



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170206

## 改性蛭石絮凝剂与 PFS 除磷效果的对比研究

王 昶, 于金鹤, 王耀琛, 曾 明, 李 丽  
(天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457)

**摘 要:** 以天然蛭石为原料, 使用硫酸改性天然蛭石, 制备无机矿物材料絮凝剂, 并且与传统 PFS 进行对比, 研究了不同浓度硫酸改性蛭石絮凝剂的絮凝效果以及对养殖废水中磷去除的影响. 研究表明: 经过质量分数为 25% 的硫酸溶液改性后, 絮凝剂具有更好的絮凝效果, 其絮凝效果是由蛭石絮凝剂中的可溶态物质和颗粒态物质协同作用的结果, 单独颗粒态物质不具有絮凝作用. 蛭石絮凝剂、可溶态物质和颗粒态物质对模拟合成废水中磷的去除率分别为 99.0%、97.6% 和 7.4%. 絮凝反应后, 6 g/L 改性蛭石絮凝剂对 250 mL 养殖废水中磷的去除率达到 95.8%, 其效果几乎与 PFS 投加量在 2 g/L 时的相同, 但蛭石絮凝剂的絮体沉降体积只占整个体积的 24%, 而传统的 PFS 的絮体沉降体积却高达 64%, 是蛭石絮凝剂絮体体积的 2.7 倍. 因此, 改性蛭石絮凝剂是一种很好的无机矿物材料絮凝剂, 具有广阔的应用前景.

**关键词:** 矿物材料; 絮凝剂; 蛭石; PFS; 养殖废水

中图分类号: TS721<sup>+</sup>.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2019)02-0035-05

## Comparison of Phosphorus Removal Effect of Modified Vermiculite Flocculant and PFS

WANG Chang, YU Jinhe, WANG Yaochen, ZENG Ming, LI Li

(College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Flocculant, an inorganic mineral material, was prepared by modifying natural vermiculite with different concentrations of sulfuric acid. The flocculation effect and phosphorus removal by the modified vermiculite flocculant were studied by comparing it with traditional polymerized ferrous sulfate (PFS). Experiments show that the vermiculite flocculant modified with 25% sulfuric acid has a better flocculation effect. The flocculation function is mainly resulted from the synergistic effect of vermiculite flocculant, soluble substances and particulate matter, and no flocculation effect is found when only individual particulate matter exists. The phosphorus removal efficiencies of synthetic wastewater by the vermiculite flocculant, soluble matter and particulate matter arrive at 99.0%, 97.6% and 7.4%, respectively. After flocculation reaction with 6 g/L modified vermiculite flocculant, the phosphorus removal efficiency in 250 mL livestock wastewater reaches 95.8%, which is close to that of 2 g/L PFS. But the volume of vermiculite floc accounts for about 24% of the total volume, while the volume of traditional PFS floc is up to 64%, being 2.7 times as large as that of modified vermiculite. Therefore, the acid modified vermiculite flocculant is assumed to be a very promising inorganic mineral material flocculant with broad application prospects.

**Key words:** mineral materials; flocculant; vermiculite; PFS; livestock wastewater

磷是组成所有生物体的基本元素之一<sup>[1]</sup>. 它是细胞结构不可或缺的组成元素, 在细胞代谢中起关键作用<sup>[2]</sup>. 由于磷不能被生物化学过程中的任何其他元素

替代, 所以人类最终需要依赖磷的可利用性<sup>[3]</sup>. 磷主要来自岩石中开采的磷酸盐, 但调查显示高磷含量的岩石在全球范围内正在逐渐枯竭, 而且磷的低效使用

收稿日期: 2017-07-12; 修回日期: 2018-02-11

基金项目: 天津市科委重大专项合作项目 ([2014]14ZCDGNC00097); 天津市农委重大专项合作项目 ([2014]201404140)

作者简介: 王 昶 (1958—), 男, 江苏人, 教授, wangc88@163.com

导致了天然水体的富营养化等问题的产生. 因此, 如何有效地回收磷引起广泛关注<sup>[4]</sup>.

养猪废水作为一种高磷含量的有机废水, 如果直接排入或随雨水冲刷进入江河湖库会引起水体富营养化, 破坏生态环境. 但如果对其进行有效的处理, 不仅可以实现磷的循环利用, 还可以减少对环境的破坏<sup>[5]</sup>. 根据畜禽养殖业污染物排放标准(GB 18596—2001), 集约化养殖废水磷的最高排放标准为 8.0 mg/(L·d)<sup>[6]</sup>. 但是目前, 大部分的养殖厂现行的厌氧发酵法只能去除部分磷, 其出水的磷浓度并不能满足排放标准的要求, 去除的磷资源也不能得到有效利用. 研究表明, 絮凝处理能够进行有效的固液分离, 被认为是一种高效的废水深度处理方法<sup>[7-8]</sup>. 但是, 畜禽废水深度处理过程中会消耗大量的絮凝剂, 并且产生较多的絮体体积, 形成较高的使用成本和后期处理费用. 通常所使用的絮凝剂大多数是无机絮凝剂 PAC、PFS 以及复配的絮凝剂, 因其自身毒性、絮体沉降物难以应用、易于产生二次污染等因素限制了其在实际中的推广应用<sup>[9]</sup>. 因此, 如何有效地去除并解吸回收养殖废水中的磷, 实现磷的再循环是一个意义重大的课题. 在此基础上, 寻找一种适用范围广且经济可行的高效除磷工艺和除磷材料, 对养殖废水污染和水体富营养化控制具有重大意义. 无机矿物材料蛭石是一种价格低廉、无毒环保黏土矿物, 故可作为一种潜在的磷肥.

本研究使用自制的酸改性蛭石絮凝剂, 对高磷含量的养殖废水进行处理, 以传统除磷絮凝剂 PFS 作

为参考, 研究不同酸浓度改性蛭石絮凝剂的除磷效果及蛭石絮凝剂中可溶态物质和颗粒态物质对除磷效果的影响, 探讨 pH 对蛭石絮凝剂和 PFS 除磷效果的影响, 考察蛭石絮凝剂投加量对实际养殖废水中磷的去除率的影响, 为今后无机矿物材料絮凝剂实际应用提供基础数据.

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与仪器

实验所用蛭石矿物材料产自中国石家庄. PFS、抗坏血酸、钼酸铵、硫酸、重铬酸钾、硫酸银, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所. 养殖废水来自于宁河县某养猪场的厌氧消化液废水, 其水样呈黑色黏稠状, 有难闻的臭味, 浓度高, 水质指标数据见表 1. 该养殖废水 COD、SS、TP 含量均较高, 是一种典型的难处理废水. 模拟合成养殖废水由 381.6 mg KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、2.8 g NH<sub>4</sub>Cl、5.67 g NaHCO<sub>3</sub> 和 1 L 蒸馏水组成. 该模拟废水中 TP 含量为 87 mg/L, 与实际养殖废水中的 TP 含量相同, pH 与实际养殖废水相同.

JJ-4 型六联同步混凝搅拌机, 金坛市城西瑞昌实验仪器厂; pH3210 型精密酸度计、Turb 550 型便携式浊度仪, 德国 WTW 公司; 立式压力蒸汽灭菌锅, 上海博迅实业有限公司; 紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; 尼龙过滤器, 天津博纳艾杰尔公司.

表 1 养猪废水水质指标

Tab. 1 The livestock wastewater quality indicators

pH	TP/(mg·L <sup>-1</sup> )	TN/(mg·L <sup>-1</sup> )	COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	SS/(mg·L <sup>-1</sup> )	浊度/NTU	电导率/(mS·cm <sup>-1</sup> )
8	87	854	4 791	2 014	300	8.54

### 1.2 实验方法

改性前, 对蛭石进行简单的预处理. 将蛭石矿物材料置于粉碎机中研磨, 并通过 200 目(76 μm)的样品筛, 在室温下密封保存. 通过加入不同质量分数的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液改性蛭石(EV), 从而获得实验用的蛭石絮凝剂(A-EV), 其方法可参考文献[8]. 絮凝剂实验具体操作如下: 取 250 mL 模拟废水或原水置于 500 mL 的烧杯中, 然后加入一定量的经过酸改性的蛭石絮凝剂, 200 r/min 快速搅拌 3 min, 40 r/min 慢速搅拌 7 min. 搅拌结束后静置 30 min, 对水样上清液中的总磷含量进行测定. 随后, 将反应液倒入 250 mL 的量筒中进行沉降实验, 目视检测蛭石絮凝

剂的沉降性. 选用 PFS 絮凝剂以同样的方式对水样进行处理, 进行对比实验.

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸改性蛭石絮凝剂对除磷效果的影响

研究<sup>[10]</sup>表明养殖废水的含磷量因养猪方式、饲料、用水量等因素的不同而存在差异, 大约在 80 ~ 160 mg/L 之间, 养殖废水的 pH 的范围是 4.5 ~ 8.5. 因此, 为了扩大絮凝剂的适用范围, 实验过程中先使用了含磷量为 200 mg/L、pH 为 8 的模拟合成废水筛选硫酸质量分数对养殖废水除磷效果的影响.

取 100 mL 模拟合成废水置于 250 mL 的烧杯中, 投加 1 g 改性后蛭石絮凝剂, 进行絮凝实验, 待其沉降后, 取上清液测定其中的磷含量, 结果如图 1 所示。

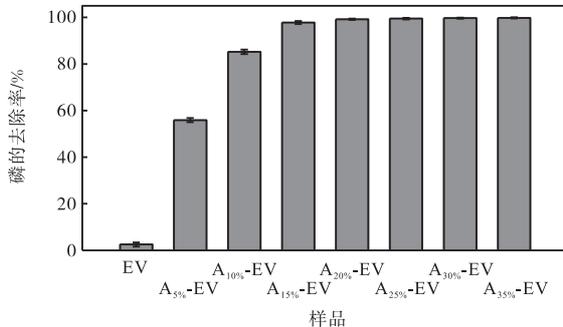


图 1 不同质量分数的  $H_2SO_4$  改性蛭石絮凝剂对磷的去除率的影响

Fig. 1 Effect of different mass fraction of  $H_2SO_4$  modified vermiculite flocculant on phosphorus removal efficiency

由图 1 可知: 未经酸改性的蛭石几乎没有絮凝效果, 溶液反而因蛭石的添加而变得浑浊, 但随着不同质量分数硫酸溶液的改性, 溶液中产生了絮凝现象, 对磷的去除率逐渐增加. 质量分数为 25% 的硫酸溶液改性的蛭石絮凝剂对磷的去除率可达到 99.8%, 具有非常好的去磷效果. 当硫酸质量分数高于 25% 时, 蛭石絮凝剂的除磷效果几乎没有增加, 因此综合考虑选择质量分数为 25% 的硫酸溶液改性蛭石来制备除磷絮凝剂。

质量分数为 25% 的硫酸溶液改性前后蛭石絮凝剂的化学成分分析结果见表 2。

表 2 EV 和 A-EV 颗粒的化学成分

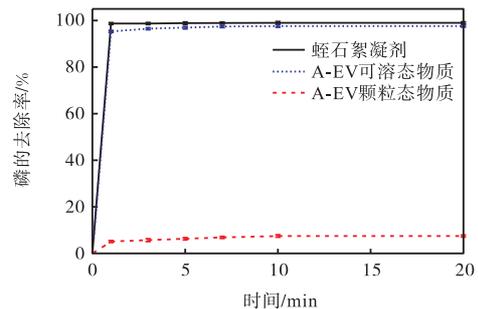
Tab. 2 Chemical composition of EV and A-EV particles

样品	质量分数/%						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
EV	18.4	42	12.7	11.8	2.02	3.67	2.24
A-EV	11.2	27	8.04	7.3	1.17	2.35	0.76
样品	质量分数/%						
	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	PbO	其他	
EV	1.18	—	0.03	0.06	—	5.82	
A-EV	0.74	30.4	0.02	—	—	11	

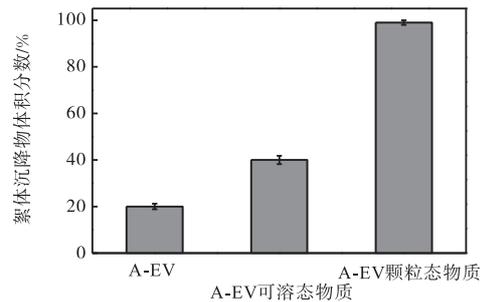
天然蛭石具有较高的铝含量和铁含量, 改性后蛭石絮凝剂总的组成变化是  $SO_4^{2-}$  的增加引起的, 而其他组成成分只是含量上发生变化, 但种类上并未发生变化, 故其他组分与未改性的蛭石是相同的. 其中可溶态物质也会随着硫酸质量分数的增加而增加, 质量分数为 25% 硫酸改性后的蛭石絮凝剂中的可溶态物质含量为 45%, 而颗粒态物质为 55%。

## 2.2 蛭石絮凝剂中可溶态物质和颗粒态物质的除磷效果的影响

硫酸改性的蛭石絮凝剂经过分离后可以得到可溶态物质和颗粒态物质. 养殖废水模拟合成废水中的磷含量为 87 mg/L, pH 为 8. 取 250 mL 模拟合成废水, 分别加入蛭石絮凝剂 6 g/L、可溶态物质 2.7 g/L 和颗粒态物质 3.3 g/L, 不同状态物质对养殖废水模拟合成废水的磷去除率及除磷后絮体沉降物体积如图 2 所示。



(a) 磷的去除率



(b) 絮体沉降物体积分数

图 2 A-EV、A-EV 可溶态物质和 A-EV 颗粒态物质的磷去除率及除磷后絮体沉降物体积分数

Fig. 2 Phosphorus removal efficiency and sedimentation volume fraction after removal of phosphorus of A-EV, A-EV soluble substances and A-EV particulate substances

蛭石絮凝剂、可溶态物质和固体颗粒态物质对磷的去除率分别为 99.0%、97.6% 和 7.4%。蛭石絮凝剂和可溶态物质呈现相同的除磷效果, 而固体颗粒态物质除磷效果差, 这说明蛭石絮凝剂中可溶态物质具有很好的除磷作用. 从图 2(b)中可以看到: 虽然在蛭石絮凝剂的上清液和可溶态物质的上清液中表现出相同的除磷效果, 但可溶态物质的沉降效果远不如蛭石絮凝剂的沉降效果; 因颗粒态物质不能产生絮凝作用, 所以除磷效果差并且使反应液呈现浑浊状态. 但颗粒态物质与可溶态物质的结合在絮凝过程中起到了一个很重要的协同作用, 有力地促进了絮凝和沉

降. 因为颗粒态物质具有很大质量力, 可以发挥助凝剂的作用, 吸附絮体从而形成更大的絮体, 并且在颗粒态物质的重力作用下加速了絮体沉降, 因此固体颗粒物质起着吸附和沉降的重要作用, 促进絮凝过程, 为后续分离提供有利条件.

### 2.3 pH对蛭石絮凝剂除磷效果的影响

由取样来的养殖废水可知, 其 pH 为 8, 但养殖废水会因养殖方式的不同以及饲料、粪便的混入而具有不同的 pH<sup>[11]</sup>. 为了研究不同 pH 下蛭石絮凝剂的絮凝效果, 调整养殖废水的模拟合成废水的 pH, 在相同条件下, 使用蛭石絮凝剂和传统 PFS 絮凝剂进行实验, 向 250 mL 养殖废水中分别加入 6 g/L A-EV 和 2 g/L PFS, 对比其效果, 结果如图 3 所示. 由图 3 可知: 蛭石絮凝剂的除磷效果随 pH 的变化情况与 PFS 基本相同, 最佳适用范围为 6~10. 即使 pH=3 时, 蛭石絮凝剂与无机 PFS 对磷的去除率仍然可达 73% 左右; 当 pH 高于 6 且低于 9 时, 蛭石絮凝剂的除磷效率都很好, 可达到 99.0%, 与 PFS 有相同的效果; pH 再增加, 絮凝效果将会有所下降, 所以蛭石絮凝剂较为适合 pH 范围为 6~9.

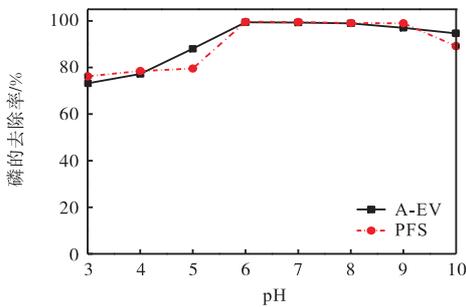


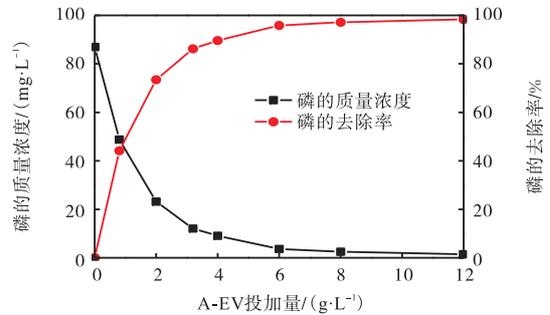
图 3 不同 pH 下 PFS 和 A-EV 的磷的去除率

Fig. 3 Phosphorus removal efficiency of PFS and A-EV at different initial pH values

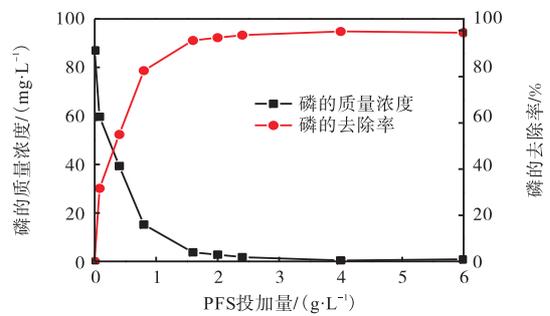
### 2.4 蛭石絮凝剂投加量对实际养殖废水中磷的去除率的影响

为便于与 PFS 对比, 同时考察了蛭石絮凝剂以及 PFS 投加量对磷的去除率的影响, 结果如图 4 所示. 由图 4 可知: 不论是改性蛭石絮凝剂, 还是传统 PFS, 随着投加量的增加, 磷的去除率起初都是显著增加的, 上清液中磷的含量逐渐减少, 然后变化缓慢. 当蛭石絮凝剂投加量为 6 g/L 时, 磷的去除率达到 95.8%, 废水中磷的质量浓度从初始的 87 mg/L 下降至 3.64 mg/L, 随后投加量继续增加, 去除率增加极为缓慢. 当投加量为 12 g/L 时, 去除率达到 98.4%, 上清液中磷的质量浓度降为 1.44 mg/L. PFS 在磷的

去除率上表现更好, 当 PFS 投加量为 2 g/L 时, 磷的去除率可以达到 96.84%, 上清液中磷的质量浓度仅有 2.8 mg/L, 但絮凝沉降后上清液与沉淀物的分离也极为重要.



(a) A-EV



(b) PFS

图 4 A-EV 和 PFS 的不同投加量对磷的去除率的影响  
Fig. 4 Effects of different dosage of A-EV and PFS on phosphorus removal efficiency

向 250 mL 养殖废水中分别加入 6 g/L A-EV、3 g/L A-EV 与 1 g/L PFS、2 g/L PFS, 考察不同絮凝剂的磷去除率及除磷后絮体沉降物体积分数, 结果如图 5 所示.

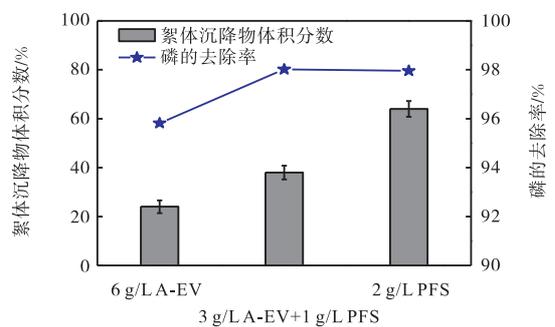


图 5 投加 6 g/L A-EV、3 g/L A-EV + 1 g/L PFS、2 g/L PFS 后, 沉积物体积分数的对比  
Fig. 5 Comparison of volume fraction of sediment after adding 6 g/L A-EV, 3 g/L A-EV + 1 g/L PFS and 2 g/L PFS

由图 5 可知: 传统 PFS 絮凝剂虽然具有絮凝作

用,但絮凝效果并不好,当完全沉降结束后,上清液只占36%,而絮体体积却占64%,很难分离。相比之下,蛭石絮凝剂不仅沉淀速度快而且最终的絮体体积只占24%,而上清液体积占76%。综合对比磷的去除效果,蛭石絮凝剂要比传统PFS絮凝剂在处理养殖废水除磷过程更占有实际应用的竞争力。虽然蛭石絮凝剂的投加量远大于PFS絮凝剂,但蛭石属于天然矿物材料,来源广,价格便宜,具有很大的竞争力。另外,图5还表示了蛭石絮凝剂投加量为6 g/L, PFS投加量为2 g/L时,最佳投加量复合沉降后的状态,从两者复合的效果来看,此时的絮体沉降物体积分数不是两者算术平均值44%,而是38%,小于二者加和的一半。二者复合的除磷机理可能是PFS的网捕作用和蛭石絮凝剂的化学沉降作用共同发生的结果,并且蛭石絮凝剂颗粒物质具有一定的质量力,起到压缩絮体体积的作用,从而使得絮体体积小于二者加和的一半。这进一步证明了蛭石絮凝剂与传统PFS复合使用能产生一个很好的协同效应。蛭石絮凝剂中的可溶性物质主要是酸改性蛭石后溶出的可溶性盐,这些盐与养殖废水中的磷可能会发生化学反应生成磷酸铁、磷酸铝、磷酸钙等沉淀。絮凝剂中颗粒态物质占55%,它们的质量大而且密度大,在絮凝过程中易于吸附絮体,加速了絮体的沉降,有助于絮凝过程,表现出一种很好的协同效应。有关这方面的机理,还有待于今后的深入研究。

### 3 结 论

使用硫酸改性天然蛭石制备而成的无机矿物材料絮凝剂与传统PFS进行对比研究。结果表明:

(1) 改性蛭石絮凝剂的絮凝效果受酸浓度的影响,质量分数为25%的硫酸溶液处理的蛭石絮凝剂更具有竞争力。

(2) 质量分数为25%硫酸溶液改性的蛭石絮凝剂及其他可溶态物质和颗粒态物质单独对模拟合成废水中磷的去除率分别为99.0%、97.6%和7.4%。蛭石絮凝剂的絮凝效果是可溶态物质和颗粒态物质协同作用的结果。

(3) 蛭石絮凝剂的絮体沉降体积只占整个体积的

24%,而传统的PFS的絮体沉降体积却高达64%,是蛭石絮凝剂絮体体积的2.7倍。

(4) 蛭石絮凝剂对养殖废水pH的适应性较广,更为适合的pH范围为6~9,当投加量为6 g/L时对磷的去除率可达到95.8%。

### 参考文献:

- [1] Kuroda A, Takiguchi N, Gotanda T, et al. A simple method to release polyphosphate from activated sludge for phosphorus reuse and recycling[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2002, 78(3): 333-338.
- [2] 韩伟铖,颜成,周立祥. 规模化猪场废水常规生化处理的效果及原因剖析[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(5): 989-995.
- [3] Lee C S, Robinson J, Chong M F. A review on application of flocculants in wastewater treatment[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2014, 92(6): 489-508.
- [4] 田怀凤,徐田,高威,等. 猪场处理废水施用对机插水稻产量形成和氮素利用的影响[J]. *中国土壤与肥料*, 2017(2): 120-125.
- [5] 卢信,罗佳,高岩,等. 畜禽养殖废水中抗生素和重金属的污染效应及其修复研究进展[J]. *江苏农业学报*, 2014, 30(3): 671-681.
- [6] Gan F, Zhou J, Wang H, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite[J]. *Water Research*, 2009, 43(11): 2907-2915.
- [7] 魏锦程,高宝玉,王燕,等. 聚合铁复合絮凝剂用于城镇纳污河水化学强化处理的性能及机理研究[J]. *精细化工*, 2008, 25(2): 171-176.
- [8] 王昶,林鹏,豆宝娟,等. 黏土矿物为原料絮凝剂的制备及应用研究[J]. *天津科技大学学报*, 2015, 30(1): 62-66.
- [9] Okano K, Uemoto M, Kagami J, et al. Novel technique for phosphorus recovery from aqueous solutions using amorphous calcium silicate hydrates (A-CSHs) [J]. *Water Research*, 2013, 47(7): 2251-2259.
- [10] 赵国华,陈贵. 养猪废水处理与资源化利用的研究进展[J]. *四川环境*, 2015, 34(6): 156-161.

责任编辑:周建军