



环境敏感地区城市污水处理厂超深度除磷研究

李 浩¹,李 捷²,于 翔¹,罗 凡¹

(1. 广州市市政工程设计研究总院有限公司,广东广州 510000;

2. 广东首汇蓝天工程科技有限公司,广东广州 510655)

[摘要] 随着环境敏感水体区域污水排放标准的不断提高,该区域内的污水处理厂需要进行超深度除磷。针对环境敏感地区某污水处理厂的现有处理工艺,对全流程的磷素(总磷、悬浮态磷、溶解性正磷酸盐、其他溶解性磷)进行监测分析,结果表明沿程总磷都是以悬浮态磷和溶解性正磷酸盐为主,在各处理单元中悬浮态磷和溶解性正磷酸盐质量分数都在 86% 以上,二沉池出水平均总磷为 0.192 mg/L。以该污水处理厂的二级处理出水为研究对象,考察超深度化学除磷(出水总磷<0.05 mg/L)的可行性和边界条件,结果表明聚合氯化铝(PAC)的最佳投加量为 60 mg/L,此时各形态的磷都得到不同程度的去除,使用最佳投加量并且 pH 在 6.75~8 之间时,出水总磷低于 0.05 mg/L, pH 为 7.25 时混凝效果最佳。

[关键词] 城市污水;磷组分;深度除磷

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)02-0150-05

Study on ultra-advanced phosphorus removal of municipal wastewater treatment plant in environmentally sensitive area

LI Hao¹, LI Jie², YU Xiang¹, LUO Fan¹

(1. Guangzhou Municipal Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 510000, China;

2. Guangdong Shouhui Lantian Engineering Technology Co., Ltd., Guangzhou 510655, China)

Abstract: With the upgrading of wastewater discharge standard in environmentally sensitive area, ultra-advanced phosphorus removal is required in municipal wastewater treatment plant. The phosphorus (including total phosphorus, suspended phosphorus, dissolved orthophosphate and other dissolved phosphorus) distribution along the whole treatment process were monitored and analyzed in a municipal wastewater treatment plant of water environmental sensitive area. The data indicated that the suspended phosphorus and dissolved phosphorus were the main components in total phosphorus in each treatment unit and account for over 86%. Meanwhile, the average total phosphorus concentration of the secondary sedimentation tank effluent was 0.192 mg/L. The feasibility and boundary conditions of ultra-advanced chemical phosphorus removal (total phosphorus concentration<0.05 mg/L) from secondary effluent were investigated. The results showed that the optimum dosage of polyaluminum chloride (PAC) was 60 mg/L and all forms of phosphorus were removed to various extent. When the optimum dosage was used and the pH was between 6.75 and 8, the total phosphorus concentration of the effluent was below 0.05 mg/L and the best coagulation effect could be achieved at a pH of 7.25.

Key words: municipal wastewater; phosphorus composition; advanced phosphorus removal

随着我国城镇化进程加速,总污水排放量急剧上涨^[1]。虽然污水处理率也不断升高,但过量的排放依然使藻类等水生生物繁殖生长加速,这导致水

质迅速恶化,富营养化水体范围逐渐扩大^[2]。其中,氮、磷已经成为威胁水质的主要污染物,近几年我国^[3]和北美^[4]的研究共同表明,磷对水体富营养化

[基金项目] 广州市越秀区科技创新和产业化专项(2019-GX-002)

的贡献远大于氮。这是由氮、磷的循环特点决定的,并且根据 Liebig 最低营养学限定定律,磷浓度是控制藻类生长丰度的最重要因子^[5]。

目前国内污水处理厂的排放标准不断提高,多数城镇污水处理厂执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002),其中一级 A 标准规定出水总磷最高质量浓度为 0.5 mg/L。但对于很多水环境敏感的地区,即使出水达到一级 A 标准也不能有效控制水体富营养化。近年来很多地区都推出了更严格的地方标准,巢湖流域^[6]、太湖地区^[7]、岷江流域^[8]都要求总磷排放不超过 0.3 mg/L,滇池区域要求总磷不得高于 0.05 mg/L^[9]。

目前,我国对高于 GB 18918—2002 一级 A 标准的除磷研究较少。本研究以环境敏感地区某污水处理厂为研究对象,首先对污水厂沿程的磷形态和浓度进行分析,再以出水总磷低于 0.05 mg/L 为目标,进行二级出水的化学深度除磷试验,旨在为深度除磷提供技术参考。

1 材料和方法

1.1 样品的采集

采样地点为环境敏感区某污水处理厂二期工程,日处理水量约为 20 万 t,污水经过格栅和沉砂池后进入采用典型 A²O 工艺的生化池,生化池出水在二沉池沉淀后通过加氯接触池处理后排放。在污水厂沿程设置 6 个采样点:细格栅前、生化池进水点、厌氧池末端、缺氧池末端、好氧池末端、二沉池出水点。在采样点分别用采样瓶收集水样并尽快完成磷组分的检测,在 36 d 内共采集了 10 组样品。另外,在二沉池出水处不定时用水桶采集足够的污水用于化学除磷试验。

1.2 仪器与试剂

仪器:MY3000-6N 六联混凝搅拌仪,武汉市梅宇仪器有限公司;FiveEasy 台式 pH 计,梅特勒-托利多公司;GM-1.0 隔膜真空泵及过滤器,天津津腾实验设备有限公司;DR6000 紫外可见分光光度计,美国哈希公司。

药剂:磷酸二氢钾、钼酸铵、酒石酸锑钾、浓硫酸、抗坏血酸、氢氧化钠等,均为分析纯;聚合氯化铝(PAC, Al₂O₃ 质量分数不低于 28%),市售工业品。

1.3 实验方法

1.3.1 磷组分分析

磷的测定采用钼酸铵分光光度法,将水样中的磷分成 4 种,分别为总磷、悬浮态磷、溶解性正磷酸盐和其他溶解性磷,采用不同处理方法进行检测和计算。原水样直接消解后测总磷;原水样经 0.45 μm 滤膜过滤后消解测可溶性总磷;过滤后不消解直接测溶解性正磷酸盐;总磷与可溶性总磷之差为悬浮态磷;可溶性总磷与溶解性正磷酸盐之差为其他溶解性磷。

1.3.2 混凝试验

混凝试验使用六联搅拌器,取 1 L 污水厂污水倒入搅拌杯中,投加一定量的絮凝剂,絮凝剂为用 PAC 粉末配制好的质量分数为 2.5% 的 PAC 溶液。设定快搅转速为 200 r/min,搅拌时间为 3 min;慢搅转速为 50 r/min,搅拌时间为 10 min;搅拌结束后沉淀时间为 20 min,静置后取上清液进行磷浓度的测定。

2 结果与讨论

2.1 污水厂沿程的磷组分分析

对某污水处理厂沿程采集的 10 组水样进行检测,沿程磷组分质量浓度的变化见图 1。

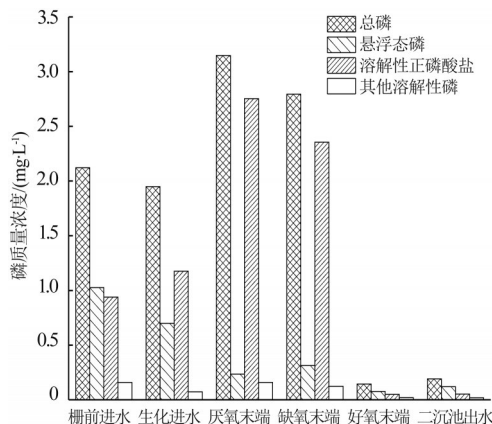


图 1 沿程磷组分的变化

Fig. 1 Changes of phosphorus composition along treatment process

从图 1 总磷的沿程分布上看,细格栅前进水总磷仅为 2.121 mg/L,经过初沉池处理后,生化池进水处的总磷下降到 1.949 mg/L。厌氧池末端总磷增加至 3.148 mg/L,达到沿程最高,这是由聚磷菌在厌氧条件下大量释磷造成的^[10]。在缺氧段聚磷菌也会

一定程度释磷,但由于混合液的回流产生稀释作用,所以缺氧池末端总磷下降至 2.794 mg/L。因为生化池采用同步化学除磷,在正常生产中会在生化池内投加 PAC 溶液,所以在好氧池末端的总磷迅速降低到 0.2 mg/L 以下,总磷已经达到 GB 18918—2002 一级 A 的要求。二沉池出水 and 好氧末端的总磷基本保持一致,出水平均总磷为 0.192 mg/L。

沿程各磷组分占总磷的质量分数见表 1。

表 1 沿程各磷组分占总磷质量分数

Table 1 Mass fraction of phosphorus components along treatment process

各磷组分占总磷质量分数	栅前进水	生化进水	厌氧末端	缺氧末端	好氧末端	二沉池出水
悬浮态磷/%	48	36	8	12	52	63
溶解性正磷酸盐/%	44	60	87	84	34	27
其他溶解性磷/%	8	4	5	4	14	10

从表 1 中磷素组分的沿程分布上看,栅前进水中悬浮态磷和溶解性正磷酸盐质量分数分别为 48% 和 44%,两者相差较小。生化池进水由于经过初沉池处理,悬浮态磷质量分数下降至 36%,溶解性正磷酸盐质量分数上升至 60%。因为聚磷菌释放大磷酸盐,同时水池中的污泥会吸附部分悬浮态磷,所以,厌氧池和缺氧池末端水样中的溶解性正磷酸盐质量分数分别上升至 87% 和 84%,而悬浮态磷质量浓度从 0.7 mg/L (生化进水) 分别下降至 0.236 mg/L 和 0.314 mg/L,质量分数均下降至 10% 左右。好氧池末端和二沉池出水的磷组分基本一致,悬浮态磷质量分数在 50% 以上,溶解性正磷酸盐质量分数在 30% 左右。整体上看,悬浮态磷和溶解性正磷酸盐的质量分数之和都在 86% 以上,沿程水样中其他溶解性磷质量分数都较小。

由上述检测结果分析可得,经过一级和二级处理后,二沉池出水总磷可降低至 0.2 mg/L 以下,达到 GB 18918—2002 一级 A 的要求,但离敏感地区出水标准中总磷 <0.05 mg/L 还有一定距离。另外,从二沉池出水中磷素的组分分析可以看出,出水以悬浮态磷和溶解性正磷酸盐为主。

对于磷酸盐,一方面认为磷酸根可与化学药剂反应生成沉淀,另一方面生成的沉淀呈絮状,又能吸附磷酸盐去除一部分磷。对悬浮态磷,可通过混凝产生的吸附-电中和与沉淀网捕作用使胶体颗粒脱

稳,聚集形成较大的颗粒进行沉淀去除^[11]。因此,后续的小试实验将采用化学除磷技术,探索将污水处理厂出水总磷控制在 0.05 mg/L 以下的可行性。

2.2 超深度除磷技术小试研究

以污水处理厂二级处理出水(二沉池出水)为研究对象,进行化学除磷混凝试验,考察总磷降至 0.05 mg/L 以下的可行性,并确定最佳运行条件。

2.2.1 出水总磷降至 0.05 mg/L 以下的可行性

为了探究投加 PAC 使满足 GB 18918—2002 一级 A 标准的二级出水中的总磷下降到 0.05 mg/L 的可能性,取污水厂总磷较高的二级出水,投加不同质量浓度的 PAC 进行混凝试验,试验结果见图 2。

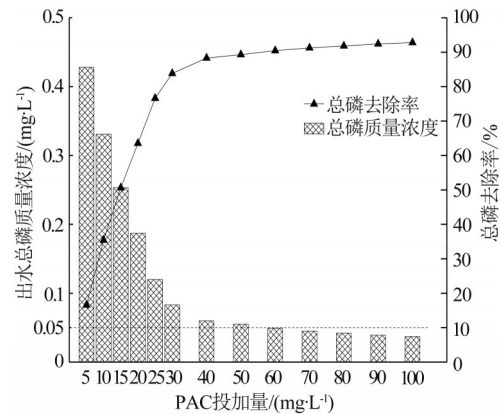


图 2 不同 PAC 投加量下水总磷和去除率

Fig. 2 Total phosphorus in effluent and removal rate under different dosages of PAC

由图 2 可知,PAC 除磷效果明显,随着 PAC 投加量增加,总磷去除率逐渐上升;当 PAC 投加量达到 30 mg/L 以上时,曲线的上升趋势变得平缓,去除率从 83.8% 升至 92.8%。当二级出水总磷为 0.484 mg/L, PAC 投加量为 60 mg/L 时,处理过的污水总磷下降到 0.049 mg/L,去除率达到 90.5%,已经达到超深度除磷的要求。

对于 PAC 化学除磷,虽然从反应式上看是一个等物质的量反应,但是实际处理中污水中其他离子也会与药剂反应。此外,在超深度除磷中需要大量投加药剂,此时虽然增加了水中络合离子的数量,但架桥所需的表面吸附点却减少了;同时由于同种粒子间的排斥作用会出现分散稳定现象,导致总磷去除率难以进一步提高。所以不同污水处理厂需要依据自身的水质情况和除磷需求,通过试验进一步确

定除磷药剂的投加量。

2.2.2 最佳PAC投加量的确定

为进一步确认PAC投加量和总磷去除量的关系,确定最佳PAC投加量,采集5组水样进行混凝试验,水样总磷为0.434~0.484 mg/L, pH为7.21~7.56,投加不同质量浓度的PAC,反应后5组出水平均总磷变化如图3所示。

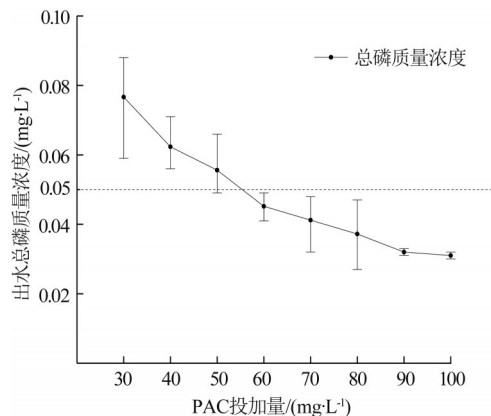


图3 不同PAC投加量的出水总磷变化

Fig. 3 Changes of total phosphorus in effluent under different dosages of PAC

从图3可以看出,随着PAC投加量从30 mg/L增加到100 mg/L,水样中的总磷不断降低。当PAC投加量为60 mg/L时,出水总磷就降低到0.05 mg/L以下,总磷的去除率达到90%以上,平均出水总磷为0.045 mg/L。试验中再继续增加PAC投加量,总磷去除率上升缓慢。综合考虑确定最佳投药量为60 mg/L。

2.2.3 PAC混凝对不同形态磷的去除

在确定PAC最佳投加量后,在二级出水中投加60 mg/L的PAC进行混凝试验,3组进出水中不同形态的磷平均质量浓度如图4所示。

经过混凝沉淀后,原水总磷从0.483 mg/L降至0.043 mg/L,去除率为91.1%;悬浮态磷从0.289 mg/L降至0.015 mg/L,去除率为94.8%;溶解性正磷酸盐从0.145 mg/L降至0.010 mg/L,去除率为93.1%;其他溶解性磷从0.049 mg/L降至0.018 mg/L,去除率为63.3%。PAC对于悬浮态磷和溶解性正磷酸盐都有很好的去除效果,对其他溶解性磷去除效果稍差,这也符合磷组分分析中的推论,铝盐的水解物与溶解性正磷酸盐很容易发生化学反应生成难溶于水的沉淀物,同时沉淀物也可以吸附部分溶解态磷;对于悬

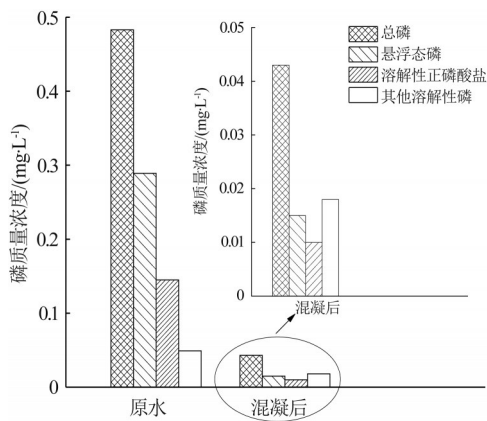


图4 混凝后不同形态磷质量浓度的变化

Fig. 4 Mass concentrations changes of different phosphorus forms

浮态磷,PAC的加入可以使絮凝成较大颗粒,与金属盐沉淀一同沉降。可以看出对于悬浮态磷和溶解性正磷酸盐含量较高的污水,采用投加PAC进行混凝沉淀能够达到超深度除磷的目标。

2.2.4 pH对除磷的影响

通过对二级处理出水pH的监测,发现pH集中在7~7.5之间,在试验中调整了试验进水pH的上下限,在pH为6.5~8之间进行了多组试验。不同pH条件下混凝试验结果如图5所示。

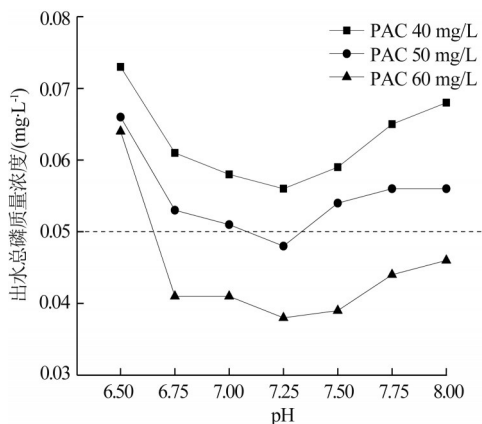


图5 不同pH条件下出水总磷变化

Fig. 5 Changes of total phosphorus in effluent under different pH

从图5可以看出,不同PAC投加量下,出水总磷随pH的变化趋势基本相同。当pH=6.5时,投加3组不同剂量的PAC都不能把总磷降至0.05 mg/L;当PAC投加量为60 mg/L时,在pH为6.75~8范围时都能使混凝后总磷降至0.05 mg/L以下,pH为7.25时处理效果最好。可以看出,使用PAC除磷时,原水pH会影响处理效果。这是由于在pH较低时,水合

铝络合离子较难发生配位水解反应, 混凝效果差; pH适当升高达到弱碱性时, 铝离子容易发生配位水解反应, 最终生成氢氧化铝胶体, 产生吸附共沉淀; 如果水体中pH偏强碱时, 氢氧化铝胶体可以和氢氧根生成偏铝酸根, 导致混凝效果变差。针对此污水厂的二级处理出水, 无需调节pH也能取得很好的化学除磷效果。

3 结论

(1) 对敏感地区某污水处理厂沿程磷素(总磷、悬浮态磷、溶解性正磷酸盐和其他溶解性磷)进行分析, 发现磷素主要以悬浮态磷和溶解性正磷酸盐为主, 其中沿程6个采样点水样的悬浮态磷和溶解性正磷酸盐占总磷的质量分数都在86%以上。该厂现有工艺二沉池出水的平均总磷为0.192 mg/L, 出水达到GB 18918—2002一级A标准, 但离敏感地区出水标准中总磷<0.05 mg/L还有一定距离。出水中悬浮态磷、溶解性正磷酸盐和其他溶解性磷质量分数分别为63%、27%、10%。

(2) 以该污水厂二级处理出水为研究对象, 考察投加PAC进行超深度除磷的效果。PAC投加量在5~100 mg/L范围内, 随着PAC投加量的增加出水总磷去除率先上升后趋于平缓, 且当PAC投加量达到60 mg/L, 出水总磷可降至0.05 mg/L以下, 深度除磷具有一定的可行性。

(3) 在PAC投加量为60 mg/L时, 出水总磷从0.483 mg/L降低至0.043 mg/L, 悬浮态磷、溶解性正磷酸盐和其他溶解性磷的去除率分别为94.8%、93.1%、63.3%; 当取PAC最佳投加量60 mg/L和pH在6.75~8.0之间时, 出水总磷低于0.05 mg/L, pH为7.25时混凝效果最佳。

参考文献

- [1] 易建婷, 张成, 徐凤, 等. 全国投运城镇污水处理设施现状与发展趋势分析[J]. 环境化学, 2015, 34(9): 1654-1660.
YI Jianting, ZHANG Cheng, XU Feng, et al. The status and developing trend of municipal sewage treatment plants in China[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(9): 1654-1660.
- [2] 中国生态环境部. 2017中国生态环境状况公报[R]. 北京: 中国生态环境部, 2018.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. China ecological environment status bulletin (2017) [R]. Beijing: Ministry of Ecology and Environment of the People's Re-

public of China, 2018.

- [3] 王海军, 王洪铸. 富营养化治理应放宽控氮、集中控磷[J]. 自然科学进展, 2009, 19(6): 17-22.
WANG Haijun, WANG Hongzhu. The control of eutrophication: Loosening nitrogen control and focusing on phosphorus abatement [J]. Progress in Natural Science, 2009, 19(6): 17-22.
- [4] SCHINDLER D W, HECKY R E, FINDLAY D L, et al. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008, 105(32): 11254-11258.
- [5] 丁照兵. 某湖泊水环境现状调查及水质保持技术研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
DING Zhaobing. Study on the investigation of the water environment actuality and the maintenance technology of the water quality in a certain lake [D]. Chongqing: Chongqing University, 2008.
- [6] DB 34/2710—2016 巢湖流域城镇污水处理厂和工业行业主要水污染物排放限值[S].
DB 34/2710—2016 Discharge limits of major water pollutants for municipal wastewater treatment plants & industries in the Chaohu basin [S].
- [7] DB 32/1072—2018 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].
DB 32/1072—2018 Discharge standard of main water pollutants for municipal wastewater treatment plant & key industries of Taihu area [S].
- [8] DB 51/2311—2016 四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准[S].
DB 51/2311—2016 Discharge standard of water pollutants in Minjiang and Tuojiang river basins of Sichuan Province [S].
- [9] DB 5301/T 43—2020 城镇污水处理厂主要水污染物排放限值[S].
DB 5301/T 43—2020 Discharge limits of major water pollutants for municipal wastewater treatment plants [S].
- [10] 邴帅. A²O污水处理工艺过程中磷的赋存形态及除磷机理的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.
BING Shuai. Research on chemical speciation of phosphorus and mechanism of phosphorus removal in A²O sewage treatment process [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2012.
- [11] 黄筹, 王燕, 郑凯凯, 等. 城镇污水处理厂除磷影响因素及优化运行研究[J]. 环境工程, 2020, 38(7): 58-65.
HUANG Chou, WANG Yan, ZHENG Kaikai, et al. The influencing factors and optimal operation of phosphorus removal in urban wastewater treatment plants [J]. Environmental Engineering, 2020, 38(7): 58-65.

[作者简介] 李浩(1988—), 工程师。电话: 18620158663, E-mail: Hitlihao@qq.com。

[收稿日期] 2021-12-22(修改稿)