

新型除磷混凝剂的研制与应用^{*}

周寅¹ 罗春² 潘俊宇¹ 陈利祥¹ 石柳¹ 袁哲¹ 曾德芳¹

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院; 2. 武汉市环境监测中心站)

摘要 实验以处理金属表面所产生的磷化废水为研究对象, 系统地分析了在新型混凝剂的使用过程中, pH 值、温度、石灰投入量、沉降时间、助剂 A 等因素对脱磷效果的影响。结果表明, 含磷量为 18 mg/L、COD 为 300 mg/L、SS 为 150 mg/L、pH 值为 5.7~6.5 的废水, 石灰投入量为 300 mg/L、沉降时间为 10 min 左右、温度为 25℃、pH 值调节至 9.0、加入 5 mL 助剂 A 处理后, 废水中磷含量为 0.25~0.35 mg/L、COD 为 80 mg/L、SS 为 60 mg/L, 满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 中的一级标准。

关键词 磷化废水处理 石灰 混凝剂 助剂 A 影响因素 去除率

0 引言

水体富营养化是一种氮、磷等植物营养物质含量过多所引起的水质污染现象。近些年来, 江河、湖泊、海洋等水域的水质出现了渐发严重的恶化现象。而其中磷是引起水体富营养化的关键物质之一。水体一旦富营养化, 即使切断外界 N、P 等营养元素的进入也难以自净。富营养化使水丧失了应有的功能, 使水体生态环境急剧恶化。一般来讲, 当水体中磷浓度超过 20 mg/L 即可认为水体已经富营养化^[1]。水体的富营养化还将导致水中含氧量减少、水生物大量死亡, 是目前较为严重的水体污染情况之一。

太湖附近小型化工厂、喷涂厂排放污水的磷含量大多超标, 而附近农田又被施以大量磷肥。太湖夏季出现了蓝藻水华的面积大幅度扩散现象, 蓝藻基本覆盖了整个太湖, 而且爆发时间不断提前。监测数据表示, 2005 年以来, 太湖营养盐浓度持续增高, 富营养化加重趋势明显^[2], 32% 的水体水质达不到饮用水的标准; 而造成此现象的大部分原因是太湖附近众多磷化液生产厂家排放磷化废水大大超出了排放标准。太湖水磷含量严重超标对当地环境造成了极大破坏, 同时也制约了社会效益和经济效益的发展。因此, 研究废水中磷的去除问题具有非常重要的意义。

当前磷化废水的处理方法有: 微生物法、化学法、电解法、电渗析法、吸附法等^[3]。化学法处理磷化废水的材料中, 石灰的费用相对较低且高效稳定^[4], 故本次实验选取石灰为反应原料, 以处理金属表面后产

生的磷化废水为研究对象, 在保证较低成本的前提下, 通过对反应过程中 pH 值、温度、石灰投入量、沉降时间等因素的探讨, 以助剂 A 配制混凝剂。确定了一组最优反应参数, 使得处理后的污水中磷的含量为 0.25~0.35 mg/L, 达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 中的一级标准。与传统的石灰法除磷相比, 该法具有除磷效果好, 环境、经济效益更加明显的优势^[5], 因而有着更为广阔的应用前景。

本实验的重点内容是通过设计多组平行实验, 得出最佳混凝剂配方比例和除磷工艺条件, 并与目前国内一般水平对比, 从而将其应用于实际的工业生产。

1 实验部分

1.1 实验仪器

DBG-623 型同步六联混凝试验搅拌机 (江苏省金坛市医疗仪器厂), BA210 型数显式微量电子天平, 送风干燥箱, 7200 型分光光度计, XJ-III 型医用高压灭菌锅 (上海申安医疗器械厂), CS-111 自动纯水蒸馏器 (上海玻璃仪器厂), XJ-1 型 COD_{Cr} 消解装置 (广东省环境保护仪器设备厂), DR4000 COD 测定仪。

1.2 实验药剂

水溶性无机高分子助凝剂 (简称助剂 A, 自制)、石灰粉 (CaO 含量为 90%)、硫酸、过硫酸钾、抗坏血酸、钼酸铵、酒石酸锑钾、磷酸二氢钾、硫酸银、硫酸汞、重铬酸钾、1, 10-邻菲罗啉、硫酸铝钾 (以上实验药剂为分析纯)。

^{*} 基金项目: 国家大学生创新性实验计划 (GJT2007-20)

周寅, 武汉理工大学资源与环境工程学院学生。通讯地址: 武汉理工大学资源与环境工程学院, 430070

1.3 处理污水

南方某省静电喷涂厂处理金属表面后产生的磷化废水: 磷含量为 18 mg/L, COD 为 300 mg/L, SS 为 150 mg/L, pH 值 5.7~6.5; 实验室自制含磷水样: 磷含量 18 mg/L, pH 值 5.7~6.5。

1.4 实验流程

首先调节溶液的 pH 值, 随后加入石灰和助剂 A。助剂 A 的投入体积与水样体积比约为 1:40。取一定量的磷化废水, 调节其 pH 值, 并加入适量混凝剂, 进行搅拌、静置、过滤等操作后, 得到磷酸盐沉淀和一次处理液, 测定磷的浓度。

1.5 实验方法

本实验采用化学混凝沉淀法, 以石灰为沉淀剂, 并与助剂 A 复合配成新型混凝剂进行除磷实验。分别取不同的 pH 值、温度、石灰投入量、沉降时间, 对四份实验水样进行独立实验, 通过单因素分析, 确定适宜的 pH 值、温度、石灰的投入量、沉降时间, 通过对比实验, 将新型混凝剂和仅以石灰为沉淀剂除磷的效果进行比较。最终确定一组最优反应参数。

1.6 无机高分子助凝剂 A 的反应机理

向反应液中投入石灰, 在搅拌机的搅拌下, 反应逐渐完全, 加入一定量助剂 A 后, 静置一段时间。助剂 A 在水溶液中形成胶体, 与磷酸钙表面接触后, 在溶液中形成网状结构, 将磷酸钙包裹, 使其逐渐沉淀完全^[6,7]。加入助剂 A 后凝聚迅速, 且沉淀密度较大, 反应后溶液清澈, 反应液易于过滤^[8~11]。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值对磷的去除率的影响

分别取六份 200 mL 待处理废水, 磷酸根离子浓度 18 mg/L, 温度 25℃, 调节溶液的 pH 值分别为 7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0, 搅拌 10 min, 加入 5 mL 助剂 A, 静置 20 min。将实验结果绘制成图 1。

从图 1 可以看出, 在磷酸根离子浓度、温度、沉降时间确定的情况下, 当 pH 值小于 8.5 时, 反应液中磷的去除率较小 (小于 89.6%), 不适宜用于处理磷化废水; 而当 pH 值介于 9.0~9.5 之间时, 反应液中的磷的去除率相对较高 (95.4%~98.1%), 且超过 9.5 之后 pH 值的改变对磷的去除率影响不大。由反

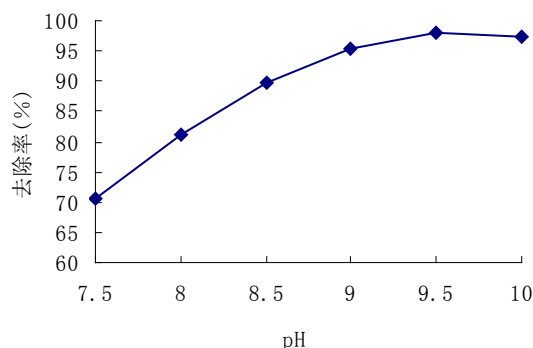
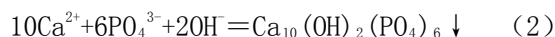
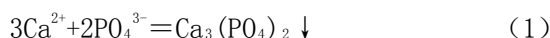


图1 pH 值对磷的去除率的影响

应方程式



可知, 当用石灰控制废水的 pH 在 9.0~9.5 时, 水中大部分的磷酸根已和钙离子发生反应生成了羟基磷酸钙沉淀; 而在 pH 值小于 8.5 时, 由于溶液中 OH⁻ 浓度较小, 生成沉淀的量就比较少。

2.2 温度对磷的去除率的影响

取 200 mL 废水六份, 其中磷酸根离子浓度 18 mg/L, 调节溶液 pH 值, 使其均为 9.0, 石灰的投入量均为 300 mg/L, 沉降时间为 10 min, 加入 5 mL 助剂 A, 静置 20 min。调节溶液的温度分别为 13℃、16℃、19℃、22℃、26℃、30℃。将实验结果绘制成图 2 所示。

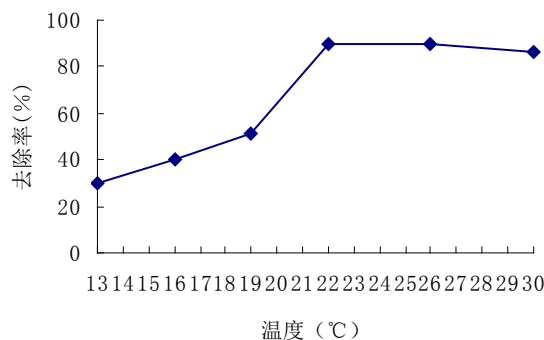


图2 温度对磷的去除率的影响

从图 2 可得, 当反应温度低于 19℃ 时, 反应不够完全, 磷的去除率较低 (低于 50.9%), 不适宜作为反应条件, 而当温度超过 30℃ 时, 磷的去除率又有所降低 (低于 86.7%), 故反应的最适宜温度为 25℃ 左右, 不低于 20℃ 且不超过 30℃。

2.3 石灰投入量对磷的去除率的影响

分别取六份待处理废水,其中磷酸根离子浓度 18mg/L,调节 pH 值 9.0,温度 25℃,搅拌反应 10min,加入 5mL 助剂 A,静置 20min。取 200mL 废水,分别投入 20、30、40、50、60、64 mg 石灰。绘制如图 3 所示曲线,显示石灰浓度对磷的去除率的影响。

PO_4^{3-} 与 Ca^{2+} 在碱性条件下生成羟基磷酸钙, PO_4^{3-} 与 Ca^{2+} 的摩尔比理论上为 3:5,在用石灰去除溶液中磷酸根的反应中,加入过量的钙和氢氧根离子会促进反应 $10\text{Ca}^{2+} + 6\text{PO}_4^{3-} + 20\text{OH}^- = \text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 \downarrow$ 朝右移动,这对去除污水中的磷酸根是有利的。但加入过多的石灰不仅增加药剂费用,而且会使污泥产量成倍增加,造成运行费用的上升。

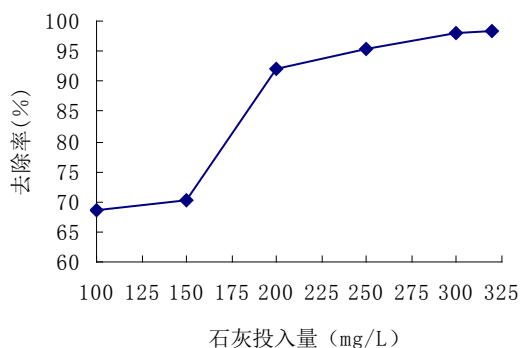


图3 石灰的投入量对磷的去除率的影响

从图3中可以看出,当石灰的投入量低于200mg/L时,废水中磷的去除率较低,而当石灰投入量在300mg/L时,废水中磷的去除率达到了98.1%,进一步投加石灰,废水中磷的去除率增加不大,此后投加过量的钙对磷的去除没有明显的促进作用。因此,选取最优石灰投入量,使其浓度保持在300mg/L。

2.4 沉降时间对磷去除率的影响

分别取六份200mL待处理废水,其中磷酸根离子浓度18mg/L,调节pH值为9.0,温度25℃,石灰投入量为300mg/L。取沉降时间分别为5min、8min、10min、13min、16min、20min,加入5mL助剂A。

从图4中可以看出,在其他反应条件均相同的情况下,处理后的磷化废水的磷浓度高低与沉降时间长短成一定的正相关性,当沉降时间控制在10min以下时,反应相对不够完全,而当沉降时间超过13min后去除率提高不大。这说明在混凝反应后废水中存在

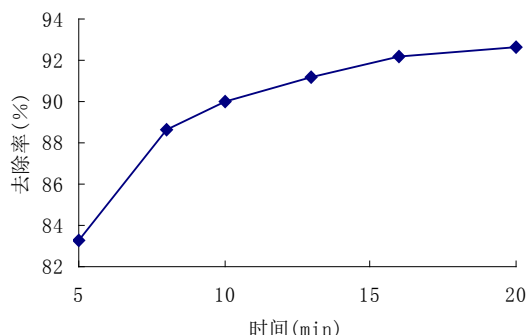


图4 沉降时间对磷的去除率的影响

较多的悬浮颗粒,悬浮颗粒中吸附,结合了一定的磷。在磷化废水处理的实际运行中,必须使这部分悬浮颗粒充分沉淀才能使出水中磷达到理想的浓度。

2.5 助剂A对磷的去除率的影响

取两份待处理废水,磷酸根离子浓度18mg/L,温度25℃,溶液的pH值为9.0,石灰投入量为300mg/L,沉降时间为10min。一份加入实验药品和5mL助剂A,另一份加入等量实验药品和5mL蒸馏水。实验结果见表1所示。

表1 助剂A对废水中磷的去除率的影响

处理方式	废水中磷的去除率 (%)	处理后水中的磷含量 (mg/L)
加入 5mL 助剂 A	98.1	0.25
加入 5mL 蒸馏水	62.1	0.65

从表1中可以看出,未加入助剂A的情况下,废水中磷的去除率较低(62.1%)。加入助剂A后,废水中的磷含量降到了0.25mg/L。说明在助剂A存在条件下,10min的沉降时间已能达到较好的除磷效果,本实验中助剂A的加入是关键,可以大大地提高磷的去除率。

2.6 运行结果

废水在pH值为5.7~6.5时,磷含量18mg/L,COD为300mg/L,SS为150mg/L,通过实验处理后,废水中磷的含量为0.25~0.35mg/L,SS为60mg/L,COD 80mg/L。磷的去除率在98.1%以上,SS的去除率达60.0%,COD的总去除率达73.3%;磷、COD、SS浓度均低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中一级标准的要求。《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)见表2所示。

表 2 污水综合排放标准

污染物	mg/L	
	一级标准	二级标准
磷酸盐 (以 P 计)	0.5	1.0
悬浮物 (SS) (其他排污单位)	70	150
化学需氧量 (COD) (其他排污单位)	100	150

2.7 与传统处理方法的比较

传统方法中污水处理成本为20~40元/吨,而采用本实验方法后降至17.6元/吨,药剂成本下降10%~20%,具有可观的经济效益。本实验方法磷的去除率在98.1%以上,而传统方法只有82.1%,前者除磷效果突出,且效果较稳定;而且采用本实验方法后,COD的去除率为73.3%,SS的去除率为60.0%,而传统方法这两者去除率一般为63.7%和50.8%;COD,SS的去除率提高10%~20%,同时,二次污染也大大降低;综合比较,本实验方法明显优于传统方法。

3 结 论

通过无机高分子助剂 A 的研发及新型混凝剂的配制,对处理金属表面后产生的磷化废水进行除磷实验,取得了良好的实验效果。本实验可得出如下结论:

◆ 最佳除磷混凝条件:溶液的 pH 值为 9.0~9.5,温度为 25℃,石灰投入量为 300 mg/L,沉降时间为 10 min 时,加入 5 mL 助剂 A。

◆ 处理效果:实验结果表明,当废水中含磷量为 18 mg/L、SS 为 150 mg/L、COD 为 300 mg/L,在最佳实验条件下,处理后废水中磷的含量为 0.25~0.35 mg/L,SS 为 60 mg/L,COD 为 80 mg/L。其中磷的去除率达到 98.1%以上。最后排放的污水中磷、COD 和 SS 的含量达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)

中的一级标准。

◆ 经济效益:目前国内磷化废水的处理费用为 20~40 元/吨,采用此方法后污水处理成本降为 17.6 元/吨。该产品具有良好的社会效益,适合应用于中小型企业。

参 考 文 献

- [1] 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
- [2] 高超,张桃林.太湖地区农田土壤磷素动态及流失风险分析[J].农村生态环境,2000,16(4):24~27
- [3] 申柠,魏永宁,杨顺生.汽车磷化废水的处理工艺研究[J].环境科学与管理,2007,32(9):115~117
- [4] 熊鸿斌,刘文清,李鸿敬.钙法处理高浓度含磷废水[J].中国给水排水,2003
- [5] 李昌耀,胡敏捷,吴洪锋,秦树林.石灰法处理磷化废水的试验研究[J].能源环境保护,2006
- [6] Fleeer G J, Lyklema J. Adsorption from Solution at the Solid-liquid Interface. San Diego: Academic Press Inc, 1983: Chapter 4
- [7] Hessenlin F Th. Adsorption from Solution at the Solid-Liquid interface. San Diego: Academic Press Inc 1983
- [8] 徐晓军主编.化学絮凝剂作用原理.北京:科学出版社,2005
- [9] 杜冬云,肖文德,张传越.含磷废水的处理[J].化学工程师,1997.43(4):51~52
- [10] 张自杰主编.废水处理理论与设计.北京:中国建筑工业出版社,2003
- [11] 左学佳.滇池生态治理工作若干问题的思考[J].中国给水排水,1999,15(12):27~30

(收稿日期 2008-03-21)

(编辑 王薇)

家电辐射对人有什么危害?

在电气化高度发展的今天,与人们日常生活密切相关的手机、对讲机、电视、电脑、电热毯、微波炉等家用电器相继进入千家万户,给人们的学习、生活带来极大的方便。但家用电器、电子设备在使用过程中都会不同程度地产生不同波长和频率的电磁波,这些电磁波无色无味、看不见、摸不着、穿透力强,且充斥整个空间,令人防不胜防,成为一种新的污染源,电磁辐射已成为当今危害人类健康的致病源之一。调查表明,在 2 毫高斯以上电磁波磁场中,人群患白血病的为正常的 2.93 倍,患肌肉肿瘤的为正常的 3.26 倍。孕妇在怀孕期的前三个月尤其要避免接触电磁辐射。因为当胚胎在母体内时,对有害因素的毒性作用比成人敏感,受到电磁辐射后,将产生不良的影响。如果是在胚胎形成期,受到电磁辐射,有可能导致流产;如果是在胎儿的发育期,若受到辐射,也可能损伤中枢神经系统,导致婴儿智力低下。

(摘自国家环境保护部网 2008-03-18)