

镁盐改性活性炭处理生活与工业混合污水性能分析

王 健, 王学江, 李 静, 景焕平, 赵建夫

(同济大学环境科学与工程学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 通过热改性法制备镁盐改性活性炭(MgO-PAC)并用于处理嘉兴联合污水处理厂的生活与工业混合污水。通过 SEM、XRD、FTIR 和 BET 等手段对 MgO-PAC 材料进行表征,考察了对混合污水中 COD、TP 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附去除效果。经改性后活性炭比表面积增大了 121.22 m^2/g ,最佳投加量为 50 mg/L 。在最佳投加量下,MgO-PAC 对 COD、TP、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率分别提高了 11.7%、54.4% 和 17.9%。MgO-PAC 对 COD、TP 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附更符合拟二级动力学方程。MgO-PAC 材料为生活与工业混合污水的处理以及污水厂的提标改造提供了一定的参考。

关键词: 活性炭; 镁盐改性; 混合污水; 拟二级动力学方程

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)01-0020-05

Performance of Magnesium Salt Modified Powdered Activated Carbon for Treating Domestic and Industrial Mixed Sewage

WANG Jian, WANG Xue-jiang, LI Jing, JING Huan-ping, ZHAO Jian-fu

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Magnesium salt modified powdered activated carbon (MgO-PAC) prepared by thermal modification method was used to treat sewage from Jiaying United Sewage Treatment Plant. The properties of MgO-PAC were characterized by SEM, XRD, FTIR and BET. The adsorption and removal of COD, TP and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ from sewage by MgO-PAC were studied. The results showed that the specific surface area of the MgO-PAC material was increased by 121.22 m^2/g , and the optimum dosage was 50 mg/L . Under the optimum MgO-PAC dosage, the removal rate of COD, TP and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ was increased by 11.7%, 54.4% and 17.9%, respectively. The adsorption of COD, TP and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ by MgO-PAC was more consistent with the pseudo-second-order kinetic equation. MgO-PAC material provides new ideas for the treatment of domestic and industrial mixed sewage and upgrading of the wastewater treatment plants.

Key words: powdered activated carbon; magnesium salt modification; mixed sewage; pseudo-second-order kinetic equation

随着我国工业的快速发展,工业园区大量出现。据国家统计局的统计,目前我国已投入使用的各类工业园区有 22 000 多个。各类工业园区在生产

活动中均会产生大量工业废水。由于部分工厂集中式发展,污水经厂内预处理后通常与周边居民生活污水一同排至污水厂处理^[1]。生活与工业混合污

水组分复杂,可生化性差,加大了污水处理难度^[2]。

活性炭是一种性质稳定并且具有高度发达孔隙结构的优良吸附剂。发达的孔隙结构有利于微生物的生长繁殖,因此该材料在水处理中的应用非常广泛^[3]。自1972年美国首次在生化处理系统投加活性炭以来,在污水厂生化处理能力不足的情况下,投加活性炭至生化系统以快速实现出水水质稳定达标受到了广泛推广^[4]。尽管投加活性炭等材料的活性污泥强化工艺取得了一定效果,由于投加载体材料的性能单一,除对COD和色度的去除有较强的促进作用外,对其他污染物指标(如氮、磷)的强化去除作用并不明显,难以满足生活与工业混合污水处理水质指标全面提升的需要。

笔者通过热改性方法制备镁盐改性椰壳炭(MgO-PAC),利用其对污水中氮、磷的吸附和鸟粪石生成作用,实现对氮、磷的高效固定化去除,而生成的负载有鸟粪石的活性炭颗粒可以作为微生物生长的优良载体,可诱导好氧颗粒污泥的快速生成,从而提升工艺的抗冲击能力和处理性能。

1 材料与方法

1.1 试验材料

椰壳炭购自河南平顶山新之原有限公司,片状,厚度为3~6 mm,充分研磨后过100目筛。氯化镁、氢氧化钠和盐酸等试剂购自国药集团,均为分析纯。

镁盐改性活性炭的制备过程分沉淀和煅烧两部分^[5]。将粉末椰壳炭(PAC)按照镁炭比为1:5加入到1.0 mol/L的MgCl₂溶液中,根据离子守恒缓慢滴加1.0 mol/L的NaOH溶液直至完全生成氢氧化镁沉淀,在150 r/min的摇床中振荡24 h,沉淀经过滤后用去离子水洗净烘干,于450℃马福炉中煅烧3 h即制得镁盐改性活性炭,记为MgO-PAC。

污水取自嘉兴联合污水处理厂二期初沉池出水,并于4℃下保存。pH值为7.2~8.0,其他水质指标如表1所示。

表1 初沉池出水水质

Tab.1 Wastewater quality of primary settling tank

mg·L⁻¹

项 目	COD	NH ₄ ⁺ -N	TN	TP	SS
数值	220~280	11.0~15.6	20.7~28.6	2.7~4.5	130~290

1.2 试验方法

1.2.1 材料表征及水质分析方法

对PAC和MgO-PAC材料进行SEM-EDS、

XRD、FTIR和BET自动吸附仪表征。污水中的NH₄⁺-N、TP和COD分别采用纳氏试剂分光光度法、钼酸盐分光光度法和哈希法测定。

1.2.2 PAC与MgO-PAC吸附性能比较

取2个250 mL锥形瓶,各加入200 mL污水,并分别投加10 mg的PAC和MgO-PAC,即浓度为50 mg/L,放入25℃恒温振荡培养箱中,调节转速为150 r/min,分别在5、10、30、60、120、240、360和480 min时间点取样,过0.45 μm滤膜后测定COD、TP和NH₄⁺-N浓度。

1.2.3 MgO-PAC投加量优化

取10个250 mL锥形瓶,各加入200 mL污水,再分别加入1、2、4、6、8、10、14、20、30和40 mg的MgO-PAC,即投加浓度分别为5、10、20、30、40、50、70、100、150和200 mg/L,放入25℃恒温振荡培养箱中,调节转速为150 r/min,4 h后取少量水样,过0.45 μm滤膜后测定COD、TP和NH₄⁺-N浓度。试验重复3次。

1.2.4 动力学分析

取2个250 mL锥形瓶,各加入200 mL污水,再分别加入10 mg的PAC与MgO-PAC,放入25℃恒温振荡培养箱中,调节转速为150 r/min,分别在5、10、30、60、120、240、360和480 min取少量水样,过0.45 μm滤膜后测定COD、TP和NH₄⁺-N浓度。

2 结果与分析

2.1 MgO-PAC的特性及表征

图1为PAC和MgO-PAC的扫描电镜照片。

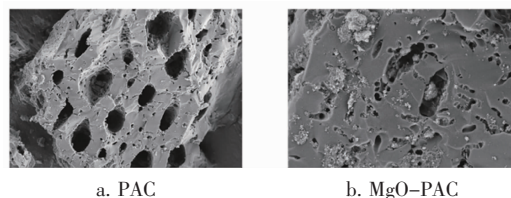


图1 PAC和MgO-PAC的SEM照片

Fig.1 SEM images of PAC and MgO-PAC materials

改性前的椰壳炭孔隙发达,表面相对光滑,而改性后的表面相对粗糙,原因可能是被负载的氧化镁颗粒所覆盖。红外图谱中在474 cm⁻¹波数处出现了极为明显的MgO的衍射峰,同时在XRD图谱中MgO-PAC也出现了MgO的特征峰,证实改性材料确实负载了MgO。

PAC和MgO-PAC的N₂吸附-解吸等温线和

孔径分布如图2所示。MgO-PAC在 P/P_0 为0~0.1之间吸附量快速增长,表明片状颗粒表面存在大量的微孔进行单层吸附^[6]。MgO-PAC的孔径分布非常广泛,存在小孔隙(约2.5 nm)和大孔隙(10~80 nm)。从BET表征结果可知,MgO-PAC的BET比表面积从419.95 m²/g增加至541.17 m²/g,总孔体积从0.142 cm³/g增加至0.215 cm³/g。MgO的负载一定程度上改变了椰壳炭的孔结构和比表面积。

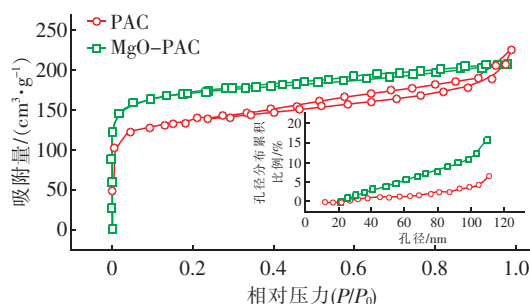


图2 PAC和MgO-PAC的N₂吸附-解吸等温线

Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherm of PAC and MgO-PAC materials

2.2 PAC与MgO-PAC的吸附性能比较

图3为PAC与MgO-PAC对COD的吸附曲线。由于具有较大的比表面积,两种活性炭对COD的吸附速率均非常快,前30 min的吸附量超过了吸附饱和量的76%。

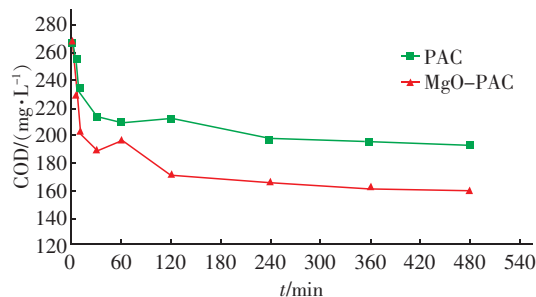


图3 材料改性对去除COD的影响

Fig. 3 Effect of material modification on COD removal

在30 min后,COD含量均出现一定程度上升,原因可能是吸附的部分COD发生了解吸^[7]。在120 min后,COD含量缓慢下降,在240 min后趋于平稳,达到吸附平衡。MgO-PAC对COD的吸附容量更大,可能是因为具有更大的比表面积,也可能是因为生成了鸟粪石。吸附平衡时,PAC和MgO-PAC对COD的去除率分别为26.1%和37.8%,经改性后对COD的去除率提升了11.7%。

2.3 MgO-PAC投加量优化

在实际应用中,选择合适的药剂投加量能很大程度上节省运行成本,因此,在投加药剂之前,对投加量进行优化显得尤为必要。图4为MgO-PAC投加量对去除COD的影响。当改性活性炭投量从10 mg/L增加到40 mg/L时,COD浓度急剧下降,在投量为40 mg/L时,COD去除率达到了33.5%;当投加量从50 mg/L增加到70 mg/L时,COD降低幅度逐渐减小;当投加量超过100 mg/L时,COD浓度基本稳定,说明改性材料已经达到吸附平衡,无法再通过吸附的方法降低COD浓度。若以控制COD为主,MgO-PAC的最佳投加量在40~50 mg/L之间。

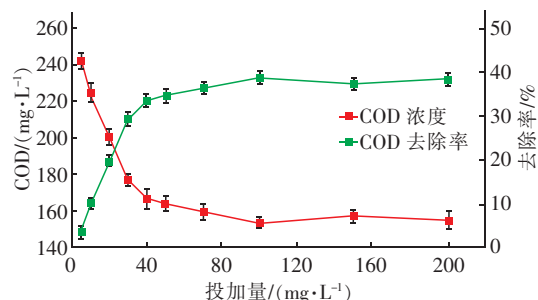


图4 MgO-PAC投加量对去除COD的影响

Fig. 4 Effect of MgO-PAC dosages on COD removal

图5为MgO-PAC投加量对吸附去除TP的影响。当改性活性炭投加量从10 mg/L增加至50 mg/L时,TP快速下降,当投加量为50 mg/L时降至1.87 mg/L,去除率为54.4%,此时反应终点的pH值从7.80上升到了8.17,提供了生成鸟粪石的弱碱性环境,证实了化学反应除磷的过程。而单纯投加活性炭对磷基本没有吸附效果,可能与其Zeta电位有关。

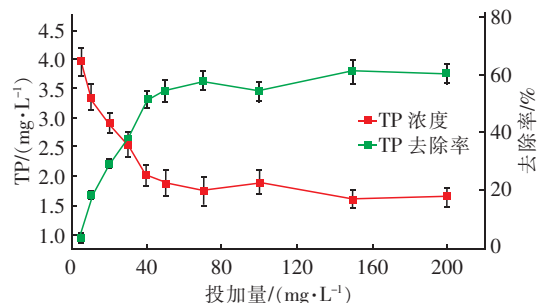


图5 MgO-PAC投加量对去除TP的影响

Fig. 5 Effect of MgO-PAC dosages on TP removal

当投加量从70 mg/L增加至200 mg/L时,TP浓度有所降低,但降幅较小,只降低了2.44%。因此,从成本角度考虑,MgO-PAC的最佳投量应控制

在 50 ~ 70 mg/L 之间。

图 6 为 MgO-PAC 投加量对吸附 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的影响。可以看出,氨氮的降低过程与 TP 的保持一致,当投加量超过 70 mg/L 时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度基本不再降低。分析终点 pH 值的变化可知,当投加量为 20 ~ 50 mg/L 时,pH 值快速上升(见图 7),这可能是由于发生了化学反应,生成了鸟粪石。

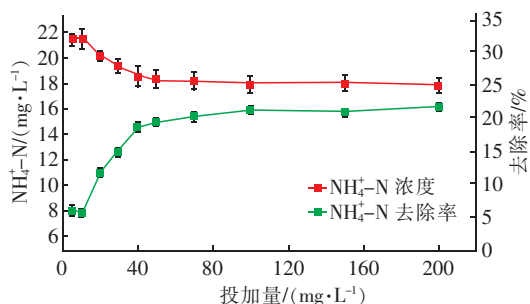


图 6 MgO-PAC 投加量对去除 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的影响

Fig. 6 Effect of MgO-PAC dosages on $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ removal

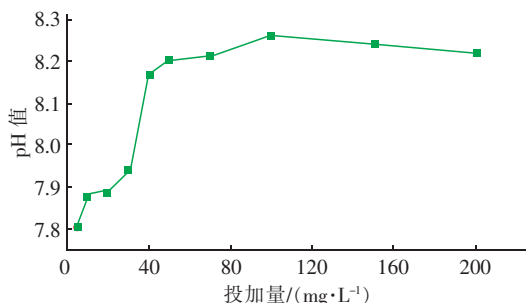


图 7 MgO-PAC 投加量对终点 pH 值的影响

Fig. 7 Effect of MgO-PAC dosages on final pH

当投加量超过 50 mg/L 时,终点 pH 值均在 8.0 以上,说明 MgO-PAC 是一种碱性较强的材料,对污水的 pH 值具有一定的调节作用。沈颖等人^[8]认为,当水体中含有 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 等离子时,在不同 pH 值条件下会生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgNH_4PO_4 和

$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 等沉淀,生成沉淀的最低 pH 值分别为 10.4、8.0 和 5.5,这证明了当投加量达到 50 mg/L 时有鸟粪石生成。综合考虑对 COD、TP 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除效果以及投加成本,确定 MgO-PAC 的最佳投加量为 50 mg/L。

2.4 吸附动力学分析

吸附动力学有助于评价吸附速率和了解吸附机理^[9]。从试验结果来看,PAC 对 TP 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量非常少,几乎可以忽略不计,因此主要分析 PAC 对 COD 的吸附,以及 MgO-PAC 对 COD、TP 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附动力学。试验结果如图 8 所示。可以看出,PAC 和 MgO-PAC 在 60 min 之前的吸附速率均较快,吸附量接近最大值的 70%,在 120 min 之后吸附速率逐渐趋于平稳,在 240 min 时,PAC 和 MgO-PAC 对 COD 的吸附量分别为 69.4 和 100.4 mg/L,MgO-PAC 对 TP 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量分别为 2.5 和 4.1 mg/L。快速的吸附可以提高吸附效率并降低处理成本^[10]。

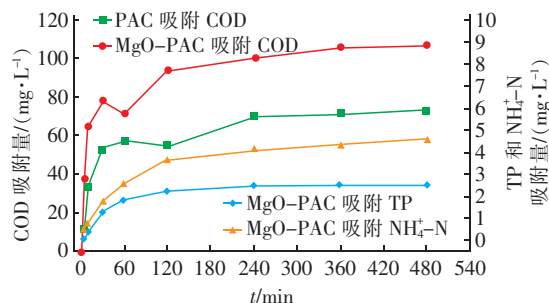


图 8 反应时间对去除污染物的影响

Fig. 8 Effect of reaction time on pollutants removal

为进一步研究对 COD 和氮、磷的吸附机理,采用 Lagergren 拟一级动力学模型和拟二级动力学模型对吸附动力学数据进行拟合,所得相关拟合参数如表 2 所示。

表 2 对 COD 和氮、磷的吸附动力学拟合参数

Tab. 2 Fitting parameters of adsorption kinetics of COD, N and P in wastewater by adding materials

项 目		拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
		$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
PAC	COD	65.62	0.009 4	0.917 9	75.76	0.000 6	0.996 3
MgO-PAC	COD	63.11	0.011 0	0.947 3	109.89	0.000 6	0.997 9
	TP	2.15	0.016 4	0.970 1	2.99	0.006 8	0.988 2
	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	3.75	0.007 8	0.955 9	5.00	0.003 6	0.998 8

由表 2 可以看出,Lagergren 拟一级动力学模型拟合的相关系数相对拟二级动力学模型的相关系数要低,即 PAC 和 MgO-PAC 对 COD 和氮、磷的吸附

过程更符合 Lagergren 拟二级动力学模型,说明吸附过程中存在固液界面上的电子共用或电子转移形成的化学吸附,吸附过程受化学吸附机理的影响,材料

表面活性位点的数量是限制化学反应吸附速率的主要因素。

3 结论

① MgO-PAC 的主要组成为 PAC 和负载其表面的氧化镁,相较于 PAC 其具有更大的比表面积和孔隙体积。

② MgO-PAC 的最佳投加量为 50 mg/L,在最佳投加量下,相较于 PAC, MgO-PAC 对 COD、TP、 NH_4^+-N 的去除率分别提高了 11.7%、54.4%、17.9%。

③ MgO-PAC 可以同步去除 COD、氮和磷,但是对 pH 值的要求比较高,更适用于弱碱性污水的处理。

参考文献:

- [1] 王胜平,李磊,王方明. 对我国工业污水处理的现状和存在的问题探讨[J]. 城市建筑,2013(10):144,192.
Wang Shengping, Li Lei, Wang Fangming. Discussion on the present situation and existing problems of industrial sewage treatment in China[J]. Urban Architecture, 2013(10):144,192(in Chinese).
- [2] 任南琪. 高浓度难降解有机工业废水生物处理技术关键[J]. 给水排水,2010,36(9):3-5,62.
Ren Nanqi. Key to biological treatment technology of high concentration and refractory organic industrial wastewater[J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, 36(9):3-5,62(in Chinese).
- [3] 侯延民,李松田,尚桂花,等. 活性炭对水中有机物吸附的选择性[J]. 松辽学刊:自然科学版,2001(1):37-39.
Hou Yanmin, Li Songtian, Shang Guihua, et al. Selectivity of activated carbon for adsorption of organic matter in water[J]. Songliao Journal: Natural Science Edition, 2001(1):37-39(in Chinese).
- [4] Macova M, Escher B I, Reungoat J, et al. Monitoring the biological activity of micropollutants during advanced wastewater treatment with ozonation and activated carbon filtration[J]. Water Res, 2010, 44(2):477-492.
- [5] 张志昊,陈杰,夏鹏,等. 沸石-鸟粪石复合材料对土壤中铅的稳定化作用[J]. 农业环境科学学报,2016, 35(11):2101-2106.
Zhang Zhihao, Chen Jie, Xia Peng, et al. Stabilization of Pb in contaminated soil using zeolite-struvite composites [J]. Journal of Agr-Environment Science, 2016, 35

(11):2101-2106(in Chinese).

- [6] Xia P, Wang X J, Wang X, et al. Struvite crystallization combined adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solutions by mesoporous MgO-loaded diatomite [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 506:220-227.
- [7] 黄颖,林金清,李洪临. 鸟粪石法回收废水中磷的沉淀物的组成和晶形[J]. 环境科学学报,2009,29(2):353-359.
Huang Ying, Lin Jinqing, Li Honglin. Study on the composition and crystal shape of the precipitate obtained by struvite precipitation from wastewater for phosphorous recovery[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(2):353-359(in Chinese).
- [8] 沈颖,叶志隆,叶欣,等. 鸟粪石法回收养猪废水中氮磷时产物的组分与性质研究[J]. 环境科学学报,2013,33(1):92-97.
Shen Ying, Ye Zhilong, Ye Xin, et al. Components and particle properties of products recovered from swine wastewater by struvite recovery [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(1):92-97(in Chinese).
- [9] Chouyyok W, Wiacek R J, Pattamakomsan K, et al. Phosphate removal by anion binding on functionalized nanoporous sorbents[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(8):3073-3078.
- [10] Yin H, Kong M. Simultaneous removal of ammonium and phosphate from eutrophic waters using natural calcium-rich attapulgite-based versatile adsorbent [J]. Desalination, 2014, 351:128-137.



作者简介:王健(1992-),男,湖北黄石人,硕士研究生,主要从事改性活性炭处理生活与工业混合污水研究。

E-mail:wangj925@foxmail.com

收稿日期:2018-07-12