

混凝—吸附联用工艺去除水中磷的中试研究

左军, 黄志金, 王莉, 赵明珠

(上海宏波工程咨询管理有限公司, 上海 200232)

摘要: 为控制富营养化, 上海某在建大型景观湖总磷(TP)控制限值为0.02 mg/L。为达到处理要求, 在项目现场进行了中试, 对化学混凝和吸附联用工艺去除水中的磷的效果进行了研究。中试结果表明: 在合理的加药量条件下, 化学混凝可去除水中大部分P, 磷吸附剂则对 PO_4^{3-} 有着极好的去除效果, 处理出水可以实现 PO_4^{3-} 几乎完全去除和TP达标; 脱气塔的存在可以有效延长吸附剂的寿命; 全套装置在运行过程中需要用到盐酸和烧碱, 操作和管理难度较大, 能耗及吸附剂再生成本较高; 装置占地面积较大。因此该工艺的工程应用需综合考虑项目的实际情况来确定。

关键词: 混凝; 吸附; 总磷; 磷酸盐; 脱气塔

中图分类号: X524

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2014)01-0169-04

Pilot study on removal of phosphorus from water by combined process of coagulation and adsorption

ZUO Jun, HUANG Zhijin, WANG Li, ZHAO Mingzhu

(Shanghai Hongbo Project Consulting & Management Co., Ltd., Shanghai 200232, China)

Abstract: In order to control eutrophication, the total phosphorus (TP) concentration of a large landscape lake in Shanghai has been controlled to less than 0.02mg/L. To achieve this goal, a pilot plant study was carried out to investigate the effect of phosphorus removal by combined process of coagulation and adsorption. According to the test results, the efficiency of removal P by coagulation was satisfactory and the adsorbent had superior adsorption capacity for PO_4^{3-} . Under the best experimental condition, PO_4^{3-} could be almost totally removed and the concentration of TP could reach standard. When the deaerator tower was employed, the phosphorus adsorption capacity of adsorbent was much higher. HCl and NaOH were used in the process of operation, which brought difficulties in system management and the energy consumption of the system was higher. The equipment also needed larger area. For all these reasons, it is necessary to think the specific situation of project in the application of the process.

Key words: coagulation; adsorption; total phosphorus; phosphate; deaerator tower

磷是引起湖泊富营养化的最主要的限制性元素之一, 当其含量过高时, 可能导致富营养化。富营养化不仅会造成水质恶化, 影响水体景观, 还可能造成水体生态失衡^[1]。上海某大型乐园内将建设一个集娱乐与景观功能于一体的人工湖, 为避免湖泊出现富营养化, 拟建一个水厂对湖水进行循环处理, 并对外来补充水进行净化, 使其水体TP保持在0.02 mg/L以下。针对此控制目标, 在项目现场进行了中试研究, 对包括混凝沉淀、磷吸附在内的多种处理技术进行了研究。混凝沉淀法是一种常用而有效的除

磷方法, 对水中各种浓度下, 特别是较高浓度的磷有着良好的去除效果^[2]。但是, 当磷浓度较低时, 混凝沉淀法去除效率降低, 而且污泥产量较大。有研究发现, 当磷浓度较低时, 吸附法可以高效、低耗的去除水中的磷, 且二次污染小^[3-5]; 此外, 通过吸附—解吸过程, 还可以对吸附剂进行再生, 实现磷资源的回收利用^[6-8]。中试对这两种技术进行了联用, 对混凝剂的最佳用量、处理系统的处理效果和运行条件、吸附过程中脱气塔的作用及本工艺的优缺点等多方面内容进行了研究, 并分析了该工艺工程应

收稿日期: 2013-09-23; 修回日期: 2013-10-09

基金项目: 上海市科委科研计划项目(11dz1201703)

作者简介: 左军(1986-), 男, 四川人, 工学硕士, 工程师, 主要从事污水控制技术研究。

用的可行性。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 混凝剂 试验所用混凝剂为聚合氯化铝 (PAC, Al_2O_3 有效含量为 28%), 固体粉末^[9]。

1.1.2 磷吸附剂 试验所用磷吸附剂为某公司提供的 B 型吸附剂, 固体颗粒状, 表观密度 0.92 g/cm³, 颗粒直径 0.4~1.5 mm (75% 以上); 该吸附剂的基本结构和吸附原理为: Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 H_2O 形成基本层, 将由 H_2O 和 Cl^- 形成的中间层夹在中间呈夹层状。当吸附剂与水接触时, Cl^- 可与 PO_4^{3-} 等阴离子进行离子交换, 从而将其从水中置换出来, 达到去除目的。该吸附剂在接近中性的条件下 (pH = 5~9) 吸附能力较强, 非常适用于去除一般湖泊水、河道水中的磷。

1.2 试验流程

湖水主要来源为附近的河流, 由于受农业和生活污水污染, 河水 TP 等污染物浓度较高。中试主要考查本工艺对河水的处理能力。工艺流程见图 1, 框内的部分为磷吸附流程。

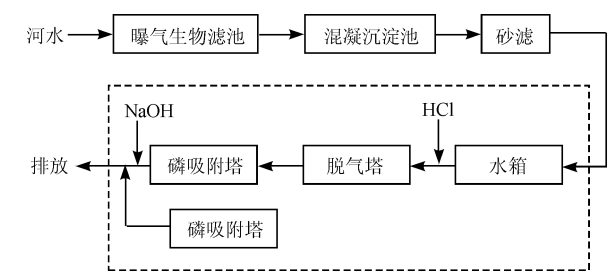


图 1 吸附试验工艺流程示意图

河水经过曝气生物滤池 (BAF) 后, 有机物和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 可以得到有效去除, TP 浓度则几乎不变, 但经过生物代谢后, PO_4^{3-} 占 TP 的比例会稍有提高, 有利于后续除磷过程。

混凝和砂滤主要用来去除水中的 TP、悬浮物及胶体微粒等。混凝池所投药剂为 PAC, 水力混合方式为折流搅拌, 药剂投加点为折流混合池的第一格 (共 6 格)。经过本流程后, 水中大部分 TP 可以得到去除。

磷吸附塔用来去除水中剩余的磷, 保证出水 TP 达标。中试现场共有 3 个吸附塔, 每个塔的进水端都装有一个累积流量计。3 个塔中, 一个连接脱气塔, 一个直接与水箱相连, 另外一个备用。设置脱气塔的目的是去除河水中的碱度 (主要是 HCO_3^-), 因

为它会与 PO_4^{3-} 形成竞争吸附从而降低吸附剂的磷吸附容量, 影响其使用寿命。有脱气塔时的流程: 在进水中在线添加一定量盐酸, 调节其 pH 至 4.0~4.5 之间, 当水流经过脱气塔后, HCO_3^- 变成 CO_2 被吹脱去除。每个吸附塔中有石英砂垫层 2.4 L, 吸附剂 15.7 L, 过水流量为 80 L/h。经过磷吸附处理的出水, 视其 pH 值情况, 添加适量 NaOH 调节至中性后排放。

1.3 检测方法

TP、 PO_4^{3-} 及溶解性 TP 浓度的检测均使用钼锑抗分光光度法 (GB11893-89), 其最低检出浓度为 0.01 mg/L, 测定上限为 0.6 mg/L。

2 试验结果与分析

2.1 原水水质检测

原水为河水, 中试过程河水水质检测情况见表 1。

表 1 原水水质情况				mg/L
指标	TP	PO_4^{3-}	pH	碱度
范围	0.26~0.45	0.14~0.37	7.53~8.46	149~241
均值	0.36	0.24	7.96	205

从表 1 可见, 原水 TP 平均浓度为 0.36 mg/L, 属《地表水环境质量标准》V 类水标准, TP 中约 70% 为 PO_4^{3-} ; 碱度平均值为 205.2 mg/L, 处于较高水平, 因此对脱气塔的研究十分必要。

2.2 不同混凝剂投加量的除磷效果

通过测定试验期间不同混凝剂投加量情况下的混凝池出水、砂滤池出水及磷吸附塔出水的平均磷浓度, 研究药剂投加量与混凝除磷效果的关系, 寻找能保证磷吸附出水 TP 达标的最佳的药剂投加量, 并比较脱气塔对吸附除磷效果的影响。本试验取样频率为每天一次, 取样次数对应 PAC 投加量 30、84 和 112 mg/L 分别为 6、3 和 7 次。试验结果见图 2。

PAC 投加量为 30 mg/L 时, 经过混凝沉淀后, 水中 TP 在砂滤器出口的去除率为 54%, 在磷吸附塔出口的去除率超过 90%; PO_4^{3-} 在磷吸附塔出口浓度已经低于检测限 0.01 mg/L, 几乎被完全去除。

PAC 投加量为 84 mg/L 时, 与上述情况相比, TP 在砂滤器出口的去除率上升至约 84%, 在磷吸附塔出口的去除率则变化不大; 经过磷吸附塔后, 无论有无脱气塔, 出水 PO_4^{3-} 浓度均低于检测限, 几乎被完全去除。

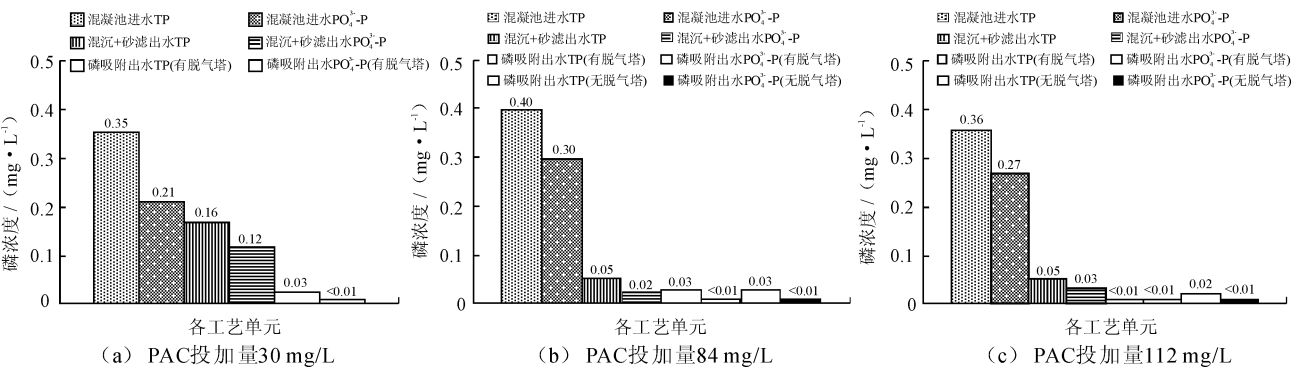


图 2 不同 PAC 投加量时各工艺单元出口磷浓度均值

当 PAC 投加量为 112 mg/L 时,砂滤池出水磷浓度与投加 PAC 为 84 mg/L 时接近;而对于磷吸附环节,在有脱气塔的情况下,TP 和 PO₄³⁻ 都几乎被完全去除,没有脱气塔的效果则稍差,出水 TP 在 0.02 mg/L 左右,PO₄³⁻ 也几乎被完全去除了。

从试验结果可见,对于混凝沉淀环节,当 PAC 投加量较小时,TP 的去除率随着 PAC 投加量的增加而升高;当 PAC 投加量达到一定值时(84 mg/L),TP 去除率的提高不再明显。磷吸附流程对 PO₄³⁻ 有非常好的去除效果,在各种 PAC 投加量下,无论有无脱气塔,都能做到几乎完全去除;对于 TP,当

PAC 投加量为 30 mg/L 和 84 mg/L 时,虽然砂滤出水 TP 浓度相差较大,但吸附出水 TP 均在 0.02 ~ 0.03 mg/L 之间,当 PAC 投加量增至 112 mg/L 时,砂滤出水和 84 mg/L 时相当,但吸附出水 TP 稳定在 0.02 mg/L 以下,符合处理要求。

2.3 除磷效果随累积进水量变化情况

磷吸附剂有一定的吸附容量,会随着处理水量的增加而趋于饱和,吸附效果下降,因此试验中对磷吸附阶段出水磷浓度随处理水量累积的变化情况进行了总结和分析,并对脱气塔在吸附过程中的作用进行了验证。试验结果见图 3。

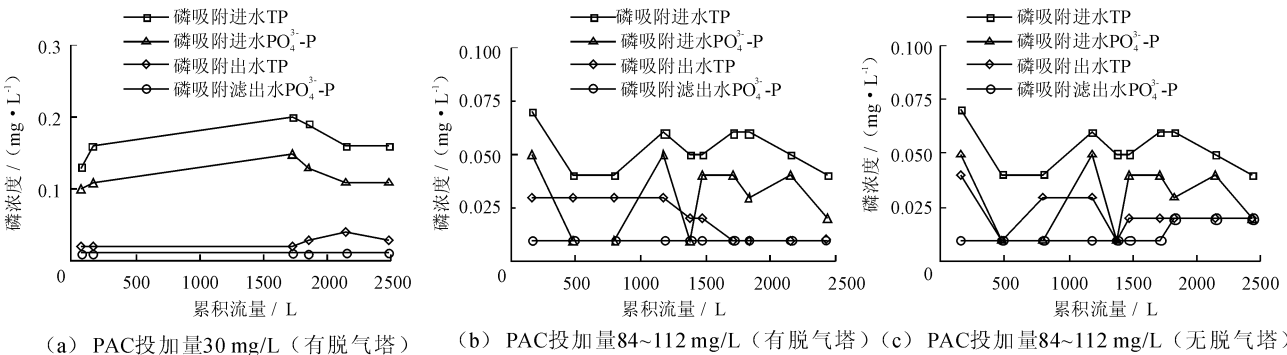


图 3 出水磷浓度随累积处理水量的变化

试验结果表明,PAC 的投加量为 30 mg/L 时,在有脱气塔的情况下,当累积处理水量小于 1 700 L 时,吸附出水 TP 在 0.02 mg/L 左右,当处理水量超过 1 700 L 时,出水 TP 升至 0.03 ~ 0.04 mg/L 之间;整个过程中,出水 PO₄³⁻ 浓度均低于 0.01 mg/L 的检测限。

PAC 投加量为 84 mg/L 和 112 mg/L 时,当有脱气塔时,在反应期间,吸附出水 PO₄³⁻ 均低于 0.01 mg/L;当没有脱气塔存在时,反应初期 PO₄³⁻ 可以被完全去除,在累积处理水量达到 1 700 L 左右开始测出约 0.02 mg/L 的 PO₄³⁻,同时在水样中检测出

了碱度,可见,在此之前磷吸附剂吸附了大量的碱度,并因此降低了自身的磷吸附能力。可见脱气塔对延长吸附剂的寿命有着一定的效果。

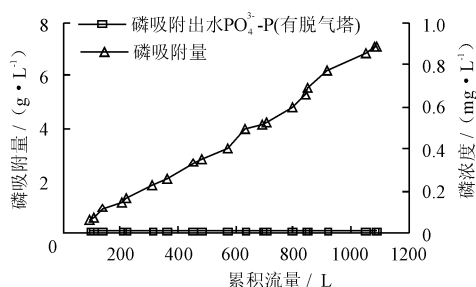
2.4 磷吸附塔加速试验

从 2.3 试验结果可知,系统在运行一段时间后,进水不经过脱气塔的磷吸附塔出水中开始检出 PO₄³⁻。由于吸附进水的磷浓度本来就很低,因此难以判断吸附剂是否已经饱和。为了考查磷吸附剂的吸附容量,进行了加速试验,即通过投加磷酸盐,将吸附塔进水(经过与不经过脱气塔两种情况)的 PO₄³⁻ 浓度调到 100 mg/L 左右,检测吸附出水的磷

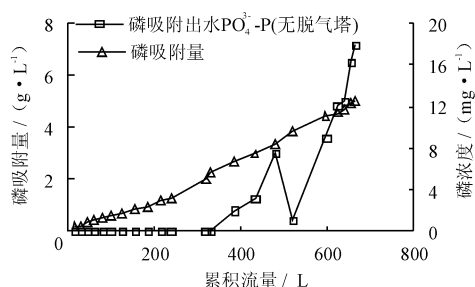
浓度,推算吸附剂的吸附容量。试验结果见图4。

试验结果表明,有脱气塔时,整个反应期间吸附出水 TP 在 0.02 ~ 0.06 mg/L 之间, PO_4^{3-} 浓度均在 0.01 mg/L 以下,吸附剂的磷吸附量达到 7.3 g/L,超过了预备实验推定的 3 g/L。终止加速试验并切换到普通进水后,处理出水中仍然没有检测到 PO_4^{3-} ,可见吸附剂仍然没有失效。

进水不经过脱气塔时,高碱度的进水直接进入



(a) 有脱气塔时加速试验结果



(b) 无脱气塔时加速试验结果

图4 磷吸附加速试验

3 结论和建议

(1) 化学混凝和吸附技术联用工艺可以有效的去除河水中的磷,当 PAC 投加量在 30 mg/L 时,最终出水 PO_4^{3-} 就几乎可以被完全去除,当 PAC 投加量达到 112 mg/L,出水 TP 可以稳定达到 0.02 mg/L 以下。

(2) 河水中的碱度会对吸附剂的除磷效果产生不利影响,并显著降低其吸附容量,而脱气塔可以去除水中绝大部分的碱度,当其存在时,磷吸附剂对 PO_4^{3-} 的吸附能力高于设计值 3 g/L 吸附剂,在吸附量达到 7.3 g/L 吸附剂之后仍然具有相当好的去除效果。

联用除磷工艺系统存在的问题及建议:

(1) 在脱气模式下工作时,脱气塔耗能较大,且过程中需要使用 HCl 和 NaOH 进行两次 pH 调节,系统管理维护难度较大。

(2) 磷吸附剂吸附饱和后,需要进行更换或再生,操作难度大,成本较高。

(3) 整个磷吸附试验装置占地面积较大,在用地有限的情况下,其应用会受到限制。

因此,本联用工艺的实际应用,需综合考虑处理要求、能耗、管理难度及厂区用地限制等因素来确定。

吸附塔。当磷吸附量超过 1.3 g/L 前后,出水中开始检测到 PO_4^{3-} ,并且其浓度随着处理水量的累积迅速增加。将进水切换为普通进水后,出水检出了 2 ~ 3 mg/L 的 PO_4^{3-} ,随着处理水量增加,出水 PO_4^{3-} 浓度逐渐接近原水值。

加速试验表明,脱气塔对提高磷吸附剂的吸附容量和延长其使用寿命有着显著的作用。

参考文献:

- [1] 贺丽君,龚洁,赖承程,等. 湖泊富营养化的成因及防治对策[J]. 工业安全与环保, 2008 (9):23-24.
- [2] 汪辉,曾凡刚,马伟芳,等. pH 和 COD 对化学混凝除磷的影响研究[J]. 工业水处理, 2012,32(6):50-52.
- [3] 彭会清,安显威. 吸附法在废水除磷中的应用[J]. 辽宁化工, 2006,35(9):531-533.
- [4] Karageorgiou K, Paschalis M, Anastassakis G N. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,139(3):447-452.
- [5] 丁文明,黄霞. 废水吸附法除磷的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002,3(10):23-27.
- [6] Biswas B K, Inoue K, Ghimire K N, et al. Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium[J]. Bioresource Technology, 2008,99(18):8685-8690.
- [7] 赵增迎,黄成华. 沸石吸附废水中磷污染物的研究[J]. 上海化工,2005,30(5):5-7.
- [8] Ozacar M. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite[J]. Chemosphere, 2003,51:321-327.
- [9] 陈静,何绪文,张书武,等. 聚合氯化铝絮凝剂深度除磷实验研究[J]. 环境工程学报, 2007,1(8):31-34.