

化学/生物联合工艺处理城市污水研究

侯红娟, 王洪洋, 李彤, 周琪

(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] 采用聚合硅酸铁混凝剂, 直接投加到反应器中(即投加混凝剂活性污泥法), 考察其对 COD、氮、磷的去除效果, 并与对生物反应器出水再进行混凝沉淀(即后混凝法)进行对比。结果表明: 投加混凝剂活性污泥法, COD 和 TN 的去除率略有提高, 但两种工艺没有明显的区别; 后混凝法对 TP 的去除率略高于投加混凝剂活性污泥法, 但其出水中铁离子的含量远高于投加混凝剂活性污泥法, 且需要增加一套混凝、沉淀设备, 因此直接将混凝剂投加到生物反应器中比较适合于辅助除磷。

[关键词] 聚合硅酸铁; 除磷脱氮; 化学除磷; 生物除磷

[中图分类号] X703 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2005)04-0043-04

Study on municipal wastewater treatment by chemical and biological process

Hou Hongjuan, Wang Hongyang, Li Tong, Zhou Qi

(State Key Laboratory of Pollution Control and Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: As a kind of coagulant, polyferric silicate is used to compare the removal effects on COD, nitrogen, and phosphorus in feeding coagulant into biological reactor directly (feeding coagulant activated sludge process) with that of feeding coagulant into the bioreactor effluent (post-coagulating process). Results indicate that the removal efficiency of COD and TN increases a little but there is no distinct difference between the two kinds of processes. The removal efficiency for TP of post-coagulating process is a little higher than that of feeding coagulant activated sludge process, while the concentration of Fe ion in the former process, which also needs a series of equipment for coagulating and settling, is far stronger than that in latter process. So it is suitable for accessorial phosphorus removal to feed coagulant into the bioreactor.

Key words: polyferric silicate; nitrogen and phosphorus removal; chemical phosphorus removal; biological phosphorus removal

城市污水处理目前国内外主要以生化处理工艺为主。由于富营养化问题的日趋严重, 污水处理工艺从过去只考虑去除有机物和悬浮颗粒为主要水质目标转化为有机物和氮磷联合去除。但由于除磷和脱氮之间在碳源、泥龄等方面存在着矛盾^[1], 除磷和脱氮很难同时达到最佳的效果。由于脱氮一般只能靠

生物去除, 而除磷既可以采用生物除磷, 也可以采用化学除磷, 尤其是当碳源为限制因素时, 可以在优先保证脱氮效果的前提下, 辅助以化学除磷^[2], 使得出水中的 TN 和 TP 同时达到要求。

化学除磷常用的方法就是投加混凝剂。根据混凝剂投加位置的不同可以分为前混凝法、投加

[基金项目] 国家高技术研究发展计划(863 计划): 城市污水处理与资源化技术研究及工程示范项目, 编号: 2002AA601023

(3): 165

处理, 1998, 18(5): 15-16

[6] 魏平方, 李凡修, 许春田, 等. 双极铝电极电凝聚除氟研究[J]. 油气田环境保护, 2000, 10(1): 21

[9] 李长海. 导电电凝聚法脱除印染废水色度的研究[J]. 化工环保, 1999, 19(5): 264-267

[7] 陈繁忠, 李穗中. 废水净化的电化学技术进展[J]. 重庆环境科学, 1997, 19(6): 19-21

[作者简介] 幸福堂(1962—), 1988年毕业于西安交通大学, 硕士, 副教授。电话: 027-68862810(O)。

[8] 刘怡, 张剑辉, 梁龙武, 等. 高色度印染废水脱色研究[J]. 工业水

[收稿日期] 2004-09-30

混凝剂活性污泥法和后混凝法^[3]。前混凝法是将混凝剂投加在初沉池前或初沉池中,此法同时也去除一部分BOD,会使得后续的生物处理单元更加缺乏碳源;投加混凝剂活性污泥法是将混凝剂直接投加到生物反应器中;后混凝法是将混凝剂投加在生物处理的出水中。试验比较了投加混凝剂活性污泥法和后混凝法的处理效果,以考察生物反应器中投加混凝剂后对COD和氮的去除有无影响,对磷的去除效果以及混凝剂的最佳投加点。混凝剂采用同济大学开发研究的生态型混凝剂——聚合硅酸铁(含Fe³⁺质量分数为11%),这是一种以硅颗粒为主,以铁聚合离子为辅的新型混凝剂。

1 试验部分

1.1 工艺流程与试验装置

试验采用两个SBR反应器,每个有效容积5L。每天运行4个周期,每周6h,其中厌氧搅拌2h,好氧曝气3h,沉淀、排水1h(每周排水2L,按脱氮率60%设计),进水基本上为瞬间进水。其中一个为生物反应器,其出水中投加聚合硅酸铁,进行混凝沉淀(后混凝法);另一个为生物+化学反应器(投加混凝剂活性污泥法),在曝气结束前30min向反应器中投加聚合硅酸铁。以考察投加混凝剂后对氮、磷及COD去除效果的影响,比较两种混凝剂投加方式的优劣,确定出适宜的混凝剂投加点。

1.2 试验用水

试验用水为某小区生活污水,水质情况见表1。

项目	mg/L			
	COD	TKN	NH ₄ ⁺ -N	TP
范围	152~754	17.4~85.6	10.3~68.0	2.13~12.32
平均值	420	48.3	29.4	5.44

注:数值取自2003年8月—2003年10月监测数据。

1.3 试验条件

水温在(25±2)℃之间,pH7左右。厌氧段采用搅拌器混合,好氧段用曝气器将溶解氧控制在2mg/L以上,SRT为20d(每天排除混合液250mL)。

1.4 分析方法

COD用重铬酸钾法测定;TP用钼锑抗光度法测定,采用过硫酸钾消解法预处理;TKN用容量法测定(消解、蒸馏、滴定);NH₄⁺-N用蒸馏、滴定法测定;NO₃⁻-N用紫外分光光度法测定;总铁用邻菲罗啉分光光度法测定;DO用DO测定仪测定。

2 结果与讨论

2.1 COD去除效果

生物处理、投加混凝剂活性污泥法和后混凝法对COD的去除效果见图1。

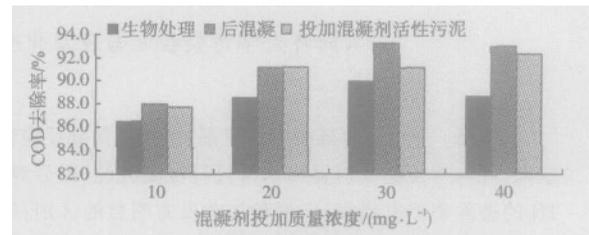


图1 COD的去除率比较

由图1可以看出,投加混凝剂活性污泥法和后混凝法对COD的去除率都比生物处理高,但是两种投加方式之间并没有明显的区别。S. Philips的试验结果表明,不管是亚铁还是三价铁投加后都对COD的去除有不利影响^[4];T. Clark的试验结果说明在活性污泥中投加质量浓度为22.4~44.8mg/L的Fe(II)和Fe(III)后,对COD和BOD₅的去除效率略有下降^[5];E. J. Lees也发现直接在曝气池中投加Fe(III)(进水质量浓度≥50mg/L)后与对照反应器没有明显区别^[6]。本试验结果显示投加聚合硅酸铁后,COD去除率提高,这也正是聚合硅酸铁的优点,它以水玻璃为主要原料,在铁盐作用下进行水解,形成D为50~100nm的硅颗粒,该表面由羟基覆盖,然后通过氯化铁的水解,将聚合铁大分子接枝在硅颗粒的表面,形成部分大阳离子覆盖的硅颗粒,以充分发挥纳米颗粒的吸附和聚合阳离子的架桥作用。

2.2 氮去除效果

生物处理、投加混凝剂活性污泥法和后混凝法对TKN和TN的去除效果见图2和图3。投加聚合硅酸铁后,TKN的去除率提高,TN的去除率也略高于生物处理,但差别不大,这主要是由于聚合硅酸铁对出水中非溶解性TKN有吸附作用,同时也说明投加聚合硅酸铁后对硝化及反硝化没有抑制作用。

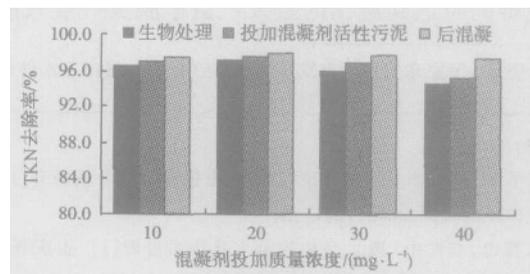


图2 TKN的去除率比较

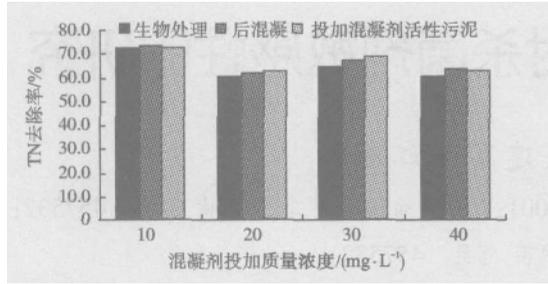


图3 TN 的去除率比较

2.3 磷去除效果

生物处理、投加混凝剂活性污泥法和后混凝法对 TP 的去除效果见图 4。

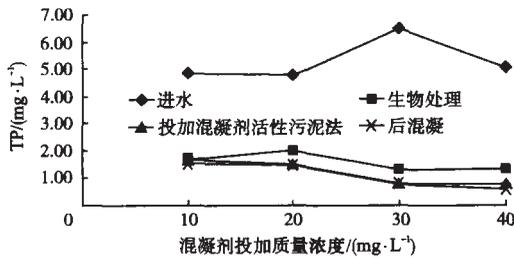


图4 TP 的去除效果比较

由图 4 可知, 投加混凝剂后很明显可以降低出水中的 TP, 而且后混凝法的去除率略高于投加混凝剂活性污泥法。这与 M. Valve 的试验结果相一致, M. Valve 在试验中发现投加 FeSO₄ 后, 显微镜下对聚磷酸盐颗粒的观察发现其明显减少, 因此他得出结论: Fe 同自由 PO₄³⁻-P 的结合非常有效, 阻止了聚磷菌利用它来合成聚磷酸盐, 即投加混凝剂后生物除磷作用有所减弱^[7]。这一点与好氧生物反应器中没有生物除磷作用时的情形不同, 将聚合硅酸铁投加在好氧生物反应器中时, 由于生物絮凝和化学絮凝的协同作用, 聚合硅酸铁的投加质量浓度 ≤ 40 mg/L 时, 投加混凝剂活性污泥法的除磷效果好于后混凝法, 即将混凝剂直接投加到生物反应器中对除磷有协同作用^[8]。这表明在生物除磷反应器中, 投加聚合硅酸铁后, 生物除磷作用的减弱掩盖了生物絮凝和化学絮凝的协同作用。

混凝剂的投加量与去除的 TP 量之间并不呈正比关系, 随着混凝剂投加量的增加, 混凝剂的效率逐渐下降, 这一点可以从单位混凝剂的除磷量看出来。单位混凝剂的除磷量的比较如表 2 所示。由表 2 可以看出, 对于投加混凝剂活性污泥法和后混凝法两种工艺, 混凝剂投加质量浓度为 20 mg/L 时单位混

表 2 单位混凝剂除磷量的比较

项 目	不同混凝剂投加质量浓度下单位混凝剂除磷量/(g·g ⁻¹)			
	10 mg/L	20 mg/L	30 mg/L	40 mg/L
投加混凝剂活性污泥法	0.007	0.026	0.017	0.015
后混凝法	0.016	0.029	0.017	0.019

凝剂的除磷量最高。

2.4 出水中铁的浓度

铁是刺激藻类生长, 引发湖泊水华的一个重要因素。地面水环境质量标准 GB 3838—2002 中规定, 对于集中式饮用水地表水源地, 铁的质量浓度 < 0.3 mg/L。投加聚合硅酸铁后无疑会增加出水中铁的浓度, 因此评价哪一种投加混凝剂的方法更为有利时, 出水中铁离子的质量浓度也是很重要的一个方面。投加混凝剂活性污泥法和后混凝法出水中总铁的质量浓度见表 3。由表 3 可见, 随着混凝剂投加量的增加, 两种方法出水中总铁的质量浓度也增加, 但投加混凝剂活性污泥法出水中总铁的质量浓度远小于后混凝法。这是由于将混凝剂投加到生物反应器中后, 由于生物絮凝和化学絮凝作用同时存在, 一般微生物表面带有负电荷, 很容易同带正电荷的 Fe³⁺结合, 减少了出水中的 Fe³⁺浓度, 同时也改善了污泥沉降性能。

表 3 出水中总铁的质量浓度

项 目	不同混凝剂投加质量浓度下出水中 TFe/(mg·L ⁻¹)			
	10 mg/L	20 mg/L	30 mg/L	40 mg/L
投加混凝剂活性污泥法	0.042	0.055	0.064	0.504
后混凝法	0.440	1.36	1.49	1.95

综合比较投加混凝剂活性污泥法和后混凝法两种工艺, 尽管后混凝法对 TP 的去除率略高于投加混凝剂活性污泥法, 但需要增加一套混凝、沉淀设备, 而且出水中铁质量浓度较高, 因此投加混凝剂活性污泥法比较适合于辅助除磷, 投加质量浓度为 20 mg/L 时单位混凝剂的除磷量最高。

3 结论

(1) 投加聚合硅酸铁会提高对 COD 的去除率。

(2) 投加聚合硅酸铁后对 TN 的去除率略有提高, 主要是由于聚合硅酸铁对出水中的非溶解性 TKN 有吸附作用; 生物反应器中投加聚合硅酸铁后对硝化、反硝化没有抑制作用。

(3) 投加聚合硅酸铁后很明显可以降低出水中的 TP, 而且后混凝法的去除率略高于投加混凝剂活性

硫酸盐还原菌的变异及其对杀菌剂敏感性的研究

魏红飏¹, 张利婧², 吴建军², 江海³

(1. 中原石化有限公司中原乙烯水气车间, 河南 濮阳 457001; 2. 中原油田采油二厂, 河南 范县 457532;
3. 濮阳市科力化工有限公司, 河南 范县 457532)

[摘要] 中原油田原油采出污水经“水质改性”后, 硫酸盐还原菌出现变异现象。作者对 SRB 变异后的菌体形貌、腐蚀行为进行了初步研究, 同时, 评价了几种常用杀菌剂对变异 SRB 菌的杀灭效果, 从而为有效防治 SRB 的腐蚀提供了理论依据。

[关键词] 硫酸盐还原菌; 油田废水; 杀菌剂

[中图分类号] TQ085+.4 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2005)04-0046-03

Study on the differentiation of SRB and evaluation of bactericide

Wei Hongbiao¹, Zhang Liqiang², Wu Jianjun², Jiang Hai³

(1. Hydrosphere Workshop in Zhongyuan Ethylene of Zhongyuan Petrochemical Co., Ltd., Puyang 457001, China;
2. Second Oil Production Factory of Zhongyuan Oilfield, Fanxian 457532, China; 3. The Puyang Keli Chemistry Co., Ltd., Fanxian 457532, China)

Abstract: The differentiation of sulfate reducing bacteria in Zhongyuan Oilfield has been investigated and studied. At the same time, several kinds of bactericides are evaluated about their bactericidal performance against the varied SRB. Some theory data about the prevention and control of corrosion caused by SRB are put forward.

Key words: sulfate reducing bacteria; oilfield wastewater; bactericide

中原油田原油采出污水经“水质改性”后, 污水的 pH 值由原来的 5.5~6.5 上升至 8.0 以上, 油田注水系统设备、管线的腐蚀得到了有效的控制。虽然碱性环境 (pH 为 8.0~9.0) 不属硫酸盐还原菌 (sulfate reducing bacteria, SRB) 的最佳生长 pH 值范围, 但现

场开始出现 SRB 生长繁殖的迹象。按照现代微生物学的观点, 微生物通常可以通过生理变异以逐渐适应环境的变化^[1]。因此可以认为: 原先适应在中性环境中生长的 SRB, 通过变异而逐渐适应了碱性的油田污水环境中生长。而对于经过变异遗传的

污泥法, 但后混凝法出水中的铁离子质量浓度比投加混凝剂活性污泥法高, 而且需要增加一套混凝、沉淀设备, 因此投加混凝剂活性污泥法比较适合于辅助除磷。

(4) 聚合硅酸铁的投加质量浓度为 20 mg/L 时, 单位混凝剂的除磷量最高。

[参考文献]

- [1] 华光辉, 张波. 城市污水脱氮除磷工艺中的矛盾关系及对策[J]. 给水排水, 2000, 26(12): 1-4
- [2] Maurer M, et al. Kinetics of biologically induced phosphorus precipitation in wastewater treatment[J]. Water Research, 1999, 33(2): 484-493
- [3] 桥本奖, 须藤龙一. 新活性污泥法[M]. 李至时, 刘焕彬, 胡勇有. 北京: 学术书刊出版社, 1990. 181-204

- [4] Philips S, et al. Impact of iron salts on activated sludge and interaction with nitrite or nitrate[J]. Bioresource Technology, 2003, 88(3): 229-239
- [5] Clark T, et al. Influence of iron-based co-precipitants on activated sludge biomass[J]. Trans. I. Chem. E. (B), 2000, 78(5): 405-410
- [6] Lees E J, et al. The impact of residual coagulant on downstream treatment process[J]. Environment Technology, 2001, 22(1): 113-122
- [7] Valve M, et al. Enhancing biological phosphorus removal from municipal wastewater with partial simultaneous precipitation[J]. Water Science Technology, 2002, 46(4-5): 249-255
- [8] 王洪洋, 侯红娟, 周琪. SBR 中混凝剂与微生物的协同除污效能[J]. 中国给水排水, 2004, 20(4): 38-40

[作者简介] 侯红娟(1975—), 同济大学在读博士研究生, 研究方向为水污染控制。电话: 021-65988117。

[收稿日期] 2004-07-05