

化学除磷在市政污水处理中的应用

张志平¹, 冯春辉², 李雁鸿³, 刘嵩⁴, 马凯⁵

¹神美科技有限公司, 河北 秦皇岛

²神美科技有限公司, 北京

³神美科技有限公司, 山东 东营

⁴神美科技有限公司, 贵州 六盘水

⁵神美科技有限公司, 山东 菏泽

收稿日期: 2021年9月17日; 录用日期: 2021年10月20日; 发布日期: 2021年10月27日

摘要

通过分析我国市政污水处理现状以及环境保护要求的提高, 指出化学除磷对市政污水处理的必要性。对化学除磷药剂的种类、机理、影响因素等做简要分析, 为污水处理人员提供参考。

关键词

化学处理, 除磷药剂, 市政污水, PAC

Application of Chemical Phosphorus Removal in Municipal Wastewater Treatment

Zhiping Zhang¹, Chunhui Feng², Yanhong Li³, Song Liu⁴, Kai Ma⁵

¹Shenmei Technology Co., Ltd., Qinhuangdao Hebei

²Shenmei Technology Co., Ltd., Beijing

³Shenmei Technology Co., Ltd., Dongying Shandong

⁴Shenmei Technology Co., Ltd., Liupanshui Guizhou

⁵Shenmei Technology Co., Ltd., Heze Shandong

Received: Sep. 17th, 2021; accepted: Oct. 20th, 2021; published: Oct. 27th, 2021

Abstract

By analyzing the current situation of municipal wastewater treatment and the improvement of en-

environmental protection requirements, the necessity of chemical phosphorus removal for municipal wastewater treatment was pointed out. The types, mechanism and influencing factors of chemical phosphorus removal agents are briefly analyzed to provide reference for sewage treatment personnel.

Keywords

Chemical Phosphorus Removal, Dephosphorization Agent, Municipal Sewage, PAC

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着我国城市化水平的提高,城镇人口的增加,我国市政污水的处理量日益增大。市政污水中污染物主要是总氮和总磷,这也是大多水生植物需求的营养物质,过量的排放会导致受纳水体富营养化,影响生态平衡。

太湖是我国五大淡水湖泊之一,位于经济发达的长江三角洲,流域包括苏州、无锡、湖州等38个市县,是当地经济发展和人民生活的重要淡水资源,也是沿湖居民的生命之水。20世纪80年代以来,由于生活污水的污染比重在逐年上升。而城市生活污水治理滞后,难度也逐渐变大。导致大量的氮磷污染物蓄积,使得太湖水富营养化,这成为了导致太湖蓝藻事件爆发的根本原因[1]。而其中磷是湖泊富营养化的主要原因[2]。现阶段我国的大部分污水处理厂的工艺多数为脱氮除磷工艺,但仅靠系统本身的生物除磷很难把磷含量去除到要求的排放标准以下。

近几年来,我国对市政污水中总磷的排放标准也越来越高,大部分出水排放标准由以前的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)一级A标准的0.5 mg/L提高到《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)IV类的0.3 mg/L。仅靠传统的生物除磷很难把污水处理到此标准,而在生物除磷的基础上辅助以化学除磷,则根据实际要求可以把总磷含量控制到更低。化学除磷也成为了各大水厂污水处理工艺不可或缺的一步。目前,针对于化学除磷的研究与化学除磷工艺的发展已相对成熟,各种类型的化学除磷药剂纷纷涌现于市场,但我国化学除磷药剂的生产目前大多数还处于一种作坊式的生产模式,对化学除磷药剂的研究不够深入,多数都是按照已有配方生产,其产品大同小异,针对于化学除磷药剂的研究成为当前中国化学除磷研究与发展的重点。

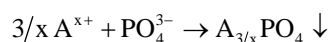
2. 化学除磷的机理

化学除磷区别于生物除磷的最重要一点就是生物除磷依靠的是活性污泥中微生物的降解作用,而化学除磷则是依靠外加化学除磷药剂,化学除磷药剂中的金属阳离子与污水中的磷酸根离子发生化学反应产生不容或微溶性沉淀物,与污泥一起由排泥系统排放[3]。其中化学除磷主要分为三个步骤,分别是化学沉析、絮凝和固液分离[4]。

2.1. 化学沉析

沉析过程就是化学除磷剂中金属阳离子与水中磷酸根相结合形成磷酸盐沉淀化合物的过程[5]。根据除磷剂种类不同,所带阳离子金属核不同,常见的有 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 等,发生的主要反应

的化学方程式如下:



2.2. 絮凝

本化学沉析过程产生的磷酸盐沉淀物絮体较小难以沉降, 絮凝过程就是在絮凝剂的辅助下使得形成的絮体逐渐生长变大, 最终沉淀下来与水完全分离的过程。该过程主要涉及的机理有压缩双电层、电性中和、电网电桥、网捕卷扫等[6]。

2.2.1. 压缩双电层

当两个胶粒相互接近时, 由于静电作用产生静电排斥力。加入的反离子与扩散层原有反离子之间的静电斥力将部分反离子挤压到吸附层中, 从而使扩散层厚度减小。由于扩散层减薄, 颗粒相撞时的距离减少, 相互间的吸引力变大。颗粒间排斥力与吸引力的合力由斥力为主变为以引力为主, 颗粒就能相互凝聚[7]。

2.2.2. 电性中和

胶体表面对异号电荷、异号胶粒、链状离子或分子带异号电荷的部位有强烈的吸附作用, 由于这种吸附作用中和了电位离子所带电荷, 减少了静电排斥力, 降低了电位, 使胶体的脱稳和凝聚易于发生[7]。

2.2.3. 吸附架桥

分散体系中的胶体颗粒之间通过吸附有机或无机高分子物质架桥连接, 凝聚为大的絮体而脱稳沉降[6][7]。

2.2.4. 网捕卷扫

向污水中投加化学除磷药剂后, 由于其中金属阳离子的水解聚合, 产生胶体状沉淀物, 而原本污水中存在一部分胶体和悬浮物, 在磷酸盐胶体的吸附和卷捕作用下生成较大的絮体而脱稳沉降[7]。

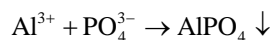
2.3. 固液分离

经过以上过程形成的含磷絮体沉淀物可以通过二沉池、高效沉淀池等工艺实现固液分离, 通过污泥的排放把磷排放到系统外, 实现对市政污水的除磷过程。

3. 化学处理药剂分类

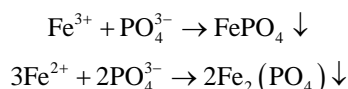
3.1. 铝盐系除磷剂

铝盐系化学除磷药剂中常见的是聚合氯化铝, 聚合氯化铝是一种无机高分子混凝剂, 又被简称为聚铝, 英文缩写为 PAC [8] [9]。其中主要反应是水解产生的铝离子与污水中的磷酸根离子反应, 生成磷酸铝沉淀, 化学反应方程式如下:



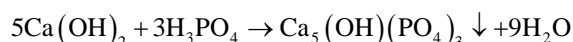
3.2. 铁盐系除磷剂

铁盐系除磷剂中主要有聚合硫酸铁、硫酸亚铁、三氯化铁等, 其中聚合硫酸铁是一种性能优越的无机高分子混凝剂[10], 易溶于水, 其水溶液呈红棕色。铁盐系的除磷机理与铝盐系类似, 但相比于铝盐, 铁盐在水中伴随着更剧烈的水解反应, 对水体的 pH 影响较大。铁盐的主要反应分为两类, 三价铁离子和二价铁离子, 化学反应方程式分别为:



3.3. 钙盐系除磷剂

氢氧化钙是一种白色粉末状固体。化学式 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，俗称熟石灰、消石灰，水溶液称作澄清石灰水[10]。向含磷水溶液中加入氢氧化钙，生成 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 沉淀，化学反应方程式如下：



3.4. 其他

随着污水处理技术的发展，化学除磷剂的种类也越来越多，除上述几大系列除磷剂外，还有一类重要的化学除磷剂—复合新型除磷剂，其中主要有聚氯化铝铁(PAFC)、聚氯化铝(PAC)、聚氯化铁(PFC)、聚合硫酸铁(PFS)、聚亚铁、聚氯硫酸铁(PFCS)、聚合硫酸氯化铝铁(PAFCS)、聚合硫酸铝(PFAS)、改性硅藻土以及上述几种除磷药剂和 PAM、二氧化锰等形成的混合物等[11]。

4. 影响化学除磷的因素

4.1. 温度

温度除了对生物除磷的污泥活性有重要影响外，同样也影响着化学除磷。其影响主要表现在两方面，一方面影响化学除磷药剂的水解，从而影响其沉淀吸附效果。另一方面温度也影响着化学反应的活性，金属离子与磷酸根离子生产磷酸盐沉淀的反应是一个平衡反应，温度的高低影响着此反应的沉淀平衡。

4.2. pH

pH 值的变化对化学除磷有着重要的影响，其影响主要表现在化学除磷的沉淀作用效果，磷酸盐沉淀在不同的 pH 值的溶解度不同[11][12]。有文献研究[2]绘制了铁、铝、钙磷酸盐的平衡溶解图，其中分析得出，磷酸铁最低溶解度的 pH 范围为 5.0~6.0，磷酸铝最低溶解度的 pH 范围为 6.0~7.0，磷酸钙的低溶解度 pH 在 9.0 以上。在各自的低溶解度 pH 范围内对应的铁系、铝系、钙系的除磷效率最高。

4.3. 浊度

浊度对化学除磷的影响是一个双向的过程，铝盐、铁盐、钙盐等除磷药剂在与磷酸根离子发生反应生成沉淀的同时，也能与污水中的细小颗粒物发生混凝沉淀消耗掉一部分的金属盐。另一影响是生成的磷酸盐沉淀絮体较小，自身难以沉降，但可以被污水中其他胶体离子混凝吸附，形成较大的絮体而脱稳沉降。

4.4. 混凝力度

由于污水处理量与除磷药剂的投加比例一般很大，因此要提高药剂的除磷效果，就要尽可能的使药剂与污水充分混匀而得到充分利用。同时反应生成的磷酸盐沉淀也需要与污水中的颗粒物(包括胶体)发生混凝吸附沉淀，使之充分均匀接触能提高沉淀效果。但混凝力度过大会增加水厂运用成本的同时，过大的混凝力度也会使形成的脱稳絮体被打散而难以沉降。

5. 化学除磷的适用条件及优缺点

5.1. 化学除磷的适用条件

在市政污水中，化学除磷是在生物除磷的基础上对污水中磷进一步的深度处理，其主要适用于：

- 1) 污水中磷含量较高, 仅靠生物除磷不能满足对磷处理标准的要求, 此时需辅助以化学除磷。
- 2) 市政污水处理生物除磷系统不稳定, 出水总磷波动较大时, 辅助以化学除磷可以提高出水总磷的稳定性。
- 3) 在生物除磷中, 由于脱氮和除磷存在碳源、泥龄等方面的矛盾[13], 对于总氮较高的污水, 辅助以化学除磷可以缓解脱氮除磷的矛盾。

5.2. 化学除磷优缺点

优点:

- 1) 化学法的除磷效率较高, 高于生物除磷, 可达 75%~85%, 一般情况下, 出水总磷含量可满足 1 mg/L 的排放要求; 当化学法结合后续生物处理时, 出水的总磷含量可望满足 0.5 mg/L 的排放要求; 在化学法后增加出水过滤, 出水总磷达到 0.2 mg/L [6]。
- 2) 化学除磷处理效果稳定可靠, 耐冲击负荷的能力较强, 在进水总磷波动较大时, 化学除磷可根据出水总磷含量的变化及时调整药剂投加量, 可保证出水稳定达标排放。
- 3) 受季节温度变化影响不大。
- 4) 污泥在处理处置过程中不会重新释放磷而造成二次污染。

缺点:

- 1) 化学除磷成本较高, 对于单纯的化学除磷工艺, 设进水总磷含量 3~7 mg/L, 要求出水总磷为 1 mg/L 时, 则 FeCl_3 溶液投加量为 0.06~0.14 L/m³ 污水。若三氯化铁价格以 1200 元/t 计(相当于约 1600 元/m³), 则每立方污水所需药剂费约为 0.10~0.22 元, 加上所增加的化学污泥处理处置和其他费用, 经粗略估计, 每立方污水的运行费用约为 0.25~0.35 元, 这一费用相当可观, 已高于或接近生物二级处理每立方污水所需的经营成本(约 0.3 元) [3]。
- 2) 污泥产量大, 铁盐和铝盐投加所产生的化学沉淀物, 必然导致处理系统的污泥体积和污泥总量的增加, Schmidtke 估测出投加铁盐或铝盐到污水二级生物处理厂, 使出水磷浓度达到 1 mg/L, 相应的污泥总量和体积分别增加 26% 和 35%。如果要求获得更低的出水磷浓度, 沉淀过程将处在平衡区, 并出现氢氧化铁或氢氧化铝的沉淀, 污泥产生量将出现更明显的增加[14]。

6. 总结

本文阐述了化学除磷在现如今越来越严格的排放标准下的重要性, 以及分析了铝盐系、铁盐系、钙盐系化学除磷药剂的机理以及温度、pH、浊度、混凝力度对化学除磷的影响。化学除磷相对生物除磷来说, 处理效率更高, 更加的稳定可控。但其成本费用较高以及污泥产量较大, 因此复合型除磷药剂的研发与如何减少化学除磷污泥产量是化学除磷研究的新方向。

参考文献

- [1] 王华, 陈华鑫, 徐兆安, 芦炳炎. 2010-2017 年太湖总磷浓度变化趋势分析及成因探讨[J]. 湖泊科学, 2019, 31(4): 919-929.
- [2] 张亚勤. 污水处理厂达到一级 A 排放标准中的化学除磷[J]. 中国市政工程, 2009(5): 40-41+55+90-91.
- [3] 刘宁, 陈小光, 崔彦召, 柳建设, 徐晓雪. 化学除磷工艺研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(7): 1579-1603.
- [4] 侯艳玲. 城市污水处理厂化学除磷工艺优化运行与控制系统研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 清华大学, 2010.
- [5] 陈广. 城镇污水处理厂化学除磷研究[J]. 中国市政工程, 2015(3): 33-35+112.
- [6] 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.
- [7] 王刚. 化学除磷在污水处理工艺中的运用[J]. 城市道桥与防洪, 2009(4): 70-72+13.

- [8] 祝超伟, 周振, 王峰, 王英俊, 陈纯. 污水生物处理系统后置化学除磷影响因素分析[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(10): 149-152.
- [9] 孟永进, 李旭峰. 浅析化学除磷在城市污水处理中的应用[J]. 河北建筑工程学院学报, 2005, 23(3): 19-21.
- [10] 王文超, 张华, 张欣. 化学除磷在城市污水处理中的应用[J]. 水科学与工程, 2008(1): 14-16.
- [11] 汤爱华, 韦芳, 李艳艳, 曹洪涛. 复合除磷剂及其在市政污水深度除磷中的应用[J]. 广东化工, 2020, 47(10): 114-115+88.
- [12] 刘欣. 污水化学除磷剂的筛选及应用研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连交通大学, 2019.
- [13] 徐锡梅, 马凯迪, 应琦琰, 彭慧, 章文华, 任莹, Max Dohmman, 刘洪波. 城市污水处理厂化学除磷研究[J]. 净水技术, 2018, 37(7): 10-13.
- [14] 龚云峰, 孙素敏, 钱玉山. 污水化学除磷处理技术[J]. 能源环境保护, 2009, 23(3): 1-4+13.