

二级生化出水化学法深度除磷实验

方华¹ 万震¹ 江玗¹ 冯锡杰¹

摘要

以二级生化出水为对象,采用4种常规除磷剂开展了化学法深度除磷和投药量经验系数法研究.研究表明,FeCl₃在pH为7.5、投加量为6.5 mg/L条件下,Al₂(SO₄)₃在pH为6、投加量为3.75 mg/L条件下,可使出水总磷小于0.5 mg/L,且处理费用低廉,是生化出水深度除磷的适宜药剂. FeCl₃在除磷的同时,对COD也具有较好的去除效果,可作为总磷和COD均超标的二级生化出水深度处理的有效途径.投药量经验系数法可根据原水和出水的磷质量浓度,估算出除磷剂投加量,在工程实践中具有较大的参考价值.

关键词

二级生化出水;化学除磷;投药量经验系数

中图分类号 X703.1

文献标志码 A

0 引言

磷作为引发水体富营养化的主要因素,已成为当前水污染防治中最为敏感的环境因子,执行着极为严格的排放限值要求.如,新建城镇污水处理厂必须按照《城镇污水处理厂污染物排放标准(GB 18918—2002)》中一级A的要求实施工程建设^[1],江苏、浙江等地区新制定的地方标准中也对总磷排放浓度限值做了更高的要求^[2-3].而另一方面,作为现有污水处理厂主体的二级生化处理工艺,其对磷的去除存在方法学上的局限性,仅通过生化处理很难达到新标准限值(总磷(TP)质量浓度由1 mg/L提高到0.5 mg/L)^[3]的要求.因此,必须辅以深度除磷技术,强化除磷效果.目前应用较多的深度除磷工艺主要有化学法和生物法两类.相比生物除磷,化学除磷具有效果好、操作简便等优势,更适宜在生化出水深度除磷中应用^[4-5].

本研究以二级生化出水为对象,采用4种常规除磷剂开展化学法深度除磷的系统研究,改进了化学除磷投加量计算方法,以期除磷剂的选择及其应用条件的优化提供技术依据和参考.

1 材料与方法

1.1 实验废水

实验所用水样取自某污水处理厂二级生化出水.实验期间,主要水质指标如表1所示.

表1 实验水样水质指标

Table 1 Quality of wastewater sample

pH	总磷/(mg/L)	COD _{Cr} /(mg/L)	总氮/(mg/L)	氨氮/(mg/L)
7.8~8.2	1.3~1.6	66~79	15.0~16.5	5.5~6.5

1.2 实验药剂

实验所用除磷剂分别为市售三氯化铁(FeCl₃)、氯化钙(CaCl₂)、硫酸亚铁(FeSO₄)以及硫酸铝(Al₂(SO₄)₃).如无特殊说明,实验中药剂投加计量均以金属元素质量浓度计.

1.3 实验方法

混凝实验在250 mL烧杯中进行.先加入水样200 mL,按要求调整pH值,投加除磷剂,置于六联搅拌机,先快速搅拌(300 r/min)

收稿日期 2012-05-08

资助项目 江苏省自然科学基金(BK20100592);江苏省高校自然科学基金基础研究计划(08KJB610006)

作者简介

方华,男,博士,副教授,主要研究方向为污水处理与资源化技术. fanghua@nuist.edu.cn

1 min,再慢速搅拌(100 r/min)15 min后停止搅拌,静置30 min,取上层清液分析测定。

1.4 分析方法

总磷采用钼锑铵分光光度法测定,总氮采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定,氨氮采用水杨酸-次氯酸盐分光光度法测定,COD采用快速密闭催化消解法测定^[6]。

2 结果与讨论

2.1 pH值对除磷效果的影响

pH值对各药剂除磷效果的影响如图1所示。可以看出,随pH值变化,各种除磷剂除磷效果表现出较大的差异: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的除磷效果总体呈现出先上升后下降的趋势,在pH值为6的时候去除率最高,可达90%左右; FeCl_3 的除磷效果变化幅度不大,但当 $\text{pH} > 8$ 后呈现下降趋势;中性、高剂量投加条件下可获得较好的去除率($> 80\%$); FeSO_4 和 CaCl_2 的除磷效果均随pH值增加而上升,但两者均须在较高pH条件下才有较好的除磷效果;同种药剂投加量的差异对除磷效果的影响并不显著。本研究中,如需使出水TP质量浓度 $< 0.5 \text{ mg/L}$,则要求去除率要高于70%,但 FeSO_4 和 CaCl_2 分别在pH值大于10、11.5后才能达到该处理效果,这在很大程度上限制了此2种除磷剂的二级出水深度处理中的应用。

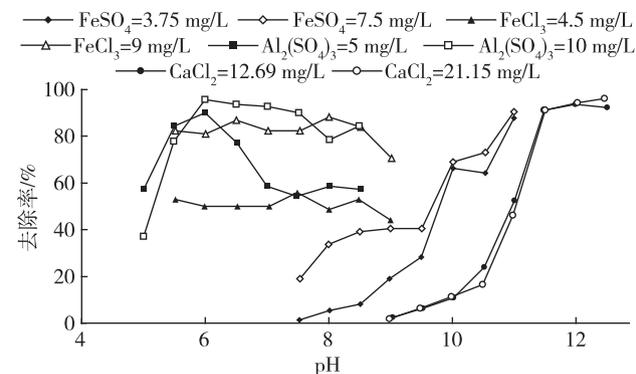


图1 pH值对除磷效果的影响

Fig. 1 Effect of pH on phosphorus removal

2.2 投药量对除磷效果的影响

优化pH条件下,投药量对各药剂除磷效果的影响如图2所示。由图2可知, FeSO_4 、 FeCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 3种药剂的除磷效率均随投加量的增大而呈现先上升而后趋于平缓的趋势。投加 FeCl_3 约 6.5 mg/L 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 约 3.75 mg/L 、 FeSO_4 约 7.5 mg/L 时,去除率可达70%左右,出水TP质量浓度 $< 0.5 \text{ mg/L}$ 。

CaCl_2 受投加量的影响不大,表明投加剂量不是影响该药剂除磷效果的主要原因。 CaCl_2 投加量对磷去除率的影响较小的原因可能是二级生化出水中原本就含有一定量的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等离子,可在高pH值时与 PO_4^{3-} 形成沉淀,使得水样中的磷被去除。总体而言,提高投加量均能一定程度上提高去除率,并获得较好的去除效果,因此,应根据二次出水深度除磷目标和除磷剂种类,确定适宜的投加剂量。

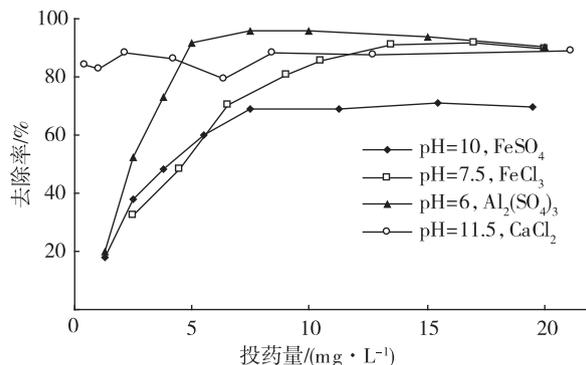


图2 投药量对除磷效果的影响

Fig. 2 Effect of dosing on phosphorus removal

2.3 对有机污染物和氮的去除效果

以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 为除磷剂,分别在pH值为6和7.5条件下进行化学除磷实验,同步测定出水中COD、总氮(TN)、氨氮质量浓度,并计算去除率,结果如图3所示。

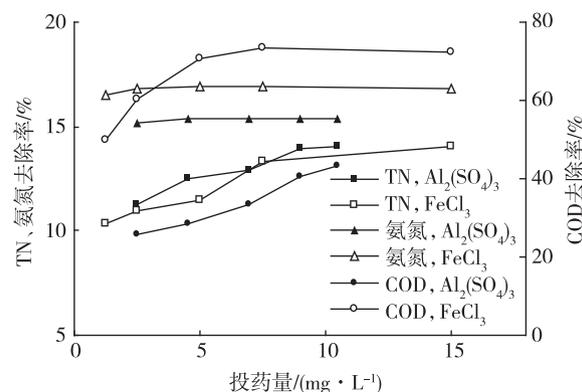


图3 TN、氨氮、COD的去除效率

Fig. 3 Removal rates of TN, $\text{NH}_3\text{-N}$ and COD

FeCl_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 对二级生化出水中总氮、氨氮的去除效果均较差,仅为10%~15%左右,但对COD均有显著的去除效果,分别可达70%和40%左右。如考虑出水满足TP质量浓度 $< 0.5 \text{ mg/L}$, FeCl_3 对COD的去除率可达到73.3%,而 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的去

除率为 43.3%。这表明, FeCl_3 对有机污染物的去除效果远好于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 其作为除磷剂能同步实现 COD 的高效去除, 因此, 可作为 TP 和 COD 均超标的二级生化出水深度处理的有效途径。

2.4 投药量计算

本研究采用改进的投药量经验系数(β)^[7]的方法进行化学除磷剂投药量计算。首先通过不同 TP 质量浓度原水化学除磷试验, 建立 β 值和出水 TP 质量浓度的关系曲线, 如图 4 所示, 再根据待处理废水 TP 质量浓度和出水 TP 质量浓度要求, 查 β -TP_{出水} 关系图, 通过内插法确定 β 值, 最后由 β 值和原水 TP 质量浓度即可计算出投药量。例如, 原水 TP 质量浓度为 2.0 mg/L, 出水 TP 质量浓度为 0.5 mg/L, 选用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为混凝剂, 则由图 4 可得 β 值为 4.3, 再由 β 乘以 TP 的摩尔数就可得到铝盐的摩尔数, 则需铝盐投加量为 7.5 mg/L。该法能直观地反映投药量与磷去除率的关系, 结果虽较为粗略, 但大大简化了除磷剂投加量的确定过程, 对于工程实践具有较大参考价值。

2.5 技术经济比较

由于 CaCl_2 和 FeSO_4 在 pH 值较高时才能取得较好的除磷效果, 除磷后还需将 pH 值调节至中性才可排放, 使得实际操作过程复杂且增加了药剂费用, 不宜用于二级生化出水深度除磷。而 FeCl_3 和

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 在中性条件下即能获得良好的除磷效果, 可直接用于二级生化出水处理, 操作简便、适用性好, 故优选这 2 种药剂进行技术经济比较。根据市售药剂价格, 结合前文处理效果, 估算 2 种药剂除磷药剂费用, 结果如表 2 所示。

由表 2 可知, FeCl_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的吨水处理药剂费用接近, 对于 TP 在 1.5 mg/L 左右的二级生化出水, 深度除磷后使出水 TP 质量浓度 < 0.5 mg/L 时, 药剂费用均不超过 0.02 元, 较为低廉。此外, 水中残余的铝离子会对人体健康产生危害, 而 FeCl_3 则可能导致出水色度的增加, 这也进一步表明, 在实际应用中除磷剂适宜投加剂量的确定非常重要。

3 结论

1) 二级生化出水化学除磷实验表明, FeCl_3 在 pH 为 7.5、投加量为 6.5 mg/L 条件下, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 在 pH 为 6、投加量为 3.75 mg/L 条件下, 出水总磷质量浓度 < 0.5 mg/L, 且处理费用低廉, 可作为生化出水深度除磷的适宜药剂广泛使用, 而 CaCl_2 和 FeSO_4 只有在高 pH 值条件才能获得较好的除磷效果, 实用性较差。

2) 相比 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 在除磷的同时, 对 COD 也具有较好的去除效果, 可作为 TP 和 COD 均超标的二级生化出水深度处理的有效途径, 而二者

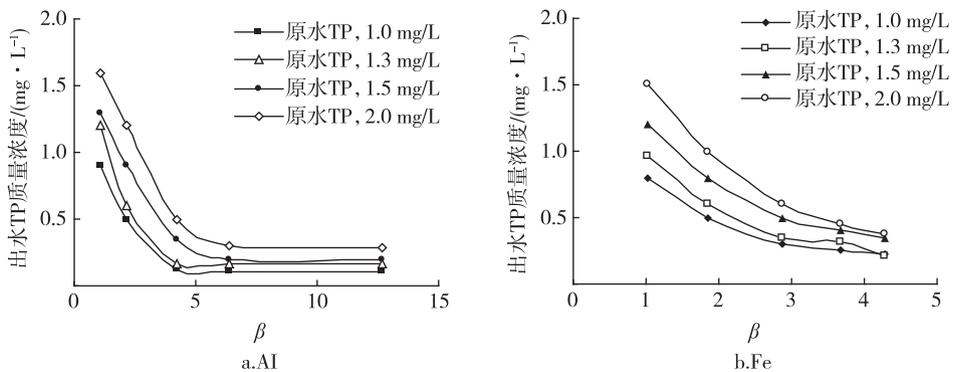


图 4 β 与 TP 质量浓度关系曲线

Fig. 4 Relationship of β -TP_{effluent}

表 2 除磷剂技术经济比较

Table 2 Technical and economical comparison of phosphorus removal agents

混凝剂	质量分数/%	价格/(元/t)	磷去除率/%	pH	投药量/(mg/L)	费用/(元/t _{废水})
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98	3 000	65 ~ 75	7.5	6.5	0.019 9
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	15.6	800	65 ~ 75	6.0	3.75	0.019 2

注: 原水 TP 质量浓度约为 1.5 mg/L, 出水 TP 质量浓度低于 0.5 mg/L。

对总氮、氨氮去除效果均不理想。

3) 采用改进的投药量经验系数(β)法,可根据原水和出水的磷质量浓度,估算去除磷剂投药量。投药量确定过程大为简化,在工程实践中具有较大的实用价值。

参考文献

References

- [1] 国家环境保护总局. GB 18918—2002 城镇污水处理厂污染物排放标准[S]. 北京:中国环境科学出版社,2002
Ministry of Environmental Protection of the PRC. GB 18918—2002 Discharge standard of pollutants for municipal wastewater treatment plant[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002
- [2] 江苏省环境保护厅. DB 32/1072—2007 太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值[S]. 2007
Environmental Protection Department of Jiangsu Province. DB 32/1072—2007 Discharge standard of main water pollutants for municipal wastewater treatment plant & key industries of Taihu area[S]. 2007
- [3] 潘理黎,王玲,郑海军,等. 城镇污水处理厂尾水深度化学除磷试验研究[J]. 水处理技术,2011,37(6):50-

53,58

PAN Lili, WANG Ling, ZHENG Haijun, et al. Experimental study on enhanced removal of phosphorus from effluents in municipal wastewater treatment plant by chemical precipitation [J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(6): 50-53, 58

- [4] Degaard H. Optimized particle separation in the primary step of wastewater treatment[J]. Wat Sci Tech, 1998, 37(10): 43-53
- [5] Jiang J Q, Graham N J D. Pre-polymerized inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation a review [J]. Water SA, 1998, 24(3): 237-245
- [6] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社,2002
State Environmental Protection Administration " Determination Methods for Examination of Water and Wastewater" Editorial Board. Determination methods for examination of water and wastewater[M]. 4th Ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002
- [7] 唐建国,林洁梅. 化学除磷的设计计算[J]. 给水排水, 2000, 26(9): 17-21
TANG Jianguo, LIN Jiemei. Calculation of chemical P removal[J]. Water & Wastewater Engineering, 2000, 26(9): 17-21

Advanced chemical dephosphorization of secondary effluent from wastewater treatment plant

FANG Hua¹ WAN Zhen¹ JIANG Hong¹ FENG Xijie¹

1 School of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

Abstract Chemical dephosphorizations by four kinds of agents for secondary biochemical effluent were carried out and dosing experience coefficient was investigated. The results showed that when $\text{pH} = 7.5$, FeCl_3 dosage is 6.5 mg/L , and $\text{pH} = 7.5$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dosage is 3.75 mg/L , the effluent TP is less than 0.5 mg/L . These two flocculants possessed the advantages of good effect, low cost and easy operation. In addition, FeCl_3 was able to reduce COD effectively with TP removal simultaneously. Therefore, FeCl_3 can be used to treat the secondary biochemical effluent which TP and COD level are impermissibly high. The method of dosing experience coefficient can calculate the quantity of reagent added by the phosphorus concentration of inflow and effluent. It is very useful for phosphorus removing projects.

Key words secondary biochemical effluent; chemical dephosphorization; dosing experience coefficient