

铁系絮凝剂处理含磷污水的研究

饶景红

云南环清环境检测技术有限公司 云南 昆明 650000

摘要: 本论文针对水污染的主要因素之一的磷,研究了含铁的物质对污水中磷的去除的条件,以硫酸铁,三氯化铁和硫酸铁铵作为絮凝剂,考查了每种絮凝剂对应的混凝搅拌参数,研究在不同的絮凝剂投加量、pH值和搅拌速度下,三种絮凝剂对模拟污水的处理效果。希望本论文研究的结果对含磷污水的处理提供基础数据。

关键词: 污水; 磷; 铁系絮凝剂; 处理率

化学法除磷是化学试剂与废水中的磷反应生成难溶于水的沉淀来实现除磷的方法。使用最多的沉淀剂是钙盐、铁盐、铝盐以及现在发展较快的无机-有机复合阳离子絮凝剂等。最常用的是石灰、硫酸铝、铝酸钠、三氯化铁、硫酸铁、硫酸亚铁和氯化亚铁以及聚铁盐、聚铝盐。铁盐除磷反应式可表示为:主反应 $\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{FePO}_4 \downarrow$; $3\text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$;

副反应 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2$

铁系絮凝剂是常用的除磷试剂之一,研究表明^[13],在各种阴离子中,磷酸根对三价铁水解行为影响最为突出^[14-15],它可以取代与三价铁结合的部分羟基,形成碱式磷酸铁络合物改变三价铁的水解路径。Roger等用IR光谱研究得出,氢氧化铁凝胶及各种铁氧化物都是能吸附大量磷酸根,其IR光谱表明有双核络合物存在,推断磷酸根置换了相邻的OH⁻官能团,并在两个Fe³⁺之间形成了桥。因此铁盐是通过生成FePO₄、Fe_{2.5}PO₄(OH)_{4.5}、Fe_{1.6}PO₂(OH)_{3.8}等难溶化合物除磷,且生成的化合物表明有很强吸附作用,可以出去更多的磷。

本论文针对水污染的主要因素之一的磷,研究了含铁的物质对污水中磷的去除的条件,以硫酸铁,三氯化铁和硫酸铁铵作为絮凝剂,考查了每种絮凝剂对应的混凝搅拌参数,研究在不同的絮凝剂投加量、pH值和搅拌速度下,三种絮凝剂对模拟污水的处理效果。希望本论文研究的结果对含磷污水的处理提供基础数据。

1 实验部分

本实验研究了三种常见絮凝剂:硫酸铁,三氯化铁,硫酸铁铵的除磷效果,分别对三种絮凝剂进行了投加量,pH值和转速的单因素实验,确定了单因素条件下各絮凝剂的最佳使用条件。

1.1 实验仪器及试剂

万分之一分析天平(岛津制作所),分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)型号T6新世纪,电动搅拌器(上海仪电科学仪器股份有限公司)型号JB-10,3公斤天平

作者简介: 饶景红,女,汉族,1988年3月,云南大理,云南环清环境检测技术有限公司,技术负责人,中级工程师,本科,研究方向:环境工程、环境检测。

(常熟市双杰测试仪器厂)型号JJ3000B,烘箱(北京科伟永兴仪器有限公司)型号101-2ASB,电炉(北京科伟永兴仪器有限公司)单联,铁架台,pH试纸(中国上海三爱思试剂有限公司)型号:B-广范试纸500ml大烧杯,150ml小烧杯,2L容量瓶,250ml容量瓶,50ml具塞比色管,漏斗,玻璃棒,移液管,棕色试剂瓶硫酸铁(分析纯,广东台山化工厂),三氯化铁(分析纯,广东台山化工厂),硫酸铁铵(天津市风船化学试剂科技有限公司,AR),磷酸二氢钾(GR,天津市科密欧化学试剂有限公司),钼酸铵(AR,国药集团化学试剂有限公司),过硫酸钾(AR,国药集团化学试剂有限公司),抗坏血酸(AR,西陇科学股份有限公司),酒石酸锑钾(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司),硫酸(GR,云南杨林工业开发区汕滇药业有限公司)

2 磷含量的测定方法

磷含量的测定方法为钼酸铵分光光度法,方法依据是《中华人民共和国国家标准 水质总磷的测定钼酸铵分光光度法》(GB/T11893-1989)。总磷的标准曲线: $y = 0.0304x + 9.856 \times 10^{-3}$; $r = 0.9998$ 。

3 絮凝剂投加量对除磷效果的影响

取250ml磷酸盐标准液于500ml大烧杯中,调节电动搅拌器搅拌速度至250r/min后,投药计时,30S后调节至150r/min搅拌10min,调节pH至特定值并使之保持一直不变,静置15min,过滤,取滤液5ml于50ml比色管中,加入1ml抗坏血酸,充分摇动30s,再加入2ml钼酸铵溶液,定容至25ml,静置30min,测定吸光度。按照以上步骤,分别进行硫酸铁,三氯化铁,硫酸铁铵的投加量,pH值和转速的单因素实验。

3.1 实验

3.1.1 硫酸铁投加量试验

固定pH值为7,分别进行投加量为1.0g、2.0g、3.0g、4.0g、5.0g的单因素试验。结果见表3-1

表1 硫酸铁投加量的影响

Fe ₂ (SO ₄) ₃ (g)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
A	0.633	0.185	0.053	0.028	0.016
除磷率/%	62.1	88.9	96.6	98.8	99.1
残余量/(mg/L)	18.95	5.55	1.7	0.6	0.45

3.1.2 三氯化铁投加量试验

固定pH值为7, 分别进行投加量为1.0g、2.0g、3.0g、4.0g、5.0g的单因素试验。结果见表3-2

表2 三氯化铁投加量的影响

FeCl ₃ (g)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
A	0.696	0.149	0.037	0.038	0.030
除磷率/ %	58.3	91.7	97.8	97.8	98.2
残余量/ (mg/L)	20.85	4.15	1.1	1.1	0.9

3.1.3 硫酸铁铵投加量试验

固定pH值为7, 分别进行投加量为1.0g、1.2g、1.5g、2.0g、3.0g的单因素试验。结果见表3-3

表3 硫酸铁铵投加量的影响

NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ (g)	1.0	1.2	1.5	2.0	3.0
A	0.929	0.015	0.012	0.009	0.005
除磷率/ %	41.0	99.1	99.3	99.5	99.7
残余量/ (mg/L)	29.5	0.45	0.35	0.25	0.15

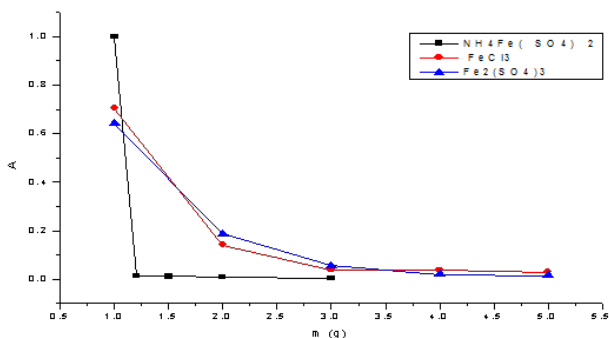


图1 投加量对除磷效果的影响

3.2 水体PH对不同絮凝剂除磷效果的影响

3.2.1 硫酸铁pH试验

固定投加量为4.0g, 分别进行pH值为5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0的单因素试验。结果见表3-4。

表4 酸度对硫酸铁除磷效果的影响

pH	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
A	0.008	0.009	0.025	0.064	0.106	0.292
除磷率/ %	99.8	99.8	98.8	96.2	94.1	82.3
残余量/ (mg/L)	0.10	0.10	0.60	1.90	2.95	8.85

3.2.2 三氯化铁pH试验

固定投加量为3.0g, 分别进行pH值为5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 的单因素试验。结果见表3-5

表5 酸度对三氯化铁除磷效果的影响

pH	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
A	0.007	0.009	0.038	0.164	0.394
除磷率/ %	99.7	99.5	97.8	90.3	76.7
残余量/ (mg/L)	0.15	0.25	1.10	4.85	11.6

3.2.3 硫酸铁铵pH试验

固定投加量为1.5g, 分别进行pH值为4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 的单因素试验。结果见表3-6。

表6 酸度对硫酸铁铵除磷效果的影响

pH	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
A	0.030	0.003	0.004	0.012	0.069
除磷率/ %	98.2	99.8	99.8	99.3	96.0
残余量/ (mg/L)	0.90	0.10	0.10	0.35	2.00

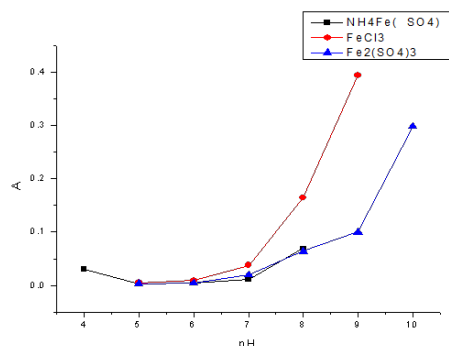


图2 水体pH对除磷效果的影响

3.3 不同转速对絮凝剂除磷效果的影响

3.3.1 硫酸铁转速实验

固定投加量为4.0g, pH值为6, 分别进行转速为150r/min, 250r/min, 350r/min, 450r/min的单因素试验。结果见表3-7

表7 转速对硫酸铁除磷效果的影响

转速 / (r/min)	150	250	350	450
A	0.006	0.004	0.006	0.004
除磷率/ %	99.6	99.8	99.6	99.8
残余量/ (mg/L)	0.20	0.10	0.20	0.10

3.3.2 三氯化铁转速实验

固定投加量为4.0g, pH值为6, 分别进行转速为150r/min, 250r/min, 350r/min, 450r/min的单因素试验。结果见表3-8

表8 转速对三氯化铁除磷效果的影响

转速 / (r/min)	150	250	350	450
A	0.009	0.009	0.008	0.008
除磷率/ %	99.5	99.5	99.5	99.5
残余量/ (mg/L)	0.25	0.25	0.25	0.25

3.3.3 硫酸铁铵转速实验

固定投加量为1.5g, pH值为6, 分别进行转速为150r/min, 250r/min, 350r/min, 450r/min的单因素试验。结果见表3-9

表9 转速对硫酸铁铵除磷效果的影响

转速 / (r/min)	150r/min	250r/min	350r/min	450r/min
A	0.004	0.004	0.003	0.004
除磷率/ %	99.8	99.8	99.8	99.8
残余量/ (mg/L)	0.10	0.10	0.10	0.10

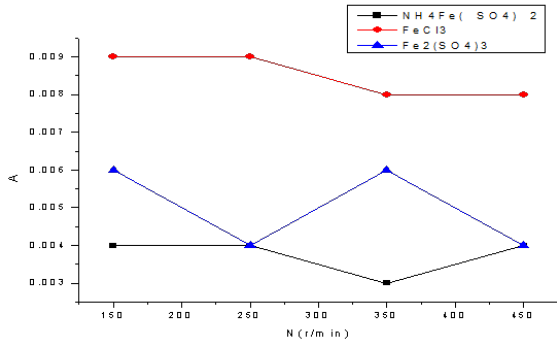


图3 转速对除磷效果的影响

3.4 结果与讨论

(1) 由图3-1可知,对于三种不同的絮凝剂:硫酸铁,三氯化铁和硫酸铁铵,在水体pH为7的条件下,除磷效果随着絮凝剂投加量的增加而提高,其最佳投入量分别为:4.0g, 3.0g, 1.5g,此时其除磷率已分别达到98.8%, 97.8%和99.3%,继续增加投入量,除磷效果略有改善,但不大,考虑到对药剂成本的控制,投入量不必再增加。

(2) 由图3-2可知,在硫酸铁,三氯化铁和硫酸铁铵的投入量分别为4.0g, 3.0g, 1.5g的情况下,当水体pH为5—6时可取得较好的除磷效果,其除磷率可达99%以上,当水体pH超过6后,除磷效果逐渐减弱,其减弱的程度为三氯化铁最快,硫酸铁最慢,当水体pH为8时,除磷率最高的也只达到96%,说明这三种絮凝剂的最佳使用pH条件皆为5—6,由于这三种絮凝剂中主要起絮凝作用的都是 Fe^{3+} ,所以该最佳使用条件与理论值相符,pH在此基础上升高则除磷效果反而降低。

(3) 由图3-3可知,在本实验中,转速对三种絮凝剂的除磷效果皆影响不大,在实验所研究的150—350r/min的情况下除磷效果皆很理想,除磷率皆达到99%以上。

4 正交实验与实际污水处理

由于实验时间及各方面条件的限制,本实验不可能进行全面实验,并且考虑到单因素絮凝试验时各因素之间的交互作用,为了使本实验的结果更加符合客观实际,本实验分别对三种絮凝剂设定了正交实验,以得出各絮凝剂真实的除磷效果及最佳使用条件。

4.1 硫酸铁正交实验

分别选取硫酸铁、三氯化铁、硫酸铁铵投加量,体系pH值及转速为正交实验的因子,对上述三个因素各自水平的选取,依据单因素试验各因子的水平应选定为三个,尽量使水平覆盖要考察的范围。

表10 因素、水平表

絮凝剂名称	投加量 (g)	pH	转速 (r/min)
硫酸铁	2	6	150
	3	7	250
	4	8	350

续表:

絮凝剂名称	投加量 (g)	pH	转速 (r/min)
三氯化铁	2	6	150
	3	7	250
	4	8	350
硫酸铁铵	2	6	150
	3	7	250
	4	8	350

4.2 结果与讨论

由正交试验结果可知:对于三种不同絮凝剂,在投加量、pH值与转速三个因素中,pH值是最主要的影响条件,投加量次之,而转速则无影响。对于硫酸铁,当其投加量为4.0g,pH为6时除磷效果最好,其除磷率达到100%,这一正交组合可确定为该絮凝剂实际使用的最佳条件;对于三氯化铁,当其投加量为2.0g,pH为6或当其投加量为3.0g,pH为6时除磷效果都好,其除磷率都达到100%,考虑到对药剂成本的控制,将2.0g确定为其最佳实际使用条件;对于硫酸铁铵,当其投加量为1.0g,pH为6时除磷效果最好,可达到99.2%。综合考虑各个絮凝剂的使用条件,虽然硫酸铁与三氯化铁在投加量分别为4.0g和2.0g时皆可到达100%的除磷率,但其投加量却大于硫酸铁铵所使用的1.0g,而且由于实际使用中水体pH会随着絮凝剂投加量的增加而减小,絮凝剂投加量越多则需要越多的物质来调节其pH,综合考虑除磷以后水体的后续处理及对环境的影响,可确定硫酸铁铵的除磷效果优于其他两种絮凝剂,使用其对实际滇池污水进行处理。

5 硫酸铁铵处理实际污水的应用研究

实际污水取于滇池观音山和滇池海埂。

5.1 试验方法

(1) 过滤。

(2) $K_2S_2O_8$ 消解:取水样50ml,加入8ml5g/L $K_2S_2O_8$ 消解,10ml1+1硫酸,置于烧杯中加热沸腾20min,冷却后待用。

(3) 测定未加絮凝剂时的吸光度:将上述水样在显色管中加显色剂稀释到50ml,静置30min测吸光度。

(4) 絮凝试验:在烧杯中加入已过滤实际污水250ml,调节转速为250r/s后加入1g硫酸铁铵,计时。250r/s搅拌30s,150r/s搅拌6min。沉降15min后过滤上层清液,测定其吸光度。所得数据见表11。

表11 用硫酸铁铵处理实际污水除磷效果实验

取水样地点	未处理时的吸光度值	用硫酸铁铵处理后的吸光度值
滇池观音山	0.036	未检出
滇池海埂	0.040	未检出

5.2 结论

通过实验对模拟污水和实际污水的处理,得到以下结论:对于含磷量为50mg/l的污水,使用絮凝剂硫酸铁铵对其

进行处理, 能达到国家《污水综合排放标准》中磷排放的一级标准 (0.5mg/l)。

6 结果与讨论

6.1 单因素实验

在单因素实验条件下可得出, 对于三种絮凝剂: 硫酸铁, 三氯化铁和硫酸铁铵, 其最佳投入量分别为4.0g, 3.0g,

1.5g, 继续增加投入量, 除磷效果略有改善, 但效果不大, 考虑到对药剂成本的控制, 投入量不必再增加。对于三种絮凝剂, 其最佳的pH使用条件都是5—6, pH在此基础上升高则除磷效果反而降低。转速对三种絮凝剂的除磷效果皆影响不大, 在实验所研究的150r/min—350r/min的情况下除磷效果皆教理想。

6.2 正交试验

表12 正交试验结果

	因素	絮凝剂加入量 (g)	pH	转速 (r/min)	A
硫酸铁 $Fe_2(SO_4)_3$ 正交试验结果	实验一	2.0	6	150	0.005
	实验二	2.0	7	250	0.170
	实验三	2.0	8	350	0.694
	实验四	2.0	6	150	0.001
	实验五	2.0	7	250	0.052
	实验六	2.0	8	350	0.146
	实验七	2.0	6	150	0.001
	实验八	2.0	7	250	0.039
	实验九	2.0	8	350	0.153
三氯化铁 $FeCl_3$ 正交试验结果	实验一	1.0	6	150	0.013
	实验二	1.0	7	250	0.736
	实验三	1.0	8	350	1.063
	实验四	2.0	6	150	0.001
	实验五	2.0	7	250	0.199
	实验六	2.0	8	350	0.643
	实验七	3.0	6	150	0.002
	实验八	3.0	7	250	0.022
	实验九	3.0	8	350	0.144
硫酸铁铵 $NH_4Fe(SO_4)_2$ 正交试验结果	实验一	0.5	6	150	0.143
	实验二	0.5	7	250	0.488
	实验三	0.5	8	350	0.920
	实验四	1.0	6	150	0.023
	实验五	1.0	7	250	0.050
	实验六	1.0	8	350	0.102
	实验七	1.5	6	150	0.026
	实验八	1.5	7	250	0.035
	实验九	1.5	8	350	0.042

由正交试验结果可知: 对于三种絮凝剂, 在投加量、pH值与转速三个因素中, pH值是主要的影响条件, 投加量次之, 而转速则无影响。

7 结论

根据实验数据, 可以得到如下结论:

(1) 试验中采用的参数为: 搅拌转速快转250r/s-30s, 慢转150r/s-6min。静置时间15min, 显色时取5ml上层清液加入50g/L过硫酸钾10g/L 1mL, 抗坏血酸2mL稀释到25ml静置30min测吸光度。

(2) 用化学絮凝剂去除污水中, 选择聚合硫酸铁

铵作为絮凝剂最好。应为它对磷的去除率在投加量仅为1g/250ml(4g/L)时除磷率就达到了99%以上, 并且水体中残余磷含量已经低于国家《污水综合排放标准》中磷排放的一级标准的0.5mg/L。

(3) 三种絮凝剂受投加量和原水PH的影响都较大, 在pH为5-6之间时三种絮凝剂都有较好的除磷效果, 实验表明搅拌速度对三种絮凝剂都没有太大影响, 在实验所研究的150r/min--350r/min的情况下除磷效果皆很理想, 除磷率皆达到99%以上。

(4) 一般的污水处理工艺对磷的去除能力较差, 生化

处理还存在处理效果滞后,且处理效果不稳定等缺点,铁系絮凝剂作为絮凝剂去除污水中磷的效果显著,并且处理效果稳定,处理方法简便,在污水处理的实际应用中简便可行。

(6) 本实验确定的化学除磷条件可以使实际污水的TP降到0.5mg/L以下,低于国家污水一级排放标准。

在今后的研究中要继续加强以下几点:

(1) 进一步加强基础理论研究。纯粹科学的发展是应用科学的基础,只有搞清楚这类絮凝的絮凝机理,了解絮凝剂粒子的具体形态和他们相互作用的具体情况,才能进一步改良它们的除磷性能。

(2) 开发新工艺,寻找新的除磷原料。要求原料更能适用大量生产的工艺和更廉价来源更广。

(3) 针对性应用研究,要进一步开展絮凝剂的应用研究,针对以具体废水的性质确定最佳工艺和应用条件。

(4) 化学除磷与生物除磷是相互联系、相互制约、相互补充的,对化学除磷的研究离不开对生物除磷的研究,在实际工作中必须将化学除磷与生物除磷结合起来考虑。

参考文献:

[1] 赵恩海,朱文亭.我国污水处理的发展趋势[J].城市环境与城市生态,2000,13(4):39-41

[2] 国家环境保护总局.2003年中国环境状况公报[J].环境保护,2004,(3):3-17

[3] 邱慎初.化学强化一级处理(CEPT)技术[J].中国给水排水,2000,16(1):26-29

[4] 张继华.化学沉淀法处理磷化废水[J].工业水处理,2000,20(5):43-44

[5] 王亚珍,张浩勤,刘金盾等.含磷废水的一级处理——化学沉淀法[J].郑州大学学报(工学版),2003,24(1):54-57

[6] Hodgkiss, et al. Are changes in N:P ratios in coastal waters the key to increased red tide blooms. *Hydrobiologia*, 1997, 352(1): 141-147

[7] D. Marani, A. C. Di Pinto, R. Ramadori, C. Tomei. Phosphate removal from municipal wastewater with low lime dosage[J]. *Environ. Technol*, 18(5): 225-230

[8] 杨桢奎编译.水体的富营养化及其防治对策[M].北京:中国环境科学出版社,1989,71-73

[9] 邵林广,游映玖,陶惠芳等.控磷除磷在水体富营养化控制中的作用[J].环境与开发,1999,14(2):19-20

[10] 邱维,张智.城市污水化学除磷的探讨[J].重庆环境科学,2002,24(2):81-84

[11] Mogens Henze, Poul Harremoës 等.污水生物处理与化学处理技术[M].国家城市给水排水工程技术研究中心译.北京:中国建筑工业出版社,1999

[12] 励建全.上海市竹园第一污水处理厂[J].中国市政工程,2003,101(5):45-47

[13] 田锋,尹连庆.含磷废水处理的研究现状[J].工业安全与环保,2005,31(7):6~8

[14] 杨智宽,韦进宝.污染控制化学[M].武汉:武汉大学出版社,1998,32-35

[15] Ebtesam E1. Bestawy, AE Hany Hussein Hoda, H. Baghdadi, et al. Comparison between biological and chemical treatment of wastewater containing nitrogen and phosphorus[J]. *J had Microbiol Biotechnol*, 2005, 32: 195-203.

[16] 郑怀礼,刘克万,龙腾锐等.聚合氯化铝铁(PAFC)絮凝剂污水除磷的研究[J].环境化学,2005,24(6):693~965.