

低碳、高氮磷城市污水的化学辅助除磷研究

侯红娟¹, 王洪洋¹, 周琪²

(1 宝山钢铁股份有限公司 环境与资源研究所, 上海 201900 2 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 对于低碳、高氮磷的城市污水, 可采用生物脱氮并辅助化学除磷的工艺进行处理, 使氮、磷同时达到排放标准。选择聚合硅酸铁作为混凝剂并将其直接投加到生物反应器中, 结果表明, 当投加量为 12 mg/L (以 Fe 计) 时出水中的 TP < 0.5 mg/L, 达到了《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) 的一级 A 标准。所投加的聚合硅酸铁与进水中 TP 的物质的量之比同出水 TP 之间具有很好的相关性, 因而在进、出水 TP 浓度一定的情况下, 可据此确定混凝剂的投量。投加了混凝剂后, 污泥絮体变得更密实, 沉降性能良好。

关键词: 城市污水; C/N; C/P; 生物脱氮; 化学除磷

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2007)11-0024-04

Study on Supplemental Chemical Phosphorus Removal from Municipal Wastewater with Low Carbon and High Nitrogen and Phosphorus

HOU Hong-juan¹, WANG Hong-yang¹, ZHOU Qi²

(1 Institute of Environment and Resource, Baoshan Iron and Steel Co. Ltd., Shanghai 201900 China; 2 State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092 China)

Abstract The process of biological nitrogen removal and supplemental chemical phosphorus removal can be used to treat municipal wastewater with low carbon and high nitrogen and phosphorus to satisfy the discharge standards for both nitrogen and phosphorus. Polyferric silicate was used as coagulant and dosed into the bioreactor. The results show that when the dosage is 12 mg/L (as Fe), the effluent TP concentration is less than 0.5 mg/L, which achieves the class I-A criteria specified in *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* (GB 18918-2002). There is a linear relation between the effluent TP and the molar ratio of the dosage of polyferric silicate to the influent TP. Therefore, the dosage of coagulant can be determined when the influent and effluent TP is known. The dosed polyferric silicate results in more compact sludge floc and favorable sludge settleability.

Key words municipal wastewater; C/N; C/P; biological nitrogen removal; chemical phosphorus removal

我国南方城市污水中的 COD 浓度普遍偏低 (约 200 mg/L), 而氮、磷浓度相对较高 (COD/TN < 6 COD/TP < 50), 属于低碳、高氮磷的城市污水。采用生物工艺处理时, 往往无法同时兼顾脱氮和除磷

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601023)

的要求,但可采用生物脱氮同时辅以化学除磷的方法,使出水氮、磷均达到排放标准。

试验选择聚合硅酸铁作混凝剂,并将其直接投加到生物反应器中(在好氧结束前 30 min 投加),考察了混凝剂投量对出水 TP 浓度的影响。

1 试验材料与方法

1.1 原水水质

试验所用污水取自上海某城市污水处理厂的沉砂池出水,其水质见表 1。

表 1 原水水质

Tab 1 Raw wastewater quality $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

指标	COD	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	TN	TP
范围	146~290	19.87~35.26	0~0.89	23.56~51.43	2.45~6.64
均值	216	24.35	0.23	32.15	4.15

1.2 试验方法

2 个序批式活性污泥反应器均由有机玻璃制成,有效容积为 5 L, 1# 反应器投加混凝剂, 2# 反应器作对照(不投加混凝剂)。进水采用蠕动泵,出水以

表 2 不同投量时对 TP 的去除效果

Tab 2 TP removal effect under different dosage

项目		1#				2#				
进水 TP/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		出水 TP/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		去除率 /%		投量 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	出水 TP/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		去除率 /%	
范围	均值	范围	均值	范围	均值		范围	均值	范围	均值
5.10~6.64	5.75	3.19~4.16	3.84	25.37~40.66	33.29	2	2.23~3.28	2.85	43.74~57.38	50.46
5.35~5.67	5.53	4.08~4.49	4.35	16.07~27.40	21.33	3	2.41~2.78	2.67	48.04~57.12	51.81
2.68~5.62	3.80	1.84~4.55	3.14	1.34~52.90	17.42	4	1.11~2.96	1.82	36.07~73.98	52.13
2.45~5.44	3.85	1.68~3.55	2.70	8.16~44.57	29.87	6	0.79~1.58	1.23	55.51~75.19	68.20
3.08~5.73	4.14	2.27~3.63	3.00	4.55~39.52	27.62	8	0.66~1.19	1.00	65.91~82.09	75.79
2.68~5.71	3.83	1.99~3.21	2.57	10.82~43.78	32.90	12	0.34~0.50	0.43	84.62~92.64	88.77

由表 2 可知,进水 TP 浓度波动较大,生物处理对 TP 的去除效果不稳定,平均去除率一般为 20%~30%,可以去除约 1 mg/L 的磷。在投加了混凝剂后,随着混凝剂投量的增加则出水中的 TP 浓度逐渐降低。当混凝剂投量 < 4 mg/L 时,出水 TP 浓度随其进水浓度的变化而变化;之后增大混凝剂的投量则出水 TP 浓度逐渐稳定,系统抗冲击负荷能力增强,这是因为过剩的金属离子以金属氢氧化物的形式沉淀下来,其带有正电荷,可以吸附一部分溶解性的磷,从而保证出水中的磷浓度比较稳定。当聚合硅酸铁的投量达到 12 mg/L 时,尽管进水 TP 浓度在 2.68~5.71 mg/L 之间变化,但出水 TP 浓度始终

保持在 0.5 mg/L 以下,达到了《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级 A 标准。

1.3 分析项目及方法

COD: 标准重铬酸钾法; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$: 纳氏试剂光度法; $\text{NO}_3^- - \text{N}$: 紫外分光光度法; TN: 过硫酸钾氧化—紫外分光光度法; 水中 TP: 过硫酸钾消解—钼锑抗分光光度法; 泥中 TP: 硝酸、硫酸消解—钼锑抗分光光度法; DO: 膜电极法; pH: 玻璃电极法; 活性污泥形态: 扫描电镜观察。

2 结果与讨论

2.1 混凝剂投量对出水 TP 的影响

不同聚合硅酸铁投量(以 Fe 计,下同)下对 TP 的去除效果见表 2。

保持在 0.5 mg/L 以下,达到了《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级 A 标准。

目前对化学除磷沉淀物的确切组成还不清楚^[1],被广泛采用的经验分子式为 $\text{Fe}_x\text{H}_2\text{PO}_4(\text{OH})_{3-x}$ 。当大量投加 Fe^{3+} 时,有两种沉淀产生,即 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}_x\text{H}_2\text{PO}_4(\text{OH})_{3-x}$ 。总的来讲,溶解性磷酸盐与铁盐发生化学沉淀的反应机理为:当 $\text{pH} < 8.0$ 且铁盐投量较小时,形成 $\text{Fe}_x\text{H}_2\text{PO}_4(\text{OH})_{3-x}$,属于计量(单)沉淀区,对溶解性磷的去除量与铁盐的投加量成正比,所形成的沉淀物对溶解性磷有一定的吸附作用;随着铁盐投量的增加则残留的溶解性磷浓度达到临界点,开始出现 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,进入过渡反应

区;之后若继续增大投量则进入平衡反应区,此时去除溶解性磷所需的化学药剂剂量明显增加。

试验中发现,所投加的混凝剂与进水 TP 的物质的量之比(记作 Fe/TP)同出水 TP 之间有很好的相关性(见图 1),这样就可以根据进水 TP 浓度以及对出水 TP 的要求来确定所需投加的混凝剂量。

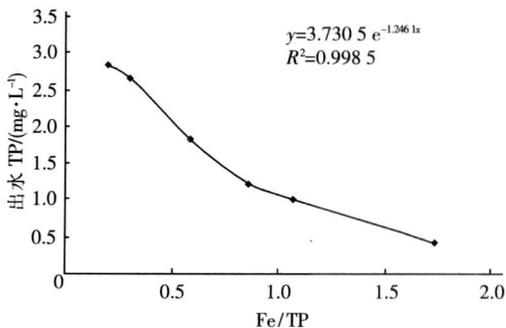


图 1 Fe/TP 同出水 TP 的关系

Fig 1 Relation between molar ratio of Fe to TP and effluent TP

出水中的 TP 由溶解性磷和非溶解性磷组成,其中后者主要附着在 SS 上。随着混凝剂投量的增加则污泥的含磷率增大,当混凝剂投量为 12 mg/L 时污泥的含磷率为 3.60%,因此出水中的 SS 含量对出水 TP 浓度的影响较大。投加混凝剂前、后出水中的 SS 值如表 3 所示。

表 3 不同混凝剂投量时的出水 SS 浓度

Tab 3 SS in effluent under different coagulant dosage $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

混凝剂投量	0	2	3	4	6	8	12
出水 SS	13.2	9.31	5.75	7.01	5.87	5.88	4.21

由表 3 可知,当聚合硅酸铁的投量为 2~12 mg/L 时,其出水中的 SS 浓度都低于单纯生物反应器的,而且随着投量的增加则出水中的 SS 浓度呈逐渐降低的趋势。根据李久义等人的研究^[2],在反应器中投加三氯化铁后出水 SS 浓度会升高,由此可以看出聚合硅酸铁的优越性,其原因是聚合硅酸铁充分发挥了纳米硅颗粒的吸附作用和聚合阳离子的架桥作用,从而降低了出水中的 SS 浓度。

2.2 投加混凝剂对污泥中磷形态分布的影响

在反应器中投加聚合硅酸铁后,污泥中主要存在以下几种形态的磷^[3,4]:细胞表面和活性污泥絮体间的水溶性磷(a)、与 Fe^{3+} 结合的磷酸盐或被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附的磷(b)、微生物生长合成的聚磷酸盐和有机磷(c)、与钙镁离子结合的磷(d)。通过分

析污泥中各种形态的磷所占的比例,可以了解各种除磷途径的除磷量及除磷机理。

未投加混凝剂及投加了 12 mg/L 聚合硅酸铁后污泥中磷的组成分别见图 2、3。

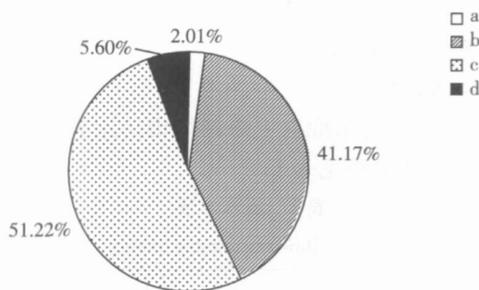


图 2 未投加混凝剂时污泥中磷的组成

Fig 2 Component of phosphorus in sludge without coagulant dosing

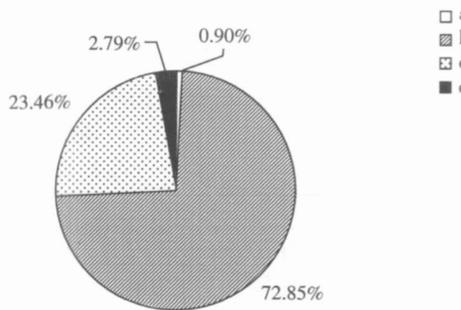


图 3 投加 12 mg/L 混凝剂后污泥中磷的组成

Fig 3 Component of phosphorus in sludge with coagulant dosage of 12 mg/L

由图 2 可知,未投加混凝剂时,磷主要是通过微生物的同化作用和铁盐沉淀的吸附作用去除的,二者占到污泥中磷含量的 90% 以上;钙、镁结合态的磷以及细胞表面和活性污泥絮体间的水溶性磷很少。由于部分下水道采用的是铸铁管,而管道中生长的硫酸盐还原菌、氧化亚铁硫杆菌、球衣菌、嘉氏铁柄杆菌等能够将 Fe 氧化为 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} ,因而在污水中含有一定量的铁离子^[5]。经测定,反应器进水中的总铁含量为 1.2~1.5 mg/L,而出水中的总铁浓度仅为 0.1 mg/L 左右,大部分铁都与磷酸盐结合并沉积于污泥中,污泥中的铁与铁结合态磷的物质的量之比为 0.93 接近于理论值 1。上海地区的源水为地表水,水中的钙、镁离子含量较低,因此钙、镁结合态的磷含量也较低,仅占 5.60%。

投加混凝剂后, 污泥中铁结合态磷所占的比例增加, 而其他形态磷所占的比例下降, 但是单位质量污泥中的磷含量变化不大。

2.3 投加混凝剂对活性污泥絮体结构的影响

向反应器中投加聚合硅酸铁会对活性污泥絮体的结构产生一定影响。图 4 是未投加混凝剂以及投加了聚合硅酸铁 (以 Fe 计为 12 mg/L) 和 FeCl_3 后活性污泥的扫描电镜照片。

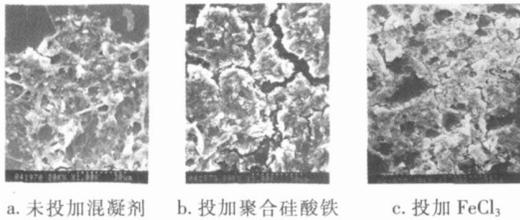


图 4 投加混凝剂前、后污泥絮体的扫描电镜照片 ($\times 1000$)

Fig 4 SEM photo of sludge floc without and with coagulant dosing ($\times 1000$)

从图 4 可以看出, 未投加混凝剂时活性污泥絮体的结构比较松散, 絮体颗粒之间没有明显的界限, 原因是污泥颗粒上带有胞外聚合物 (EPS), EPS 之间相互结合形成了较大的生物聚集体; 在投加了聚合硅酸铁后, 因 Fe(III) 与 EPS 的亲合力比其他阳离子强, Fe(III) 通过交换作用将其他阳离子从 EPS 中置换出来, 加之 Fe(III) 具有较高的化合价, 每一个 Fe(III) 都能与更多带负电的基团结合, 因此投加混凝剂可使污泥絮体变得比较密实, 而且污泥絮体之间的界限非常明显^[2]。投加聚合硅酸铁时的污泥絮体颗粒明显大于投加 FeCl_3 的, 这是因为纳米硅颗粒吸附和聚合铁离子架桥的合力作用强于单独聚合铁离子的架桥作用^[6,7]。污泥颗粒变密实后其沉降性能更好, 见表 4。

表 4 不同混凝剂投量时的污泥指数

Tab 4 SVI under different coagulant dosage

混凝剂投量 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2	3	4	6	8	12
$2^{\#}$ SVI/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	118	140	123	99	105	127
$1^{\#}$ SVI/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	128	145	95	84	75	76

3 结论

① 向生物反应器中投加聚合硅酸铁进行化学

辅助除磷, 当其投量为 12 mg/L (以 Fe 计) 时, 出水中的 $\text{TP} < 0.5 \text{ mg/L}$, 可以达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) 的一级 A 标准。

② 所投加的聚合硅酸铁与进水 TP 的物质的量之比同出水 TP 之间具有较好的相关性, 当进水 pH 值约为 7.5, TP 为 2.5~6.6 mg/L 时, 两者之间的关系可表示为: $y = 3.7305e^{-1.246x}$, $R^2 = 0.9985$ 。

③ 投加聚合硅酸铁可降低出水中的 SS 浓度。

④ 未投加混凝剂时污泥中的磷主要为有机磷和铁结合态磷; 投加了聚合硅酸铁后, 铁结合态磷的含量增加, 投量为 12 mg/L 时达到了约 73%。

⑤ 投加混凝剂后, 污泥絮体变得比较密实且沉降性能良好, 同时污泥絮体之间的界限非常明显; 投加聚合硅酸铁时的污泥絮体颗粒比投加 FeCl_3 的大。

参考文献:

- [1] 郑兴灿, 李亚新. 污水除磷脱氮技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998
- [2] 李久义, 吴晓清, 陈福泰, 等. Fe(III) 对活性污泥絮体结构和生物絮凝作用的影响 [J]. 环境科学学报, 2003, 23(5): 582-587
- [3] Isokle Röske, Christiane Schönborn. Interaction between chemical and advanced biological phosphorus elimination [J]. Water Res. 1994, 28(5): 1103-1109
- [4] Dietrich Uhlmann, Isokle Röske, Michael Hupfer, et al. A simple method to distinguish between polyphosphate and other phosphate fractions of activated sludge [J]. Water Res. 1990, 24(11): 1355-1360
- [5] 翁稣颖, 戚蓓静, 史家梁, 等. 环境微生物学 [M]. 北京: 科学出版社, 1991
- [6] 侯红娟, 周琪, 邱兆富, 等. 生物反应器中投加含硅聚合铁混凝剂的协同作用研究 [J]. 安全与环境学报, 2004, 4(4): 22-24
- [7] 侯红娟, 王洪洋, 李彤, 等. 化学/生物联合工艺处理城市污水研究 [J]. 工业水处理, 2005, 25(4): 43-46

作者简介: 侯红娟 (1975-), 女, 山西新绛人, 博士, 主要从事水污染控制研究。

电话: (021) 26643990

收稿日期: 2006-12-20