



化学混凝对两级曝气生物滤池出水的除磷效果研究

李伟伟¹, 高宝玉¹, 许春华¹, 卢佳², 邱继彩¹, 岳钦艳¹

(1 山东大学 环境科学与工程学院, 山东 济南 250100; 2 清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 为解决两级曝气生物滤池处理城市污水时除磷效果欠佳的问题,采用化学混凝工艺对其出水进行处理,以聚合硫酸铁(PFS)为絮凝剂,通过烧杯试验考察了PFS投量及助凝剂聚丙烯酰胺(PAM)对除磷效果的影响,并通过中试考察了混凝、沉淀、过滤工艺的除磷效果。结果表明,PAM的助凝作用并不明显,单独投加130 mg/L的PFS即可使出水TP < 1 mg/L。在生物处理单元稳定运行的情况下,中试工艺的PFS投量在90~95 mg/L时可使出水TP < 1 mg/L,总铁 < 0.5 mg/L。

关键词: 化学除磷; 混凝; PFS; PAM; 中试; 快滤池

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2007)05-0054-05

Study on Chemical Coagulation Process for Phosphorus Removal from Effluent of Two-stage Biological Aerated Filter

LI Wei-wei¹, GAO Bao-yu¹, XU Chun-hua¹, LU Jia², QIU Ji-cai¹, YUE Qin-yan¹

(1 School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China; 2 Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: To solve low phosphorus removal efficiency of two-stage biological aerated filter in treating municipal wastewater, the chemical coagulation process was used to treat its effluent. Polyferric sulfate (PFS) and polyacrylamide (PAM) were chosen as coagulant and coagulant aid respectively in jar tests, and the effects of dosages of PFS and PAM on chemical phosphorus removal were studied. The phosphorus removal efficiencies of coagulation, sedimentation and filtration processes were investigated through pilot-scale test. The results show that dosing PAM can not improve coagulation efficiency of PFS; the effluent TP is less than 1 mg/L when using PFS of 130 mg/L alone in jar tests. Under the condition of stable operation of the biological treatment unit, the effluent TP and total iron are less than 1 mg/L and 0.5 mg/L respectively when the dosage of PFS is 90-95 mg/L in the pilot-scale test.

Key words: chemical phosphorus removal; coagulation; PFS; PAM; pilot-scale test; rapid filter

两级曝气生物滤池(BAF)串联工艺对有机物和氮的去除效果较好,但除磷效果不理想,为此采用两级BAF后接化学混凝除磷联合工艺,通过实验室小

试和现场中试考察了聚合硫酸铁(PFS)的混凝除磷效果和连续运行时混凝、沉淀、过滤工艺的除磷效果,为化学除磷在污水再生回用中的推广提供参考。

1 试验部分

1.1 实验室小试

1.1.1 仪器与试剂

ZR4-6型混凝试验搅拌机;WFZ756型紫外/可见分光光度计;YXQG02型电热式蒸汽消毒器。

PFS(Fe^{3+} 含量 $\geq 22\%$);聚丙烯酰胺 PAM(含固量为 $90\% \sim 95\%$); $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AR); $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (AR);抗坏血酸 (AR)。

1.1.2 试验方法

于快速搅拌下 (200 r/min)向 500 mL 水样中加入一定量的 PFS(或 PFS和助凝剂),继续快搅 1 min ,再慢搅 (60 r/min) 10 min ,最后静置沉淀 10 min ,取上清液测定 TP、磷酸盐、铁含量和色度。其中 TP及磷酸盐的测定采用钼锑抗分光光度法;色度的测定采用铂钴标准比色法;总铁的测定采用邻菲罗啉分光光度法^[1]。

1.2 中试研究

1.2.1 工艺流程

中试地点在淄博市北郊污水处理厂的细格栅间,设计流量为 $1\text{ m}^3/\text{h}$,试验流程见图 1。

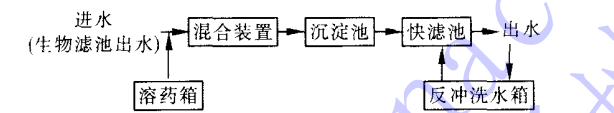


图 1 化学混凝除磷工艺流程

Fig 1 Schematic diagram of chemical coagulation process in phosphorus removal

混合装置采用管道静态混合器,水头损失为 6 kPa ;沉淀池为钢板结构,钢板厚度为 4 mm ,池体尺寸为 $1.8\text{ m} \times 0.4\text{ m} \times 0.95\text{ m}$,设计水力停留时间为 45 min ;快滤池为全钢结构,直径为 400 mm ,总高度为 3.1 m ,其中超高为 0.3 m 、滤层上水深为 1.5 m 、填料层为 0.8 m 、承托层为 0.5 m ;采用石英砂滤料,粒径为 $0.5 \sim 1.0\text{ mm}$ 。

1.2.2 进水水质

试验进水为两级曝气生物滤池出水,含磷量较高且波动较大,TP为 $1.51 \sim 12.7\text{ mg/L}$,磷酸盐/TP值为 $0.60 \sim 0.76$,出水的矿化度较高,适于化学除磷。

2 结果与讨论

2.1 小试结果与讨论

2.1.1 PFS投加量对除磷效果的影响

试验用水水质:磷酸盐浓度为 9.81 mg/L , TP

浓度为 10.46 mg/L ,色度为 45 倍,浊度为 4.54 NTU 。不同 PFS投加量下对总磷和磷酸盐的去除效果如图 2 所示。

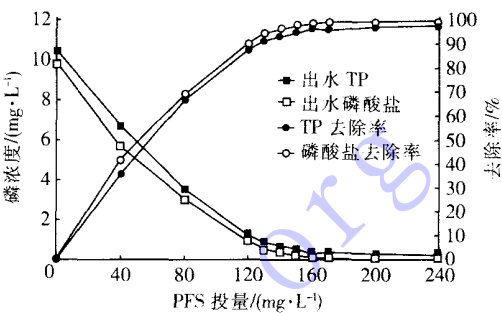


图 2 PFS 投加量对除磷效果的影响

Fig 2 Effect of different dosages of PFS on phosphorus removal

图 2 表明,在试验的投量范围内, PFS 的除磷效果显著:投量为 130 mg/L 时对 TP 和磷酸盐的去除率均大于 90% ,出水 TP $< 1\text{ mg/L}$,可达到《城市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T 19923—2005)的要求。从图 2 还可以看出,在低投加量下,出水的 TP 和磷酸盐浓度随 PFS 投量的增大而急剧下降,当 PFS 投量 $\geq 120\text{ mg/L}$ 时,下降趋势逐渐平缓。这是因为当铁盐投量过高时,虽然增加了水中络合铁离子的数量,但架桥所需的表面吸附活性点位却减少了,同时由于同种粒子间的排斥作用而出现的分散稳定现象,使铁盐与磷酸根生成的细小絮体较难沉降,导致 TP 和磷酸盐去除率难以进一步提高^[2]。

试验中发现,随着 PFS 投量的增加,出水中剩余铁含量逐渐升高(见表 1)。

表 1 PFS 投加量对出水色度和剩余铁含量的影响

Tab 1 Effect of PFS dosage on color and residual iron

PFS 投加量 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	120	130	140	150	160	170
色度 / 倍	30	30	20	25	25	25
残铁量 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.72	0.81	0.90	0.99	1.09	1.07

综合考虑除磷效果和残铁量,认为 PFS 投量不宜过高,试验确定 PFS 的最佳投量为 130 mg/L 。从表 1 中的数据可以看出,在 130 mg/L 的 PFS 投量下,残铁量为 0.81 mg/L ,仍然较高,可见仅仅通过静置沉淀并不能保证出水铁含量保持较低的水平,需要通过延长沉降时间或串联其他工艺(如过滤)进一步去除水中的残铁。由表 1 还可以看出,随着 PFS 投量的增加,出水色度并没有增大,均在 30 倍以下。



2.1.2 增投聚丙烯酰胺对 PFS除磷效果的影响

分别选择阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM)、阴离子聚丙烯酰胺 (APAM) 和非离子聚丙烯酰胺 (PAM) 作为助凝剂与 PFS 混合均匀后同时投加进行试验。当 PFS 投量为 140 mg/L 时, 不同剂量的 CPAM、APAM 和 PAM 对 PFS 除磷效果的影响见图 3。

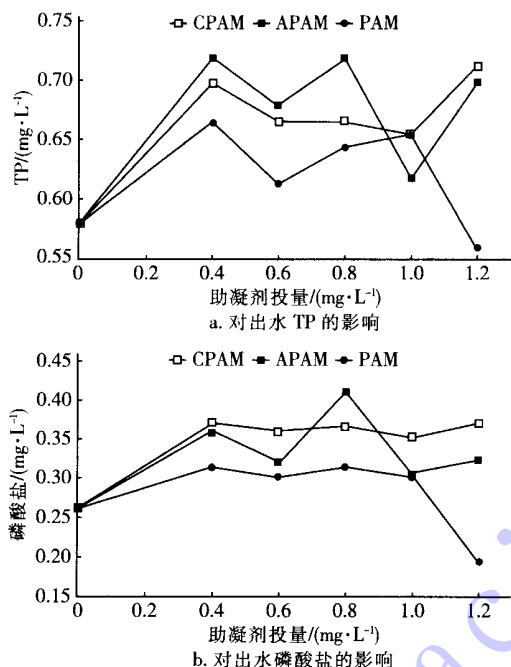


图 3 助凝剂投加量对 PFS 除磷效果的影响

Fig 3 Effect of coagulant aids on phosphorus removal with PFS

由图 3 可以看出, CPAM 和 APAM 的加入并没有起到任何助凝作用, 反而增加了出水的 TP 和磷酸盐浓度。出水中的磷含量与 PAM 投量间无明显的相关性。有研究表明, 在一定条件下, 磷酸盐沉淀中化学药剂的水解产物与磷酸盐发生化学吸附并进行络合反应形成络合物的共同沉淀作用是去除水中磷酸盐的主要途径^[3,4]。CPAM 与 PFS 同时投加时, 带正电的 CPAM 会吸附 PO_4^{3-} 从而影响 $FePO_4$ 沉淀的生成; 另外由于同电荷的排斥作用, CPAM 很难与吸附有 PO_4^{3-} 又带有残留正电荷的多核氢氧化铁或部分水解的聚铁盐接触并结合在一起, 从而失去了其吸附架桥作用。因此, CPAM 的加入不仅没有起到助凝作用, 反而降低了 PFS 的除磷效果。APAM 与 PFS 同时投加时, 带负电的 APAM 与部分带正电的聚铁盐结合在一起, 一方面阻碍了铁盐与 PO_4^{3-} 反应, 另一方面也降低了 APAM 吸附 $FePO_4$ 及其他

形式铁的磷酸盐沉淀的可能。所以, APAM 的加入对 PFS 除磷也没有帮助。

PAM 的加入对 PFS 除磷的影响和 APAM、CPAM 的有所不同。当 PAM 投量 ≤ 1 mg/L 时, PAM 的加入没有起到助凝作用反而使出水的磷含量升高, 这可能是因为 PAM 的投量不足从而使吸附架桥作用不明显, 且由于 PAM 的粘滞性使得生成的微小絮体无法在短时间内有效沉降; 当 PAM 投量 > 1 mg/L 后, 出水磷含量开始降低, 投量达到 1.2 mg/L 时, 出水磷含量低于单独使用 PFS 时的出水含磷量, PAM 表现出了一定的助凝作用。虽然如此, 但 1.2 mg/L 的 PAM 投量使混凝的药剂成本有较大增加, 且相应的助凝效果并不明显。因此在单独使用 PFS 即可达标的情况下, 不宜采用 PAM 助凝。

2.2 中试结果与讨论

2.2.1 连续运行时的出水水质

连续性试验结果表明, 化学除磷单元的运行效果与生物处理单元的出水水质密切相关, 当生物处理单元稳定运行时, 两级曝气生物滤池的出水 TP 可稳定至 3~4 mg/L, 磷酸盐/TP 值稳定在 0.6~0.7, 在此基础上连续投加混凝剂, 当 PFS 投加量控制在 90~95 mg/L 时出水水质即可达到要求且可保证较低的残铁浓度, 从而实现无在线监测系统时除磷单元的的稳定运行。图 4 为连续运行时某周期内的出水 TP 和残铁情况, 该周期的进水 (即两级曝气生物滤池出水) TP 较低, 平均为 3.86 mg/L, PFS 投量为 93 mg/L。

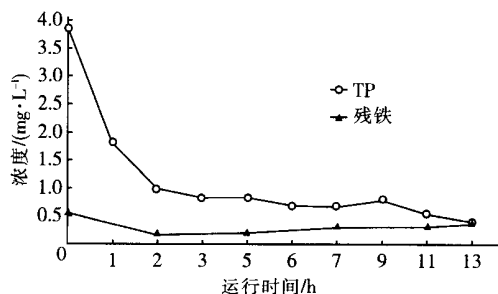


图 4 PFS 投加量为 93 mg/L 时的连续运行情况

Fig 4 Continuous operation with PFS dosage of 93 mg/L

由图 4 可知, 在启动后 2 h 左右, 出水 TP < 1 mg/L, 且随运行时间的延长, 出水 TP 浓度越来越低, 运行周期末的出水 TP < 0.5 mg/L; 此外由于石英砂的过滤吸附作用, 在投加铁盐絮凝剂的情况下, 出水铁含量也低于进水的且始终保持在 0.5 mg/L

以下 (由于进水中的铁含量较高且回用时对铁含量的要求不高,故试验要求出水残铁 $<0.5\text{ mg/L}$,略高于再生水回用作冷却水时的建议标准 0.3 mg/L)。

试验中发现,在进水 TP 含量增大 (工业含磷废水排入)或生物滤池运行不稳定 (反冲洗前后)时, $90\sim95\text{ mg/L}$ 的 PFS 投量无法保证出水 TP 满足要求。当进水 TP 为 7.42 mg/L 、投加 95 mg/L 的 PFS 时,出水 $\text{TP} > 1\text{ mg/L}$,这是因为 PFS 是通过与磷酸根反应生成磷酸铁或羟基磷酸铁沉淀并与水分离从而使水中的磷得以去除的,若原水 TP 突然升高,则生物处理单元无法利用过量的磷,也无法较多地将聚磷酸盐、有机磷等转化成磷酸盐,这表现为二级生物滤池出水的磷酸盐 /TP 值减小,此时铁盐虽然对磷酸盐的去除率较高,却不能很好地去除以非磷酸盐形式存在的磷,极低的残铁量 ($0.05\sim0.2\text{ mg/L}$) 也说明了 95 mg/L 的 PFS 投量对含磷量高的进水处理能力不足。为了去除多余的磷,需加大混凝剂投量,充分利用混凝剂的絮凝作用进一步去除非溶解性磷,但絮凝作用不同于化学反应,混凝剂的投量与进水 TP 浓度并无线性关系,需通过试验确定^[5]。试验表明,对于 TP 含量较高或变化幅度较大的进水,采用 150 mg/L 的 PFS 投加量可以保证出水 TP 达标,试验结果如表 2 所示,试验中发现加大 PFS 的投量后,絮体的生成量明显增加,快滤池的反冲洗周期大大缩短,残铁量也较高。

表 2 PFS 投加量为 150 mg/L 时的连续运行情况

Tab 2 Continuous operation with PFS dosage of 150 mg/L

运行时间 /h	1	2	4	5	6	7	8
出水 TP/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.02	0.87	0.77	0.40	0.54	0.22	0.31
残铁量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.31	0.46	0.53	0.59	0.64	0.74	0.77

在无法实现连续监测的情况下,为保证出水水质,将按 TP 浓度最高时对应的需药量投加 PFS,这样不仅会造成药剂的浪费,还会增加污泥产量并使出水残药量增大,所以有效地控制加药量不仅可确保出水 TP 浓度满足要求,而且可节省药剂费和运行费。国外一般采用在线测定 PO_4^{3-} -P 的方法实现对化学除磷过程的自动调节。试验中可在二级曝气生物滤池出水处在线测定磷浓度,据此确定混凝剂投加量,并在混合器进水处进行加药,从而使整个加药系统对磷浓度的变化迅速做出反应。另外,若对回用水的铁含量有较高要求则需进一步除铁。由于

PFS 是三价聚铁盐,生物处理出水中的铁也几乎全部以三价铁离子的形式存在 (Fe^{2+} /总铁 ≈ 0.1),因此只需再经一次过滤便可利用三价铁离子的水解絮凝和石英砂的吸附过滤作用使之得以有效去除。试验证明,经快滤池过滤后水中的铁含量可由 0.56 mg/L 降至 0.19 mg/L ,去除率达 66%。在这种情况下可以设计滤料级配不同、处理能力相同的两个快滤池串联运行,以达到同时除磷除铁的目的,并通过选择合理的滤料级配来延长快滤池的反冲洗周期。

2.2.2 快滤池的反冲洗周期和污泥处理

试验期间,正常情况下快滤池的反冲洗周期为 $12\sim14\text{ h}$,当 PFS 投量 $>100\text{ mg/L}$ 时,由于生成的絮体量增多,快滤池反冲洗周期缩短至 $8\sim10\text{ h}$ 。反冲洗耗时为 8 min ,冲洗水量为 $8\text{ m}^3/\text{h}$ 。

化学污泥的生成量随加药量的不同在 3% ~ 5% 之间浮动 (处理 100 m^3 水产生 $3\sim5\text{ m}^3$ 的污泥),其中大部分的化学污泥在沉淀池内沉降去除,其余的则在快滤池内被截留去除。现场采用微电脑定时自控开关使沉淀池底部的排泥管每隔 1.5 h 打开 1 min ,以模拟实际应用中连续排泥的情形。

经测定,污泥的含水率在 98% 左右,脱水性能良好,可与活性污泥或初沉污泥混合处理以提高后两者的脱水性能,也可单独处理,经浓缩、脱水、干化后外运。

2.2.3 成本核算

化学处理系统的处理成本是整个污水运行维护费用的重要组成部分,包括药剂费、电费、人工费、维护费以及污泥处理处置的费用,其中药剂费用所占比例较大。PFS 的价格为 1600 元/t ,稳定运行下的投加量为 95 mg/L ,故药剂费用为 0.152 元/m^3 ;加药泵的额定功率为 0.025 kW ,若电价按 $0.579\text{ 元/(kW}\cdot\text{h)}$ 计算,则电费为 0.014 元/m^3 。故稳定运行状态下的处理费用为 0.166 元/m^3 ,加上所增加的化学污泥处理处置费用及其他费用,经粗略估计,该化学混凝沉淀系统的运行费用约为 $0.25\sim0.30\text{ 元/m}^3$,占整个处理系统 (两级曝气生物滤池 + 化学混凝 + 快滤池 + 紫外消毒)运行费用的 35%。因此寻找更为合适的药剂以降低药剂费用和减少污泥量将成为进一步的研究方向。

3 结论

采用化学混凝工艺处理两级曝气生物滤池



(上接第 57页)

的出水以强化其除磷效果,小试结果表明,单独投加 130 mg/L 的 PFS 即可使出水 $TP < 1 \text{ mg/L}$, 增投 PAM 并无明显助凝作用。

中试结果表明,在生物处理单元稳定运行的情况下, PFS 投加量在 90 ~ 95 mg/L 时,采用混凝、沉淀、过滤工艺可以保证出水 $TP < 1 \text{ mg/L}$, 达到《城市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T 19923—2005)的要求。

在稳定运行的情况下,快滤池的反冲洗周期为 12 ~ 14 h; 沉淀池采用连续排泥,污泥的脱水性能良好。

化学混凝除磷工艺的运行成本约为 0.25 ~ 0.30 元 / m^3 , 需寻找更为廉价有效的混凝剂以降低运行成本。

参考文献:

- [1] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法 (第 4 版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [2] 王立立, 刘焕彬, 胡勇有, 等. 生活污水处理后的铁盐混凝除磷试验研究 [J]. 环境污染与防治, 2002, 24 (6): 361 - 365
- [3] 王立立, 张娜, 胡勇有. 生活污水化学强化混凝除磷试验研究 [J]. 工业水处理, 2006, 26 (3): 26 - 30
- [4] 邱维, 张智. 城市污水化学除磷的探讨 [J]. 重庆环境科学, 2002, 24 (2): 81 - 84
- [5] 段瑞文. 化学辅助除磷在改良 A^2O 工艺中的应用 [J]. 中国给水排水, 2005, 21 (8): 94 - 96

电话: (0531) 88364832

E - mail: bygao@sdu.edu.cn

收稿日期: 2006 - 10 - 05