12 卷 1 期

坐

环

Conf., Purdue Univ. PP534-543, 1966.

- [2] Jones, P. H. et al., J. Wat. Pollut. Control Fed., 41(11), R441-R449 (1969).
- [3] Waddle, C. L. et al., Wat. Res., 5(7), 621-640 (1971).
- [4] Klapwijk, A. et al., Wat. Res., 8(2), 121-125(1974).
- [5] Upadhyaya, A. K. et al., Wai. Res., 9(8), 691 -694 (1975).
- [6] R. S. 拉马尔奥著,严忠琪等译,废水处理概论,第 207-208页,中国建筑工业出版社,北京,1982年。
- [7] 王家玲,环境微生物学实验,第119-124页,高等教育出版社,北京,1988年.
- [8] 污染源统一监测分析方法编写组,污染源统一监测

分析方法,第25-26页,技术标准出版社,北京,1983 年.

- [9] Jorgensen, K. P. et al., J. War. Pollut. Con trol Fed., 56(1), 89-93 (1984).
- [10] Vargas-Lopez, C. E. et al., J. Wat. Pollut. Control Fed., 61(1), 99-102 (1989).
- [11] Anderson, K. et al., Was. Res., 22(3), 349-353 (1988).
- [12] 周春生,吉林建筑工程学院学报,1,89-91(1987).
- [13] [美国]梅特卡夫和埃迪公司著,秦裕珩等译,废水工 程处理、处置及回用,第二版,第523页,化学工业出版社,北京,1986年.

(收稿日期: 1990年2月7日)

几种含钙工业废料的固定床吸附除磷特性

谢维民 张 钊

(同济大学环境工程学院)

摘要 根据钙化合物为有效除磷吸附剂的基础研究结果,将以钙为主要成分的炼铁高炉炉渣(A)、炼钢转炉炉渣(B)和软磁器加工生产中的废料(C)用于二次处理生活污水的除磷。研究结果表明,材料A在合适的 pH 与钙离子浓度下具有一定的除磷效果,材料C在钙源得到补充的条件下,表现出良好的除磷性能;而材料B由于 其组织结构中游离 CaO 的水解造成机体膨胀,溶出大量钙离子,这种性质恰好可用于补充材料C对钙的需求, 取得较好效果,有希望成为一种高效,廉价的除磷吸附剂.

关键词 钙除磷剂;工业废料;固定床;吸附;生活污水。

有关污水除磷的研究,随着人们对防止 水体富营养化认识的提高,愈来愈受到重视, 得到不断地发展,出现了包括絮凝沉淀法,生 物法以及接触式除磷法等各种除磷方法^{III}. 笔者曾经研究过多种除磷材料的性能,最佳 实验条件和除磷机理,得出了以钙、镁为主要 成分的材料用于接触法除磷是十分有效的结 论^{II,31}. 本研究从综合利用工矿企业固体废 弃物的角度出发,结合钙、镁材料除磷实验研 究工作的基础,利用小规模固定床方式进一 步讨论以钙为主要成分的三种工业废弃物在 生活污水的二次处理水除磷过程中的性能, 为研制与开发新型**价廉的除磷材料做了一些** 有益的探索.

一、实验方法

1. 材料

本研究中所使用的除磷材料来源于钢铁 厂的炼铁高炉与炼钢转炉,以及软磁器生产 中的边角废料. 材料A是炼铁高炉的 副产 品,其主要成分为 CaO(41.7%), SiO₂(32.3 %), Al₂O₃(11.8%), MgO(7.13%). 粒径 为 0.15~10mm,主要分布在 0.5mm~2.5mm 之间,含水率 5.9%,单位体积重量 1.46kg/L, 吸水率 0.60%.材料 B 是炼钢转炉的副产品, 含 CaO(42.7%), Fe(22.0%), SiO₂(9.9%), MgO(6.93%), MnO(5.79%). 粒径分布从 0.3mm 到 5.0mm, 主要集中在 1mm~2.5 mm 之间. 含水率较高(8.4%), 单位体积 重量 1.92kg/1,吸水率也比较大(6.85%). 材料 C则是在以骨粉为主要原料生产软磁器 产品加工过程中的边角料. 它主要含 50% 左右的磷酸钙,25%的高岭土,15%的长 石,另外 10% 左右的其它原料,在1150~ 1250℃ 下烧结而成,由于它呈片块状,所以 先将它粉碎烘干得到大约 200 目以下的粉 体.

2. 实验方法

实验采用固定床方式,将吸附材料充填 在直径 50mm,高约 500mm的透明塑料管 内,利用定量式冲液泵把原水自下而上送入 管内,分析进水与出水中有关成分的浓度. 在研究吸附材料的稳定性和 溶 解 性 能 时,直接采用蒸馏水进行讨论。 而在 探 讨 吸附材料的除磷性能时,以生活污水经过活 性污泥法处理与砂滤,活性炭吸附后的处理 水.水质为基础,即不考虑有机物的影响,用 KH₂PO,试剂配制人工废水.参考对各种吸 附剂除磷基础研究的结果^[2,3],在人工废水中 加入 50mgK₂SO₄/L,少量的 NaHCO₃,使 水中 CO₂ 浓度大约为 10mg/L,并利用 CaCl₂·2H₂O 调整钙离子浓度 在 100mg/L 左右,调节进水 pH 大约为 8.实验条件与 进水水质如表 1 所示.

实验 No	除磷材料(g)	处理量 (1)	流速 (ml/min)	帶留时间 (min)	. 入水水质		
					P(mg/L)	Ca(mg/1)	pН
1-1	A650	13.2	10.5	22.1	-	-	
1-2	A500	17.6	11.8	22.0	3.52	114	7.0
2-1	B850	8.4	6.7	23.0	-	-	-
2-2	B850	18.1	6.6	23.0	3,56	123	8.4
3-1	C550	16.0	11.6	22.7	-	-	_
32	C550	18.7	11.1	22.6	3.82	115	8.0
4-1	C450	40.6	12.5	22.7	3.86	40	8.1
42	850 C520	45.9	13.3	22.3	4.07	37	8.0
4-3	B200 C400	46.2	10.7	21.9	4.09	39	7.75

表1 实验条件与进水水质

3. 分析方法

磷酸盐的分析采用以 P-Mo-Sb 抗坏血酸还原体系为原理研制的自动分析装置进行测定.它不但对具有一定浊度的样品可直接分析,在P为0.004~0.600mg/L 的定量范围内,测定结果的变异系数为13.1-211%,使

测定能得到比较准确的结果^[4].

进出水中钙离子的分析采用离子色谱仪 进行.内径 4.6mm,长 50mm 的前置柱与 相同规格的阳离子交换柱设置在温控40℃的 柱箱内.淋洗液是由 2mmol/L 的乙二胺与 4mmol/L 的酒石酸组成的,流速为2ml/min, 12 卷 1 期

峑

• 9 •

进样量为 0.1ml. 另外, pH 值的测定利用 玻璃 pH 电极体系进行.

二、实验结果与讨论

1. 材料 A 的性能

表1中实验序号为No1-1与No1-2的 结果绘制于图1和图2中.图1表示出水pH 值与处理水量的关系,图2为出水钙离子浓 度,磷去除率与处理水量的关系.No1-1的结 果表明,在蒸馏水通水初期,有较大量的钙离



图 1 材料A出水 pH 值的变动 1.蒸馏水 2.合成废水





子从材料中溶出,出水pH值也高达 11.95.此 后,虽然出水钙离子浓度降低,但 pH 仍保持 较高值.按 Ca(OH)₂的K_{sp} 对体系进行计算, [Ca]·[OH]² = 1.69 × 10⁻° < K_{sp}=10⁻°,因 此,这时尽管有钙离子的溶出,但并不出现 Ca(OH)₂ 的沉淀. 这种水解性能是由于在 1500℃ 的熔融状态下材料 A 受到具 有 一定 压力的水喷射,快速冷却形成玻璃质的组织 结构,与水接触便产生凝结硬化的缘故.特 别是在碱性条件下,其玻璃结构的网状被切 断,出现成分的大量溶解,形成 CaO-SiO₂-H₂O 的水和胶体^{II}.

与 No1-1 相比, 在 No1-2 的实验中, 从材料A中溶出的钙大大减少, pH 值也从 11 降到了8 左右, 磷去除率保持一个较高的 水平.由于在材料A的表面发生 CaO 的水和 反应,溶出的钙离子与水中的 OH⁻、PO,⁻形 成稳定性极高的 Ca-OH-PO, 化合物,它们 同时以材料A作为晶种,吸附晶析在材料表 面,达到除磷的效果.这种反应使 CaO 的水 和反应受到限制.这一结果表明,材料A的 CaO 水解反应有利于除磷,但大量水解又必 将导致材料本身失效.因此,必须适当地对 进水钙离子浓度和 pH 进行调整,使材料A 成为一种有效、廉价的固定床除磷材料.该 结论与基础研究工作^[2,3]的分析结果 是 基本 一致的

2. 材料 B 的性能

材料 B 是经 1500℃ 高温的熔融状态,在 自然条件下逐渐冷却形成的炼钢转炉 炉 渣。 其组成结构为 2CaO · SiO, 或 3CaO · SiO, 与 CaO 的固溶体,尤其是游离的 CaO 成分 与水接触时,形成 Ca(OH),并造成材料组 织的基体膨胀. No2-1, No2-2 的实验研究 了这种材料在蒸馏水通水与人工合成废水的 通水条件下的一些动态行为,并证实了这种 推测。 图 3 是出水 pH 值与处理水量的关 系. 图 4 表示了出水钙离子浓度,磷去除率 与处理水量的关系。使用蒸馏水时,出水的 pH 极高,一般在13以上,钙离子浓度也高 达 1000mg/L 左右,并出现白色沉淀物。然 而,在合成废水通水时,尽管出水的 pH 值 仍在12.5以上,但钙离子浓度却远远低于前 者,与材料A比较,更易于形成 Ca-OH-PO, 的化合物,所以,磷去除率一直接近于100%。

环

从实际应用看, 高 pH 值的出水不适合排、 放,而且大量 CaO 的水解影响材料本身的 稳定性,不适于作固定床除磷材料。



1.蒸馏水 2.3 合成废水

3. 材料C的性能

该材料与 A、 B的性质有明显的不同, 如图 5- 图 6 所示。与蒸馏水接触时,尽管出



水的 pH 值略有升高,但钙离子浓度却几乎 等于零.非但如此,在处理含磷的合成废水



图 6 材料C出水钙离子浓度与磷去除率的变动 1.蒸馏水; 2、3 合成废水

时,初期出水的钙离子浓度从进水的116mg/ L下降到 20mg/L 以下, 按形成稳定化合 物 Cas(OH)(PO4)3 来分析,去除 4mg(P)/L 仅仅只需结合 6.85mg/L 的钙,因此减少的 钙大部分是被材料本身所吸收了,正是在材 料吸收钙达到稳定后,出水中的钙离子浓度 才恢复到较高的水平,在这个过程中,磷的去 除率不断提高,并接近100%。这个结果表 明了材料C具有与骨炭不同的性能⁶⁰,由于 在磷酸钙(骨炭成分)中加入了高岭土,长石 等物质,并在1200℃ 左右的高温下处理,造 成了材料表面缺钙,而磷酸根偏析的状态,与 蒸馏水接触时,出水的磷含量在 初 期 高 达 9.95mg/L,至通水 16L 后仍有 1.25mg(P)/L 的浓度。这种性质在对骨炭的研究中是没有 发现的。因此,要利用材料C作为除磷吸附 剂,需要提高进水中钙的含量,但这样势必造 成处理费用的增加。所以在本研究中,利用 材料 B 与 C 的混合固定床进行了一些探讨。

4. 材料 B 与 C 的混合固定床除磷性能

实验 No3-1, No3-2, No3-3 中进水的 钙离子浓度约为 40mg/L, 分别使用材料C、 C+B(10:1) 和 C+B(2:1), 在这三种情 况下出水的 pH 值, 钙离子浓度, 磷去除率 与处理水量的关系绘制于图 7, 图 8 和图 9 中.

出水 pH 值的变化仍然受固定床中 材料 B 的控制,当其占 1/3 时, pH 值在 11.5

环境科

桊



图 7 出水 pH 值与处理水量的关系 1.C: 2.C + B(10:1); 3.C + B(2:1)



图 8 出水钙离子浓度与处理水量的关系 1.C; 2.C + B(10:1); 3.C + B(2:1)



图 9 磷去除率与处理水量的关系 1.C; 2.C + B(10:1); 3.C + B(2:1)

以上. 出水中钙离子浓度变化却与仅仅使用 材料B有很大不同,当B含量只有1/11时, 与40mgCa/1进水条件下材料C的性能非常 近似,而在B含量占1/3时,它有效地补充了 材料C对钙的需求,这时,出水的磷去除率始 终保持近100%的水平。由此可知,使用混 合材料后,在一定程度上可以降低材料B出 水的高 pH值,同时解决材料C对钙的要求。 但问题在于如何既满足有足够的钙离子,出 水的 pH值又能满足排放标准,这一点将有 待于进一步研究。

三、 结 语

利用固定床方式讨论了以钙为主要成分 的三种不同类型的工业生产副产品与废料, 尽管它们的除磷性能不尽相同,但在污水除 磷中都具有一定的利用价值.高炉副产品材 料利用其主要成分 CaO 的水解来结合水中 的磷,具有一定效果.炼钢转炉炉渣成分中 的 CaO·SiO₂ 固溶体与水接触时,产生机体 膨胀,溶出大量的钙,出水 pH 值也高达 ¹³ 以上,难以作为除磷吸附剂使用.但这种性 质却可以为其它材料的除磷做调整 pH 和钙 源,特别是软磁器加工的废料.在有足够钙 存在的条件下,表现出优越的除磷特性,有希 望成为一种高效、廉价的固定床吸附除磷材 料.

参考文献

- [1] 谢维民,环境科学 10(5), 63(1989).
- [2] 谢维民, 汤岛昌记, 砂原広志, 水处理技術, 28(9), 559(1987).
- [3] 谢维民, 湯岛昌记, 砂原広志, 水处理技術, 28(10), 627(1987).
- [4] 谢维民,中国环境监测, 5(5), 13(1989).
- [5] スラゲ资源委员会,鐵鋼スラグ,日本鐵鋼連盟,第
 21~25 页,东京, 1981年.
- [6] 浅田日出夫,関広二,用水と廃水,22(8),69(1980)。 (收稿日期: 1990年2月12日)

Abstracts HUANJING KEXUE Vol. 12 No. 1, 1991

Chinese Journal of Environmental Science

Correlations between TTC-Dehydrogenase Activity and Other Active Parameters during Aerobic Digestion of Excess Activated Sludge. Zhou Chun-sheng, Han Xiang-kai (Jinlin Institute

of Architecture and Civil Engineering): Chin. J. Environ. Sci., 12(1), 1991, pp.2-7

The results obtained shows that TTC-dehydrogenase activity (DHA) correlats significantly with oxygen uptake rate (OUR), activated bacteria number (most probable number, MPN) and suspended solid (MLSS), of which the correlative coefficients are 0.952(n=22), 0.889(n=19) and 0.778 (n=19) respectively. In addition there also exist significant correlations among OUR, MPN and MLSS each other. However, correlation between TTC-DHA and MLSS is more significant than that between OUR and MLSS, and the detective sensitivity of TTC-DHA would be an efficient parameter in the experiments or in operational control. It can also be used to estimate non-degradable MLSS concentration during aerobic digestion of excess activated sludge.

Key Words: TTC-dehydrogenase activity, excess sludge, aerobic digestion, correlation, parameter.

Characterties of Dephosphorization of Several Industrial Wastes Containing Calcium in the Fixed Bed. Xie Wei-min, Zhang Zhao (Schoel of Environmental Engineering, Tongji University, Shanghai): Chin. J. Enviren. Sci., 12(1), pp. 7-11

As calcsium compounds had been used as efficient dephosphorus agents, the blast furnace slag(A), converter slag(3)and the wastes(C) from bone char production were used in the fixed beds for dephosphorizing. the results indicated that the waste A had some effect of phosphate removal under the proper conditions including calcium concentration and pH, the waste C was satisfactory when calcium was filled up enough to the solution. The waste B produced a lot of calcium ions with the expansion of its organization caused by the hydrolyzations process of single CaO. Considering the dissolution and adsorption of calcium ions in waste B and waste C respectively, the combination of these two wastes is expected to be a kind of efficient and inexpensive dephosphorus agent.

Key Words: calcium dephosphorus agent, fixed bed, blast furnace slag, wastes.

Experimental Investigation of Complex Mountain Wave Structure and Its Influence on Plume Diffusion in the Wind Tunnel. Zhang Maoshuan, Zhang Zhiyong, Ni Tong-gi(China Institute for Radiation): Chin. J. Environ. Sci., 12(1), 1991, pp. 12-18 The similar parameters of neutral simulation were used as criteria in the experiments, the mountain wave structures were measured by four methods, and the effects of wind velocity, wind direction and terrain on the wave structure were given. According to the probed results, the wave structure were further investigated and the wave area was devided in details. And u* was not a constant in approach flow of complex terrain. The changes of diffussion parameters and the distribution of declining angles of plume axis in the wave area were also discussed. The results showed that the concentration field in the wave was described by the revised Gauss model that seemed feasible enough. Experimental results obtained from wind tunnel conformed approximately with that from the field.

Key Words: mountain wave structure, plume diffusion, wind tunnel.

Soil Microoranisms and Enzyme Activity inthe Formation of Sand Dunes. Chen Zhu-chun (Lanzhou Institute of Desert Research, Academia Sinica, Lanzhou): Chin. J. Environ. Sci. 12(1), 1991, pp. 19-24

The research showes that in the sand dunes which were fixed with artificial vegetation and had formed a thick and tenacious crust, the soil microbe population was in large amounts, and enzyme activity was strong. In the shifting sand dunes, however, there existes a small quantity of soil microorganisms. Although the soil microbe population and enzyme activities in the fixed sand dunes and the fixing ones, were different, their tendencies of growth it, upward or downward, were basically similar bacause of similer physicochemical properties in the identical layers of soil. Nevertheless, the results sharply contrasted with those in the shifting sand dunes.

Key Words: crust of sand dune, artificial vegetation, microorganism, enzyme activity.

Application of A New Flocculent SFC in Sludge Dewatering. Xia Xiao-ming (Xiantan University, Hunan Province); Hou Wen-hua, Zhou Ding (Harbin Institute of Technology); Xiao Jin (South China University of Technology): Chin. J. Environ.

Sci., 12(1), 1991, pp. 24-27

0.5% SFC with respect to the weight of dried sludge was added to excess sludge taken from a sewage plant. After filtering at a vacuum of 0.4 bar, the water ratio of the sludge was decreased from 99.5% to 75%; its volume reduced to 1/50; its colosific value increased to 70 times of the original value; its specific resistance reduced to 1/2 or less with a better stripping property; and, the clarity of filtrate was high.

Key Words: flocculent, sludge dewatering.

A Research on Smell-Detection of Stenchy