

河道水体磷的存在形态及混凝去除效果研究

王俊岭^{1,2}, 龙莹洁², 车 武², 李圭白¹, 杨艳玲³

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 北京建筑工程学院环境能源工程学院, 北京 100044; 3. 北京工业大学建筑工程学院, 北京 100022)

摘要 研究北京转河磷的形态分布及混凝对各形态磷的去除效果。试验表明, 颗粒态总磷约占水体总磷的 67.57%, 可溶性总磷占 32.43%。从季节分布看, 总磷质量浓度在当年的 7~9 月份达到最高, 接近 270 $\mu\text{g/L}$, 在 12 月, 次年 1 月达到最低, 接近 120 $\mu\text{g/L}$ 。在混凝沉淀后各形态磷大部分得以去除, 颗粒态磷去除率达 88.8%, 缩合态磷去除率相对最低, 为 61.72%, 正磷酸盐几乎完全被去除。

关键词 地表水 磷的形态 混凝 除磷效果

中图分类号 TU991.2 **文献标识码** A **文章编号** 1004-6933(2008)05-0087-04

Existing forms of phosphorus in rivers and removal efficiency by coagulation

WANG Jun-ling^{1,2}, LONG Ying-jie², CHE Wu², LI Gui-bai¹, YANG Yan-ling³

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 3. School of Civil Engineering and Architecture, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract The distribution of various forms of phosphorus in the Zhuanhe River of Beijing was investigated. Particulate total phosphorus and dissolved total phosphorus were 67.57% and 32.43%, respectively, of the total phosphorus. Total phosphorus concentration was the highest, approaching 270 $\mu\text{g/L}$, in July, August and September, and was down to the lowest, about 120 $\mu\text{g/L}$, in December and January. The removal efficiency of phosphorus by coagulation and flocculation was studied. Experimental results show that most of the phosphorus was removed. The removal rates of particulate phosphorus and polyphosphate were, respectively, 88.8% and 61.72%, and the orthophosphate was almost totally removed.

Key words surface water; various forms of phosphorus; coagulation and flocculation; phosphorus removal efficiency

在给水处理中强化工艺条件来提高磷的去除率, 对于保证自来水的生物稳定性是必然的途径之一^[1-3]。在天然水体中, 磷以各种形态(正磷酸盐、缩合态磷、颗粒态磷等)存在, 为了有效地探索磷的去除方法, 最基本的要求是要掌握磷在天然水体中的形态分布、磷在不同季节的浓度变化、变化原因以及混凝过程对天然水体中磷的去除情况等。这些研究对于探索在给水处理中如何提高磷的去除率起到基础性作用。

1 试验材料与方法

试验原水 北京转河河水。

测定方法 总磷和各形态磷采用改进的孔雀绿法^[4]和《水和废水监测分析方法》第 4 版中的孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法。分光光度计为岛津 UV-1700 型, 混凝搅拌机为 LDZX-40C2 型。

2 试验结果与讨论

2.1 各形态磷情况

转河 2006 年 10 月水体总磷质量浓度约为

148 $\mu\text{g/L}$,符合国家规定的地表水Ⅲ类水质标准。选取不同滤膜孔径分别为 1.2、0.45、0.2 μm ,按孔径大小逐级过滤,测定滤后各形态磷浓度。检测结果如表 1 所示。该河水中,如以 0.45 μm 为界,大于 0.45 μm 的颗粒态总磷约占水体总磷的 67.57%,可溶性总磷占 32.43% (包括胶体及真溶液中的磷),可溶性正磷酸盐的质量浓度为 10.13 $\mu\text{g/L}$,只占总磷的 6.9%。缩合态磷(焦磷酸盐、偏磷酸盐、多磷酸盐和有机磷,为可溶性总磷减去可溶性正磷酸盐)的比例占 25.58%,其组成成分复杂,各种磷酸盐形态不易区分。若以 1.2 μm 为界,则小于 1.2 μm 的总磷为 60% 左右,说明原水中有一半多的磷是以纳米级颗粒存在的。

表 1 原水磷的形态及比例

滤膜孔径/ μm	质量浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	占百分数/%
< 0.20	59.66	40.33
0.20 ~ 0.45	44.00	29.75
0.45 ~ 1.20	32.33	21.86
> 1.20	11.92	8.06

由以上分析可知,因颗粒态总磷占 2/3,可溶性总磷占 1/3,且可溶性缩合态磷又占可溶性总磷的 80% 左右,如果给水工艺要去除该原水中的磷,按应受重视顺序首先为颗粒态总磷,其次为缩合态磷,然后是正磷酸盐磷。

2.2 原水总磷质量浓度随季节的变化

对转河水连续监测观察总磷随季节的变化情况,结果如图 1 所示。总磷质量浓度在 7~9 月份达到最高,接近 270 $\mu\text{g/L}$,在 12 月、次年 1 月达到最低,接近 120 $\mu\text{g/L}$ 。其中可溶性总磷和总磷的变化趋势基本一致,在夏季平均值最高,在冬季最低。从全年平均来看,颗粒态总磷仍然占的比例最高,平均占总磷的 2/3 左右,其次是缩合态磷占的比例。可溶性正磷酸盐在总磷中占有比例较小,在各个月份的质量浓度均不超过 15 $\mu\text{g/L}$ 。由图 1 知,2005 年 12 月和 2006 年 9 月相比,不但颗粒态磷(为总磷与

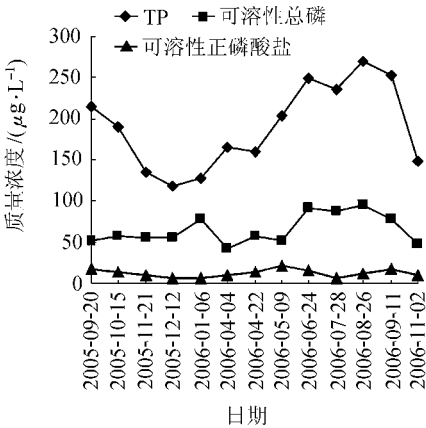


图 1 不同时间各形态磷的质量浓度

可溶性总磷之差)浓度增加了 2 倍,而且占总磷比例也由 50% 增加到 70% 以上,因此在雨季水处理工艺上应重视颗粒态磷的去除。

河流中磷形态比例及分布与补给来源、流域沿岸地质环境、生物积累程度等因素有关,另外还与水体与底泥磷的相互交换及不同形态磷之间的转换有关。夏季总磷较高,因为雨水径流为该河段磷的一个重要补给来源,夏季降雨较多,雨水中的总磷含量显著影响了该河水的总磷浓度。雨水携带入河的总磷大部分为颗粒态磷,这成为河水的颗粒态磷的主要来源。洗涤剂的流入可能是缩合态磷的主要来源。由于冬季降雨较少,一方面雨水带入总磷减少,再加上河水与底泥总磷的交换,使得水中总磷的含量较少。但冬季缩合态磷并没有随总磷的减少而减少,反而增加至占总磷的 50% 左右,说明缩合态磷的来源比较稳定。那么在给水处理中,夏季应考虑提高总磷的去除率,以使达到和冬季同样的水平,比如可以减小滤池滤速、使用除磷效果好的混凝剂等,以保证出水的生物稳定性。

2.3 降雨对总磷浓度变化的影响

在转河河段上每隔 300 m 距离选定 1、2、3 三个雨水排水口,在排放口设取样点,在雨季降雨时进行取样,取样时间为降雨过程中形成明显水流流出雨水口后 30 min。在 3 个采样点测得的 22 次降雨雨水排放口水样的总磷平均质量浓度分别为 285.26 $\mu\text{g/L}$, 647.28 $\mu\text{g/L}$, 443.19 $\mu\text{g/L}$ 。与原河水总磷浓度相比,降雨携带入河流的总磷浓度是非常高的。雨水入流总磷浓度平均为河水总磷的 2~4 倍,最高为 10 倍。因每个排放口的汇水面积特性及降雨强度等因素不同,导致每个排放口的入流总磷浓度不同。高负荷的总磷浓度出现的次数相对比较少,具有随机性。

选定 3 号取样点,在取样点旁的河中心取水样,对水体总磷在 2 次雨后变化情况进行监测,结果如图 2 所示。其中降雨 1 和降雨 2 分别为 2005 年 7 月 24 日和 15 日连续发生的两场降雨。采样点 3 的 2 条雨后总磷质量浓度曲线随时间延长均呈现降低的趋势。原始总磷质量浓度较高的下降的速度较快,原始总磷质量浓度较低的下降速度较慢,最后达至

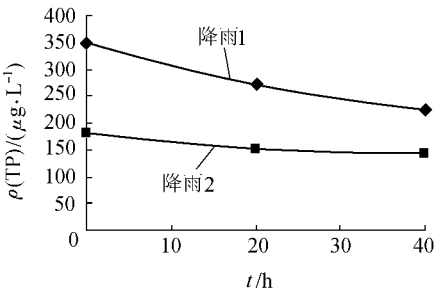


图 2 3 号取样点降雨后水体总磷质量浓度变化

平衡值。7月24日比15日的雨后总磷质量浓度平衡值要高,这也反映了雨季初期河水总磷质量浓度在不断升高。

随雨水径流进入转河的大颗粒含磷物质渐渐沉淀为底泥,其中的小颗粒和可溶性含磷物质进入水体后被稀释。河水中的磷来源复杂,除了雨水径流,还有底泥释放、水生动植物新陈代谢分解、河面降水和降尘、工业污染、生活污水等。转化途径也较多,如物理沉降、水生动植物吸收、化学与吸附沉淀等。在雨季未降雨前,水体中总磷存在一个动态平衡,但降雨导致水体中总磷浓度增大,随着时间推移会达到一个新的平衡,新平衡点又高于旧平衡点,反映了降雨也是影响河水总磷浓度变化的一个重要因素。

2.4 混凝后磷的形态分析

取转河河水,测定总磷质量浓度为167.04 μg/L,为考察混凝对磷形态的影响,将原水用超纯水稀释1倍,进行混凝沉淀试验。选择混凝剂为聚合硫酸铁。设定混凝参数:快转速 700 r/min,时间 40 s;中转速 400 r/min,时间 5 min;慢转速 80 r/min,时间 10 min 静沉 20 min。在 pH 值为 7 的情况下,聚合硫酸铁添加量为 40 mg/L,分别测量对不同形态磷的去除效果,如表 2 所示。

表 2 混凝前后磷的形态及比例

名称	混凝前		混凝后		去除率/%
	质量浓度/ (μg·L ⁻¹)	占百分 数/%	质量浓度/ (μg·L ⁻¹)	占百分 数/%	
总 磷	83.52	100.00	14.86	100.00	82.21
可溶性总磷	33.51	40.12	9.26	62.31	72.37
颗粒态总磷	50.01	59.88	5.60	37.69	88.80
可溶性正磷酸盐	9.32	11.16	0	0	100.00
可溶性缩合态磷	24.19	28.84	9.26	62.31	61.72

表 2 和表 1 相比,由于各形态磷在水中相互转化及磷的输入输出,使得磷在不同时期形态比例有小幅度变化,但幅度很微弱,没有扭转相互间的大小关系。原水颗粒态总磷占 2/3 弱,可溶性总磷占 1/3 强,可溶性正磷酸盐在 10%~11% 左右。

混凝对各种形态磷都有较好的去除效果。颗粒态磷去除率达 88.8%,原水可溶性缩合态磷去除率最低,为 61.72%,正磷酸盐几乎完全被去除。但是由于正磷酸盐在河水中的比例只占到 11%,所以这部分磷的去除对于总磷的去除贡献不大。

聚合硫酸铁的相对分子量大,絮凝能力强,矾花大,沉速快,有效 pH 值范围宽,对人体无毒,是一种较好的除磷混凝剂。由于沉淀能力强,控制其用药量一般不会造成二次污染。聚合硫酸铁水解聚的产物本质上是羟基桥连的无机高分子化合物,带正电荷。大量试验已经证实,聚合硫酸铁溶液经过一段时间的陈化,不但存在一些基本形态的 Fe³⁺、

Fe(OH)²⁺、Fe₂(OH)₂⁴⁺ 和 Fe₂O⁴⁺,还包含大量的高分子聚合物,例如 Fe₃(OH)₄⁵⁺、Fe₆(OH)₁₂⁶⁺、Fe₉(OH)₂₀⁷⁺ 等^[5],因此聚合硫酸铁能够发挥电荷中和与架桥絮凝的作用。由于在各种阴离子中,磷酸根对 Fe(Ⅲ)水解行为影响最为突出^[6-7],它可以取代与 Fe(Ⅲ)结合的部分羟基,形成碱式磷酸铁复合络合物,光谱研究发现能形成双核络合物^[8],表明 PO₄³⁻ 置换了两个相邻的 OH⁻ 官能团,并在两个 Fe³⁺ 之间形成了桥。因此铁盐不仅通过生成 FePO₄ 沉淀除磷,而且 Fe³⁺ 和 OH⁻ 及 PO₄³⁻ 之间的强亲和力,使溶液中可能会有 Fe_{2.5}PO₄(OH)_{4.5} 及 Fe_{1.6}H₂PO₄(OH)_{3.8} 等难溶复合络合物生成^[9],且生成的络合物表面有很强吸附作用,通过吸附作用可除去更多的磷。对于颗粒态磷,由于磷在悬浮颗粒中的存在状态多种多样,无机磷、有机磷、络合磷等都有一定比例,因此,当含磷悬浮颗粒接触聚铁时,不但发生化学沉淀反应,还有络合反应、吸附解吸、氧化还原反应等,当然还有静电吸附、架桥网捕等,这些共同作用下使得水中各颗粒上磷得以去除,而可溶性正磷酸盐仅靠沉淀反应就能迅速得以全部去除。

由混凝出水可知,缩合态磷比例已超过了颗粒态磷。缩合磷酸盐包括焦磷酸盐、偏磷酸盐和多磷酸盐及有机磷等。其中缩合态磷是很好的络合剂,能与钙、镁、铁等金属离子形成稳定的络合物。但缩合态磷络合剂与金属离子的实际络合量与理论值大不相同,而与金属离子的种类有关,并非等摩尔反应。缩合磷酸盐对 Fe³⁺ 的络合能力远小于理论值。缩合磷酸盐对 Ca²⁺ 的络合能力为 Fe³⁺ 络合能力的 70 倍,这种差别可能与金属离子的半径、电子层结构、电价有关。在水中钙镁离子浓度远高于铁的情况下^[10],缩合磷酸盐很难受到聚铁的影响,只能依靠在颗粒中被携带沉淀去除,这也造成聚合硫酸铁不能高效去除缩合磷酸盐。另外,有研究表明^[11],混凝对可溶性有机磷的去除率仅有 4%~22%,这些因素共同造成了缩合态磷较低的去除率。

3 结 论

a. 北京转河河水的各磷形态中,大于 0.45 μm 的颗粒态总磷约占水体总磷的 67.57%,可溶性总磷占 32.43%。长时间监测表明,总磷质量浓度在当年 7~9 月份达到最高,接近 270 μg/L,在 12 月、次年 1 月达到最低,接近 120 μg/L。

b. 降雨携带入河流的总磷浓度非常高,雨水入流总磷含量平均为河水总磷的 2~4 倍,最高为 10 倍。试验表明,在混凝沉淀后各形态磷大部分得以去除。颗粒态磷去除率达 88.8%,缩合态磷去除率

最低,为 61.72%,正磷酸盐几乎完全被去除。

参考文献：

[1] MIETTINEN I T, VARTIAINEN T, MARTIKAINEN P J. Phosphorus and bacterial growth in drinking water [J]. Appl Environ Microbial,1997,63(8) 3242-3245.

[2] 于鑫,张晓健,王占生. 磷元素在自来水生物处理中的限制因子作用 [J]. 环境科学,2003,24(1) 57-62.

[3] 桑军强,余国忠,张锡辉,等. 磷与水中细菌再生长的关系 [J]. 环境科学,2003,24(4) 81-84.

[4] 李星,聂学峰,杨艳玲,等. 孔雀绿——磷钼杂多酸分光光度法测定水中痕量磷 [J]. 哈尔滨商业大学学报,2006,21(5) 558-562.

[5] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究 [J]. 环境化学,1990,9(3) 1-12.

[6] 田宝珍,汤鸿霄. $Fe(III)$ 水解过程中无机阴离子的影响

作用 [J]. 环境化学,1993,12(5) 365-372.

[7] 田宝珍,汤鸿霄. 含磷酸盐的 $FeCl_3$ 水解溶液的化学特征 [J]. 环境化学,1995,14(7) 329-336.

[8] ROGER L P, ROGER J A. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides [J]. Soil Sci Soc Amer Proc,1975,39(5) 837-841.

[9] FYTIANOS K, VOUDRIAS E, RAIKOS N. Modelling of phosphorus removal from aqueous sand waste water samples using ferric iron [J]. Environmental Pollution,1998,101(1) : 123-130.

[10] 陈静生. 河流水质原理及中国河流水质 [M]. 北京 : 科学出版社,2006 31-34.

[11] 黄任元,曾光明,张宇. 混凝沉淀对水中微量有机磷农药的去除研究 [J]. 南华大学学报 : 自然科学版,2005,19(3) 32-35.

(收稿日期 2007-03-03 编辑 高渭文)

(上接第 86 页)

[5] 李天成,朱慎林. 电催化氧化技术处理苯酚废水研究 [J]. 电化学,2005,11(1) 101-104.

[6] COMNIELIS C, PULGARIN C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes [J]. Journal of Applied Electrochemistry,1993,23 108-112.

[7] WU Zu-cheng, ZHOU Ming-hua. Partial degradation of phenol by advanced electrochemical oxidation process [J]. Environ Sci Technol,2001,35 2698-2703.

[8] 樊彩梅,唐琦,孙彦平. 掺杂铈离子纳米 TiO_2 的制备及光催化降解水中苯酚的研究 [J]. 稀有金属,2006,30(6) : 774-778.

[9] 周广阔,冯贵颖. B、Mo 掺杂 TiO_2 光催化剂降解苯酚的研究 [J]. 西北农业学报,2006,15(6) 85-89.

[10] 田维,张洪林,蒋林时. 改性纳米 TiO_2 光催化降解苯酚活性的研究 [J]. 精细石油化工进展,2006,7(6) 4-6.

[11] GRZECHULSKA J, MORAWSKI A W. Letter to the editor : photocatalytic labyrinth flow reactor with immobilized P-25

TiO_2 bed for removal of phenol from water [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2003,46 415-419.

[12] 杨忆新,马军,张静,等. 硅胶负载纳米 TiO_2 催化臭氧氧化降解水中微量硝基苯的研究 [J]. 环境科学学报,2006,26(8) 1258-1264.

[13] 王炎,尤宏,王强. 多孔材料负载型 TiO_2 光催化剂的制备及其性质 [J]. 化学研究与应用,2003,15(1) 117-119.

[14] 杨霞. 负载型 TiO_2 催化剂催化苯酚和草酸二甲酯酯交换反应的研究 [D]. 天津 : 天津大学,2004.

[15] 竹湘锋. 有机废水的催化臭氧氧化研究 [D]. 杭州 : 浙江大学,2005.

[16] 王怡中,符雁,汤鸿霄. 甲基橙溶液多相光催化降解研究 [J]. 环境科学,1998,19(1) 1-4.

[17] KAPTIJIN J P. Ecoclear process, results from full-scale installation [J]. Ozone Sci Eng,1997,19 297-305.

[18] LOGEMANN F P, ANNEE J H J. Water treatment with a fixed bed catalytic ozonation process [J]. Water Sci Tech,1997,35 : 353-360.

(收稿日期 2007-04-24 编辑 徐 娟)

欢迎订阅 2009 年《环境监测管理与技术》
全国中文核心期刊 江苏省一级期刊

《环境监测管理与技术》是由江苏省环境监测中心和南京市环境监测中心站联合主办的集学术性与实用性于一体的环境科技双月刊,国内统一刊号 :CN 32-1418/X,国际标准刊号 :ISSN 1006-2009。本刊立足江苏,面向全国,以从事环境管理、环境监测、环境监察和环境科研、环境教学的专业技术人员、管理干部、教师及其他环境科技工作者为服务对象,辟有管理与改革、环境监察、专论与综述、研究报告、调查与评价、标准化、监测技术、污染防治技术、争鸣与探索、工作经验、知识介绍、国外环境、动态与简讯等栏目,从多角度向读者介绍国内外环境保护的新成果、新技术、新动态、新经验。

本刊邮发代号 28-341,全国各地邮局均可订阅。如漏订,可向本刊编辑部补订。本刊逢双月 25 日出版,定价为 8.00 元/期,全年定价 48.00 元。热忱欢迎新、老订户订阅。

编辑部地址 210013 南京市虎踞路 175 号 电话 : (025) 83701931
电子信箱 : HJJS@chinajournal.net.cn 传真 : (025) 83336958