

某典型城市污水处理厂除磷药剂的选择与效能分析

马永明¹, 李伟²

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 北京恩菲环保股份有限公司, 北京 100038)

[摘要] 以北方某典型城市污水处理厂 AAO 处理工艺为背景, 通过小试实验对比了氯化亚铁、三氯化铁和聚合氯化铝的除磷效果。结果表明在混凝剂投加量为 30 mg/L 的情况下, 氯化亚铁对总磷 (TP) 的去除率最高, 可以达到 91% 左右。以小试实验结果为依据, 将 30 mg/L 的氯化亚铁投加至生产现场的曝气池中。发现连续投加氯化亚铁 58 h 后, 出水 TP 维持在 0.37~0.44 mg/L, 水质稳定达标; 停止投加药剂 68 h 后, 出水 TP 恢复到 2.07 mg/L 左右, 这表明氯化亚铁是一种有效的除磷药剂。

[关键词] 污水处理厂; 水质达标排放; 生物除磷; 化学除磷

[中图分类号] X703

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2022)06-0067-04

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2022.06.010

0 前言

水是人类的宝贵资源, 是生命之源泉, 但我国水污染非常严重, 其主要的污染之一为磷污染。由于人类社会活动的迅速发展和环保强度加剧, 大量的含磷生活污水、工业废水排入江河湖泊中, 增加了水体营养物质的负荷, 从而引起水体中藻类与水生植物异常繁殖, 即水体的富营养化^[1]。化学沉淀法作为一种污水处理方法, 在 19 世纪后期, 曾经广泛被英、美等国采用, 但不久就因引入了新的化学物质、药剂消耗量大、运行费用高、产生的化学污泥易造成二次污染等原因, 被生物处理方法所代替^[2]。但近

20 年来, 为更好地控制水体富营养化对排放污水中的磷浓度控制愈加严格, 以至生物除磷方法有时难以企及, 化学沉淀法因此重新得到关注。

北方某城市污水处理厂日处理污水量为 4 万 m³/d, 采用目前较为流行的 AAO 工艺, 工艺流程如图 1 所示。在进水 TP 为 5.0 mg/L 左右的情况下, 由于平均泥龄在 15 d 左右, 生物除磷效果不佳。近年该地区对出水指标作出进一步规定, 要求出水水质达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) 一级 A 标准 (以下简称“国标一级 A 标准”)。然而, 运行结果表明单独利用生物除磷难以达标排放, 因此需要补充化学强化除磷工艺。

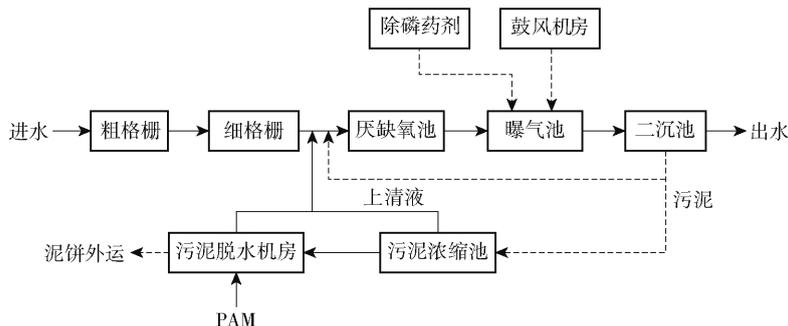


图 1 污水厂处理工艺流程图

[收稿日期] 2022-06-22

[作者简介] 马永明 (1983—), 男, 山西祁县人, 高级工程师, 硕士, 主要从事给排水设计及研究工作。

[引用格式] 马永明, 李伟. 某典型城市污水处理厂除磷药剂的选择与效能分析[J]. 有色设备, 2022, 36(6): 67-70.

本文选用了几种水处理中常用的化学药剂, 选择价格最低的氯化亚铁进行小试试验, 得出最佳投加浓度, 然后用此投加浓度对比三种药剂的除磷效果, 选出最佳除磷药剂后将其应用于实际生产中, 考察投加药剂后出水 TP 达标所需的水力停留时间。

1 试验材料与方法

1.1 水样样品采集

水样取自污水处理厂细格栅后出水,并取相同体积的回流污泥与其配制而成,以期达到与实际生产相似的运行工况。混合液上清液中 TP 浓度在 4.5 ~ 5.3 mg/L 之间。

1.2 除磷药剂

(1) 聚合氯化铝(1 g/L),采用约含 10.0% Al_2O_3 的液体聚合氯化铝(GB15892—2003)配制而成。

(2) 三氯化铁溶液(1 g/L),采用约含 40% FeCl_3 的液体三氯化铁(GB4482—93)配制而成。

(3) 氯化亚铁溶液(1 g/L),采用约含 30% 的液体氯化亚铁配制而成。

1.3 实验方法

生产现场厌/缺氧池的水力停留时间为 2.92 h,好氧池为 13.6 h。小试实验时按比例缩短水力停留时间,混合搅拌采用人工搅拌方式,搅拌时间 10 min、曝气 50 min、沉淀 30 min。

取生产现场回流污泥与细格栅出水,按照污泥回流比为 100% 进行操作,即将 5 L 进水与 5 L 回流污泥混合,投加混凝剂后进行曝气(溶解氧浓度控制在 2 mg/L 以下)。反应 50 min 后停止曝气,开始静止沉淀过程。30 min 后在液面下 1 cm 处取上清液,测量其中的 TP 浓度。

2 试验结果分析

2.1 投加浓度的选择

氯化亚铁是目前污水强化除磷中的性价比较高的化学药剂,因此本研究首先选取氯化亚铁作为目标除磷剂,通过小试实验选取适宜的投加浓度。分别向污水中投加 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L 的氯化亚铁进行试验,并测定其对污水中 TP 浓度的影响。由图 2 可知,随着氯化亚铁投加量的增加,出水中的磷浓度呈现出先快速下降后缓慢下降的趋势,投加氯化亚铁达到 30 mg/L 时,出水总磷即可达到 0.5 mg/L 以下。考虑到水处理成本,故选定 30 mg/L 的投加浓度作为化学除磷的经济投加量。

2.2 聚合氯化铝除磷机理及效果

铝盐除磷的原理一般认为是:一方面 Al^{3+} 与 PO_4^{3-} 反应,另一方面, Al^{3+} 首先水解生成单核络合

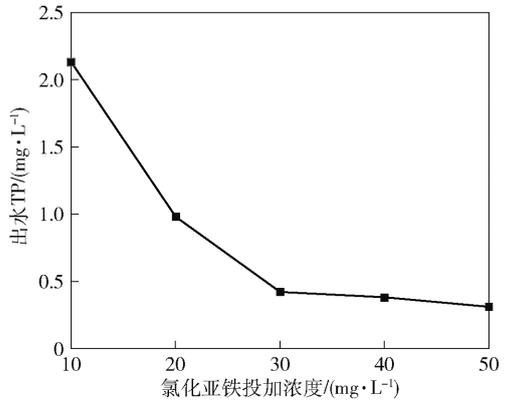


图2 氯化亚铁投加浓度除磷效果

物,如 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, 并通过碰撞进一步缩合形成多核络合物 $\text{Al} \cdot n(\text{OH})_m^{(3n-m)+}$, 这些铝的多核络合物迅速吸附水体中带负电荷的杂质,促进了胶体和悬浮物等快速脱稳、凝聚和沉淀。铝盐适用的 pH 为 5.0 ~ 8.0^[4]。

由图 3 可知,当原水中 TP 浓度为 4.9 mg/L 时,投加 30 mg/L 聚合氯化铝后,出水 TP 降低至 0.58 ~ 0.67 mg/L,去除率在 87% 左右,且出水色度较小。尽管如此,出水磷浓度高于国标一级 A 排放标准(0.5 mg/L),不能满足达标排放的要求。

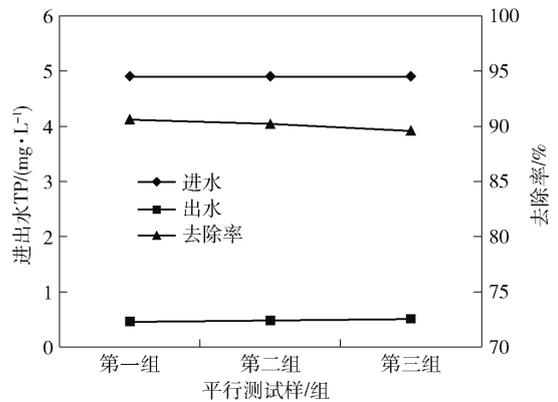


图3 聚合氯化铝加除磷效果

2.3 三氯化铁除磷机理及效果

在向污水中投加三氯化铁后, Fe^{3+} 一方面与磷酸根生成难溶盐,另一方面可发生强烈水解,并在水解的同时发生各种聚合反应,生成具有较长线性结构的多核羟基络合物。这些含铁的羟基络合物能通过电中和、吸附架桥及絮体富集作用,使胶体凝聚,再通过沉淀分离将磷去除,铁盐最佳使用的 pH 为 8 左右^[3]。因三氯化铁与磷结合力强且易

于沉淀,目前已经成为实际污水处理厂中较常用的除磷药剂。

从图4可知,投加30 mg/L三氯化铁后,水中TP浓度由4.9 mg/L降为0.46~0.51 mg/L,去除率在89%~91%之间,出水基本满足国标一级A排放标准。

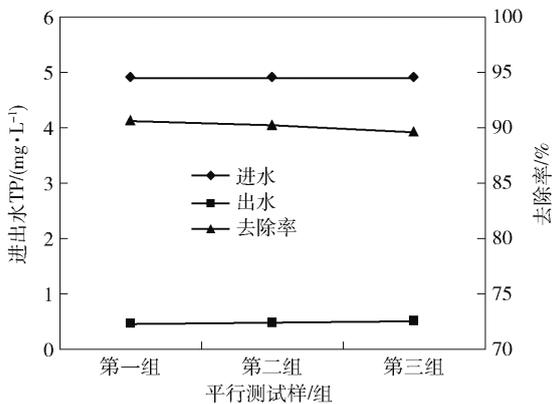


图4 三氯化铁除磷效果

2.4 氯化亚铁除磷机理及效果

与三氯化铁相比,氯化亚铁是一种价格更加便宜的化学絮凝剂^[5]。已有研究发现,当利用氯化亚铁去除污水中赋存的磷时,Fe²⁺首先在曝气的条件下被氧化为Fe³⁺,然后再通过水解反应生成多种具有较高电荷的络合沉淀物,通过吸附架桥作用去除水中的磷酸盐。Xie等(2021年)发现氧化1摩尔(M)氯化铁需要消耗2M的OH⁻,而1M氯化铁水解则需要消耗3M的OH⁻。因此,在曝气池中使用氯化亚铁作为除磷药剂,对溶液pH的影响相对较小,从而会减小对硝化细菌(最适pH约7.0~8.0)活性的影响^[6]。

从图5可知,当氯化亚铁投加浓度为30 mg/L时,原水的TP浓度由4.9 mg/L降低至0.43 mg/L,去除率在91%以上,略好于氯化铁。考虑药剂成本和除磷效果,选取氯化亚铁作为生产实验中的除磷药剂。

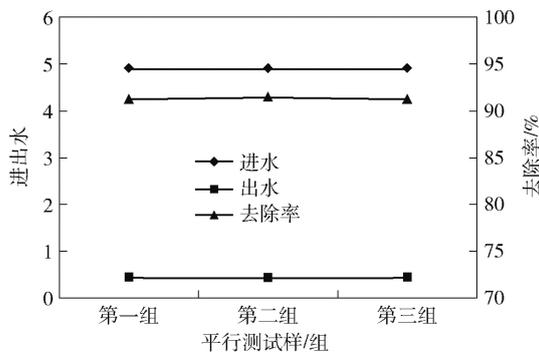


图5 氯化亚铁对污水中TP的去除率

2.5 生产现场试验

目前某实际污水处理厂运行处于延时曝气状态,泥龄达到15 d左右,生物除磷效果不佳。污水处理厂的进出水水质情况如表1所示。从表1可知,尽管该污水处理厂可将原水中赋存的COD、SS、氨氮和总氮处理到国标一级A标准,但生物除磷仅将TP从4.65 mg/L降到1.87 mg/L,远超过国标一级A标准中对总磷0.5 mg/L的限值,因此出水无法达到排放标准。

在生物除磷效果不佳的情况下,宜采用化学辅助方法强化除磷。根据实验室的小试试验结果,在生物除磷的基础上另投加30 mg/L的氯化亚铁溶液后,发现可以使出水TP降到0.5 mg/L以下。投药期间,污水厂每日处理的污水量约为41 000 m³/d,每日氯化亚铁的投药量约为1.23吨,每四小时配药一次,每天需配药六次。药剂配制方法如下:首先将氯化亚铁溶液通过隔膜泵先打入稀释槽,加入自来水稀释到5倍左右的容积,并快速搅拌10 min。然后通过另一隔膜泵将铁盐稀释液送入曝气池首端。

在生产现场实验期间,污水平均水温为21℃,曝气池污泥浓度(MLSS)为2.70 g/L,污泥负荷为0.11 kgCOD/kgMLSS·d,曝气好氧池溶解氧浓度为1.5~3.3 mg/L,缺氧池溶解氧浓度为0.17~0.32 mg/L,PH为7.6(如表2所示)。

表1 未投加铁盐时污水处理厂进出水水质

指标	COD/(mg·L ⁻¹)	SS/(mg·L ⁻¹)	TP/(mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	TN/(mg·L ⁻¹)
进水	192	86	4.65	44.4	47.84
出水	29.5	6.7	1.87	0.8	13

实验结果表明,出水TP下降速度与污水在系统中的停留时间、药剂在污水中的扩散速度、投加点的

的位置和加药量等有关。投加铁盐后,每隔2小时取一次出水样测定其TP含量。由图6可知,连续投

表2 生产现场运行参数

参数	MLSS/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SVI/ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	污泥负荷/ ($\text{kgCOD}/\text{kgMLSS}\cdot\text{d}$)	溶氧/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		ORP/mV	水温/ $^{\circ}\text{C}$	pH
				厌氧池	曝气池	厌氧池		
均值	2.70	56	0.11	0.17~0.32	1.5~3.3	280~320	21(20.1~22.4)	7.6

加氯化亚铁溶液 58 h 后,出水 TP 从 1.81 mg/L 降到 0.5 mg/L 以下,60 h 后出水 TP 下降到 0.35 ~ 0.41 mg/L 之间,稳定达标。在后续加药过程中,出水 TP 浓度依然稳定在 0.35 ~ 0.41 mg/L 之间。为考察氯化亚铁除磷的延续效果,在第 68 小时停止投加氯化亚铁,考察其出水 TP 的变化趋势。如图 7 所示,当停止投加氯化亚铁溶液 2 h 后,出水 TP 浓度约为 0.44 mg/L,依然能够满足出水要求。在第 4 小时所测出水中的 TP 浓度为 0.55 mg/L,已经超过国标一级 A 标准。之后出水中 TP 浓度持续升高,在第 80 h 时出水 TP 稳定达到 2.09 mg/L 左右,与未投加氯化亚铁时出水中 TP 浓度大小相当,表明此时氯化亚铁的强化除磷效果完全消失。

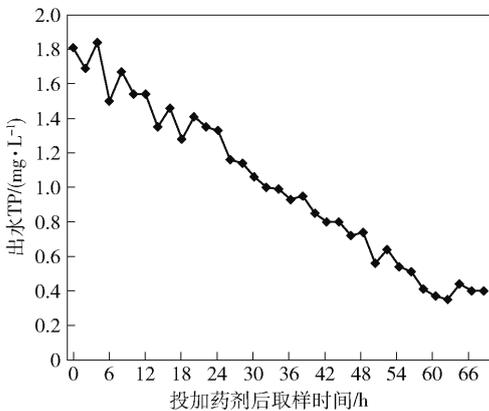


图6 生产现场投加氯化亚铁溶液后出水 TP 变化

2.6 经济技术分析

由本生产性试验可知,若使污水处理厂出水中的 TP 达到国标一级 A 标准,需要投加氯化亚铁的浓度为 30 mg/L。目前氯化亚铁的市场价格为 600 元/t,则由于化学强化除磷污水处理成本提高约 0.05 元/t。

3 结论

(1)在投加浓度为 30 mg/L 的情况下,化学除磷效果由好到差的顺序为:氯化亚铁 > 三氯化铁 > 聚合氯化铝;考虑到成本,建议选用氯化亚铁作为生

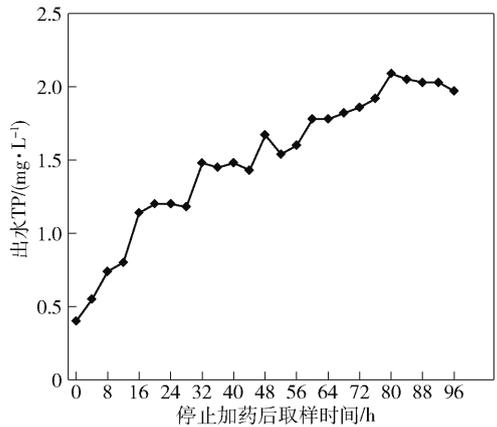


图7 生产现场停止投加氯化亚铁溶液后出水 TP 变化

产性实验的除磷药剂。

(2)在生产现场按照 30 mg/L 的投加浓度进行投加,60 h 后出水 TP 浓度由 1.81 mg/L 下降到 0.4 mg/L 左右,能够稳定达到国标一级 A 标准中对 TP 的限值;当停止加药后,出水中的 TP 浓度持续升高,在较短时间内(4 h)即超过出水排放标准。因此,若使出水稳定达标,需要持续投加除磷药剂。

[参考文献]

- [1] 徐丰果,罗建中,凌定勋. 废水化学除磷的现状与发展[J]. 工业水处理,2003,23(5):18-20.
- [2] 吴燕,安树林. 废水除磷方法的现状与展望[J]. 天津工业大学学报,2001,20(1):20-21.
- [3] 杨帆,余建星. 南水北调中线工程施工阶段环境风险评估方法探讨[J]. 中国水利,2004(14):30-32.
- [4] 胡二邦. 环境风险评估实用技术、方法和案例[M]. 北京:中国环境科学出版社,2009.
- [5] Zhang Z, Wang Y, Leslie G L, et al. Effect of ferric and ferrous iron addition on phosphorus removal and fouling in submerged membrane bioreactors [J]. Water Research, 2015, 69:210-222.
- [6] Jingliang X, Yuanjie S, Anran P, et al. Research on the effects of ferric salt added into aeration tank for phosphorus removal on biochemical system [J]. Applied Mathematics and Nonlinear Sciences, 2021, 6(2):281-290.

(下转第 74 页)

Design and Application of Anode Slime Side-Blowing Reduction Furnace

LI Dong, CAO Ke-fei

Abstract: A project of lead electrolytic transformation and comprehensive recovery of rare, precious metals of a Hunan enterprise was put into operation in October 2019. The designed electrolysis system treats 100 000 t of crude lead per year, and the comprehensive recovery system adopts a 2 m² circular vertical side-blowing reduction furnace to treat 6 000 t/a anode slime generated from crude lead electrolysis and partially from outsourcing. This project is an extension of China ENFI's patented SSC (Side-blowing Submerged Combustion Bath Smelting) technology in the field of rare and precious metal recovery. The design and application of the 2 m² circular vertical side-blowing reduction furnace have yielded practical results of large processing capacity, low energy consumption, low cost, and environmental friendliness. This paper presents the design of the furnace and analyzes and discusses some issues in the context of its production operation.

Key words: anode slime; side-blowing; submerged combustion; circular and vertical; reduction furnace



(上接第 70 页)

Selection and Efficiency Analysis of Phosphorus Removal Agents in a Typical Urban Sewage Treatment Plant

MA Yong-ming, LI Wei

Abstract: Based on the AAO treatment process of a typical urban sewage treatment plant in the north, the phosphorus removal effects of ferrous chloride, ferric chloride and polyaluminum chloride were compared through a pilot test. The results showed that when the coagulant dosage was 30mg/L, the removal rate of total phosphorus (TP) by ferrous chloride was the highest, which could reach about 91%. Based on the results of the pilot test, 30 mg/L ferrous chloride was added to the aeration tank at the production site. It was found that after continuously adding ferrous chloride for 58 h, TP in effluent was maintained at 0.37 – 0.44 mg/L, and the water quality was stable and up-to-standard. After 68h of stopping dosing, TP in effluent went back to about 2.07 mg/L, indicating that ferrous chloride is an effective phosphorus removal agent.

Key words: sewage treatment plant; discharge of water with up-to-standard quality; biological phosphorus removal; chemical phosphorus removal

