥形瓶中,置于 25℃ 水浴恒温振荡箱,转速为 125 r/min,反应 1 h 后过滤取上清液 5 mL 测定其中的 Ca^{2+} 浓度,以考察各种因素对废水中 Ca^{2+} 的去除效果。

工业废水综合实验:将不同配比的污泥沸石体系(按不同的沸石废水固液比)加入到 2 L 烧杯中,加入

1 L 株冶石灰中和净化水,置于 25℃ 恒温水浴中,控制适当的搅拌速度,确保污泥不沉淀。每隔 10 min 取样 10 mL 过滤,取滤液 5 mL,采用 EDTA 滴定法^[11]测定其中 Ca^{2+} 浓度。

2 实验结果

2.1 复合体系的构建

图 1 所示为复合体系与单一体系脱钙效果比较图。由图 1 可知,剩余污泥体系对钙离子去除率为 23.00%,人造沸石体系对钙离子去除率为 51.64%,而剩余污泥和人造沸石复合体系对钙离子去除率达到 73.96%。证明复合体系脱钙效果明显比单一体系增强。因为剩余污泥来源广且廉价,所以采用剩余污泥和沸石复合体系可以从一定程度上减少人造沸石的用量。

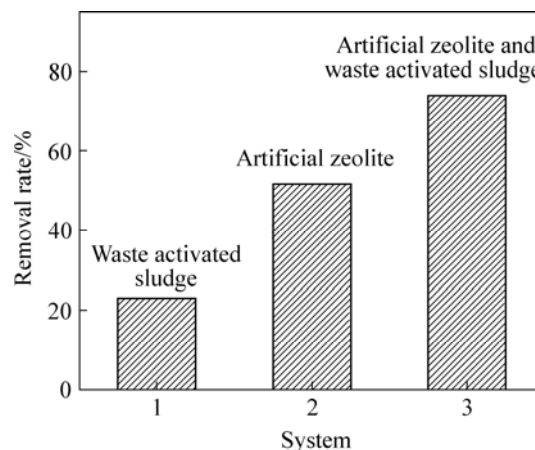


图 1 复合体系与单一体系脱钙效果比较

Fig.1 Comparison between compounded system and single systems

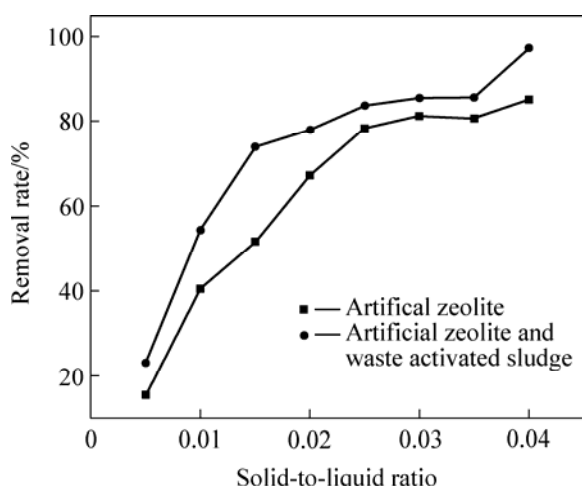
2.2 沸石与废水固液比对 Ca^{2+} 去除率的影响

在 25℃、初始 Ca^{2+} 的质量浓度为 801.6 mg/L、初始 pH 值 8.04、反应 1 h 的条件下,考察了固液比对 Ca^{2+} 去除率的影响,结果如图 2 所示。

表 1 株洲冶炼厂中和净化水水质及国家饮用水源标准

Table 1 Quality of lime-purified effluent from Zhuzhou Smelter and Water Quality Standard for Drinking Water Sources (CJ3020—93) (mass concentration, mg/L)

| Water quality | Ca | F | Cl | Zn | Cu | Pb | Cd | As | pH | Sulfurate |
|---|------|------|--------|------|------|-------|-------|-------|---------|-----------|
| Lime-purified effluent from Zhuzhou Smelter | 834 | 12 | 144.96 | 3.7 | 0.29 | 0.86 | 0.11 | 0.08 | 8.25 | 1 791 |
| Water Quality Standard for Drinking Water Sources | ≤180 | ≤1.0 | <250 | ≤1.0 | ≤1.0 | ≤0.07 | ≤0.01 | ≤0.05 | 6.5—8.5 | <250 |

图 2 固液比对 Ca^{2+} 去除率的影响Fig.2 Effect of solid-to-liquid ratio on removal rate of Ca^{2+}

由图 2 可知, 活性污泥的加入可以促进系统对 Ca^{2+} 的去除, 在固定活性污泥 3.0 g 的前提下, Ca^{2+} 的去除率随固液比的增加而增大, 当沸石与废水固液比为 1:200 g/mL 时, 处理初始 Ca^{2+} 浓度为 801.6 mg/L 的废水, 这时 Ca^{2+} 的去除率只有 23.10%, 当其固液比为 4:100 时, 去除率增加到 90.32%, 由此可见, 液固比是影响 Ca^{2+} 去除的关键因素。如果要使出水满足饮用水水源二级标准, 只需保证沸石与废水的固液比为 3:100, 这时 Ca^{2+} 的去除率达到 80.38%, 剩余 Ca^{2+} 为 157.31 mg/L, 单位沸石 Ca^{2+} 的去除率达到 21.71 mg/g。

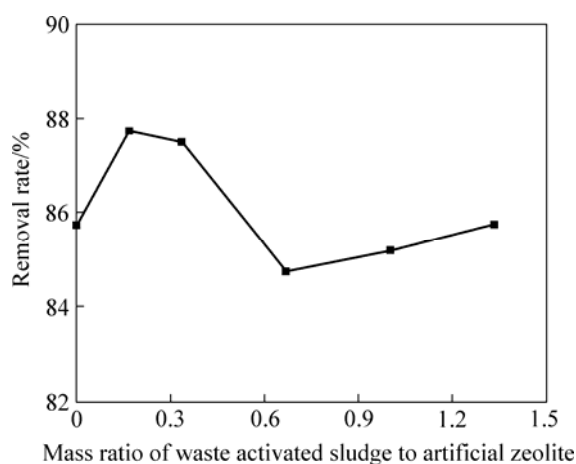
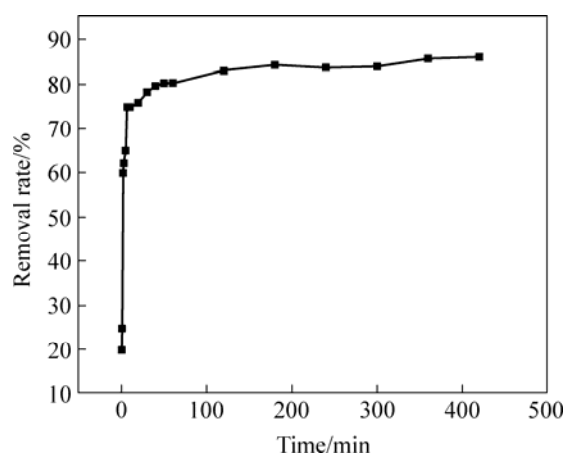
2.3 污泥与沸石的质量比对 Ca^{2+} 去除率的影响

在 25 °C、沸石与废水固液比为 3:100、反应 1 h 时污泥与沸石质量比对 Ca^{2+} 去除的影响如图 3 所示。

由图 3 可知, 剩余污泥与沸石的质量比在 0 到 1.33 之间变化时, Ca^{2+} 的去除率变化不大, 剩余污泥与沸石的质量比控制在 0.17~0.33 之间时, 去除效果最好, 达到 87.5% 以上。

2.4 反应时间对 Ca^{2+} 去除率的影响

在 25 °C、初始 pH 值 8.04、沸石与废水的固液比为 3:100 时, 反应时间对 Ca^{2+} 去除率的影响如图 4 所示。由图 4 可知, 在最初的 10 min 内 Ca^{2+} 去除率呈直线上升, 反应 0.5 min 时, Ca^{2+} 去除率仅 19.86%, 反应 10 min, Ca^{2+} 去除率达到 74.96%, Ca^{2+} 质量浓度由 801.6 降低到 200.4 mg/L。吸附 50 min 后吸附曲线出现平台, Ca^{2+} 的去除率达到 80%, 可认为此时吸附已经趋向平衡, 因此, 选定反应时间为 1 h。

图 3 剩余污泥与沸石的质量比对 Ca^{2+} 去除率的影响Fig.3 Effect of mass ratio of waste activated sludge to artificial zeolite on removal rate of Ca^{2+} 图 4 反应时间对 Ca^{2+} 去除率的影响Fig.4 Effect of reaction time on removal rate of Ca^{2+}

2.5 pH 值对 Ca^{2+} 去除率的影响

在 25 °C、沸石与废水的固液比为 3:100, 反应 1 h 时, pH 值对 Ca^{2+} 去除率的影响如图 5 所示。由图 5 可知, 当 pH 值小于 7.5 时, Ca^{2+} 的去除率为 83%~85%; 当 pH 值在 7.5~9.5 之间时, 去除率维持在 86% 左右; 当 pH 值高于 9.5 时, Ca^{2+} 的去除率随之增加, 当 pH 值达到 11.5 时, Ca^{2+} 去除率增大到 96.08%, 但此时生成大量的白色胶状物沉淀, 该沉淀物的 XRD 谱显示其主要产物是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (见图 6)。

2.6 温度对 Ca^{2+} 去除率的影响

当沸石与废水固液比为 3:100、初始 pH 值 8.04、反应 1 h 时, 温度对 Ca^{2+} 去除率的影响如图 7 所示。由图 7 可知, 随着温度的升高, Ca^{2+} 去除率有上升的趋势, 从 20 °C 时的 77.30% 上升到 45 °C 时的 90.71%,

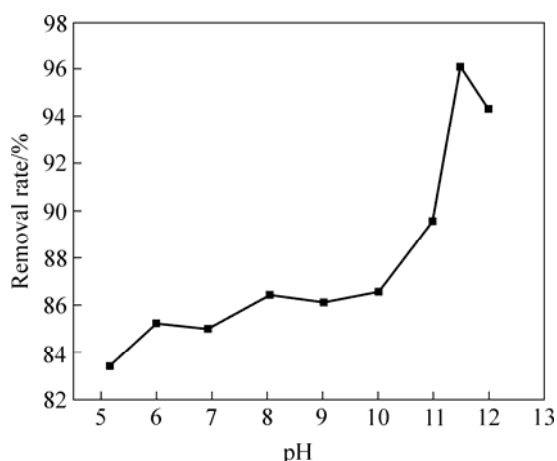


图5 pH值对 Ca^{2+} 去除率的影响

Fig.5 Effect of pH on removal rate of Ca^{2+}

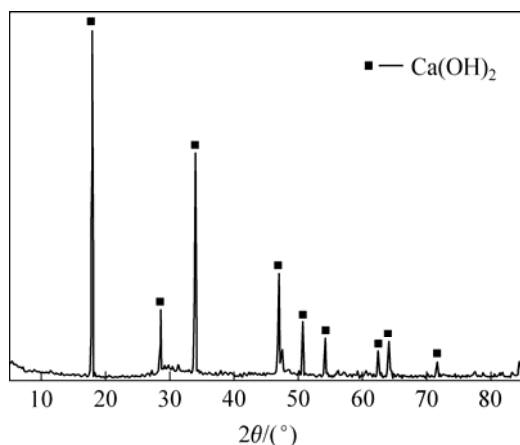


图6 沉淀物的XRD谱

Fig.6 XRD pattern of precipitate

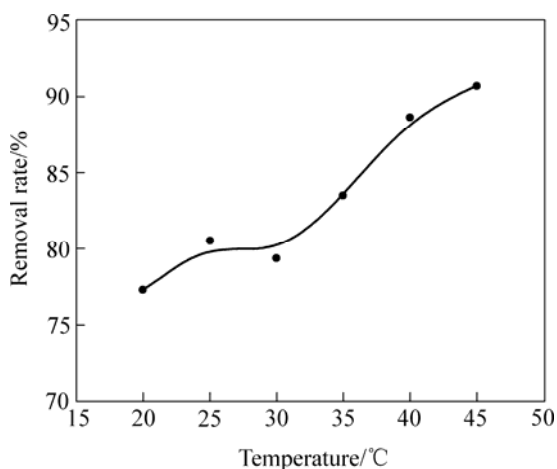


图7 温度对 Ca^{2+} 去除率的影响

Fig.7 Effect of temperature on removal rate of Ca^{2+}

只是在低温阶段趋于平缓, 20 °C和30 °C相差只有近2%。超过30 °C以后, 吸附作用显著增强。考虑到工

业的实际应用, 所以实验选择25 °C。

3 优化实验

通过单因素实验获得实验的最优条件: 沸石与废水的固液比为3:100, 每升废水加入10 g 剩余污泥, 25 °C, 反应时间1 h, pH值11.49。在此最优条件下, 用株冶石灰中和净化水进行实验, 株冶石灰中和净化废水中含 Ca^{2+} 834.00 mg/L(见表1)。

用沸石和剩余污泥直接处理株冶石灰中和净化水, 并考察不同固液比下反应时间对 Ca^{2+} 去除率的影响, 结果如图8所示, 由图可以看出, 在最初的10 min内, Ca^{2+} 的去除基本上完成, 随着时间的延长, Ca^{2+} 的浓度呈下降的趋势, 到50 min时基本上趋于平缓。随着固液比的增加, Ca^{2+} 去除率明显提高, 当固液比为4.5:100、沸石与污泥的质量比为1:1时, Ca^{2+} 质量浓度在20 min时由最初的834.00 mg/L降到168.34 mg/L, Ca^{2+} 的去除率达到79.82%。此实验结果与前面单因素实验结果一致。

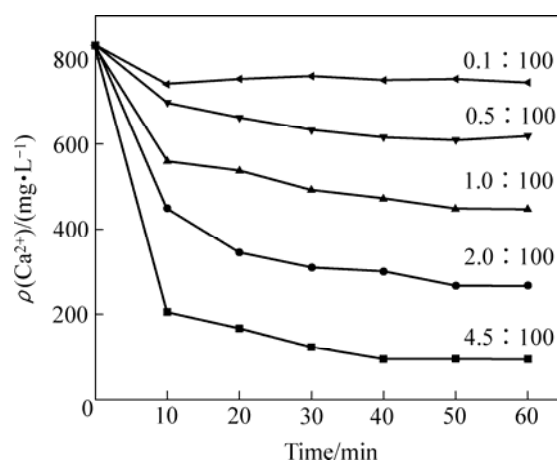


图8 不同固液比下反应时间对 Ca^{2+} 去除率的影响

Fig.8 Effect of reaction time on removal rate of Ca^{2+} with different solid-to-liquid ratios

4 结果讨论

4.1 吸附的物理化学本质

图9所示为沸石的红外光谱图。由图9可知, 波数为 $3\,503\text{ cm}^{-1}$ 时, 出现很强的羟基峰, 表明沸石含有大量的羟基, $-\text{OH}$ 中氧原子的电子结构是 $1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^1, 2p_z^1$, 氧原子外层电子为 sp^3 杂化状态, 羟基中有2个未共用的电子占据 sp^3 杂化轨道, 余下2

个未充满的 sp^3 杂化轨道有可能与溶液中的 Ca^{2+} 形成共价键而发生化学吸附, 因此随着温度的增加, Ca^{2+} 的吸附量显著增加。由于是化学吸附, 吸附速度特别快, 10 min 吸附率达到 76%。

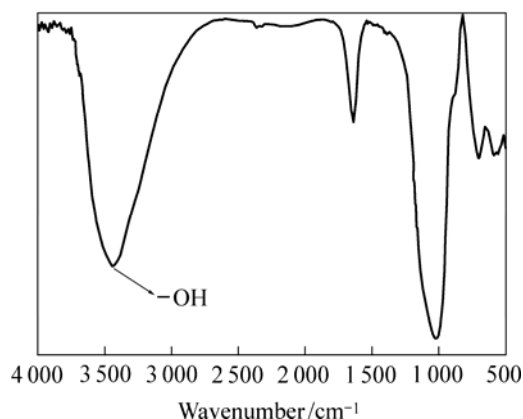


图9 沸石的红外光谱图

Fig.9 IR spectrum of artificial zeolite

4.2 pH 值对吸附量的影响原因

pH 值增加时, 实质上是增加沸石所处环境的 OH^- 浓度, 因此有助于沸石界面的活性点羟基的稳定存在, 也有可能随 pH 值增加沸石的羟基活性点也会随之增加, 同时减少了 H^+ 与 Ca^{2+} 之间吸附点位竞争, 这就是 pH 值增加, 沸石和污泥复合体系吸附量增加的原因。但当 pH 值增加到 11.49 时, 出现 $Ca(OH)_2$ 沉淀(见图 6), 此时溶液中的 $Ca(OH)_2$ 溶解度达到饱和, 因此 pH 为 11.49 时沸石中羟基活性点数为最大。这导致了 pH 为 11.49 时出现最大的吸附量。

5 结论

1) 剩余污泥与沸石的复合系统对于工业高浓度 Ca^{2+} 废水具有很强的处理能力, 单位沸石处理 Ca^{2+} 量达到 21.71 mg/g。

2) 影响 Ca^{2+} 处理的因素中, 沸石与废水的固液比是最关键的因素, Ca^{2+} 的去除率随着固液比的增加而增大, 对于初始 Ca^{2+} 的质量浓度为 801.6 mg/L 的废水, 固液比为 3:100 时, Ca^{2+} 的去除率达到 80.38%。温度和 pH 值的影响也比较重要, 升温有利于 Ca^{2+} 的去除, 当 pH 值高于 11.49 时, Ca^{2+} 去除率猛增。反应时间达到 50 min 时, 吸附达到平衡。

3) 根据人造沸石的红外光谱图, 表明脱钙过程主要是化学吸附。

REFERENCES

- [1] 王新文. 我国大型冶炼厂酸性废水处理工程概况[J]. 矿冶, 2006, 9(2): 84-89.
WANG Xin-wen. Survey on treatment of acidic wastewater from large smelter in China[J]. Mining & Metallurgy, 2006, 9(2): 84-89.
- [2] 刘志刚. 石灰中和法处理重金属离子酸性废水[J]. 江西冶金, 2003, 23(6): 109-110.
LIU Zhi-gang. Lime neutralization processed acid wastewater containing heavy metal ions[J]. Jiangxi Metallurgy, 2003, 23(6): 109-110.
- [3] 张复加. 金昌冶炼厂废水处理工艺探讨[J]. 硫酸工业, 1999(2): 10-13.
ZHANG Fu-jia. Discussion on Jinchang Smelter's wastewater treatment technology[J]. Sulfuric Acid Industry, 1999(2): 10-13.
- [4] 杨震, 鲁敏, 王淑英. 冶炼厂工业废水的处理和回用[J]. 东北电力学院学报, 2004, 24(1): 69-73.
YANG Zhen, LU Min, WANG Shu-ying. The dispose and recycling of industrial wastewater[J]. Journal of Northeast China Institute of Electric Power Engineering, 2004, 24(1): 69-73.
- [5] 付伟, 王琼琳. 浅述工业废水回用技术[J]. 水处理技术, 2004, 30(3): 185-186.
FU Wei, WANG Qiong-lin. The survey of industry wastewater recycling technology[J]. Technology of Water Treatment, 2004, 30(3): 185-186.
- [6] Michali B, Stanislaw K, Klaudia W. Application of membrane techniques in a water softening process[J]. Desalination, 2002, 145(1/3): 321-327.
- [7] Soltanic M, Mousavi M. Application of charged membranes in water softening: modeling and experiments in the presence of polyelectrolytes[J]. Membrane Science, 1999, 154(1/3): 53-60.
- [8] Oren Y, Katz V, Daltrophe N C. Improved compact accelerated precipitation softening(CPAS)[J]. Desalination, 2001, 139(1/3): 155-159.
- [9] 孟宏伟. 水质稳定剂的研究进展[J]. 甘肃科技, 2003, 19(12): 73-74.
MENG Hong-wei. The research progress of water quality stable solvent[J]. Gansu Science and Technology, 2003, 19(12): 73-74.
- [10] 王晓伟, 周柏青, 李芹. 低硬度循环冷却水系统硅系水质稳定剂的研究[J]. 工业水处理, 2003, 23(4): 33-35.
WANG Xiao-wei, ZHOU Bo-qing, LI Qin. Study of silicate based water stabilizer for low hardness cooling water system[J]. Industrial Water Treatment, 2003, 23(4): 33-35.
- [11] 《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第3版. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
Editorial committee of the analytical and monitoring method of water and wastewater. Measurement method for water and wastewater[M]. 3rd ed. Beijing: The National Environmental Science Press of China, 1998.

(编辑 杨幼平)