

文章编号:2095-7386(2016)02-0045-05

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2016.02.008

聚硅酸硫酸铝絮凝剂去除生活污水中磷的研究

胡文云,杨春林

(武汉轻工大学 化学与环境工程学院,湖北 武汉 430023)

摘 要:以硅酸钠($\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)和硫酸为原料合成了聚硅酸硫酸铝(PASS)絮凝剂,对PASS通过红外光谱和X射线衍射分析进行表征。考察了PASS对生活污水中磷去除的性能,具体的影响因素有:絮凝剂投加量,絮凝过程水力条件,污水的pH值和温度等。单因素实验结果表明,各因素的最佳取值分别为:投加量为10.0 g/L,污水的pH值为5,污水的加热电压为40 V,絮凝过程的混合转速为150 r/min,混合时间为2 min,絮凝过程的反应转速为100 r/min,反应时间为20 min,絮凝过程的沉降时间为50 min。在单因素影响研究的基础上,设计了四因素三水平的正交实验,结果表明PASS絮凝剂对生活污水中磷去除的性能的最佳组合条件为:投加量为15.0 g/L,pH值为5,混合时间为1min,反应转速为100 r/min;各因素的影响顺序为:pH值 > 投加量 > 混合时间 > 反应转速。

关键词:聚硅酸硫酸铝;絮凝剂;含磷生活污水;除磷

中图分类号: X 703

文献标识码: A

Study on polynucleate aluminum hydroxyl silicate-sulphate flocculent removing phosphorus in sanitary sewage

HU Wen-yun, YANG Chun-lin

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: A new process of preparing polynucleate aluminum hydroxyl silicate-sulphate compound (PASS) was synthesized by sodium silicate, aluminum sulfate and sulfuric acid in this paper, and it was characterized by IR and XRD. The elimination phosphorus property of PASS for the sewage was investigated, and the concrete influencing factors were the agent amount, pH, temperature and the condition of hydraulic power etc. The results of single factor experiments showed the best condition for each factor: the dose of PASS was 10.0 g/L, the pH was 5, the admixture turn was 150 r/min, the mixing time was 2 minutes, the reacting rotational speed was 100 r/min, the mixing time was 20 minutes, the setting time was 50 minutes. On the basis of single factor research, the $L_9(3^4)$ orthogonal experiment was carried on. The results showed the best condition was that the optimum dose of PASS was 15.0 g/L, the optimum pH was 5, the best mixing time was 1 minutes, and the optimum reacting rotational speed was 100 r/min. The influencing order was respectively the pH, agent amount, mixing time and reacting rotational speed.

Key words: polynucleate aluminum hydroxyl silicate-sulphate compound; flocculent; phosphoric sanitary sewage;

收稿日期:2016-04-10.

作者简介:胡文云(1970-),女,副教授,E-mail: 295003728@qq.com.

remove phosphorus

1 引言

磷被认为是导致水体富营养化现象发生的主要控制因子,其主要来源于人类生产和生活,对含磷生活污水进行必要的处理,降低水体中磷的浓度,防止水体富营养化的发生或加剧,无疑是十分必要的。现有的除磷方法中,化学絮凝法是应用较普遍且处理效果最稳定的方法。聚硅铝类絮凝剂,是一类新型的无机高分子复合絮凝剂,其絮凝性能优于单独的聚合铝和聚硅酸,已成为国内外竞相研究的一个热点^[1-12]。本研究用聚硅铝类絮凝剂去除生活污水中的磷,具有重要的现实意义。

2 材料与方法

2.1 实验试剂与主要设备

硅酸钠(天津大茂化学试剂厂),硫酸铝(天津东丽区天大化学试剂厂),硫酸(信阳淮河化学试剂有限责任公司),氢氧化钠(天津福禄化工试剂厂),磷酸二氢钾(国药集团化学试剂有限公司),过硫酸钾(天津科密欧化学试剂开发中心),抗坏血酸(湖南湘大化工试剂有限公司),酒石酸锑钾(天津凯通化学试剂有限公司),钼酸铵(天津市化学试剂研究所),所用试剂均为分析纯。

TA6 系列程控混凝实验搅拌机(武汉恒岭科技有限公司);7200 型分光光度计(尤尼柯仪器公司);DRB200 数字式消解器(美国哈希公司);BDX3200 型 X 射线衍射仪(北大青鸟仪器设备公司);330FT-IR 型红外光谱仪(美国热电尼高烈仪器公司)。

2.2 PASS 的制备

称取 14.20 g 的 $\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 于 500 mL 烧杯中,然后加入 105.8 mL 去离子水,搅拌使固体完全溶解,此时换算得 SiO_2 质量分数为 2.5%,用 20% 的硫酸调节 pH 值至 5.0—5.5,室温下搅拌聚合 10—12 min,加入 16.65 g 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (使 $n_{\text{Al}} : n_{\text{Si}} = 1:1$),搅拌使其溶解,然后放置陈化 1—2 h,可得无色透明聚硅酸硫酸铝溶液,最后置于冰箱中待用。

2.3 实验用水

实验用生活污水取自武汉科技大学黄家湖校区

内生活污水处理厂。

3 结果与讨论

3.1 PASS 的表征

3.1.1 红外光谱实验

将干燥后的 PASS 固体,用 KBr 压片后,进行红外光谱实验。结果如图 1 所示。

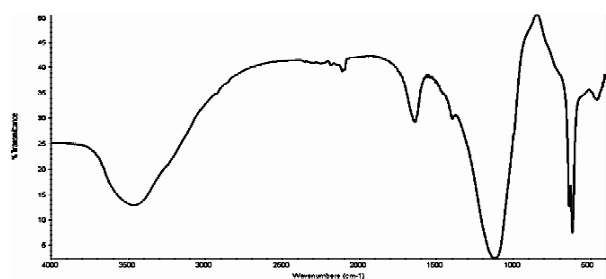


图 1 聚合硅硫酸铝红外光谱图

由图 1 可知,3462.17 cm^{-1} 处特征峰为水的羟基的伸缩振动吸收峰,1658.0 cm^{-1} 处特征峰为结晶水、配位水、吸附水的弯曲振动的吸收峰,1136.44 cm^{-1} 处特征峰为 Al-O 、 Si-O 、 SO_4^{2-} 的吸收峰耦合,930.2 cm^{-1} 处特征峰为 Al-O-Al 、 Al-O-Si 的弯曲振动吸收峰,620.73 cm^{-1} 处特征峰为 Al-OH 弯曲振动吸收峰。444.6 cm^{-1} 、411.6 cm^{-1} 处特征峰为 SO_4^{2-} 弯曲振动峰。表明将硫酸铝引入到聚硅酸中生成较多的 Al-O-Al 、 Al-O-Si 的桥接结构,而生成较少的 Al 的单核或多核配合物,因而使分子链更长,故混凝效果更好。

3.1.2 X 射线衍射实验

将干燥后的 PASS 固体研磨到 60 目以下,对样品进行 X 衍射分析测试。结果如图 2 所示。

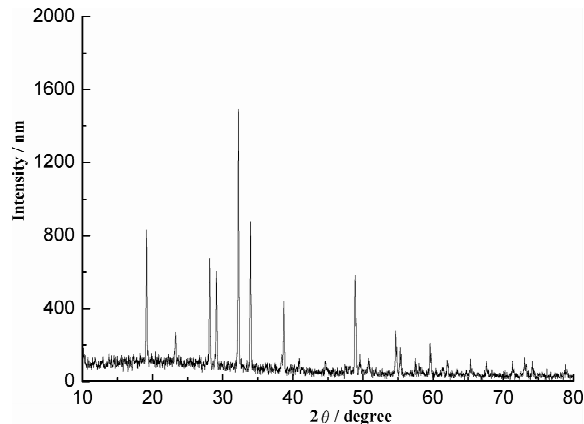


图 2 聚合硅硫酸铝 X 射线衍射图

由图 2 可知,在 2θ 为 18° , 28° 和 32° 左右,图中出现了尖锐的衍射峰,与文献^[13]中聚合硫酸铝的 X 射线衍射图相似,说明制备的聚硅酸硫酸铝与聚合硫酸铝结构相似,为含多羟基的无机高分子聚合物。图中的衍射峰数量较聚合硫酸铝的明显减少,这可能是由于硅的存在,加剧了硅酸钠、铝酸钠以及硫酸铝之间的反应,产物向无定形方向发展,形成了更为复杂的聚合物结构。

3.2 单因素对除磷效果的影响

3.2.1 絮凝剂投加量对磷去除效果的影响

在室温,混合转速 150 r/min,混合时间 2 min,反应转速 80 r/min,反应时间 20 min,沉降时间 30 min 的条件下,考察了絮凝剂投加量对磷去除效果的影响,结果如图 3 所示。

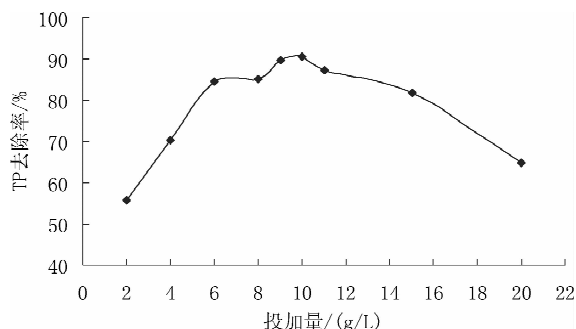


图 3 絮凝剂的投加量对除磷效果的影响

图 3 表明,随着絮凝剂投加量的增加,对生活污水中磷的去除率增大,当絮凝剂投加量为 10.0 g/L 时,磷的去除率达 90.6%,显示最好的去除效果。随着絮凝剂用量的继续增加,除磷率反而逐渐减小。这是因为生活污水中的磷大部分是溶解态的无机磷,主要来源于洗涤剂的正磷酸盐和稠环磷酸盐,只有小部分是溶解和非溶解状态存在的有机磷。

3.2.2 pH 值对除磷效果的影响

在室温,混合转速为 150 r/min,混合时间为 2min,反应转速为 80 r/min,反应时间为 20 min,,投加量为 10.0 g/L,沉降时间为 30 min 的条件下,考察了 pH 值对除磷效果的影响,结果如图 4 所示。

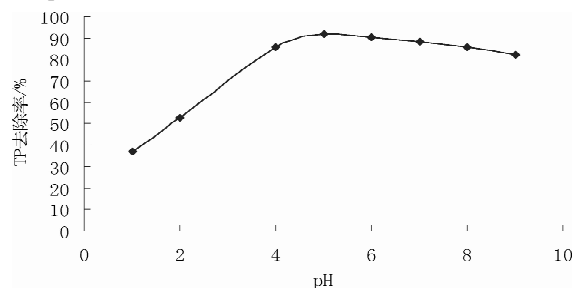


图 4 污水的 pH 值对除磷效果的影响

由图 4 可知, pH 值对除磷效果影响显著,在 $\text{pH} < 5$ 时,随 pH 值的升高磷的去除率增大。当 pH 值为 5 时,达到最佳的去除效果,随 pH 值的继续升高,磷的去除率反而下降。

3.2.3 电压对磷去除效果的影响

在混合转速 150 r/min,混合时间 2 min,反应转速 60 r/min,反应时间 20 min,投加量 10.0 g/L, pH 值为 5,沉降时间 30 min 的条件下,考察了加热电压对除磷效果的影响,结果如图 5 所示。

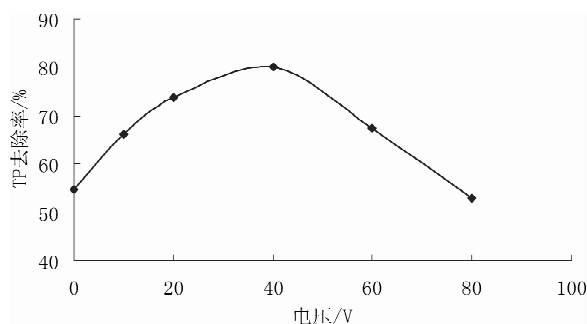


图 5 加热电压对除磷效果的影响

图 5 表明,随着加热电压的升高,水温升高, PASS 对磷的去除率也随之升高,在电压值为 40 V 左右时,磷的去除率达到最大值为 80.2%,达到最佳絮凝效果。之后再继续升高温度,磷的去除率反而下降。

3.2.4 混合转速对磷去除效果的影响

在室温,混合时间 2 min,反应转速 80 r/min,反应时间 20 min,投加量 10.0 g/L, pH 值为 5,沉降时间 30 min 的条件下,考察了混合转速对除磷效果的影响,如图 6 所示。

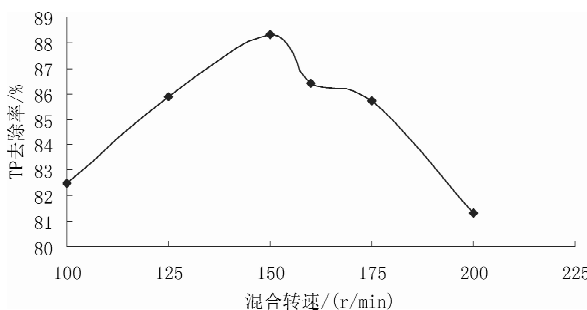


图 6 混合转速对除磷效果的影响

从图 6 可见,随着混合转速的增大,污水中磷的去除率呈显著上升趋势。当转速为 150 r/min 时,磷的去除率最高,达 88.3%,此时表现出最佳絮凝效果。随着混合转速持续增大,磷的去除率却出现不断下降的趋势。

3.2.5 混合时间对磷去除效果的影响

在室温,混合转速 150 r/min,反应转速 80 r/min,反应时间 20 min,,投加量 10.0 g/L,pH 值为 5,沉降时间 30 min 的条件下,考察了混合时间对除磷效果的影响,结果如图 7 所示。

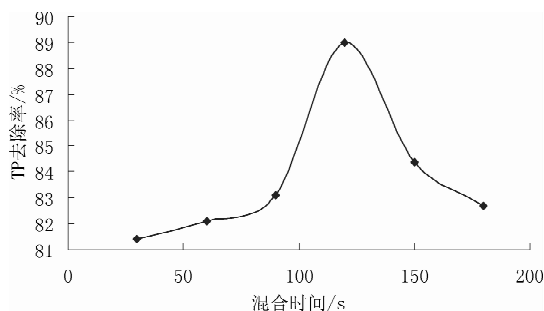


图 7 混合时间对除磷效果的影响

从图 7 可见,随着混合时间的增大,磷的去除率不断增大,当混合时间为 120 s 时,磷的去除率达到最大为 89.0%,达到最佳的絮凝效果。随后混合时间继续增加,磷的去除率却不断下降。

3.2.6 反应转速对磷去除效果的影响

在室温,混合转速 150 r/min,混合时间 2 min,反应时间 20 min,投加量 10.0 g/L,pH 值为 5,沉降时间 30 min 的条件下,考察了反应转速对除磷效果的影响,结果如图 8 所示。

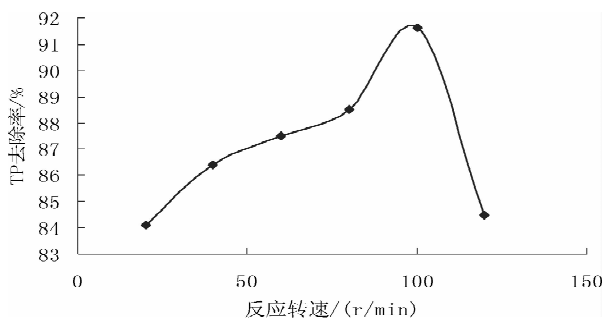


图 8 反应转速对除磷效果的影响

从图 8 可见,反应转速的增大,磷的去除率缓慢增加,当反应转速为 100 r/min 时,磷的去除率达最大,为 91.6%,达到最佳絮凝效果。随着反应转速进一步增大,磷的去除率却迅速下降。这是由于反应转速过大,形成的矾花被打碎,不易沉淀,从而降低了絮凝效果。

3.2.7 反应时间对磷去除效果的影响

在室温,混合转速 150 r/min,混合时间 2 min,投加量 10.0 g/L,pH 值为 5,反应转速 100 r/min,沉

降时间 30 min 的条件下,考察了反应时间对除磷效果的影响,结果如图 9 所示。

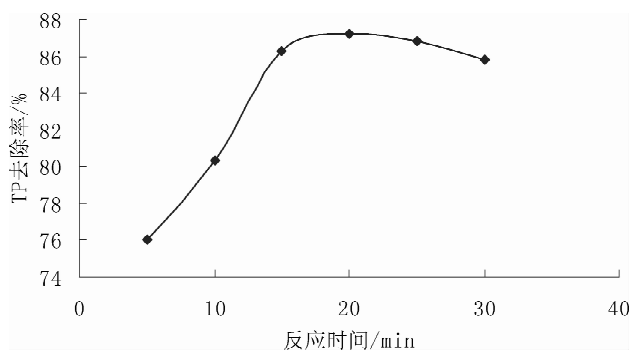


图 9 反应时间对除磷效果的影响

从图 9 可见,随着反应时间的延长,磷的去除率显著增大,当反应时间为 20 min 时,磷的去除率达最大,为 87.2%,此时絮凝效果最好。随着反应时间继续延长,污水中磷的去除率呈缓慢下降趋势。

3.2.8 沉降时间对磷去除效果的影响

在室温,混合转速 150 r/min,混合时间 2 min,反应转速 100 r/min,反应时间 20 min,投加量 10.0 g/L,pH 值为 5 的条件下,考察了沉降时间对除磷效果的影响,结果如图 10 所示。

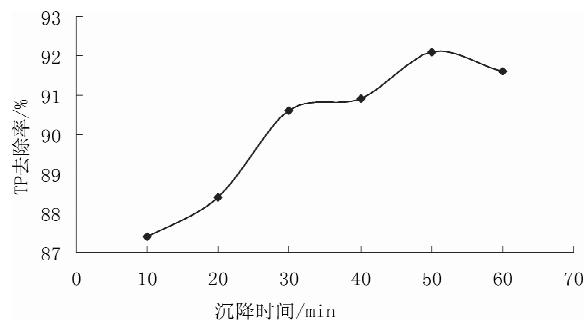


图 10 沉降时间对除磷效果的影响

从图 10 可见,随着沉降时间的延长,污水中磷的去除率不断增大,当沉降时间为 50 min 时,污水中磷的去除率最大,为 92.1%,此时絮凝效果最好。随着沉降时间继续延长,污水中磷的去除率稍稍下降。这是由于在一定的时间范围内,沉降时间越长,絮体沉淀越多,絮凝效果增强。当达到最佳沉降时间后,继续延长沉降时间,磷的去除率反而稍稍下降,这可能是因为沉降时间太长,会使絮凝剂上已吸附物解吸,絮凝效果变差。

3.3 正交实验

通过 $L_9(3^4)$ 正交实验,实验数据处理结果如表 1 所示。

表 1 $L_9(3^4)$ 正交实验直观分析计算表

实验号	投加量 /(g/mL)	pH 值	混合时间 /s	反应转速 /(r/min)	TP 去除 率/%
1	5	1	180	100	6.9
2	10	1	60	80	8.0
3	15	1	120	120	32.8
4	5	5	120	80	82.4
5	10	5	180	120	92.6
6	15	5	60	100	93.2
7	5	9	60	120	62.6
8	10	9	120	100	83.3
9	15	9	180	80	90.8
T_{i1}	151.90	47.70	163.80	181.20	
T_{i2}	183.90	268.20	198.50	183.40	
T_{i3}	216.80	236.70	193.00	188.00	
K_{i1}	50.63	15.90	54.60	60.40	
K_{i2}	61.30	89.40	66.17	61.13	
K_{i3}	72.27	78.90	64.33	62.67	
R	21.64	73.50	11.57	2.27	

从表 1 可见,正交最佳水平组合为:投加量为 15.0 g/L,pH 值为 5,混合时间为 1 min,反应转速为 100 r/min。

根据极差的大小,得知絮凝剂对除磷效果的影响主次顺序为:pH 值 > 投加量 > 混合时间 > 反应转速。

4 结论

通过实验研究,得到如下结论:

(1) 以硅酸钠 ($\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 硫酸铝 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 和硫酸为原料合成了 PASS。

(2) 红外图谱表明将硫酸铝引入到聚硅酸中生成较多的 Al-O-Al、Al-O-Si 的桥接结构,而生成较少的 Al 的单核或多核配合物。

(3) X 射线衍射图谱表明,聚硅酸硫酸铝与聚合硫酸铝具有相似结构,是一种多羟基无机高分子聚合物,其具有稳定的晶形结构,是一种复杂的晶体混合物。

(4) 单因素影响实验考察了絮凝剂投加量,污水的 pH 值,加热电压,絮凝过程水力条件等因素。各因素的最佳取值分别为:絮凝剂投加量为 10.0 g/L,污水 pH 值为 5,电压值为 40 V,混合转速为 150 r/min,混合时间为 2 min,反应转速为 100 r/min,反应时间为 20 min,沉降时间为 50 min。

(5) 通过 $L_9(3^4)$ 正交实验,确定了该絮凝剂对生活污水中磷去除效果的最佳水平组合为:最佳投加量为 15.0 g/L,最佳 pH 值为 5,最佳混合时间为 1 min,最

佳反应转速为 100 r/min。各因素对除磷的影响大小为:pH 值 > 投加量 > 混合时间 > 反应转速。

参考文献:

[1] 查湘义,杨虹,张松娟. 絮凝剂在生活污水处理中的应用现状及展望[J]. 黑龙江水专学报,2007,34(2):113-114.

[2] 高爱环,李红缨,郭海福. 水体富营养化的成因、危害及防治措施[J]. 肇庆学院学报,2005,26(5):41-42.

[3] 陈静,何绪文,张书武,等. 聚合氯化铝絮凝剂深度除磷实验研究[J]. 环境工程学报,2007,1(8):31-32.

[4] 徐肖邢,曾小君,陆雪良,等. 新型高分子絮凝剂聚硅酸硫酸铝的制备和性能研究[J]. 化工时刊,2003,17(2):39-40.

[5] 曾璞. 高效除磷絮凝剂的制备及应用研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2011.

[6] 胡文云,严云飞. 羟基聚合铝铁混凝剂处理乳化油废水的研究[J]. 武汉工业学院学报,2013,32(3):27-30.

[7] 胡文云,罗锦英. 羟基聚合铝铁混凝剂处理高浊度水的研究[J]. 广东化工,2013,40(2):70-71.

[8] Tambo N, Goto K, Onit suka T, et al. Characteristics of metal-polysilicate coagulants[J]. Water Science and Technology 1991, 23(7/9):1713-1722.

[9] Hasegawa T. Method and flocculant for water treatment; US 4923629[P]. 1990-05-08.

[10] 王德英,李长久,张万友,等. 聚硅酸硫酸铝处理低温低浊水的研究[J]. 工业水处理,1996,16(5):10-11.

[11] 郭雅妮,李硕文,同帆. 聚硅酸硫酸铝絮凝剂铝硅间的相互作用及其絮凝机理[J]. 纺织高校基础科学学报,2001,14(4):323-326.

[12] 高宝玉,李翠平,于慧,等. PSAA 水溶液中铝形态分布研[J]. 中国环境科学,1997,17(3):279-282.

[13] 张伯温,吴位能. 聚合硅酸-铝絮凝剂复合絮凝剂及制备方法[J]. CN:1 059 505A,1991-04-17.