

废水除磷技术的研究进展

贾晓燕

(重庆大学化工学院, 重庆 400044)

摘 要:磷是水体富营养化的控制因素, 废水除磷是预防水体富营养化的重要手段。按除磷机理分, 常见的除磷方法有生物除磷法、吸附除磷法、化学除磷法, 而以综合应用该三种方法原理的人工湿地除磷法最具有应用前景。

关键词:废水; 除磷技术; 人工湿地除磷法

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-2141(2003)12-0191-02

长期以来, 我国废水处理大多以去除其中的有机物及悬浮固体为目标, 对氮、磷的去除考虑不多, 以至于造成大量水体的富营养化——藻类过量繁殖引起水质恶化、湖泊退化, 严重破坏了水体生态环境, 威胁水生生物的生存和人类健康。近十年来, 我国富营养化水体的比例从 5.0% 增长到 55% 左右, 而贫营养化的水体比例由 3.2% 减少到 0.53%。

研究表明, 多数水体富营养化的控制因素是磷, 废水除磷对防治水体富营养化至为重要。研究废水除磷技术, 控制磷的排放, 已成为一个亟待解决的问题。

一般来说, 废水中磷以正磷酸盐、聚磷酸盐和有机磷的形式存在。由于废水来源不同, 总磷及各种形式的磷含量差别较大, 比如典型的生活污水^[1]中总磷含量在 3—15mg/L (以磷计); 在新鲜的原生活污水中, 磷酸盐的分配大致如下: 正磷酸盐 5mg/L (以磷计), 三聚磷酸盐 3mg/L (以磷计), 焦磷酸盐 1mg/L (以磷计) 以及有机磷 < 1mg/L (以磷计)。焦磷酸盐、缩聚磷酸盐在酸性条件下可以水解为正磷酸盐, 水中细菌生物酶的作用, 可以大大加快水解转化过程, 有机磷被细菌分解也可转变为正磷酸盐, 所以, 在废水除磷过程中, 主要关注正磷酸盐的去除。

1 通常使用的除磷方法

主要包括生物法、化学法和吸附法。

生物法除磷是基于聚磷菌在好氧及厌氧条件下摄取及释放磷的原理, 通过好氧—厌氧的交替运行来实现除磷的方法。在厌氧条件下, 兼性细菌通过发酵作用将溶解性 BOD 转化为低分子发酵产物—挥发性有机酸 (VFAs), 聚磷菌吸收这些或来自原废水的 VFAs, 并将其同化成胞内碳能源储存物 (PHB/PHV), 该过程所需的能量来自于聚磷的水解 (以及细胞内糖的酵解), 从而导致磷酸盐的释放。在好氧条件下, 聚磷菌的活力得到恢复, 并以聚磷的形式存储超出生长需要的磷量, 通过 PHB/PHV 的氧化代谢产生的能量用于磷的吸收和聚磷的合

成, 使磷酸盐从废水中除去。该方法在合理的条件下, 可去除废水中 90% 的磷。但生物法除磷对废水中有机物浓度 (BOD) 依赖性很强, 当废水中有机物含量较低, 或磷含量超过 10mg/L 时, 出水很难满足磷的排放标准。因此, 往往需要对出水进行二次除磷处理。

化学法除磷是用化学试剂与废水中的磷反应生成难溶于水的沉淀来实现除磷的方法。使用最多的沉淀剂是钙盐、铁盐、铝盐以及现在发展较快的无机—有机复合阳离子絮凝剂等。例如, 铁系絮凝剂是常用的除磷试剂之一, 研究表明^[5], 在各种阴离子中, 磷酸根对 Fe(III) 水解行为影响最为突出^[8-9], 它可以取代与 Fe(III) 结合的部分羟基, 形成碱式磷酸铁复合络合物, 改变 Fe(III) 的水解路径。Roger 等用 IR 光谱研究得出^[10], 氢氧化铁凝胶及各种铁氧化物都能吸附大量的磷酸根, 其 IR 光谱表明有双核络合物存在, 推断 PO_4^{3-} 置换了两个相邻的 OH^- 官能团, 并在两个 Fe^{3+} 之间形成了桥。因此铁盐是通过生成 $FePO_4$ 、 $Fe_{2.5}PO_4(OH)_{4.5}$ 及 $Fe_{1.6}H_2PO_4(OH)_{3.8}$ 等难溶化合物除磷^[11], 且生成的化合物表面有很强吸附作用, 可以除去更多的磷。

吸附法除磷是利用某些多孔或大比表面积的固体物质对水中磷酸根离子的亲和力来实现的废水除磷过程^[4]。磷通过在吸附剂表面的物理吸附、离子交换或表面沉淀过程, 实现磷从废水中的分离, 并进一步通过解吸处理回收磷资源。吸附法除磷工艺简单, 运行可靠, 可以作为生物除磷法的必要补充, 也可以作为单独的除磷手段。

2 人工湿地除磷技术

人工湿地除磷技术综合了化学法、生物法和吸附法的优势对废水中的磷进行处理。人工湿地可分为表面流湿地、地下潜流湿地和垂直流湿地等类型。对于生活废水、农业废水、城市暴雨等多种类型的废水, 利用人工湿地系统除磷, 可以在低投资、低能耗和低成本的情况下达到较好的处理效果。

2.1 人工湿地土壤颗粒对磷的吸附性能

人工湿地土壤颗粒的吸附作用, 作为除磷吸附剂的土壤颗粒, 是一些多孔或大比表面积的固体物质, 其吸附除磷的固液反应过程包括在固体表面的物理吸附和以离子交换形式的化学吸附以及固体表面的沉积过程。

收稿日期: 2003-09-27

作者简介: 贾晓燕 (1965—), 女, 四川南充人, 1987 年毕业于四川大学化学系, 讲师, 硕士研究生, 主要从事水环境科学研究。

常用的湿地土壤基质材料是天然吸附材料及废渣,许多天然无定形物质(如高岭土、膨润土和天然沸石等)及工业炉渣(如高炉炉渣和电厂灰)对水中磷酸根离子具有一定的吸附作用,这些材料的磷吸附容量与材料中 Ca、Mg、Al 和 Fe 等金属元素氧化物含量成正比,所以金属氧化物是对磷吸附的主要活性点;无定形非晶态物含量、pH 值、材料的比表面积和孔隙率也对吸附容量起重要作用。天然吸附材料及废渣以其价廉易得而被广泛应用于废水的土地处理系统,但这些物质对磷的吸附容量不高。若对它们进行改性,利用对磷有很强吸附能力的材料与天然吸附材料或废渣复合,制成的人工土壤,可具有更大的吸附容量。

2.2 人工湿地对磷的生物过程

人工湿地是一种人工强化的废水生态过程处理技术,它充分利用湿地中生长和生活的各种生物将废水中的磷加以净化。例如,可溶性正磷酸盐是植物对磷的直接吸收形式,而废水中磷大多以正磷酸盐形式存在,可在湿地系统中种植一些对磷吸收能力很强的植物,通过植物摄取将水体和人工土壤中的磷富集到植物体内,比如风车草对磷的吸收就很高;而水生植物凤眼莲可大幅度加速水溶液中有有机磷特别是甲基对硫磷农药的净化,凤眼莲吸收对硫磷后转移至茎叶,并在体内降解。国外常采用藻类等水生植物有控制的生长与繁殖去除富营养水体中的氮磷,研究表明^[12],水网藻在富营养化水体至污水一级、二级处理出水中的氮磷浓度条件下,6 日内磷的最大去除率为 91%,刚毛藻与水网藻一样对磷有较好的去除能力。国内外还有不少学者研究了采用水域浮床无土种植法,种植水稻等水栽生物,通过生物的吸收和吸附作用去除水体中的氮磷。

所以,人工湿地系统通过强化土壤颗粒对磷的物理吸附和化学吸附、生物体对磷的转化和吸收,使废水除磷过程更环保更有效。例如张建等^[2]研究出的地下渗滤污水处理系统,充分利用在地表下土壤中栖息的土壤动物、土壤微生物、植物根系以及土壤所具有的物理、化学特性将污水中的磷加以净化。该地下潜流湿地系统将布水管放置在一个底部不透水的布水槽中,布水槽上的渗滤沟内填充有经人工配制的特殊土壤渗滤层,在布水槽侧翼设置毛管浸润性能更好的材料,以增强布水的均匀性,形成强化布水系统,污水通过土壤的毛管浸润作用,缓慢地扩散入周围土壤,并在地表种植早熟禾。在土壤、土壤微生物和植物的联合作用下净化污水中的磷,系统对污水中 COD 的去除率可达到 90%以上,对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率达到 99%以上,对磷的吸附能力极强,可以认为磷在土壤中几乎是不移动的,出水中总磷浓度极低,在氯化亚锡还原光度法的检测下限(0.025mg/L)以下,总磷去除率基本上达到 100%。该系统中磷的去除途径主要有两个方面:土壤的吸附与沉淀作用、生物的同化作用(主要为植物的吸收作用)。

崔理华等^[1]用下行垂直流人工湿地系统处理化粪池出水,

该系统以高磷吸附能力的煤灰渣、土壤和草炭等混合配制成人工土壤,同时种植对氮磷去除效果好的风车草组成垂直流人工湿地系统。煤灰渣基质对无机磷的吸附能力很强,提高了系统对废水中磷的去除能力,也延长了人工土壤的使用寿命。系统对磷的去除作用包括人工土壤的物理吸附作用、化学吸附与沉淀作用和微生物的同化作用以及植物的摄取作用等,其中以化学吸附和沉淀作用为主。从处理结果来看,该系统对化粪池出水总磷的去除率达到 75%—92%,对无机磷的去除率达到了 73%—92%,处理出水达到了城市污水二级生化处理厂的二级排放标准。

3 结语

综上所述,目前在各种除磷方法中,人工湿地除磷技术综合了化学法、生物法和吸附法的优势,并可以在不占用地面空间,不影响地面景观的情况下,实现废水除磷。人工湿地系统作为低投资、低能耗和低成本的废水处理新工艺,正在被用于处理多种类型的废水,是最值得推广与应用的除磷技术。

4 参考文献

- 1 崔理华,朱夕珍,骆世明,温晓露.垂直流人工湿地系统对污水磷的净化效果.环境污染治理技术与设备,2002,3(7):13~17.
- 2 张建,黄霞,魏杰,胡洪营,施汉昌.地下渗滤污水处理系统的氮磷去除机理.中国环境科学,2002,22(5):438~441.
- 3 邹华,阮文权,陈坚.硝酸盐作为生物除磷电子受体的研究.环境科学研究,2002,15(3):38~41.
- 4 丁文明,黄霞.废水吸附法除磷的研究进展.环境污染治理技术与设备,2002,3(10):23~27.
- 5 王立立,刘焕彬,胡勇有,周勤.生活污水二级处理后的铁盐混凝除磷试验研究.环境污染与防治,2002,24(6):361~364.
- 6 吴燕,安树林.废水除磷方法的现状与展望.天津工业大学学报,2001,20(1):74~77.
- 7 Clark T. Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter. Water Res,1997,31(1):2557~2563.
- 8 田宝珍,汤鸿霄. $\text{Fe}(\text{III})$ 水解过程中无机阴离子的影响作用.环境化学,1993,12(5):365~372.
- 9 田宝珍,汤鸿霄.含磷酸盐的 FeCl_3 水解溶液的化学特征.环境化学,1995,14(7):329~336.
- 10 Roger L P, Roger J A. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. ,1975,39:837~841.
- 11 Fytianos K, Voudrias E, Raikos N. Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron. Environmental Pollution,1998,101:123~130.
- 12 王朝辉.应用水网藻在不同环境条件下对氮磷的吸收能力.中国环境科学,1999,19(3):257~261.