

改性脱磷剂对高磷赤铁矿选矿废水的除磷性能

夏世斌, 张 义, 鲁双月, 唐 彬, 张一敏

(武汉理工大学 资源与环境工程学院, 武汉, 430070)

摘要: 采用自行制备的改性脱磷剂对高磷赤铁矿选矿废水的除磷性能进行研究。结果表明: 对于 pH 2.50~2.53、含磷 98.85 mg/L 的实际选矿废水, 改性脱磷剂的最佳投加量为 22 g/L, 除磷效率为 99.32%, 出水 pH 值为 3.50; 改性脱磷剂的除磷效果较好并可保持出水的酸度较低, 有利于高磷赤铁矿选矿酸性废水的在线处理和循环利用。

关键词: 高磷赤铁矿; 酸性废水; 脱磷剂; 改性; 除磷

中图分类号: X131.2

文献标志码: A

Phosphate removal capability of modified dephosphorization agent from high-phosphate hematite mineral processing wastewater

XIA Shi-bin, ZHANG Yi, LU Shuang-yue, TANG Bin, ZHANG Yi-min

(School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The phosphate removal capability of modified dephosphorization agent used for acidic wastewater from high-phosphate hematite mineral processing was investigated. The results indicate that the modified dephosphorization agent can enhance phosphate removal effectively and keep low acidity of the effluent. For the actual mineral processing wastewater with pH value of 2.50–2.53, and phosphate concentration of 98.85 mg/L, the optimum dosage of modified dephosphorization agent is 22 g/L, and the corresponding phosphate removal is 99.32% and the effluent pH value is 3.50. The on-line treatment and circulation of the acidic wastewater can be achieved with the modified dephosphorization agent.

Key words: high-phosphate hematite; acidic wastewater; dephosphorization agent; modification; phosphate removal

随着社会经济的快速发展, 人类对矿产资源的需求量日益增长, 矿山废水产生的污染问题日益严重, 成为引起人们重视的全球性问题^[1-2]。赤铁矿是最重要的铁矿石之一, 铁含量较高并且可以大量产出, 但磷含量普遍偏高^[3]。高磷赤铁矿选矿酸性废水是铁矿化学选矿工艺中产生的原矿酸浸含磷废水, 很多此类含磷废水未经有效处理便直接大量排入湖泊、河流、沿海水域和远海中, 导致了水体的严重污染, 甚至使人类、动物、家畜等中毒死亡^[4-7]。

目前, 国内外常用的高磷选矿酸性废水脱磷方法是物理化学法和生物法。物理化学法适合处理无机态

含磷废水, 主要包括混凝沉淀法、结晶法、吸附法、电渗析法、反渗透法等, 其中吸附法应用最广。吸附法利用吸附剂吸附废水中要去除的组分从而达到处理目的^[8-11]。现有吸附剂有天然材料及废渣、活性氧化铝及其改性物质、多孔材料和人工合成吸附剂^[12-13]。虽然天然材料及废渣方便易得, 价格低廉, 但通常作为吸附剂时置换费用较高, 而且这类吸附剂的磷吸附量普遍较低, 吸附剂运行周期也较短^[14-15]。因此, 本文作者利用铝业废渣制备出改性脱磷剂, 并研究其对高磷赤铁矿选矿酸性废水的除磷性能, 以期实现高磷赤铁矿选矿酸性废水的在线处理和循环利用。

1 实验

1.1 试验材料

本研究水样采用高磷赤铁矿选矿酸性废水,其总磷(TP,存在形态 $\text{PO}_4^{3-}\sim\text{P}$)为 96.65~98.85 mg/L, pH 值为 2.50~2.53;浊度为 600~800 NTU。原生脱磷剂为含 Al、Fe 等金属氧化物的混合物,改性脱磷剂通过盐酸对原生脱磷剂进行活化处理获得,其活化步骤及方法如下。

1) 将脱磷剂于 90~105 °C 下干燥 2~3 h,然后破碎并过筛(孔径为 0.85 mm),取筛下物质得脱磷剂粉,备用。

2) 按 1 L 盐酸溶液中加入脱磷剂粉 40~60 g 的配比量取脱磷剂粉和盐酸,其中盐酸的质量分数为 5%~10%;将脱磷剂粉置于盐酸中,在 60~100 °C 的水浴锅中充分搅拌 1~2 h,冷却后得混合液。

3) 向混合液中加入碳酸氢铵溶液(或粉末)并搅拌,调节 pH 值至 7.5~8.5,静置;倒出上清液,将沉淀物用蒸馏水洗 5~10 次;然后将洗后的沉淀物于 90~105 °C 下烘 20~25 h。取出冷却至室温,粉碎过 60 筛(孔径为 0.25 mm),得到高活性改性脱磷剂。

1.2 脱磷试验

在数个搅拌杯中分别加入一定量一定粒径的脱磷剂和一定体积(600 mL)的高磷赤铁矿选矿酸性废水(TP 为 98.85 mg/L, pH 值为 2.53),置于搅拌机上,调整速度梯度(G 值)为 63.6,在室温下搅拌一定时间进行吸附反应,一定时间(5~75 min)后停止搅拌,静置 2 h 后测定上清液的磷浓度,计算磷去除率及其他相关指标。

1.3 分析方法和设备

采用钼酸铵分光光度法(UNICO 7200 型可见分光光度计)测定水溶液中的磷;用精密 pH 计(PHS-3C)测定样品 pH 值;采用分析透射电子显微镜(H-600 STEM/EDX PV9100)观察样品显微形貌;其他实验设备和仪器包括转靶 X 射线衍射仪(D/Max-RB)、TA61 程控混凝试验搅拌机、电热恒温干燥箱、电子天平等。各项水质指标采用《水和废水监测分析方法(第四版)》标准测试方法进行测试。所有试剂均采用分析纯,所用器皿在使用前经稀盐酸浸泡 12 h,水洗干净后,用去离子水冲洗 3 次,烘干备用。设计平行实验(3 次)并取平均值进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 脱磷剂的活化

本实验采用的脱磷剂成分比较复杂,其中的一些矿物和无机金属离子(如 Na^+ 、 K^+ 等)等杂质成分对脱磷剂的除磷会产生影响;另外,脱磷剂表面羟基的存在往往带负电,这对于除磷不利,因为表面羟基会与同样带负电荷的磷酸根离子产生静电斥力,从而抑制脱磷剂对磷酸根离子的吸附作用。

脱磷剂活化过程使脱磷剂主要成分转化为铁铝氢氧化物,同时去除了一些可溶性盐(见图 1)。由图 2 可以看出,在活化过程中,脱磷剂表面发生侵蚀、外表面变得粗糙,活化还能使脱磷剂晶格中铝、铁区域的空隙配衡金属离子 K^+ 或 Na^+ 溶解于酸中,使表面形成正电荷空洞。同时加以热处理,能使热酸化脱磷剂产生更多活性阳离子,增加对磷的特性吸附。最重要

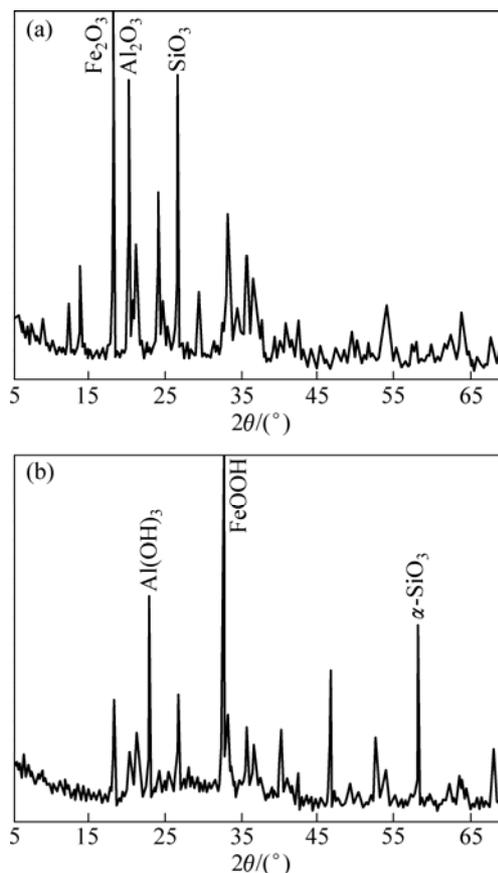


图1 原生脱磷剂和改性脱磷剂 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of raw and modified dephosphorization agents: (a) Raw dephosphorization agent; (b) Modified dephosphorization agent

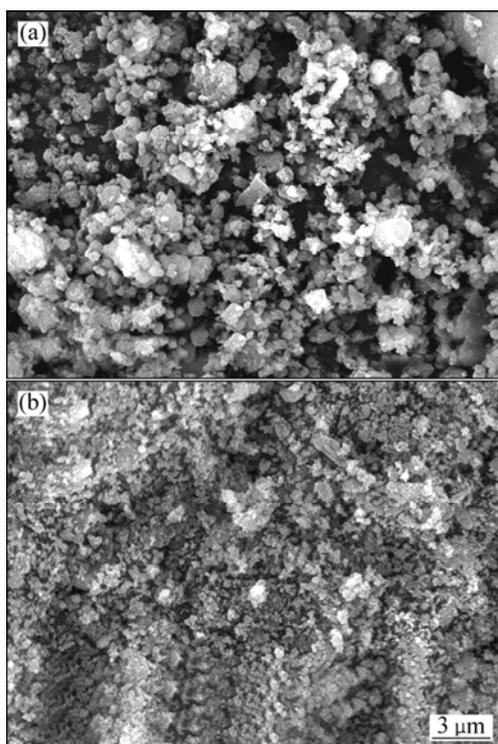


图2 原生脱磷剂和改性脱磷剂的SEM像

Fig.2 SEM images of raw and modified dephosphorization agents: (a) Raw dephosphorization agent; (b) Modified dephosphorization agent

的是原生脱磷剂碱度较高(固/液质量比为 1:20 时, pH=10.21), 使用盐酸对其进行活化处理后, 其 pH 值降为 6.53, 脱磷剂本身的碱度降低了。对于实际选矿废水处理过程而言, 这可消除碱度对脱磷剂除磷的影响, 可以降低其出水碱度, 实现废液循环利用。

2.2 除磷效果的影响因素

实验前期通过对批量试验的研究和分析, 进行试验条件的优化。研究表明: 当高磷赤铁矿选矿酸性废水的 pH 值为 2.50~2.53、TP 为 98.85 mg/L 时, 采用原生脱磷剂除磷的最佳混凝时间为 1 h, 速度梯度(G 值)为 63.6。采用改性脱磷剂除磷的最佳混凝时间为 45 min, 速度梯度(G 值)为 63.6。

为了研究活化对脱磷剂除磷效果的影响, 并与原生脱磷剂除磷效果进行对比, 采用以下几个指标来考察脱磷剂活化前后吸附性能的变化关系。

2.2.1 脱磷剂投加量对除磷效果的影响

在两组搅拌杯中分别加入 600 mL 高磷赤铁矿选矿酸性废水(TP 为 98.85 mg/L, pH 值为 2.53), 然后分别加入原生脱磷剂和改性脱磷剂, 反应 60 min, 调整速度梯度(G 值)为 63.6, 静置 2 h 后测上清液的含磷量。脱磷剂投加量对除磷效果的影响如图 3 所示。

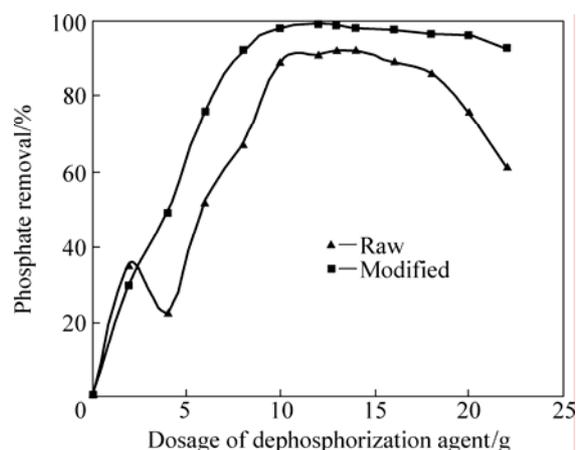


图3 脱磷剂投加量对除磷效果的影响

Fig.3 Effects of dosage of dephosphorization agents on phosphate removal

由图 3 可知: 对于原生脱磷剂, 当脱磷剂投加量小于 14 g 时, 磷的去除率随着脱磷剂投加量的增加而增加; 当脱磷剂投入量为 2 g 时, 出现了反常, 这是因为溶液出现了胶体现象, 废水中脱磷剂与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 发生混凝反应而形成了大颗粒和絮状沉淀物, 但沉淀效果不佳, 即固液没有很好地分离, 从而导致出水中磷浓度仍然较高。原生脱磷剂的最佳投加量为 14 g (即 23 g/L), 此时磷去除率为 92.47%。当脱磷剂投加量大于 14 g 时, 磷去除率随着脱磷剂投加量的增加逐渐下降, 这可能是由于碱度的增加影响了除磷效果。对于改性脱磷剂, 没有出现胶体现象, 且固液很快分离, 在投加量为 13 g (即 22 g/L) 时磷去除率达到 99.32%。

2.2.2 反应时间对除磷效果的影响

在两组搅拌杯中分别加入 600 mL 高磷赤铁矿选矿酸性废水, 然后根据优化条件分别加入原生脱磷剂和改性脱磷剂 13 g, 使两组反应时间分别为 5、15、30、45、60 和 75 min。调整速度梯度(G 值)为 63.6。静置 2 h 后测上清液的含磷量。反应时间对除磷效果的影响如图 4 所示。

由图 4 可知: 在不同的时间段, 改性脱磷剂都比原生脱磷剂的除磷率要高, 60 min 后原生脱磷剂除磷率为 92.31%, 此后变化不大; 而对于改性脱磷剂, 45 min 时除磷率已达到 99.32%, 可见改性脱磷剂在较短的时间内可达到较高的除磷率。

2.2.3 脱磷剂投加量和搅拌时间对上清液 pH 值的影响

试验条件同 2.2.1, 两种脱磷剂的投加量对上清液 pH 值的影响结果如图 5 所示。

试验条件同 2.2.2, 反应时间对两种脱磷剂处理后

上清液 pH 值的影响如图 6 所示。

如图 5 所示, 随着原生脱磷剂和改性脱磷剂投加量的增加, 上清液 pH 值都有不同程度的上升, 但改性脱磷剂的投加量对上清液 pH 值的影响较小。当原生脱磷剂投加量为 14 g 时, 上清液 pH 值高至 8.02。而活改性脱磷剂投加量为 14 g 时, 上清液 pH 值还维持为 3.82。由图 6 可知: 对于原生脱磷剂, 上清液 pH 值不断上升, 在除磷率稳定时达到了 7.98, 而改性脱磷剂处理液 pH 值比较稳定, 在反应 60 min 后仍维持为 3.83。由此可见, 改性脱磷剂除磷后的出水碱度明显降低, 有利于经过处理的高磷赤铁矿选矿酸性废水的循环利用。

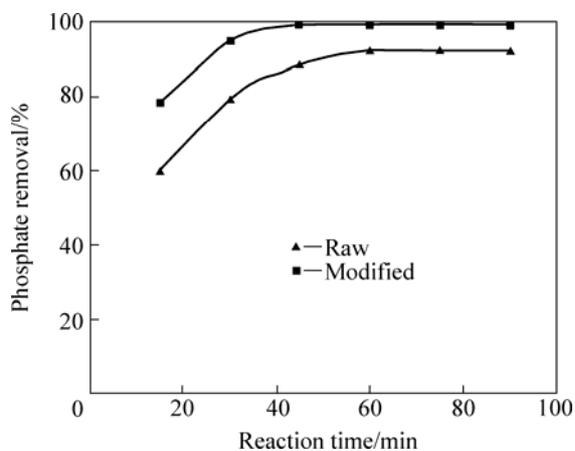


图 4 反应时间对除磷效果的影响
Fig.4 Effects of reaction time on phosphate removal

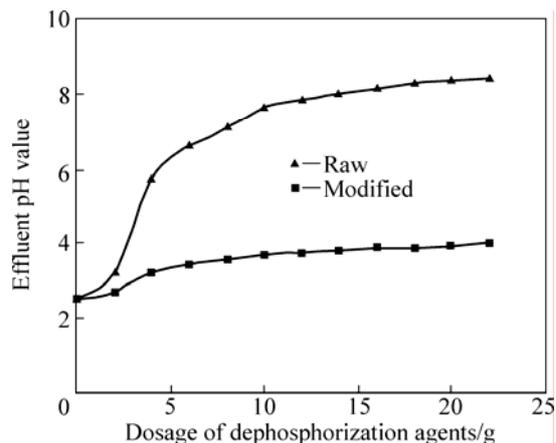


图 5 脱磷剂投加量对上清液 pH 值的影响
Fig.5 Effects of dosage of dephosphorization agents on pH value of effluent

3 结论

1) 采用盐酸对脱磷剂进行活化, 使脱磷剂主要成

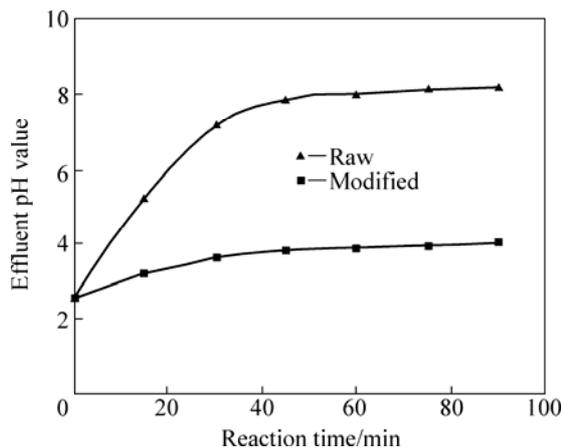


图 6 反应时间对上清液 pH 的影响
Fig.6 Effects of reaction time on pH value of effluent

分转化为铁铝氢氧化物, 同时发生表面侵蚀、外表面粗糙等变化, 活化过程使脱磷剂碱度降低, 消除了碱度对脱磷剂除磷的影响。

2) 除磷效果与脱磷剂的投加量、速度梯度(G 值)、搅拌时间及 pH 值等因素有关。采用改性脱磷剂处理高磷赤铁矿选矿酸性废水(pH=2.50~2.53, TP =98.85 mg/L)时, 最佳搅拌时间为 45 min, 最佳投加量为 22 g/L, 废水脱磷率最高达到 99.32%, 且上清液的 pH 值维持在 3.5 左右, 在合适的工艺条件下可循环利用高磷赤铁矿选矿酸性废水。

3) 与原生脱磷剂相比, 改性脱磷剂在高磷赤铁矿选矿酸性废水处理中可以起到较好的吸附、混凝沉淀作用, 其制备方法简单, 成本低廉, 除磷率高, 出水 pH 较低, 在高磷赤铁矿选矿酸性废水处理工艺中具有很大的应用前景。

REFERENCES

[1] 刘志勇, 陈建中. 酸性矿山废水的处理研究[J]. 云南环境科学, 2004(S2): 152-156.
LIU Zhi-yong, CHEN Jian-zhong. Research on treating acid mine wastewater[J]. Yunnan Environmental Science, 2004(S2): 152-156.

[2] 魏 榕, 黄 健. 酸性矿山废水的污染与处理研究[J]. 能源与环境, 2006(2): 31-33.
WEI Rong, HUANG Jian. Research on treatment and pollution of acid mine wastewater[J]. Energy and Environment, 2006(2): 31-33.

[3] 余永富, 国内外铁矿选矿技术进展及对炼铁的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 47-51.
YU Yong-fu. Advance in iron ore dressing technology at home and abroad and their influence on iron-smelting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 47-51.

- [4] 鞠海燕, 黄春文, 罗文海, 黎剑华. 金属矿山酸性废水危害及治理技术的现状与对策[J]. 中国钨业, 2008, 23(2): 41-44.
JU Hai-yan, HUANG Chun-wen, LUO Wen-hai, LI Jian-hua. The damage and treatment techniques of metal mines acid wastewater[J]. China Tungsten Industry, 2008, 23(2): 41-44.
- [5] 梁舸江, 芦国才. 水体中的氮磷污染及其处理工艺[J]. 中国科技信息, 2007 (18): 30-33.
LIANG Ge-jiang, LU Guo-cai. The pollution and treatment process of nitrogen and phosphorus in the water[J]. China Science and Technology Information, 2007 (18): 30-33.
- [6] 张英雄, 许淑华, 李晶. 磷对环境的污染及防治对策[J]. 化工环保, 2002, 22(2): 68-70.
ZHANG Ying-xiong, XU Shu-hua, LI Jing. Phosphorus pollution and its prevention and control measures[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2002, 22(2): 68-70.
- [7] GRZMIL B, WRONKOWSKI J. Removal of phosphates and fluorides from industrial wastewater[J]. Desalination, 2006, 189(1/3): 261-268.
- [8] 马尧, 胡宝群, 孙占学. 矿山酸性废水治理的研究综述[J]. 矿业工程, 2006, 4(3): 55-57.
MA Yao, HU Bao-qun, SUN Zhan-xue. The summary of studies on the acid mine drainage treatment[J]. Mining Engineering, 2006, 4(3): 55-57.
- [9] MCCOMAS C, MCKINLEY D. Reduction of phosphorus and other pollutants from industrial dischargers using pollution prevention[J]. Journal of Cleaner Production, 2008, 16(6): 727-733.
- [10] CLARK T, STEPHENSON T, PEARCE P A. Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter[J]. Water Res, 1997, 31(10): 2557-2563.
- [11] BLACKALL L L, CROCETTI G, SAUNDERS A M, BOND P L. A review and update of the microbiology of enhanced biological phosphorus removal in wastewater treatment plants[J]. Antonie van Leeuwenhoek, 2002, 81(1/4): 681-691.
- [12] AKAY G, KESKINLER B, CAKICI A, DANIS U. Phosphate removal from water by RM using crossflow microfiltration[J]. Water Res, 1998, 32(3): 717-726.
- [13] PARK J Y, YUN H B, CHOI W H, KANG W H. Cement paste column for simultaneous removal of fluoride, phosphate, and nitrate in acidic wastewater[J]. Chemosphere, 2008, 70(8): 1429-1437.
- [14] MORSE G, BRETT K, GUY S W, LESTER J A. Review: phosphorus removal and recovery technologies[J]. Sci Total Environ, 1998, 212(1): 69-81.
- [15] 钱文敏, 杨永宏, 梅向阳, 周树礼. 镧钛改性膨润土吸附剂的制备与除磷性能的研究[J]. 应用化工, 2008, 37(1): 54-57.
QIAN Wen-min, YANG Yong-hong, MEI Xiang-yang, ZHOU Shu-li. Research on preparation of bentonite adsorbent modified by La or La-Ti and its phosphorus removal efficiency[J]. Applied Chemical Industry, 2008, 37(1): 54-57.

(编辑 何学锋)