

试验研究

# 新型混凝剂聚磷氯化铝铁除磷性能研究

朱俊<sup>2</sup>, 曹福<sup>1</sup>, 费飞<sup>1</sup>, 朱焰<sup>2</sup>, 胡虹<sup>2</sup>, 陈蓓<sup>2</sup>, 解晨君<sup>2</sup>, 田园<sup>1</sup>

(1. 江苏科技大学生物与化学工程学院, 镇江 212003;

2. 江苏科技大学南徐学院, 镇江 212003)

**摘要:**以含磷废水为研究对象, 分别采用  $\text{AlCl}_3$ 、聚合氯化铝(PAC)、聚磷氯化铝铁(PPAFC)进行混凝除磷实验。与  $\text{AlCl}_3$  和 PAC 相比, PPAFC 的除磷效果最优, pH 值范围广, 沉降时间短, 且具有较低的单位处理成本。试验结果表明, 在 PPAFC 投加量为  $10\text{mg/L}$ , pH 值 7.4, 静置时间 30min 时, 磷的去除率高达 91.4%, 出水满足国家综合排放标准中一级标准。

**关键词:** PPAFC; 混凝剂; 除磷; 混凝性能

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2013)06-0012-03

## STUDY ON PHOSPHORUS REMOVAL PERFORMANCE OF A NOVEL COAGULANT POLYMERIC PHOSPHATO ALUMINUM FERRIC CHLORIDE

ZHU Jun<sup>2</sup>, CAO Fu<sup>1</sup>, FEI Fei<sup>1</sup>, ZHU Yan<sup>2</sup>, HU Hong<sup>2</sup>,  
CHEN Bei<sup>2</sup>, XIE Chen-jun<sup>2</sup>, TIAN Yuan<sup>1</sup>

(1. School of Biology and Chemical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology Zhenjiang, 212003; 2. School of Nan-xu, Jiangsu University of Science and Technology Zhenjiang, 212003)

**Abstract:** Wastewater containing phosphorus was taken as research object, using polyaluminum chloride(PAC), aluminum chloride( $\text{AlCl}_3$ ), Polymeric phosphato aluminum-ferrous chloride (PPAFC) to investigate phosphorus removal effect respectively. The optimal efficiency of phosphorus removal of PPAFC, wide range of pH, short time of settlement, with cost of lower treatment unit cost is Compared with  $\text{AlCl}_3$  and PAC. The results showed that the dosing quantity of PPAFC  $10\text{mg/L}$ , pH 7.4, reaction time 30min, the phosphorus removal rate could be up to 91.4%. The effluent quality can meet the class one discharge standard of the national emission standards.

**Keywords:** Polymeric phosphato aluminum-ferrous chloride (PPAFC); Coagulation; Phosphorus removal; Coagulation performance.

含磷废水很容易引起水体富营养化, 引发“水华”“赤潮”等, 使水中溶解氧减少, 引起水质变坏, 影响动植物生存。对水体中磷的排放国家愈来愈严格限制, 各污水处理厂对生产企业废水中磷含量的要求也愈来愈高。目前污水除磷技术主要为

化学除磷或生物除磷<sup>[1-3]</sup>, 生物除磷稳定性差, 且难以达到国家新颁布的一级排放标准 ( $\leq 0.5\text{mg/L}$ )<sup>[4-5]</sup>。因此, 化学除磷, 尤其混凝除磷已成为当前含磷废水处理工程中首选单元技术。

传统化学除磷法药剂投加大、除磷后出泥量大。新型混凝剂聚磷氯化铝铁(简称 PPAFC)是在聚合氯化铝铁(PAFC)中引入了适量的磷酸根,

兼有铁盐和铝盐混凝剂的特点,同时利用了磷酸根的增聚作用的高分子无机混凝剂<sup>[6]</sup>。前期的应用表明,PPAFC 混凝效果不同程度地超过传统混凝剂,具有更好的净水效果,处理后絮体粗大密实,易于沉降<sup>[7]</sup>。为进一步研究 PPAFC 混凝剂,将 PPAFC 应用于含磷废水的治理,以期克服传统混凝剂不足,在降低处理成本的同时提高絮凝性能和除磷效果。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验仪器

722 可见分光光度计(天津市拓普仪器);多头磁力加热搅拌器(常州国电器);JJ-4 六联电动搅拌器(金坛市杰瑞尔);101-3 型干燥箱(上海赛欧实验设备);pH211 型 pH 试计(HANNA);FA2004N 电子天平(上海精密科学仪器);玻璃仪器(三口烧瓶、滴定管、移液管、烧杯等)及铁架台。

### 1.2 实验材料

浓硫酸(AR  $H_2SO_4$  上海中试化工);抗坏血酸(AR  $C_6H_8O_6$  国药集团化学试剂);钼酸铵(AR  $(NH_4)_6MO_7O_{24} \cdot 4H_2O$  天津大茂);酒石酸锑钾(AR  $KSbC_4H_4O_7 \cdot 0.5H_2O$  国药集团化学试剂);磷酸二氢钾(AR  $KH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  南京化学试剂);聚磷氯化铝铁(PPAFC,自制<sup>[6]</sup>)。

### 1.3 废水水质

实验废水为模拟废水,将磷酸二氢钾( $KH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ )置于烘箱中,在  $110^\circ C$  下干燥 2h 后取出,在室温下冷却,再移入干燥器中备用。称取 0.2197g 溶于水,移入 1000mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,得浓度为 50mg/L 的储备液(以 P 计),使用时稀释 10 倍。

### 1.4 水中磷检测方法

总磷的测定用钼酸铵分光光度法(GB 11893-89)。

### 1.5 混凝实验

实验在六联搅拌机上进行,取 100mL 水样加入 400mL 烧杯中,调节 pH 值,投加一定量的混凝剂,快搅 2min(搅拌速度为 300r/min),再慢搅 6min(搅拌速度为 80r/min),静置 30min 后,在上清液面下 2~3 cm 处,取部分上清液测定其分光光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 投加量对混凝效果的影响

取适量的  $AlCl_3$ 、聚合氯化铝(PAC)和 PPAFC 分别进行混凝试验,沉降 30min 后取样测量,考察投加量对含磷废水混凝效果的影响,实验结果如图 1 所示:

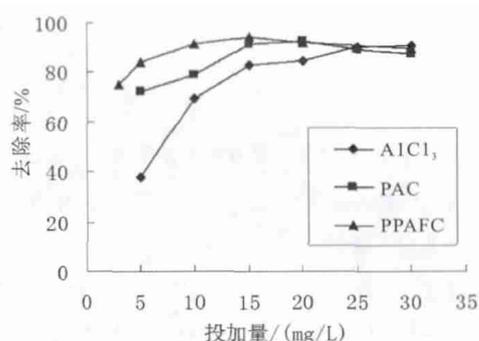


图 1 投加量对混凝效果的影响

图 1 表明: $AlCl_3$ 、PAC、PPAFC 的投加量对磷的去除有较大影响,随三种混凝剂投加量的增加,磷的去除率先快速升高后趋于平稳。总体而言,PPAFC 对于实验水样磷的去除优于 PAC,远优于  $AlCl_3$ 。这是由于 PPAFC 中引入阴离子  $PO_4^{3-}$ ,使得 PPAFC 中产生了新一类带磷酸根的高电荷多核中间络合物,不仅具有 PAC 和 PAC 的优点,而且在一定程度上改变了聚合物的形态结构及分布。新形态主要特征是大分子、高电荷,总体形态分布更为理想,使得 PPAFC 具有更优异的混凝性能<sup>[7]</sup>。

当 PPAFC 投加量小于 10mg/L 时,随着投加量的增加,剩余含磷量逐渐减少,磷的去除率逐渐升高;当投加量为 10mg/L 时,磷的去除率高达 91.4%,PPAFC 的投加量再增大,磷的去除率升高后反而减小。主要是由于过量的混凝剂使得废水带上相反的正电荷而使得含磷废水在此稳定的结果。

综合考虑处理效果及经济等因素,确定 PPAFC 的最佳投加量为 10mg/L,此时的废水吸光度低,水中剩余磷少,水质清澈,处理效果好,出水满足国家综合排放标准中一级标准。

### 2.2 pH 值对混凝效果的影响

调节水样 pH 值,固定  $AlCl_3$ 、PAC 和 PPAFC 混凝剂投加量,静置 30min 后取样测量,考察 pH 值对含磷废水混凝效果的影响,实验结果如图 2 所示。

由图 2 可知: $AlCl_3$ 、PAC 和 PPAFC 混凝效果受 pH 影响较大,PAC 和 PPAFC 在 pH 值 5~11 间,对废水中的磷的去除率都比较高,均在 68% 以上;而  $AlCl_3$  的只在 pH 值 6~9 间有较好的混凝效果。

前期研究表明,混凝剂对磷酸盐的去除不是

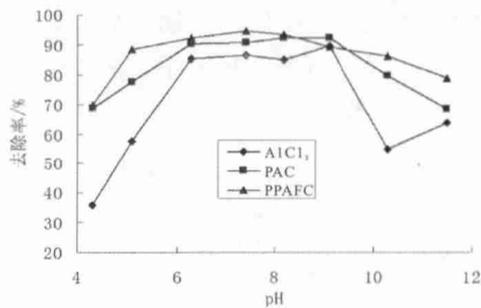


图2 pH值对混凝效果的影响

因为生成金属磷酸盐沉淀,而是一个复杂的难溶金属磷酸盐羟基络合物生成而沉淀下来的过程<sup>[8]</sup>。在pH较低条件下,AlCl<sub>3</sub>、PAC和PPAFC投加到水中,主要以低聚合度的Al<sup>3+</sup>和Fe<sup>3+</sup>离子形式存在,分子量较小,吸附和卷扫的作用弱,除磷效果较差。Elisabeth等<sup>[8]</sup>研究发现,PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>特别是正磷酸盐的去除过程中,氢氧化铝的吸附起很重要的作用。因中性和偏碱性条件下,铝盐铁盐水解成络合态高聚物,对磷有较强的吸附和卷扫作用,因而磷的去除效果较好。pH值继续升高,水中OH<sup>-</sup>离子增多,水中氢氧化铝(铁)沉淀逐渐增多,对磷的吸附性能逐渐减弱,除磷效果呈下降趋势。

对于PPAFC混凝剂,当含磷废水的pH小于7.4时,随着pH的增加磷的去除率越高,水质越清晰;当pH大于7.4时,磷的去除率略有降低;当pH为7.4时,处理效果最好,磷的去除率最高。由于原水的pH接近中性,因此选此pH值最适宜。

### 2.3 混凝时间对混凝效果的影响

固定AlCl<sub>3</sub>、PAC和PPAFC投加量,改变静置时间,考察不同的静置时间对于混凝效果的影响,实验结果如图3所示:

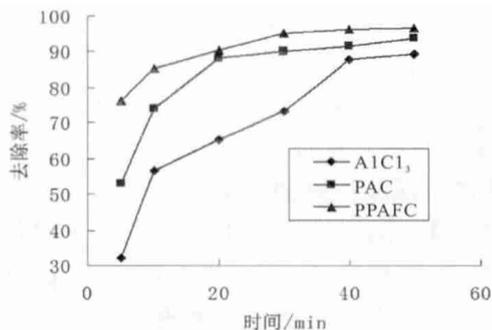


图3 静置时间对混凝效果的影响

由图3可以看出:静置时间对于AlCl<sub>3</sub>、PAC和PPAFC的混凝效果有较大的影响。三种混凝剂随着静置时间的增加,水体中剩余磷减少,磷的去除率升高,处理效果越好。三种混凝剂,AlCl<sub>3</sub>的沉

降效果最差,矾花细小,且在上清液中有较多絮体;PAC和PPAFC沉降时间相当,但PPAFC矾花体积最小且密实,上清液中细小矾花最少,出水最为清澈。对于混凝剂PPAFC,当静置时间大于30min时,磷的去除率增长缓慢,综合考虑处理效率、经济等因素,最佳静置时间为30min。

### 2.4 含磷废水浓度对混凝效果的影响

分别配置5、10、15mg/L的3种不同浓度含磷水样,pH调至7.4左右,改变PPAFC的投加量,考察模拟废水的浓度对于PPAFC的混凝效果影响,实验结果如图4所示:

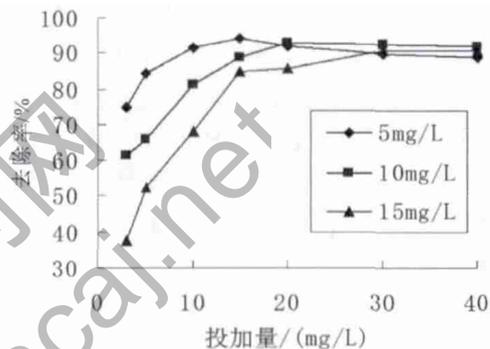


图4 含磷废水浓度对混凝效果的影响

由图4可以看出:当投加量小于15mg/L时,随废水浓度的升高,磷的去除率呈下降趋势;当投加量为15mg/L时,对于不同浓度的含磷废水均有较好的处理效果,磷的去除率均达84%以上;当投加量大于15mg/L时,不同浓度水样的除磷率持平。因此,PPAFC具有一定的耐负荷冲击能力。

### 2.5 PPAFC混凝剂的经济效益分析

在水处理实践中,除要考虑混凝性能外,废水处理成本也是一个主要因素,因此PPAFC的性价比直接影响到市场推广。调研发现生产PAFC及PAC的混凝剂工厂完全胜任生产PPAFC,且成本和PAFC相当,生产原料来源广泛,制备方法简单。由图1可知,当PPAFC投加量为5mg/L时,磷的去除率为84.2%;通过内插法可以求得当磷的去除率为84.2%时,AlCl<sub>3</sub>、PAC投加量分别为13.2mg/L、7.1mg/L。市场中含28%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的工业品PAC为1280元/t,工业品六水三氯化铝(水处理用)为750元/t,PPAFC的生产成本与PAC相当。因此,在相同处理效果时,PPAFC的单位处理成本为PAC的70%,为AlCl<sub>3</sub>的41%。并且PPAFC产生的矾花最大,絮体最为密实,沉淀速

利用 ENVISAT ASAR 数据和风场资料对渤海湾曹妃甸附近的严重输油管道泄漏事故进行了监测。2007 年利用多时相 ENVISAT ASAR 和 TerraSAR-X 数据对发生在韩国西部海域的油轮漏油事故进行了监测与评估。这些事故中,遥感都克服了天气条件的影响,为溢油应急反应决策提供了重要的技术支持。

### 2.3 固体废弃物污染监测中的应用

地面的固体废弃物由于分布零散、范围小<sup>[5]</sup>,没有独特的光谱特征。但是可通过遥感技术,在大比例尺的航空影像上,适时了解垃圾的堆放状况,如堆放点的分布,堆放点的面积、数量等。2005 年北京市利用“北京一号”,遥感反馈垃圾脏乱点,能够比较准确地识别面积在 600m<sup>2</sup> 以上的垃圾填埋点,并能通过比对提供相对可靠的监测数据,弥补了行政执法人力不足,提高了政府监管效率。

### 2.4 防灾、减灾、救灾中的应用

在自然灾害发生时,遥感技术主要起到了灾前预警、灾中跟踪、灾后评估以及提出减灾决策方案等作用。2008 年汶川大地震发生后,重灾区陷入信息隔绝状态,国土资源部第一时间紧急启用航空遥感飞机,从 6000m 高空拍摄地震灾区高精度遥感图片,捕捉地震灾害的“指纹”。航空遥感飞机成为打破大地震造成信息封锁、监测堰塞湖等次生灾害威胁的“天眼”,发挥了遥感技术无可替代的作用。2012 年重庆市首次采用无人机遥感监测技术对山地丘陵地形条件下城市建设区进行大

面积航摄<sup>[6]</sup>,通过技术处理落实地质灾害的类型、位置和影响边界,形成地质灾害遥感监测底图,并建立起全市地质灾害重点区域无人机遥感监测数据库,从而进一步加强地质灾害监控和防治,具有重要实用价值。

## 3 结束语

随着全球环境问题的日益突出,大信息量的遥感技术已成为全球环境变化监测中一种重要的技术手段,遥感技术将环境保护延伸到了人类肉眼所不能及的领域<sup>[7]</sup>,给人们观察地球开了“第三只眼”,正是遥感技术的应用使得环境保护的研究领域逐步从宏观进入近距离的研究。

## 参考文献

- [1]刘宇鹏. U-TAE 算法提取城市热岛信息的空间尺度分析[J]. 测绘通报, 2011(9): 1118-1124.
- [2]姜景山. 微波遥感信息科技发展若干问题的讨论[J]. 遥感技术与应用, 2005(1): 1-5.
- [3]刘一良. 微波遥感的发展与应用[J]. 沈阳工程学院学报, 2008(2): 171-173.
- [4]龙继恩. 微波遥感技术的应用现状综述[J]. 科技资讯, 2006(12): 9-10.
- [5]赵瑞夫. 遥感技术在环境科学中的应用[J]. 交通环保, 1981(2): 12-13.
- [6]王伟. 环境监测中遥感技术的应用[J]. 现代农业科技, 2011(22): 283-284.
- [7]康志文, 刘二东, 贾颀. 遥感技术在水环境监测中的应用[J]. 内蒙古环境科学, 2009(S1): 177-180.

(上接第 14 页)

度最快,有利于减少基建投资。因此,PPAFC 具有较优的性能价格比和较强的市场竞争力。

## 3 结论

(1) 当 pH=7.4、静置时间为 30min、PPAFC 投加量为 10mg/L 时,PPAFC 对于含磷 5mg/L 的废水有较好的混凝效果,磷的去除率高达 91.4%,出水满足国家综合排放标准中一级标准。

(2) 与 AlCl<sub>3</sub> 和 PAC 相比,PPAFC 的除磷效果最优,pH 值范围广,沉降时间短,且具有较低的单位处理成本。

## 参考文献

- [1] 汤伟真, 李风亭, 王家雷, 等. 污水处理厂出水的聚硅硫酸铝铁

混凝除磷研究[J]. 水处理技术, 2011, 37(4):72-75, 83.

- [2] 张智谋, 于静洁, 王少坡, 等. CAST 工艺不同运行模式对系统除磷性能的影响研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(12): 2697-2702
- [3] 孙晓丹, 朱骏, 陆雪梅, 等. 色酚废水的除磷预处理及工程应用[J]. 工业安全与环保, 2011, 37(3): 33-34, 63.
- [4] 金雪标, 俞勇梅, 张翼飞. 生物法与化学生物法除磷比较[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2002, 31(1):78- 82.
- [5] 徐丰果, 罗建中, 凌定勋. 废水化学除磷的现状与进展[J]. 工业水处理, 2003, 23(5): 18-20.
- [6] 曹福, 向梅, 唐玉斌, 等. 聚磷氯化铝铁混凝剂其制备方法和应用: 中国: 200910213050.7[P]. 2010. 05. 12.
- [7] 曹福, 顾竟禹, 向梅, 等. 新型混凝剂聚磷氯化铝铁表征及应用[J]. 化工环保, 2011, 31(6): 544-547.
- [8] Galarneau E, Gehr R. Phosphorus removal from wastewaters: Experimental and theoretical support for alternative mechanisms [J]. Water Research, 1997, 31(2): 328-338.