

文章编号:1005-0523(2012)03-0056-05

高浓度制药含磷废水处理技术研究

张桂英,江立文

(华东交通大学轨道交通学院,江西 南昌 330013)

摘要:以某制药厂生化车间超滤透出液为研究对象,通过小试试验考察了不同絮凝剂(三氯化铁、氧化钙、聚合氯化铝及氢氧化钙)对污水中磷的去除效果,并重点对氢氧化钙与聚合氯化铝三级混凝除磷的效果进行了探讨研究,试验结果表明 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与PAC复配三级混凝除磷的最佳投药量为在pH为9时,一级混凝沉淀除磷 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 最佳投加量为 $1.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;在pH为9时,二级混凝沉淀除磷 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 最佳投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;在pH为7时,三级混凝沉淀除磷PAC最佳投加量为 $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,最终出水总磷浓度为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,总磷去除率达到99.94%以上。

关键词:高浓度制药含磷废水;三级混凝;除磷

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

氮、磷是引起水体富营养化的主要诱因之一^[1]。由于水体中的磷必须由外界提供,而氮可通过水中固氮微生物获得补充,因此有效降低磷浓度是控制水体富营养化的关键。排放污水中的磷是水体中磷的主要来源,其形态有正磷酸盐、聚磷酸盐和有机磷,其中正磷酸盐和聚磷酸盐占绝大多数^[2-6]。磷酸盐是污水综合排放标准中严格控制的指标之一^[7]。国家污水综合排放标准(GB8978-1996)规定,污水磷酸盐(以磷计)一级排放标准为 $<0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[8]。江西某制药厂生化车间超滤透出液废水中含有高浓度的磷元素,需进行处理后方能排放。国内外除磷的方法主要有化学沉淀法、电解法、微生物法、水生物法、物理吸附法、结晶法、膜技术处理法和土壤处理法等^[9-11]。若单独采用生物除磷工艺很难满足出水含磷量低于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的排放要求^[12],然而采用化学沉淀法将溶解态的磷转化为非溶解态磷去除,可以达到较好的去除效果^[13]。本文重点对采用氢氧化钙及聚合氯化铝三级混凝沉淀处理高浓度制药含磷废水进行了实验研究,相比其他方法而言,此法投加的药剂相对廉价,并且磷酸根、磷酸氢根能与钙离子有效地结合,生成的沉淀物中含磷量高,能实现磷的资源化利用。

1 试验部分

1.1 水样

试验水样取自江西某制药厂生化车间超滤生产工艺过程中产生的超滤透出废液。水样中总磷浓度约为 $405 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH值为7.0~8.0。

1.2 仪器和药剂

仪器:721型分光光度计(中国上海第三分析仪器厂),pHS-3C pH计(上海雷磁仪器厂),7821型磁力搅拌器(中国杭州仪表电机厂)。

收稿日期:2011-05-23

作者简介:张桂英(1979—),女,助教,硕士研究生,研究方向为水处理和力学。

药剂:三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$),氧化钙(CaO),盐酸,钼酸盐,抗坏血酸,过硫酸钾,聚合氯化铝(PAC),聚丙烯酰胺(PAM),除PAC,PAM为工业产品外,其余均为分析纯。

1.3 分析测定方法

水中的总磷采用钼酸铵分光光度法进行测定^[14]。

1.4 钙盐除磷原理

试验原理为磷酸根离子在 OH^- 的存在下,磷酸根离子与钙离子反应生成羟基磷酸钙,反应方程式如下:



存在的副反应:



在常温 25°C 下反应式(1)的平衡常数 $K_{\text{sp}}=10^{-55.9}$ ^[15]。根据(1)(2)反应式可见,用钙盐做混凝除磷剂时,争夺钙的主要是磷酸根和碳酸根两种阴离子,除磷效率取决于存在的阴离子的相对浓度和pH值。反应式(2)即钙离子与污水中的碱度和硬度反应生成碳酸钙,它对于钙盐除磷也是非常重要的,不仅影响到钙盐的投加量,同时生成的碳酸钙也可作为增重剂,有助于凝聚作用。钙盐中的钙除了与磷酸根发生(1)反应外,过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为混凝剂还有良好的凝聚作用,对其他污染物也有较好的去除率。

1.5 试验方法

分别取原水样1 L,分别加入适量三氯化铁、氧化钙和氢氧化钙,以 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 慢速搅拌30 min,静置30 min后测定上清液中总磷浓度。试验过程中分别测定3种药剂在最佳pH条件下,实验温度为 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 条件下进行,且分别投加理论投药量的混凝除磷效果。经过比较,选定氢氧化钙为最佳混凝除磷药剂,随后采用氢氧化钙与聚合氯化铝三级混凝沉淀法处理该废水,分别探讨各级混凝沉淀药剂的最佳投药量,进而以达到国家污水综合排放标准(GB8978-1996)规定的污水中磷酸盐(以磷计)一级排放标准 $< 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的试验目标。

2 结果与讨论

2.1 不同混凝剂除磷效果比较

本试验选用3种混凝剂 FeCl_3 , CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,原水样pH为7.49,总磷浓度为 $405 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据废水特点,计算各混凝剂理论投加量为 FeCl_3 为 $2.126 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, CaO 为 $1.221 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为 $1.62 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试验中,分别取1 L水样,加入 FeCl_3 (水样pH调为8), CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (水样pH调为9),搅拌均匀,静置30 min混凝除磷结果见表1。

表1 3种混凝剂除磷效果比较

Tab.1 Comparison of phosphorus removal effect of the three kinds of coagulants

混凝剂	投药量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	出水总磷浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	去除率/%
FeCl_3	2.126	8	256.26	36.7
CaO	1.221	9	74.83	81.5
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1.62	9	19.69	95.1

由表1可以看出,3种混凝剂均在理论投加量下投药, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对磷的最高去除率为95.1%, CaO 对磷的最高去除率为81.5%,而 FeCl_3 对磷的最高去除率仅为36.7%,按对磷的去除率从大到小的顺序是 $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaO} > \text{FeCl}_3$ 。从结果可以看出,以上3种混凝剂在理论投加量下,仅仅进行一级混凝沉淀均不能使出水总磷浓度降到 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,所以结合废水特质,本试验选用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为最佳混凝剂,采用多级混凝对水样进行除磷试验。

2.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量对一级混凝沉淀除磷的影响

取100 mL干净烧杯若干,分别加入已调pH为9的水样100 mL,投药浓度由 $1.60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 开始到 $1.70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,以 $0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为间隔依次递增投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固体,均以 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 慢速搅拌30 min,静置30 min后测定上清

液中总磷浓度,结果见图1。

由图1可以看出,随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量的增加,出水中的磷含量呈明显的下降趋势,当投加量为 $1.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,出水总磷浓度降为 $18.57 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,总磷去除率达到95.41%。这与文献^[15](在钙法化学除磷中, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量为 $4 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ TP}$ 计)基本一致。然而若按 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量为 $4 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ TP}$ 计的话,则对应所需投加的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 用量为 $1.62 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,但是在图1中可以看出,当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量为 $1.62 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,出水总磷浓度为 $19.69 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,总磷去除率为95.14%,并没有达到最大总磷去除率。究其原因,在试验pH为9的条件下,溶液中的磷酸盐以 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 的形式存在, HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 在 OH^- 的存在下会迅速与钙离子生成大量的磷酸氢钙和磷酸三钙,同时也会生成一部分多羟基磷灰石;然而当投加量为 $1.62 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,实际上氢氧化钙在水中并未完全达到饱和溶解度状态,因为在 20°C 左右, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解度为 $0.166 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ ^[16],所以投加量增加到 $1.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,溶液中的 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 不仅能充分的与钙离子形成沉淀,达到较好的除磷效果,同时过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 则作为混凝剂发挥良好的凝聚作用,进一步获得更好的除磷效果。然而当投药量增加到 $1.70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,除磷效果反而下降了,主要原因是随着投药量的不断增加,溶液中 OH^- 的浓度也不断增加,而造成 OH^- 与 PO_4^{3-} 的竞争吸附,从而使除磷效果下降。综上所述,确定一级混凝沉淀氢氧化钙最佳投药量为 $1.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量对二级混凝沉淀除磷的影响

取经过一级混凝沉淀的上清液2 L,此时上清液对应总磷浓度约为 $18.57 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,上清液pH为13,用稀盐酸调节pH为9,然后取100 mL干净的小烧杯若干且分别取100 mL上清液,投药浓度由 $0.08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 开始到 $0.34 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,以 $0.01, 0.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为间隔依次递增投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固体,均以 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 慢速搅拌30 min,静置30 min后测定上清液中总磷浓度,结果见图2。

由图2可以看出,当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加其浓度为 $0.08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,出水总磷浓度为 $11.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,总磷去除率仅为42.4%,随着投加量的逐渐增加,除磷效果也显著提高,当投加量为 $0.20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,总磷去除率增加了43.2%,此时出水总磷浓度降为 $2.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,总磷去除率最高达到85.6%。随后 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 的吸附趋于平衡状态,所以再次增加混凝剂的投加量,除磷效果不升反而呈现下降趋势,当投加量增加为 $0.34 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,总磷去除率相比降低了31.2%。试验过程中,以2.3试验步骤进行重复性试验10次,实验结果表明,当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为投加量 $0.20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,出水总磷浓度稳定在 $2.85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,总磷浓度正负偏差不超过 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,总磷去除率维持在85.6%以上,在此混凝剂投药量条件下,出水总磷浓度和总磷去除率均可达到最佳效果。因此二级混凝沉淀氢氧化钙最佳投药量为 $0.20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.4 PAC与PAC+PAM对三级混凝沉淀除磷的影响对比

取经过二级混凝沉淀的上清液4 L,此时上清液对应总磷浓度约为 $2.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,上清液pH为10,用稀

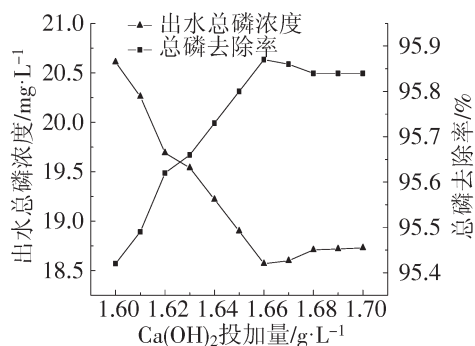


图1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 一次混凝对除磷效果的影响
Fig.1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1 level of coagulation for phosphorus removal effect

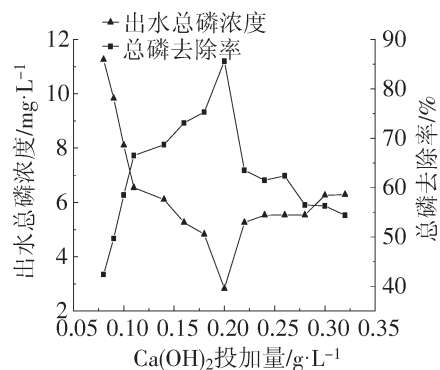


图2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 二次混凝对除磷效果的影响
Fig.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2 level of coagulation for phosphorus removal effect

盐酸调节 pH 为 7, 然后取 100 mL 干净的小烧杯若干且分别取 100 mL 上清液, 单独使用 PAC 混凝沉淀除磷投药浓度由 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 开始到 $260 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 以 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为间隔依次递增投加, 同时相同步骤, 在 PAC 投药浓度相同的情况下, 增投 PAM 作助凝剂且投加量均为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 分别均以 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 慢速搅拌 30 min, 静置 30 min 后测定上清液中总磷浓度, 单独使用 PAC 混凝与添加 PAM 作助凝剂条件下除磷效果结果见图 3。

由图 3 可以看出, 在 pH 为 7 时, 单独投加 PAC 混凝除磷, 随着 PAC 投加量的不断增大, 除磷效果越来越好, 当 PAC 投加量为 $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 出水总磷浓度最低可降为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 总磷去除率为 91.2%, 水样磷酸盐总去除率可达 99.94%。观察发现, 添加 PAM 作助凝剂后, 矾花有一定程度的加大, 同时沉淀时间也相应缩短。从去除效果看, 投加 PAC 同时添加 PAM 辅助絮凝除磷, 可以获得更好的除磷效果。当 PAC 投加量为 $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PAM 投加量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 出水总磷浓度降为 $0.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 总磷去除率为 93.3%。然而随着吸附反应趋于平衡状态, 增加 PAC 投加量, 除磷效果慢慢变差。综上所述, 在 PAC 投加量达到 $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 不管单独使用 PAC 还是使用 PAC 与 PAM 复配除磷, 均能使出水总磷浓度达到国家污水综合排放标准 (GB8978-1996) 规定的污水中磷酸盐 (以磷计) 一级排放标准。所以从污水处理成本及处理工艺可实施性综合考虑, 单独使用 PAC 进行三级混凝沉淀除磷, 最佳投加量为 $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

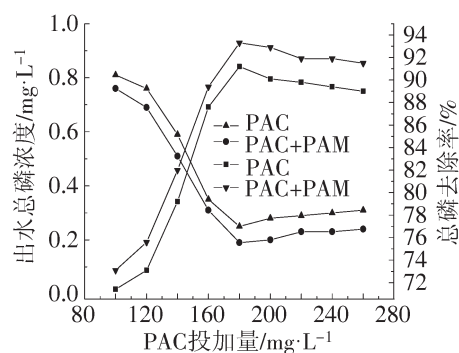


图3 PAC与PAC+PAM对除磷效果的影响对比
Fig.3 PAC and PAC+PAM on the phosphorus removal effect contrast

3 结论

1) 在室温为 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 条件下, 原水总磷浓度为 $405 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, FeCl_3 , CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 三种除磷药剂均使用理论投加量, 吸附除磷反应最适 pH 条件下, 均不能使出水总磷浓度降到 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 按对磷的去除率从大到小的顺序是 $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaO} > \text{FeCl}_3$ 。

2) 采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 PAC 复配三级混凝除磷的最佳投药量为在 pH=9 时, 一级混凝沉淀除磷 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 最佳投加量为 $1.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 在 pH=9 时, 二级混凝沉淀除磷 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 最佳投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 在 pH=7 时, 三级混凝沉淀除磷 PAC 最佳投加量为 $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 最终出水总磷浓度为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 总磷去除率达到 99.94% 以上。

参考文献:

- [1] 刘培桐. 环境学概论[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 1995: 89-90.
- [2] 康晓丹, 杨开. 化学除磷药剂的比较试验[J]. 山西建筑, 2008, 34(29): 194-195.
- [3] 陈华. 化学沉淀法除磷与生物法除磷的比较[J]. 上海环境科学, 1997, 16(6): 33-35.
- [4] 罗肖肖, 陶禹传. 污水除磷技术的研究进展[J]. 广东化工, 2010, 37(5): 182-183.
- [5] 舒燕. 水处理中混凝剂的发展趋势[J]. 包钢科技, 1999(2): 34-39.
- [6] 邱维, 张智. 城市污水化学除磷的探讨[J]. 重庆环境科学, 2002, 24(2): 81-84.
- [7] 熊鸿斌, 刘文清. 钙法化学混凝处理高浓度含磷废水技术研究[J]. 水处理技术, 2004, 30(5): 307-309.
- [8] 张亚勤. 污水处理厂达到一级A排放标准中的化学除磷[J]. 中国市政工程, 2009, 142(5): 41-45.
- [9] 徐丰果, 罗建中, 凌定勋. 废水化学除磷的现状与进展[J]. 工业水处理, 2003, 23(5): 18-20.

- [10] 李丽,王全金,李忠卫. 四种填料对总磷的静态吸附试验研究[J]. 华东交通大学学报,2009,26(4):39-43.
- [11] 刘艳,鲁秀国,张攀,等. 电絮凝-气浮法对模拟染料废水的脱色实验研究[J]. 华东交通大学学报,2009,26(2):17-21.
- [12] 邱慎初. 化学强化一级处理(CEPT)技术[J]. 中国给水排水,2000,16(1):26-29.
- [13] 兰吉奎,潘涌璋. 化学沉淀法处理超高浓度含磷废水的研究[J]. 工业水处理,2011,31(1):58-60.
- [14] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社,2002:38-39.
- [15] 朱乐辉,邱俊,叶晓东,等. 高浓度含磷废水处理研究与应用[J]. 水处理技术,2009,35(4):111-113.
- [16] 周瑾,宋同林,李鹏涛. 加碱混凝沉淀工艺在处理含磷废水中的应用[J]. 新疆环境保护,2006,28(4):19-21.

Treatment Technology of High-concentration Pharmaceutical Waste Water Containing Phosphorus

Zhang Guiying, Jiang Liwen

(School of Railway Tracks and Transportation, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Adopting ultrafiltration in biochemical shop of a pharmaceutical factory workshop as the researching object, through the laboratory test, the paper discusses the effect of various flocculant (ferric chloride, calcium oxide, chloride and calcium hydroxide) on phosphorus removal in sewage. The effect of calcium hydroxide and PAC three stage coagulation on phosphorus removal is discussed. The experimental results show that the optimal dose of phosphorus removal through 3-level coagulation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and PAC is: when $\text{pH}=9$, best dosage of 1-level coagulation sedimentation phosphorus removal of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is $1.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; when $\text{pH}=9$, best dosage of 2-level coagulation sedimentation phosphorus removal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; when $\text{pH}=7$, best dosage of 3-level coagulation sedimentation phosphorus removal PAC is $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; the ultimate total phosphorus concentration is $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the total phosphorus removal rate reaches over 99.94%.

Key words: high-concentration pharmaceutical wastewater containing phosphorus; 3-level coagulation; phosphorus removal