

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20200030

深度除磷小型电解脱磷装置的研发

邓 瑞, 胡鑫颖, 郝林林, 王 昶
(天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457)

摘 要: 针对净化槽出水总磷需达标排放的要求, 研发一种新型电解脱磷装置. 该装置采用独特的极板固定方式和环流曝气方式, 提高电解 Fe^{3+} 与磷酸根离子结合物的稳定性, 详细研究电解过程中磷初始质量浓度、极板间距、电压和 pH 对除磷效率的影响. 实验结果表明, 极板间距是过程能耗和磷去除率的关键因素, 在磷初始质量浓度 2 mg/L、极板间距 1 cm、电压 30 V 以及 pH 为 5 的条件下曝气反应 30 min 后, 总磷(TP)剩余质量浓度为 0.098 mg/L, 去除率可达 99.0%, 磷去除率随磷初始质量浓度的减少而增加. 对实际净化槽出水的电解除磷实验结果表明, 在 pH 为 7.25 条件下, TP 剩余质量浓度由 10.2 mg/L 降低到 0.349 mg/L, 小于 0.5 mg/L 的 TP 国家排放一级标准(GB 18918—2002). 本研发装置为农村生活污水分散处理净化槽深度除磷技术提供了一种新的途径.

关键词: 净化槽; 电解除磷; 去除率

中图分类号: TN98

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2021)03-0018-05

Development of a Laboratory Scale Electrolysis Device for Advanced Phosphate Removal

DENG Rui, HU Xinying, HAO Linlin, WANG Chang

(College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: To meet the phosphate discharging standard in purification tank effluent, a novel electrolysis device is developed. The device adopts the unique plate fixed method and circulation aeration mode to improve the stability of the combination of Fe^{3+} ion and phosphate ion in electrolysis. The impacts of initial phosphate concentration, plate spacing, voltage and pH on the phosphate removal efficiency are studied. The results show that the control of plate spacing is critical to the process energy consumption and phosphate removal efficiency. When the initial phosphate concentration is 2 mg/L, the plate spacing is 1 cm, the voltage is 30 V and the pH is 5, the residual TP concentration is 0.098 mg/L and the removing rate reaches 99.0% after 30 min circulation aeration. The phosphate removing efficiency increases with the decrease of initial phosphate concentration. When the effluent of real purification tank is treated at the pH 7.25, the TP concentration reduces from 10.2 mg/L to 0.349 mg/L, while less than 0.5 mg/L is the national first-class discharge standard of TP. This study provides a new way for the advanced phosphate removal in dispersed rural domestic sewage purification tanks.

Key words: purification tank; electrolysis phosphate removal; removal efficiency

2003 年我国就针对农村饮用水卫生和安全问题提出了 2010 年之前沿海地区农村全面实行自来水化的国家战略. 由于农村生活污水处理未能跟进, 出现了不同程度的生活污水污染环境的风险, 再加上农业生产活动产生的面污染以及养殖废水的污染, 导致农

村水环境的富营养化^[1-2]. 2015 年习近平总书记提出的“厕所革命”以及 2017 年国家乡村振兴战略, 大力开展了美丽乡村建设, 农村水环境治理进入到了前所未有的发展阶段. 农村污水治理主要存在污水分散、地势差异大、水质水量波动大、环境温度变化

收稿日期: 2020-03-05; 修回日期: 2020-04-30

基金项目: 宁夏回族自治区重点研发计划资助项目(2019BBE02024)

作者简介: 邓 瑞 (1996—), 男, 江苏盐城人, 硕士研究生; 通信作者: 王 昶, 教授, wangc88@163.com

大等难点, 而且现有城市生活污水处理模式难以适用, 因此多种因地制宜、适合我国农村生活污水处理的集成技术和小型污水处理装置, 尤其是生化法为主导结合生态湿地的模式, 得到了快速推广与应用^[3]. 但由于常规生化法自身的局限性, 出水水质总磷难以达到 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》中一级排放标准, 即使使用生态湿地, 也会因离子交换量有限, 难以长期对磷酸根离子进行交换, 难以达到深度除磷的效果, 特别是对于处理污水相对分散、生态湿地用地多的农村^[4-5]. 生活污水处理中的深度除磷方法主要有絮凝除磷和电解除磷. 絮凝除磷常用于城市生活污水生化处理后的深度处理, 因絮凝过程的复杂性导致絮凝除磷的效果不理想, 且絮凝除磷费用高、易产生难以处理的固废, 更难以用于农村生活污水深度除磷过程. 电解除磷因其设备的铁电极需更换, 难以适应大水量的处理过程^[7-9], 而比较适合分散式小型装置的处理过程. 为此, 结合现有农村生活污水处理装备, 开发小型电解除磷装置, 实现深度除磷极为重要^[10].

本研究针对适合于农村生活污水处理归一模块化净化槽串并联系统, 自制一套用于深度除磷的小型电解除磷装置, 采用独特的极板固定方式和环流曝气方式, 提高电解的 Fe^{3+} 与磷酸根离子结合的稳定性. 详细地研究电解过程中磷初始质量浓度、极板间距、电压、pH 对除磷效率的影响, 从而获得最佳的操作条件; 使用净化槽串并联系统实际处理出水, 调查总磷达标排放的实用性, 为今后实际应用提供重要的参考数据.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

本实验使用的硫酸、氢氧化钠、过硫酸钾、钼酸铵、抗坏血酸、酒石酸锑钾、磷酸二氢钾均为分析纯试剂, 用蒸馏水进行溶液的配制. 实验用模拟废水用磷酸二氢钾配制, 通过硫酸或氢氧化钠溶液进行 pH 的调节.

QJ3005T 型数控直流电源供应器, 宁波久源电子有限公司; ACO-5505 型气泵, HAILEA 公司; SHB-III 型循环水式多用真空泵, 郑州长城科工贸有限公司; BT100-2T 型蠕动泵驱动器, 保定兰格恒流泵有限公司; UV 500 型紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; YXQ-LS-75G 型高压灭菌锅, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂; STARTER

300 型实验室 pH 计, 奥斯豪仪器(上海)有限公司.

自制的实验装置如图 1 所示. 该装置主要由溶液贮槽、蠕动泵、电解除磷反应器、数控直流电源供应器、气泵以及吸附过滤器等组成. 电解除磷反应器由有机玻璃板制作, 制作图以及参数如图 2 所示. 电极极板粘贴在有机玻璃板上, 有机玻璃板通过有机玻璃卡槽进行间距的调节以及极板的固定, 极板通过导线与数控直流电源供应器相连.

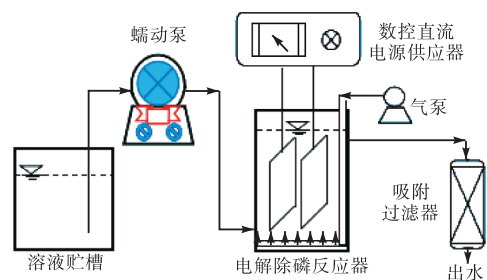
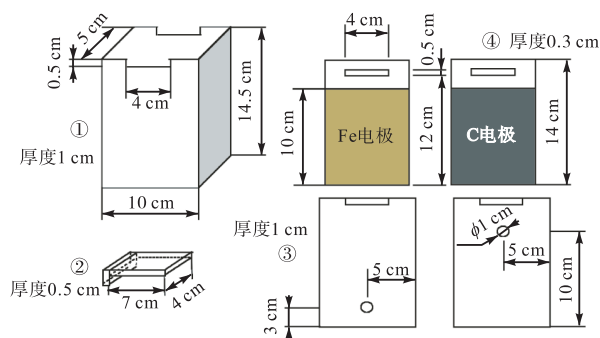


图 1 自制实验装置的组成

Fig. 1 Composition of self-made experimental device



1. 电解槽; 2. 电极固定插销; 3. 电解槽进出水前后板; 4. 电极垫板

图 2 电解除磷反应器制作图以及参数

Fig. 2 Fabrication drawing and parameters of electrolytic phosphorus removal reactor

1.2 实验方法和分析方法

1.2.1 实验方法

取 500 mL 配制好的模拟废水放入电解槽中, 联通气泵对模拟废水进行曝气. 通过前期装备调试, 在气泵的作用下, 采用开孔的有机玻璃管, 可以对电解槽进行曝气. 曝气管置于底部垂直于两块电极板, 在曝气的作用下, 气流从电极板之间由下往上, 与电极外部流体形成稳定的环流, 增加曝气的效率. 接通数控直流电源供应器, 控制一定的电压输送稳定电流, 进行电解实验. 电解除磷实验时间设定为 30 min. 控制电解过程中的关键影响因子, 包括曝气、电压、pH、极板间距以及磷初始质量浓度, 了解其对于磷去除率的影响, 筛选得到最佳的电解条件, 然后使用净

化槽串联实际处理生活污水的出水加以验证,确定其电解除磷的效果。

1.2.2 分析方法

所取的水样通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔过滤器过滤后,再进行相关分析。根据 GB 11893—1989《水质·总磷的测定·钼酸铵分光光度法》,采用紫外可见分光光度计进行总磷含量的测定。pH 通过 pH 计进行测定。

2 结果与讨论

2.1 曝气对 TP 去除效果的影响

在磷初始质量浓度为 $10\ \text{mg/L}$ 、pH 为 5.6、电压为 25 V、极板间距为 1.5 cm 的条件下,考察曝气对电解除磷效率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知:在电解过程中三价铁离子不断溶出,与水相中的磷酸根离子结合,在曝气和不曝气的条件下,溶液中含磷化合物的浓度都随时间延长而降低;相比之下,曝气条件下下降的速度更快,效果更好。在未曝气的条件下反应 30 min 后,TP 的剩余质量浓度为 $6.237\ \text{mg/L}$,去除率仅为 37.63%;而在曝气的条件下反应 30 min 后,TP 的剩余质量浓度为 $1.009\ \text{mg/L}$,去除率可达 89.91%。由此可见,该装置在曝气条件下,TP 的去除率显著提高。这是由于曝气形成的环流,不仅促使电解出来的 Fe^{2+} 有更多的机会与磷酸根离子进行碰撞,并在氧气的作用下,转化为更加稳定的磷酸铁,而且这种环流的作用还可以减少已经形成的羟基铁氧化物对铁离子与磷酸根离子相结合的干扰^[11]。如果没有曝气气流的扰动,电极之间的静态作用会更容易形成羟基铁氧化物,降低电解除磷的效果。

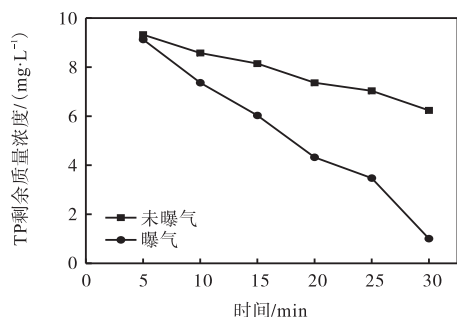


图3 曝气对 TP 去除效果的影响
Fig. 3 Effect of aeration on TP removal

2.2 电解电压对 TP 去除效果的影响

在磷初始质量浓度为 $10\ \text{mg/L}$ 、极板间距为 1.5 cm、原水 pH 为 5.6 的条件下,设置不同的电压

(10、15、20、25、30 V) 进行实验,曝气反应时间为 30 min,探讨电压对 TP 去除效果的影响,考虑到过程的安全性和能耗问题,最高电压定为 30 V,实验结果如图 4 所示。由图 4 可知:随着电压增加,磷的去除率也增加,电压为 10 V 时,去除率仅为 56.54%,TP 剩余质量浓度为 $4.346\ \text{mg/L}$;当电压为 30 V 时,达到最佳处理效果,去除率可达到 93.51%,TP 剩余质量浓度为 $0.649\ \text{mg/L}$ 。随着电压的增加,电流密度不断提高, Fe^{2+} 溶出量也会相应提高。从实验中可以发现,此时 Fe^{2+} 不断增多,但 TP 剩余质量浓度并不是随电压直线下降,尤其是在 25 V 之后,下降减慢,过剩的 Fe^{2+} 累积,容易发生水解,形成羟基桥联结构,慢慢聚合,最终形成多核高分子网状聚合物。从这些网状聚合物的表面存在大量的羟基来说,应该会加快电絮凝的网捕作用和吸附架桥作用,加快了对磷酸铁的捕获,对后续的分选具有很好的促进作用^[12],但对 Fe^{2+} 和磷酸离子的反应并没有促进作用,反而会干扰它们的结合。

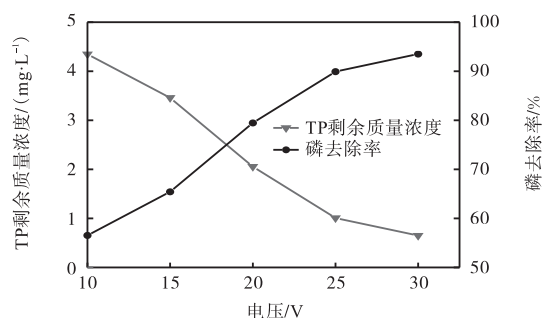


图4 电压对于 TP 去除效果的影响
Fig. 4 Effect of voltage on TP removal

2.3 pH 对 TP 去除效果的影响

pH 是影响电解铁离子形成羟基氧化物絮体的关键因素,磷酸根离子与电解出的三价铁离子的结合是有效除磷的重要途径,而电解出来的铁离子很容易受溶液 pH 的影响,形成羟基铁氧化物,降低与磷酸根离子碰撞的概率。在磷初始质量浓度 $10\ \text{mg/L}$ 、极板间距 1.5 cm、电压 30 V 条件下曝气反应 30 min,探讨 pH 对 TP 去除效果的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可知:pH 为 3 时,溶液酸性较强, Fe 元素主要以水合离子的形式存在,磷酸根离子很难与 Fe^{3+} 形成难溶解的磷酸铁絮凝沉淀,TP 去除率很低,只有 37.33%;而随着 pH 的增加,当 pH 达到 5 时,处理效果达到最佳,TP 去除率可达到 94.76%,此时剩余磷质量浓度为 $0.524\ \text{mg/L}$,这主要是由于在此 pH 条件下,不仅抑制了羟基铁氧化物的生成,而且还促进了铁离子

与磷酸根离子的结合. 但是, 随着 pH 的继续增加, TP 的去除率反而不断降低, 电解出来的铁离子更容易形成稳定的胶体状的羟基铁化合物, 降低了铁离子与磷酸根离子结合的概率; 甚至于在碱性条件下, 随着 OH^- 离子浓度增加, Fe^{3+} 与过量的 OH^- 结合形成沉淀; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的沉淀占主要优势, 不能与磷酸根离子结合, 电絮凝去除 TP 的效率也大大降低; 因此在碱性条件下, 电除磷的效果会明显下降^[13-14].

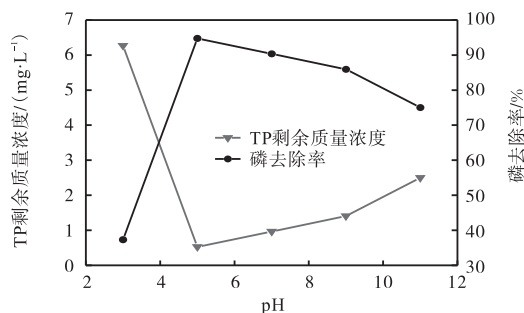


图 5 pH 对 TP 去除效果的影响
Fig. 5 Effect of pH on TP removal

2.4 极板间距对 TP 去除效果的影响

在相同电压下, 极板间距过小容易引起电流过载而形成短路, 且反应太过剧烈不可控制; 而极板间距过大, 增加了电解过程的阻力, 从而导致能耗过大, 电解效率降低, 因此极板间距的控制同样至关重要. 在磷初始质量浓度为 10 mg/L、电压为 30 V、pH 为 5 的条件下曝气反应 30 min, 探讨极板间距对 TP 去除率的影响, 结果如图 6 所示.

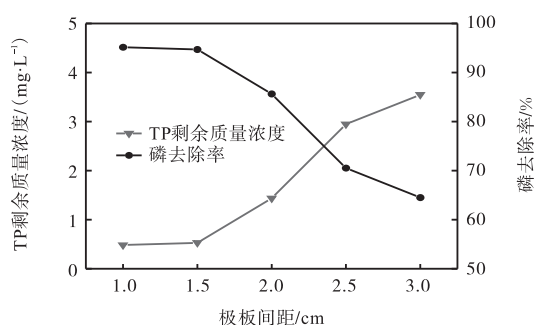


图 6 极板间距对 TP 去除效果的影响
Fig. 6 Effect of plate spacing on TP removal

由图 6 可知: 随着极板间距的增加, TP 的处理效果逐渐降低. 当极板间距为 1 cm 时, 此时处理效果最佳, TP 的去除率可达到 95.17%; 而极板间距增加到 3 cm 时, TP 的去除率仅有 64.52%, 这是由于在电解过程中离子和电子的迁移量都受到极板间距的影响, 极板间距的增加导致整个电阻的增加, 单位时间单位

面积上电解释放出的三价铁离子浓度就会减少, 与磷酸根离子碰撞的概率也会下降. 因此, 极板间距是电解除磷过程中的一个至关重要因素, 可以尽可能保持较小的间距, 再通过环流曝气, 促使铁离子与磷酸根离子的作用, 提高电解除磷的效率.

2.5 磷初始质量浓度对 TP 去除效果的影响

在电压为 30 V、pH 为 5、极板间距为 1 cm 的条件下曝气反应 30 min, 探讨磷初始质量浓度对于 TP 去除效果的影响, 结果如图 7 所示. 由图 7 可知: 随着磷初始质量浓度的提高, 处理效果逐渐下降. 当磷初始质量浓度为 2 mg/L 时, TP 的去除率可以达到 99.02%, 剩余磷质量浓度只有 0.098 mg/L; 当磷初始质量浓度达到 10 mg/L 时, 去除率降到 95.17%, 磷剩余质量浓度为 0.483 mg/L. 对于城市生活污水来说, TP 一般在 5~8 mg/L; 而农村生活污水由于用水量的不同, 波动较大, 有的高达 10 mg/L. 这些实验结果说明, 当磷初始质量浓度为 2 mg/L 时, TP 的去除率达到 99.02%, 此时该装置处理效果达到最佳. 该装置对于初始 TP < 10 mg/L 的废水均有较好的去除效果, 总磷的排放均可达 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》中的一级 A 标准 (TP ≤ 0.5 mg/L), 该装置可以用于生活污水的深度除磷过程.

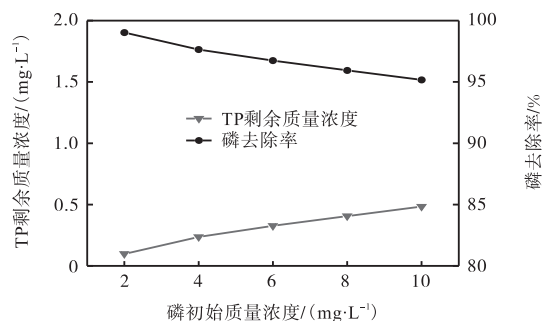


图 7 磷初始质量浓度对于 TP 去除效果的影响
Fig. 7 Effect of initial phosphorus concentration on TP removal

2.6 对实际排放出水的深度除磷效果的影响

实际排放出水的水样来自于津南海河科技园区生活污水 3 台净化槽串联处理系统的出水, 水质指标为 BOD 45.6 mg/L、氨氮 7.6 mg/L、浊度 4.2 NTU、pH 7.25、TP 10.2 mg/L. 依据上述单项因素对 TP 的去除率的最佳操作条件, 在电压 30 V、极板间距 1 cm、曝气反应时间为 30 min 的条件下, 考虑 pH 的影响, 特意将原水样的 pH 调整到 5.0, 以作为对比, 其实验结果如图 8 所示. 由图 8 可知: 当 pH 为 5 时, TP 的最终质量浓度为 0.103 mg/L, 去除率达到 99.0%; 而原

水的 TP 的最终质量浓度为 0.349 mg/L, 去除率达到 96.5%, 虽然对比于最佳 pH 为 5.0 下的 TP 去除效果有所降低, 但是降低不明显, 同样能够达到国家一级 A 出水标准($TP \leq 0.5 \text{ mg/L}$), 说明电解除磷是可以用作生活污水生化处理后的深度除磷, 为今后农村小型污水处理装置的推广应用提供了一个很有效的处理模式. 为了更好地加以应用, 还需要进一步深入研究, 使用所开发的连续电解除磷, 与后续的过滤吸附装置相结合, 进行连续处理实验, 把电解除磷过程所产生的羟基铁氧化物和难以溶解的磷酸铁盐加以去除, 降低颗粒悬浮物, 实现出水清澈透明.

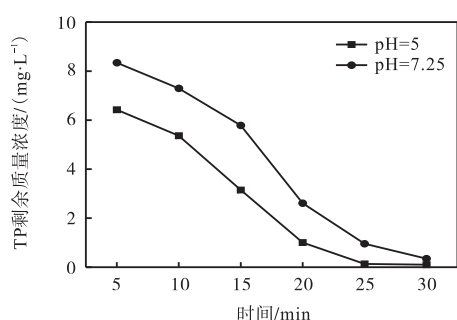


图8 最佳 pH 的实际废水和进行 pH 调节的原废水的 TP 去除效果

Fig. 8 TP removing efficiency of actual wastewater with optimal pH and original wastewater with adjusted pH

3 结 语

使用自制的电解除磷装置, 针对农村生活污水处理的排放要求, 开展了电解除磷的实验性研究, 结果表明: 电解过程释放的三价铁离子在曝气的环流作用下有助于形成稳定的、难溶的磷酸铁盐, 提高电解除磷的效率. 极板间距的控制对过程的能耗和磷的去除率极为关键, 当磷初始质量浓度 2 mg/L、极板间距 1 cm、电压 30 V 以及 pH 为 5 的条件下, 曝气反应 30 min 后, TP 剩余质量浓度为 0.098 mg/L, 去除率可达 99.02%.

对实际净化槽的出水, 在原有 pH 为 7.25 的条件下, TP 由原来的 10.2 mg/L 降低到 0.349 mg/L, 小于 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》中 TP 排放一级标准上限(0.5 mg/L), 为农村生活污水分散处理净化槽进一步深度除磷提供了一种

新的途径.

参考文献:

- [1] 李亚峰, 赵娜, 班福忱, 等. 三维电极法处理硝基苯废水[J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2009, 25(1): 148-151.
- [2] 董继红. 水体富营养化及其防治技术[J]. 辽宁化工, 2009, 38(11): 817-819.
- [3] 杨永涛. 国内淡水水体富营养化危害及其防治[J]. 济宁学院学报, 2009, 30(3): 27-29.
- [4] Liu W, Qiu R L. Water eutrophication in China and the combating strategies[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2007, 82(9): 781-786.
- [5] 陈永志, 彭永臻, 王建华, 等. A^2/O -曝气生物滤池工艺处理低 C/N 比生活污水脱氮除磷[J]. 环境科学学报, 2010, 30(10): 1957-1963.
- [6] Cloete T E, Oosthuizen D J. The role of extracellular exopolymers in the removal of phosphorus from activated sludge[J]. Water Research, 2001, 35(15): 3595-3598.
- [7] 支苏丽. 工业用水中电化学深度除硅的特性研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [8] 张引沁. 电絮凝法处理印染废水研究[J]. 新乡学院学报: 自然科学版, 2011, 28(5): 420-422.
- [9] 张莹, 龚泰石. 电絮凝技术的应用与发展[J]. 安全与环境工程, 2009, 16(1): 38-40.
- [10] Mohora E, Rončević S, Agbaba J, et al. Removal of arsenic from groundwater rich in natural organic matter (NOM) by continuous electrocoagulation/flocculation (ECF) [J]. Separation & Purification Technology, 2014, 136: 150-156.
- [11] 田雨时. 空气阴极电絮凝系统优化及对污水中磷的去除效能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [12] Jimenez C, Saez C, Martinez F, et al. Electrochemical dosing of iron and aluminum in continuous processes: A key step to explain electro-coagulation processes[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 98: 102-108.
- [13] 石淑云. 周期换向脉冲电絮凝法处理屠宰场废水[J]. 水处理技术, 2010, 36(4): 104-107.
- [14] 鲍可茜. 电絮凝除磷技术研究及其在一体式复合生物反应器中的应用[D]. 郑州: 郑州大学, 2012.

责任编辑: 周建军