

载体诱导 HAP 沉淀处理含 PO_4^{3-} 废水效果分析

李怡冰, 陈平*, 丁雅楠

(新疆师范大学化学化工学院, 新疆乌鲁木齐 830054)

摘要:以含 PO_4^{3-} 配水为处理对象、 CaCl_2 为沉淀剂, 得到无载体时 PO_4^{3-} 去除最佳条件; 在最佳条件下, 对比 12 种备选载体诱导 HAP ($\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$) 沉淀效果, 选出最佳载体; 考察不同来源最佳载体的诱导沉淀效果, 分析了载体成分对诱导沉淀除 PO_4^{3-} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 效果的影响。结果表明, 无载体时最佳沉淀条件为: pH 为 10.0、沉淀剂投加摩尔比为 4:1、平衡时间为 80 min; 添加 10 种载体后, 反应平衡时间均显著减少, PO_4^{3-} 去除率均提高, 其中白云石诱导沉淀效果最佳; 白云石中 CaO 、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 含量与 PO_4^{3-} 平衡去除率呈正相关, Fe_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 含量与平衡去除率呈负相关, 白云石诱导 NiS 、 PbS 沉淀与 HAP 有相似规律, 以不同成分对平衡去除率影响程度为参数选择白云石, 应选择其正相关成分影响程度大且含量高的白云石。

关键词:诱导沉淀; PO_4^{3-} 去除; 效果对比; 白云石; 相关性分析

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)02-0142-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.029

Effect analysis on treatment of PO_4^{3-} wastewater by carrier induced HAP precipitation

LI Yi-bing, CHEN Ping*, DING Ya-nan

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

Abstract: Using PO_4^{3-} -containing water as treatment object and CaCl_2 as the precipitant, the optimal removal conditions for PO_4^{3-} without carrier are obtained. Under optimal conditions, the induced HAP [$\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$] precipitation effects are compared by using 12 natural minerals as carriers, and the best carrier is selected out. The effects of the best carriers from different sources on the removal of PO_4^{3-} by induced precipitation are investigated, and the effects of carrier components on the removal of PO_4^{3-} , Ni^{2+} and Pb^{2+} by the induced precipitation process are analyzed. The results show that the optimum precipitation conditions without carrier are as follows: 10.0 for pH, 4:1 for precipitant dosage ratio and 80 minutes for reaction equilibrium time. After adding 10 kinds of carriers respectively, the reaction equilibrium time is all shortened significantly and the removal rates of PO_4^{3-} all increase. Among 10 kinds of carriers, dolomite exhibits the best induction effect. The contents of CaO , MgO , SiO_2 and Al_2O_3 in dolomite are positively correlated with the equilibrium removal rate of PO_4^{3-} , and the contents of Fe_2O_3 , Na_2O and K_2O are negatively correlated with the removal rate. The precipitation of NiS and PbS induced by dolomite is similar with that of HAP. If dolomite is selected as the carrier, the influence degree of its different component on the equilibrium removal rate shall be taken as the parameter. For the positive correlation, dolomite with large influence and high content shall be selected, while for the negative correlation, it is the opposite.

Key words: inducing precipitation; PO_4^{3-} removal; effect comparison; dolomite; correlation analysis

磷是引起水体富营养化的主要因素之一^[1-2], 废水中的磷主要以正磷酸盐、聚磷酸盐和有机磷的形式存在, 处理时通常先将其转化为正磷酸盐^[3], 然后利用化学沉淀法, 并通过投加沉淀剂及混凝剂使 PO_4^{3-} 形成难溶沉淀物与水分离^[4-6], 常用沉淀剂为 CaCl_2 , 目标沉淀物为 HAP^[7-8]。载体诱导沉淀法是传统化学沉淀法的改进技术, 其区别主要为在传统化学沉淀反应体系中投加合适载体; 与传统化学沉淀法相比, 具有沉淀剂投加比小、去除效率高、去

除速度快、工艺紧凑、无需混凝剂、沉淀结晶产物纯度高及可快速分离等优点^[9-12]。

课题组前期系统开展了载体诱导沉淀除 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 的研究, 结果表明, 不同载体诱导效果及平衡时间不同^[13-14]。文献[15]中开展了 4 种载体诱导沉淀除 PO_4^{3-} 的效果对比, 对比载体较少, 缺少反应平衡时间及载体成分分析。针对上述问题, 笔者以多种常见天然矿物为载体, 以反应平衡时间及平衡时 PO_4^{3-} 去除率为评价参数, 开展不同载体诱导 HAP

收稿日期: 2021-09-10; 修回日期: 2021-12-02

基金项目: 国家自然科学基金地区基金项目(41867051)

作者简介: 李怡冰(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制, 1049387579@qq.com; 陈平(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为水污染控制, 通讯联系人, chpbox@163.com。

沉淀的对比研究;同时,结合载体化学组成,将最佳载体成分含量分别与 PO_4^{3-} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 平衡去除率进行线性拟合,分析了载体成分对平衡去除率的影响,为载体选择及后续研究、应用提供基础。

1 试验材料、试剂及仪器设备

1.1 材料与试剂

载体:长石、方解石、白云石、萤石、精制石英砂、天然石英砂、石榴石、分析纯石英砂、磁铁矿、钛铁矿(均来自河北)、河南白云石、江苏白云石,依次编号为 1[#]~12[#]。

试剂: KH_2PO_4 、 CaCl_2 、 HCl 、 NaOH 、 H_2SO_4 、 $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (均为分析纯)、去离子水。

1.2 仪器设备

U-3310 紫外-可见光谱仪、ZR4-6 混凝实验搅拌机、FM-3 制样粉碎机、XSB-88 标准振筛机、浊度计、电导仪、砂芯抽滤器。

2 试验方法

2.1 载体的制备

使用前将各载体分别粉碎、分筛得 100~140 目粒级,用自来水洗至上清液浊度与自来水相同,再用去离子水洗至上清液电导与去离子水相同,最后用 105℃ 恒温烘干,干燥器冷却后装入广口瓶备用。

2.2 无载体时 HAP 最佳沉淀条件试验

以 CaCl_2 为沉淀剂, HAP 为目标沉淀物,利用单因素法获得无载体时沉淀效果最佳的 pH、沉淀剂投加摩尔比及沉淀平衡时间,试验条件如表 1 所示,文中沉淀剂投加摩尔比均指 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{PO}_4^{3-}]$ 摩尔比。试验在室温下进行,温度约 25℃。

表 1 无载体时 HAP 最佳沉淀条件试验参数

因素	水平	条件
pH	6.0, 7.0, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5, 11.0, 11.5, 12.0	沉淀剂投加摩尔比为 3:1; 反应时间为 100 min
沉淀剂投加摩尔比	1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1	pH 用选出值; 反应时间为 100 min
反应时间/min	0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140	pH、沉淀剂投加摩尔比用选出值

用去离子水、 KH_2PO_4 配制 20 mg/L PO_4^{3-} 溶液。取配水 500 mL 于混凝实验搅拌试验杯,在转速为 250 r/min 下,调整体系 pH 至定值,定量投加

CaCl_2 , 开始计时,定时取约 15 mL 溶液,用 0.45 μm 滤膜抽滤,定量分取滤液,用分光光度法测定滤液 PO_4^{3-} 质量浓度,取样到测定完成时间控制在 20 min。计算不同时间 PO_4^{3-} 去除率 R :

$$R = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为溶液中初始 PO_4^{3-} 质量浓度, mg/L; C_t 为 t 时溶液中剩余 PO_4^{3-} 质量浓度, mg/L。

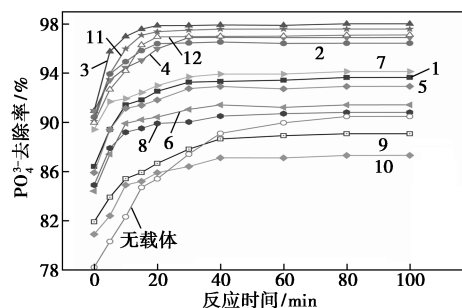
2.3 不同载体诱导 HAP 沉淀除 PO_4^{3-} 对比试验

在无载体时 HAP 沉淀最佳 pH、沉淀剂投加摩尔比下进行,主要考察各载体存在时沉淀平衡时间、溶液中 PO_4^{3-} 平衡质量浓度并进行对比分析。体系 pH 调整至定值后添加 50 g 载体,其他试验方法与无载体时 HAP 最佳沉淀条件试验相同。

3 结果与分析

3.1 无载体及不同载体诱导 HAP 沉淀除 PO_4^{3-} 效果对比

无载体试验结果表明,在约 25℃、转速 250 r/min 时, pH 升高, PO_4^{3-} 去除率提高, pH 大于 10.0 时趋于稳定;沉淀剂投加摩尔比增大, PO_4^{3-} 去除率提高,沉淀剂投加摩尔比大于 4:1 时, PO_4^{3-} 去除率增长缓慢。取无载体时 HAP 最佳沉淀条件为: pH 为 10.0、沉淀剂投加摩尔比为 4:1, 此时去除率约 89.81%, 平衡时间为 80 min。pH 为 10.0、沉淀剂投加摩尔比为 4:1 时,无载体及不同载体诱导 HAP 沉淀 PO_4^{3-} 去除率随时间变化情况见图 1。



1—1[#]; 2—2[#]; 3—3[#]; 4—4[#]; 5—5[#]; 6—6[#]; 7—7[#]; 8—8[#]; 9—9[#]; 10—10[#]; 11—11[#]; 12—12[#]; 13—无载体

图 1 无载体及不同载体诱导 HAP 沉淀除 PO_4^{3-} 对比

由图 1 可见, (1) 添加 12 种载体后平衡时间在 20~40 min 之间, 均显著小于无载体时的 80 min, 从小到大顺序为: 河北白云石 = 江苏白云石 = 河南白云石 = 方解石 = 20 min < 长石 = 萤石 = 精制石英砂 = 30 min < 天然石英砂 = 分析纯石英砂 = 石榴石 = 磁铁

矿 = 钛铁矿 = 40 min。(2) 添加 10 种载体后平衡去除率在 90.52% ~ 97.87% 之间, 大于无载体时的 89.81%; 添加 2 种载体后, 平衡去除率低于无载体时。平衡去除率从大到小依次为: 河北白云石为 97.87%、河南白云石为 97.38%、江苏白云石为 97.15%、萤石为 96.90%、方解石为 96.40%、石榴石为 93.93%、长石为 93.28%、精制石英砂为 92.76%、天然石英砂为 91.42%、分析纯石英砂为 90.52%、磁铁矿为 88.66%、钛铁矿为 87.12%。

课题组前期及同期开展的载体诱导沉淀除 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 研究发现类似规律, 从平衡时间减小及平衡去除率角度考虑, 各类白云石诱导效果最佳, 诱导效果均好于常见载体石英砂^[16-18]。试验中发现, 磁铁矿和钛铁矿颗粒成坨, 分析认为其去除率低应与二者具有磁性及在搅拌反应过程中不能充分分散有关。

白云石诱导效果最佳, 不同来源白云石诱导效果不同, 推测其与白云石组成有关, 故开展了白云石成分对 PO_4^{3-} 平衡去除率的影响分析, 为选择最佳诱导效果的白云石提供组成依据。

3.2 白云石成分对 PO_4^{3-} 平衡去除率的影响分析

用不同地域白云石, PO_4^{3-} 平衡去除率对其各成分含量进行线性拟合, 分析白云石成分对 PO_4^{3-} 平衡去除率的影响。课题组前期工作开展了 3 种白云石化学组成分析^[19], 见表 2。利用表中数据开展白云石成分与平衡去除率的线性拟合进行分析, 结果见表 3。

表 2 不同地域白云石化学组成

载体	成分质量分数/%						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
河北白云石	1.20	0.50	0.10	30.50	22.00	0.04	0.05
河南白云石	1.10	0.44	0.23	29.44	21.60	0.16	0.07
江苏白云石	1.00	0.36	0.18	28.24	20.16	0.10	0.13

表 3 白云石成分与 PO_4^{3-} 平衡去除率的线性拟合结果

成分	拟合方程	相关系数(<i>r</i>)
SiO ₂	$y = 21.897x - 20.241$	0.982
Al ₂ O ₃	$y = 13.780x - 12.892$	0.340
Fe ₂ O ₃	$y = -9.816x + 9.781$	-0.313
CaO	$y = 245.635x - 209.902$	0.999
MgO	$y = 200.094x - 173.838$	0.999
K ₂ O	$y = -6.701x + 6.610$	-0.815
Na ₂ O	$y = -9.485x + 9.386$	-0.412

通常相关系数 $|r| \geq 0.8$ 为强相关, $0.5 \leq |r| < 0.8$ 为中度相关, $|r| < 0.5$ 为弱相关^[20]。由表 3 可见, 白云石中有 4 种成分含量与 PO_4^{3-} 平衡去除率呈强线性相关, 3 种成分呈弱相关。相关系数 $|r|$ 由大到小依次为 CaO、MgO、SiO₂、K₂O、Na₂O、Al₂O₃、Fe₂O₃; 其中, CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃ 含量与平衡去除率呈正相关, 提高相关成分含量可提高平衡去除率, 上述成分含量之和与平衡去除率的相关系数为 0.998; Fe₂O₃、K₂O、Na₂O 含量与 PO_4^{3-} 平衡去除率呈负相关, 提高相关成分含量将降低平衡去除率, 上述成分含量之和与平衡去除率的相关系数为 -0.424。

线性拟合方程中的斜率代表单位成分含量变化对去除率影响程度大小, 其绝对值越大, 该成分变化时对 PO_4^{3-} 平衡去除率的影响越大。正相关的成分按照影响程度由大到小排序为 CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃, 负相关的成分按照影响程度由大到小排序为 Fe₂O₃、Na₂O、K₂O, 为提高 PO_4^{3-} 平衡去除率, 选择白云石作为载体时应以其不同成分含量对 PO_4^{3-} 平衡去除率影响程度为参数, 正相关者, 应选择影响程度大、含量较高的白云石; 负相关者, 应选择影响程度小、含量较低的白云石。

利用课题组前期及同期开展的载体诱导沉淀除 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 工作进行类似分析, 结果见表 4、表 5。

表 4 白云石成分与 Ni^{2+} 平衡去除率的线性拟合结果

成分	拟合方程	相关系数(<i>r</i>)
SiO ₂	$y = 0.935x - 91.197$	0.935
Al ₂ O ₃	$y = 0.662x - 64.907$	0.497
Fe ₂ O ₃	$y = -0.307x + 30.496$	-0.144
CaO	$y = 10.614x - 1018.692$	0.985
MgO	$y = 8.985x - 865.972$	0.983
K ₂ O	$y = -0.214x + 21.197$	-0.702
Na ₂ O	$y = -0.389x + 38.467$	-0.248

表 5 白云石成分与 Pb^{2+} 平衡去除率的线性拟合结果

成分	拟合方程	相关系数(<i>r</i>)
SiO ₂	$y = 5.495x - 541.462$	0.994
Al ₂ O ₃	$y = 0.450x - 43.902$	0.045
Fe ₂ O ₃	$y = -4.518x + 446.260$	-0.581
CaO	$y = 58.141x - 5710.890$	0.954
MgO	$y = 47.575x - 4675.938$	0.958
K ₂ O	$y = -1.939x + 191.476$	-0.950
Na ₂ O	$y = -3.793x + 374.618$	-0.664

由表4、表5可见,白云石诱导 NiS、PbS 沉淀与本试验有相似规律,提示诱导沉淀遵循相同机理,课题组后续将开展进一步研究。

石英砂矿物主要成分为 SiO_2 及少量 Fe_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 MnO 等成分,其 SiO_2 含量虽高,但对去除率影响程度较低,且含有较多负相关成分,因此去除效果不理想;方解石中 Ca 含量较高,但含有大量 CO_2 ,形成 CaCO_3 沉淀,对诱导沉淀效果有一定影响;长石主要由 SiO_2 、 Al_2O_3 构成,这2种成分对去除率影响程度较低;石榴石主要成分为 SiO_2 、 FeO 、 Al_2O_3 ,其中 SiO_2 、 Al_2O_3 对去除率影响程度较低, FeO 会对去除率产生负影响;磁铁矿和钛铁矿组成成分较少,主要成分分别为 Fe_3O_4 和 Fe_2TiO_5 ,均会对去除率产生负影响,降低去除率。

4 结论

(1)以含 PO_4^{3-} 配水为处理对象, CaCl_2 为沉淀剂,利用单因素法在混凝试验搅拌器中获得无载体时 HAP 沉淀最佳条件为:pH 为 10.0、沉淀剂投加摩尔比为 4:1、反应平衡时间为 80 min。

(2)添加载体后,10种载体沉淀平衡时间均显著减小, PO_4^{3-} 去除率均提高,去除率从大到小排序为:河北白云石>河南白云石>江苏白云石>萤石>方解石>石榴石>长石>精制石英砂>天然石英砂>分析纯石英砂,不同地域白云石诱导 HAP 沉淀效果均较好;磁铁矿和钛铁矿具有磁性,在搅拌反应过程中不能充分分散,不具有诱导效果。

(3)结合矿物组成分析白云石不同成分对 PO_4^{3-} 平衡去除率的影响,白云石中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 含量与 PO_4^{3-} 平衡去除率呈正相关,按照影响程度由大到小排序为 CaO 、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 ,负相关成分按照影响程度由大到小排序为 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 。分析发现白云石诱导 NiS、PbS 沉淀与 HAP 有相似规律,可依据白云石不同成分对平衡去除率的影响程度选择最佳载体,对于白云石中正相关成分,其影响程度越大、含量越高,平衡去除率越高,负相关成分则反之。

参考文献

[1] 韩沙沙,温琰茂.富营养化水体沉积物中磷的释放及其影响因素[J].生态学杂志,2004,23(2):98-101.
 [2] Paytan A, Mclaughlin K. The oceanic phosphorous cycle [J]. Chemical Reviews,2007,107(2):(563-576).
 [3] 罗元,谢坤,张克强,等.镧(La)改性吸附材料脱除水体磷酸盐

研究进展[J].化工进展,2019,338(11):206-215.
 [4] 吴梦,张大超,徐师,等.废水除磷工艺技术研究进展[J].有色金属科学与工程,2019,10(2):97-103.
 [5] 崔丽娜,李继,吕小梅.污水除磷技术的研究与发展[J].环境保护科学,2011,37(2):10-13.
 [6] 周瑜,胡文勇,瞿忠心,等.酿酒废水化学混凝强化除磷研究[J].工业用水与废水,2017,48(1):33-35.
 [7] Jancula D, Marsalek B. Critical review of actually available chemical compounds for prevention and management of cyanobacterial blooms[J]. Chemosphere,2011,85(9):1415-1422.
 [8] Berg U, Donnert D, Weidler P G, et al. Phosphorus removal and recovery from wastewater by tobermorite-seeded crystallisation of calcium phosphate[J]. Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research,2006,53(3):131-138.
 [9] Costodes V C T, Lewis A E. Reactive crystallization of nickel hydroxy-carbonate in fluidized-bed reactor: Fines production and column design [J]. Chemical Engineering Science,2006,61(5):1377-1385.
 [10] Ke J, Zhou K, Yang Y, et al. A pilot-scale study of cryolite precipitation from high fluoride-containing wastewater in a reaction-separation integrated reactor [J]. Journal of Environmental Sciences,2013,25(7):1331-1337.
 [11] 王凯军,熊娅,阎中.结晶工艺在废水处理领域的应用与发展[J].环境工程学报,2010,4(1):1-7.
 [12] 姜科.诱导结晶法回收和去除氯化盐工业废水中的氟[D].长沙:中南大学,2014.
 [13] 张航,陈平,江新全,等.石英砂诱导结晶处理含 Hg^{2+} 废水[J].现代化工,2016,36(10):109-112.
 [14] 孙丽,陈平.诱导沉淀除 Pb^{2+} 载体选择方法的研究[J].现代化工,2018,38(10):127-130.
 [15] 魏奎奎.磁场强化硅酸钙诱导磷结晶能效研究[D].马鞍山:安徽工业大学,2015.
 [16] 徐微,吕锡武.诱导结晶磷回收技术处理低浓度含磷废水研究[J].环境科学与技术,2011,34(12):119-119.
 [17] Su C C, Dulfo L D, Dalida M, et al. Magnesium phosphate crystallization in a fluidized-bed reactor: Effects of pH, Mg:P molar ratio and seed [J]. Separation & Purification Technology,2014,125:90-96.
 [18] Dardir F M, Mohamed A S, Abukhadra M R, et al. Cosmetic and pharmaceutical qualifications of Egyptian bentonite and its suitability as drug carrier for Praziquantel drug [J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences: Official Journal of the European Federation for Pharmaceutical Sciences,2018,115:320-329.
 [19] 孙丽.载体诱导结晶法处理含铅废水研究[D].乌鲁木齐:新疆师范大学,2019.
 [20] 汪冬华.多元统计分析 SPSS 应用[M].上海:华东理工大学出版社,2010.■