

专论与综述

污 水 除 磷 技 术

谢 维 民

(同济大学环境工程系)

摘要 本文介绍了富营养化与磷的关系以及磷的来源;概述了当前世界上除磷技术的发展,同时对各种除磷方法的特点与利弊进行了比较,为污水除磷提供了选择方案的依据。

含有大量营养成分的污水流入湖泊等封闭性水域,加速了水域的富营养化,这种现象在世界各地,包括我国都不断发生,给工业,生活用水,水产业和农业以及旅游业都带来了极大的危害。因此,防止富营养化现象的发生已成为环保事业中的一项重要工作,控制污染源,降低污水中的各种营养成分是这项工作中的最主要任务之一。

本文在介绍富营养化与磷的关系以及磷的来源的基础上,着重讨论污水的各种除磷技术,为不同条件下的污水除磷提供参考与选择的依据。

一、富营养化与除磷

所谓富营养化是指由于湖泊等封闭性水域中营养成分的增加而引起其中生物生产量增加的一种现象。关于其发生的原因与机理和富营养化的评价标准在国内外有过大量研究,国内也有过综合性的记述^[1]。

一般说来,引起富营养化现象发生的主要营养成分有有机碳、磷、氮、钾、铁等十几种元素。其中,有机碳经处理有所降低,而除磷和氮之外的其它成分在富营养化发生过程中的需求量极低,不能成为限制因子。因此,引起藻类大量繁殖的主要因素是磷与氮。更严格地说,由于在湖泊中存在象 *Anabaenopsis Circularis* 和 *Gloetrichia echinufate* 之

的蓝藻,能固定空气中的氮来补充湖水中的含氮量。所以,与磷相比,它也不容易成为藻类增殖的限制因子^[2]。事实上,对全美国 49 个湖泊富营养化限制因子的调查表明,磷控制的占 67%,氮控制 30%^[3]。因此,污水除磷对防止富营养化是最为重要的。

二、磷 来 源

排放到湖泊中的磷大多来源于生活污水,工厂和畜牧业废水,山林耕地肥料流失以及降雨降雪之中。与前几项相比,降雨和降雪中的磷含量较低。有调查表明,降雨中磷浓度平均值低于 0.04mg/L,降雪中低于 0.02 mg/L^[4]。在水域的磷流入量中,生活污水占 43.4% 为最大,其它依次为 20.5%, 29.3%, 与 6.7%。以生活污水为例,每人每天磷排放量大约在 1.4—3.2g,各种洗涤剂的贡献约占其中的 70% 左右。此外,炊事与漱洗水以及在粪尿中磷也有相当的含量^[5]。另外,工厂磷排放主要来源于肥料、医药、金属表面处理、纤维染色、发酵和食品工业。因此,防止富营养化控制污染源重点在生活污水和工业含磷废水。

在通常采用的活性污泥法中,由于其工艺过程的不同,磷去除率为 8.5%—44.1%^[6]。这个去除量决定于污泥细菌增殖中磷的需求量,它与污水中的磷浓度相比只是很少的一

部分。所以，仅仅用活性污泥法除磷达不到防止富营养化对磷的要求。为了实现污水除磷，可以采用以下二种途径。

(1) 改进原处理工序和处理条件，或增设部分工序。如采用化学凝聚沉淀法和生物方法。

(2) 在二次处理之后，增加一个高次处理。如采用接触式除磷法。

三、各种除磷技术

磷有着不同于氮、硫的性质。无论它的氧化态还是还原态都不可能成为气态而被排放到空气中。一般只能通过化学或者生物学的方法把它作为一种固体收集。因此，在除磷技术中，一是利用沉淀反应，或结晶和吸附等作用，二是利用微生物的作用。从这种意义上说，除磷方法可以分为物理化学处理法和生物处理法两大类。

物理化学处理法中包括：化学凝聚沉淀法，接触法，电渗析与反浸透方法。生物处理法中包括厌氧-好氧法，氧化塘法和土壤净化方法。在这些方法中，电渗析与反浸透法耗费大量动力能源，不常被采用。氧化塘法与土壤净化方法受环境温度条件影响大，效率低，往往不能满足对污水除磷的要求，因此，实用的例子也很少。

1. 化学凝聚沉淀法

它的原理是将易溶于水的某些金属盐投入污水中，使其金属离子与磷反应生成一种难溶性的盐并与水体分离。因此，它不同于一般的絮凝法。后者主要是通过降低水中悬浮粒子的表面电荷，利用架桥和吸附等作用来沉降分离悬浮粒子。而前者是通过调整 pH，控制金属离子与磷的浓度比来达到形成最稳定的难溶性金属磷盐和高除磷效果的。

在这个方法中，使用得最多的沉淀剂是钙、铝和铁盐。从图 1 中可以看出，它们的磷盐的溶解度随 pH 变化。铁盐在 pH5.5，铝盐 pH6.5，钙盐在 pH9 以上，其磷盐的溶解度

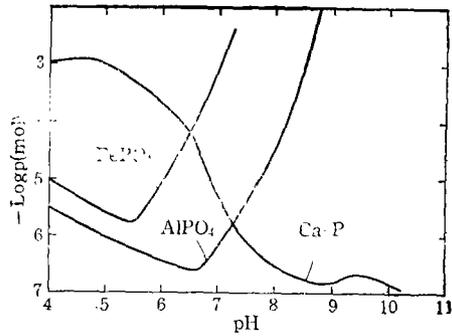


图 1 pH 和金属磷酸盐溶解平衡关系

低。因此，掌握与控制好各种沉淀剂的最佳 pH 值对取得满意的除磷效果是极为重要的。

图 2 是该方法的一个代表性的工艺流程框图。原污水通过 pH 预调整进入搅拌槽，并同时加入沉淀剂。一定反应时间后，污水被送入沉淀分离槽。上层的净水通过砂滤放流。下层的沉淀物进行浓缩脱水处理。若在 pH 调整处设置磷测定系统，搅拌槽中增设 pH 控制系统，则可以根据污水磷浓度合理地添加沉淀剂，同时 pH 控制使处理效果得到进一步提高。

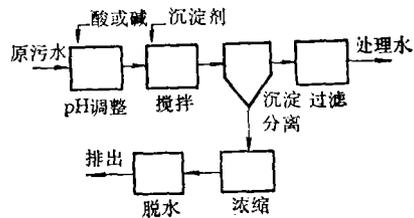
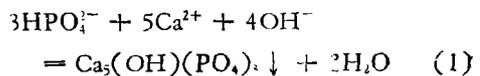
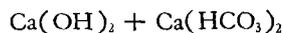


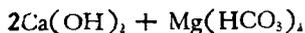
图 2 化学凝聚沉淀法除磷工艺流程简图

在钙盐中使用得最多的是石灰，因为它价格便宜。其除磷反应方程式为：



为了使磷浓度降低到 0.1mg/L 以下，必须将 pH 提高到 10.5 以上。在这么高的 pH 下，污水中的碱性成分也将消耗部分钙。





从整体上看,生成的 CaCO_3 能改善沉淀状况, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对磷也具有一定吸附作用,所以对提高处理效率有一定好处^[7]。但这个处理方法也存在以下一些问题:

(1) 生成的 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 一般沉淀性比较差。需要在搅拌槽之后增设一个慢搅拌过程并添加高分子絮凝剂。

(2) 该反应对正磷酸以外的磷化合物效果较差^[8]。

(3) 处理水中仍有大量钙且 pH 值太高不宜放流。考虑到沉淀的药品污泥在浓缩脱水后, 1000°C 加热会分解产生 CaO 和 CO_2 。 CaO 可以作为沉淀剂重新使用, CO_2 则可以用于处理水的碳酸化过程,降低其 pH 值同时又将其中的钙沉淀为 CaCO_3 , 进一步回收利用^[9]。这个过程可用图 3 来表示。

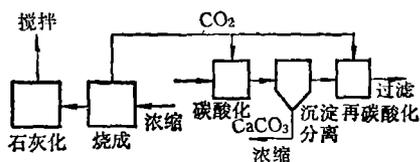


图 3 石灰的回收利用和处理水的碳酸化过程

在铝盐中,象硫酸铝、氯化铝、明矾以及硫酸铝与氯化铝的聚合物,铁盐中的硫酸铁、硫酸亚铁、氯化铁和聚硫酸铁,聚氯化铁等等都是化学凝聚沉淀法除磷的沉淀剂。在各自的反应最佳 pH 条件下,当金属离子与磷的摩尔比为 2 时均可得到 96% 以上的除磷率,对于缩合磷酸则要求添加更多的沉淀剂。

此外,在活性污泥处理法的曝气池中添加沉淀剂,可以同时实现微生物对有机物的处理和磷的化学凝聚沉淀。这种方法也叫做生物-化学同时处理法。由于它利用活性污泥法的处理设备,易于实现。但是,沉淀剂添加量过大时对微生物产生毒性作用,而

且 pH 不能控制得过高或过低。所以,它往往除磷率不是太高。特别是对于磷浓度较高的污水不能满足要求。

就化学凝聚沉淀法而言,处理效果稳定,磷去除率高,可塑性大,且操作简便易于自动化。最大的问题在于产生大量的药品污泥,而且,一般这些污泥的浓缩脱水性能都比较差,给工程带来困难。

2. 生物处理

在微生物的增殖过程中,好氧微生物一旦处于厌氧条件下,它会放出在好氧条件下吸收的磷。此后再将它置于好氧环境中时,能吸收比它在厌氧下放出的磷多好几倍的磷。这种变化一般称之为 luxury uptake 现象^[10]。从代谢的角度看,厌氧条件下微生物利用正磷酸与聚磷酸水解反应放出的能量吸收有机物作为细胞内贮藏物 PHB 并同时放出吸收的磷。在好氧状态下,它又利用 pHB 氧化分解反应释放的能量来吸收细胞外溶液中存在的磷。这种磷的吸收与释放速度的差造成了磷的过量吸收。Marais 等(1982)曾测定在好氧下吸收的磷是厌氧下放出磷的 11 倍之多^[11]。生物除磷正是利用了微生物的这样一种特殊性质。

根据将磷与污水分离时采取方式的不同,生物除磷可以分为二种。一种是利用剩余污泥吸收磷再将污泥与污水分离的生物法,另一种是利用化学凝聚沉淀法处理从污泥中释放的磷的生物-化学沉淀处理法。

(1) 生物法

该法从不同角度由 Barrard(1974)^[12] 和 Galdieri (1979)^[13] 确立,并经过不断的充实与演变,从仅仅以除磷为目的的 A/O 法 (Anaerobic/Oxic) 发展成同时实现了除磷除氮过程的 A_2/O 法 (Anaerobic, Anoxic/Oxic)。其简单的工艺流程可以用图 4 来说明。

因为磷是在好氧条件下被吸收的,所以 DO 对磷的吸收速度影响很大。通常在污泥

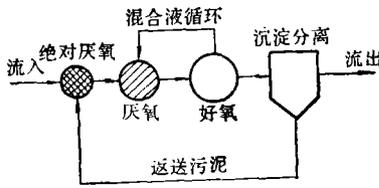


图4 A₂/O法同时除磷除氮工艺流程

浓度为污水 BOD 浓度的 2 倍，曝气槽中部 DO 为 2mg/L，流出端为 5mg/L 时，能够得到高的除磷效果。此时，干燥污泥中磷含量可高达 7% 以上^[14]。但是过分长时间的曝气会造成磷的释放，因此，曝气时间对于取得理想处理效果是有一定影响的^[15]。

(2) 生物-化学沉淀除磷法

图 5 是这个方法的典型工艺流程图。磷

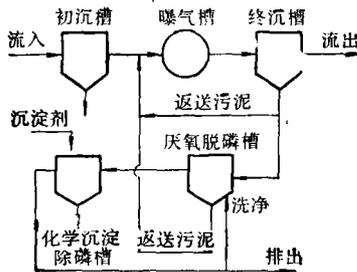


图5 生物-化学沉淀除磷法工艺流程

的去除量决定于剩余污泥的多少与污泥中磷的含量，其关系可用下式来表示^[16]：

$$\Delta P = \Delta BOD \cdot y \cdot P_r \quad (4)$$

ΔP : 磷去除量 mg/L; ΔBOD : BOD去除量 mg/L; y : 去除 BOD 的污泥转换率; P_r : 污泥的磷含量。

因此，提高 BOD 去除率和污泥中的磷浓度才能达到提高磷去除率的目的。Stoll 等 (1976)^[17]研究了 COD:P 比值，污泥平均滞留时间与磷去除率的关系，发现滞留时间减少，磷去除率提高。在相同滞留时间下，COD:P 比值提高，磷去除率上升。在滞留时间短和 COD:P 比值高的情况下，磷浓度可能成为整个过程的限制因子，而在滞留时间长和 COD 浓度成为过程的控制因

子。

生物除磷具有投资少，易于实现的特点。在原有的生物处理设施基础上，增加一个厌氧槽或通过控制曝气就能达到除磷，并且同时除氮的效果。另外维持与管理的费用也比较低。但这种方法除了与化学凝聚沉淀法一样存在污泥的处理问题之外，生物处理在控制与管理上要求比较高，不易维持高且稳定的除磷效果。

3. 接触式除磷法

这种方法是使用某些除磷材料来吸收污水中的磷。根据吸收方式与原理的不同，分为离子交换法，吸附法与结晶法。因为它是依靠除磷材料与污水中的磷之间进行的一种化学反应过程，所以与前二种方法不同，几乎不产生污泥，而且处理设备简单，处理效果比较稳定。

离子交换法，吸附法和结晶法与化学凝聚沉淀法在处理过程的条件上有相似之处又有不同。以钙的磷酸盐为最终产物为例，其各自的反应条件具有如图 6 所示的关系。即沉淀反应发生在过溶解度曲线之外的不稳定态区域内，在这里才有可能发生沉淀。相反离子交换与吸附反应则发生在稳定态区域内，因为它在溶解度曲线之内故不会出现结晶，也不会有沉淀。结晶法除磷要求在溶液中出现微小结晶而又不形成沉淀，故条件要控制在两条曲线之间的准稳态域。由此可

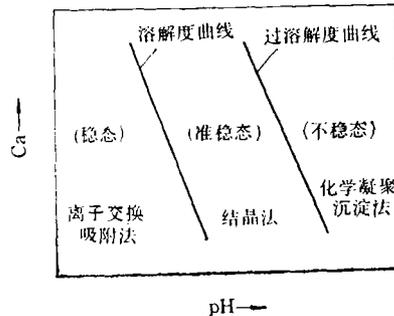
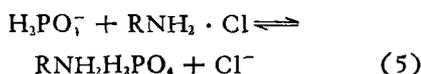


图6 化学凝聚沉淀法，结晶法，离子交换吸附法与处理条件的关系

知,在这几种处理方法中,控制反应条件是非常重要的。

(1) 离子交换法

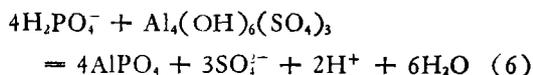
利用多孔性的阴离子交换树脂,选择性地吸收污水中的磷。其反应的一般形式为:



但是在处理过程中,由于树脂药物中毒,交换容量和选择性等一系列问题,使得这种方法难以得到实际应用。

(2) 吸附法

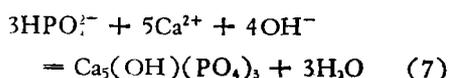
有关 $\nu\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对磷吸附的研究在六十年代就曾引起关注^[18],但其吸附容量,再生等问题使它的应用受到影响。最近,利用 $\nu\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 烧制而成的一种新型吸附剂表现出对磷酸离子的高选择性和较大的吸附容量。其反应式为:



利用药品进行再生,效果也很理想,有希望得到实际应用^[19]。另外,如温石棉,橄榄石等一些天然矿物质对磷也有一定的吸附能力^[20]。以镁为主要原料合成的吸附剂 M-511,对磷表现出极大的吸附能力,通过沉降分离浓缩脱水,在 450°C — 550°C 条件下加热再生可以多次反复使用^[21]。但反应造成的处理水 pH 高达 10.5 以上,不易直接放流,并且该吸附剂不适于采用过滤塔式处理,因此在应用上也存在一定困难^[22]。

(3) 结晶法

结晶法除磷的原理是利用(7)式所示的反应。在作为晶核的除磷剂上析出羟基钙磷酸石 (calcium-Hydroxyapatite),从而达到除磷的目的。



因此作为晶核的除磷剂绝大多数都是含钙的矿物质材料。如磷矿石^[23],骨炭^[24]等等,还有炼铁高炉炉渣^[25],都被利用于除磷。但

以磷矿石与骨炭的效果为最好。

该处理过程的简单工艺流程如图 7 所示。污水的 Ca/P 重量比要求大于 10,所以在一般情况下需要从外部添加 Ca,同时考虑到污水中的碳酸成分与钙结合生成 CaCO_3 ,吸附在除磷剂表面影响结晶反应,作为前处理设置了一个除碳酸的工序。另外,还有控制实验条件的 pH 调整过程。

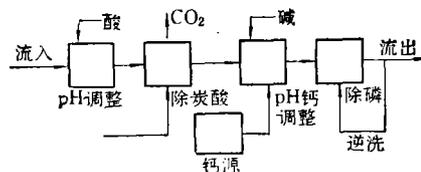


图 7 结晶法除磷的典型工艺流程

结晶法除磷一般采用过滤式通水法,因此它占地面积小,管理费用低且易于控制。但当污水中存在大量有机物时,易造成除磷剂的失效,大量的 SS 成分也会引起通水反应塔的堵塞。所以,该方法作为一种高级处理方法是可行的,而且对于防止富营养化,污水除磷是极为有效的。

四、结 语

综上所述,在化学凝聚除磷法,生物法和接触式除磷法中,前二者易于在现有条件下实施。尤其是生物法除磷,在我国现阶段是一种值得推广与应用的方法。接触法除磷要求增加处理设备,在建设资金紧缺的情况下不易被采用。但因为它的许多长处,从环境保护对高级处理的要求上看,必将愈来愈受到重视。开展这方面的研究在我国也是很有必要的。

参 考 文 献

- [1] 钱凯先,环境科学,9(2),59(1988).
- [2] Vollenweider, R.A., OECD Technical Report DAS/GSI/68, 27(1971).
- [3] Malony, W.E. et al., Water Research, 8(5), 667(1974).
- [4] 田渊俊雄,水质汚濁研究,8(8),486(1985).

- [5] 猪狩叔将, 産業公害, 18(9), 38(1982).
- [6] 堺好雄, 用水と発水, 16(12), 23(1974).
- [7] Boice, J.N. De et al., *Jour WPCF*, 47(9), 2246 (1975).
- [8] 赤松勲, 用水と発水, 20(7), 807(1978).
- [9] Slechts, A.F. and Culp, G.L., *Jour. WPCF*, 39(5), 787(1967).
- [10] Levin, G. V. et al., *J. WPCF*, 44(10), 1940 (1972).
- [11] Marais, G.V.R. et al., *JAWPR Post Conference Seminar on Phosphate Removal in Biological Treatment Process*, (1982).
- [12] Barrard, J.L., *Water and Waste Engineering*, 11(7), 33(1974).
- [13] Galdieri, J.V., *Water and Waste Engineering*, 16(7), 43(1979).
- [14] Sherrand, J.H. et al., *Water Research*, 6(9), 1051(1972).
- [15] Brar, G.S. et al., *Water Research*, 9(1), 71 (1975).
- [16] 稻森悠平, 須藤隆一, 用水と発水, 24 (10), 3 (1982).
- [17] Stall, T.R. et al., *Jour. WPCF*, 48 (2), 307 (1976).
- [18] Yee, W.C., *JAWWA*, 58(2), 239(1966).
- [19] 浦野敏平, 立川裕隆, 用水と発水, 29(5), 3(1987).
- [20] Smith, R.W. and Hwang. M Y., *Jour. WPCF*, 50(9), 2189(1978).
- [21] 猪狩叔将等, 産業公害, 15(6), 515(1979).
- [22] 谢维民等, 水处理技术, 28(9), 7(1987).
- [23] Zoltek, J.Jr., *Jour. WPCF*, 46(11), 2498(1974).
- [24] 浅田日出夫, 関広二, 用水と発水, 22(8), 69(1980).
- [25] Xie, W.M. et al., *Environ. Tech. Lett.*, 8(11), 589(1987).
- [26] 同[22], 28(10), 9(1987).

(收稿日期: 1988年9月12日)

水中微量砷测定的进展

陈 一 非

(杭州市水系环境保护监测管理总站)

摘要 砷的化合物是污染地面水的主要有毒物质之一。分别对总砷和各种形态的砷化合物进行测定具有十分重要的意义。本文就近期比色法、原子吸收光谱法、荧光法、电化学法、直流放电法、色谱法等分析技术在测定水中微量砷、包括各种形态砷化合物方面的进展,作一综述介绍。

砷的化合物是污染地面水的主要有毒物质之一。矿物的溶解、某些工业废水的排放或农药的使用,都会导致水中含有砷。砷化合物具有强烈的毒性,众所周知,三氧化二砷是一种致命的毒物,目前也有人认为砷化合物与动脉硬化有关,也有人认为砷化合物有致癌性,它可能与皮肤癌、肺癌有关。因此,国家规定生活饮用水中的砷含量不得超过0.04毫克/升,在水质监测中,砷常列为重点分析项目之一。为此,目前已有多种测定微量总砷的方法,诸如比色法、原子吸收光谱法、微波激发等离子体和直流放电法、中子活化分析法、电化学分析法、X-射线荧光分析法、气相色谱法、动力学分析法等等^[1]。

由于自然形成的和人工制造的砷化合物有着十分不同的性质。因此,砷的环境化学是复杂的。许多研究表明,在天然水中含有多种形态的砷化合物,它们是砷酸、亚砷酸、甲基砷酸(MMA)和二甲基砷酸(DMA)等,这些不同形态的砷化合物通过化学和生物的氧化-还原反应及生物的甲基化、去甲基化反应,发生相互的转化。

已知砷化合物的毒性、致癌性、传递以及生物利用等是高度依赖于它们的形态。如三价砷的毒性远比五价砷和元素砷高,比二甲基砷酸约高五十倍。因此,在水质监测中仅仅测量总砷是不能有效地估计砷的危害及正确评价环境质量的。显然,分别地对各种形