



不同除磷剂对二级出水生化出水强化除磷的效能研究

潘俊杰

(西南科技大学 环境工程, 359492483@qq.com)

Recommended: 王德奎 (Wang Dekui), 绵阳日报社, 绵阳, 四川 621000, 中国, y-tx@163.com

Abstract 摘要: 本论文针对某污水处理厂出水 TP 不达标的情况, 拟通过优选除磷剂种类及其组合比例, 探究除磷剂对二级出水的影响---以四川省某污水处理厂二级出水为研究对象, 投加除磷剂强化除磷效果, 从经济高效的角度, 探明适合该污水厂的除磷剂组合以及不同季节温度的合理投加量, 能为实际工程提供一定的技术参考。

[潘俊杰. 不同除磷剂对二级出水生化出水强化除磷的效能研究. *Academ Arena* 2020;12(12):46-54]. ISSN 1553-992X (print); ISSN 2158-771X (online). <http://www.sciencepub.net/academia>. 7. doi:[10.7537/marsaaj121220.07](https://doi.org/10.7537/marsaaj121220.07).

Keywords 关键词: 二级出水 除磷剂 去除效能

1 绪论

1.1 研究背景

1.1.1 前言

磷是生物不可缺少的重要元素, 磷作为生物的必备元素, 它是参与细胞内一切能量形式活动的重要元素。自然界的磷主要存在两相, 一种是以固态的形式存在于岩石中, 其余的存在于动植物的体内, 通过食物链流动, 另一种是以溶解的形态存在随水流, 进入江河湖海, 沉积海底。

然而随着我国经济不断的发展, 磷排放也越来越多, 造成水体污染、生态功能退化。其中水体富营养化的问题尤为突出。氮磷元素超标是导致水体富营养化的成因。其中磷元素的超标是主要原因。外国学者 voLewneide 认为, 当水体中的磷超过 0.002mg/L 即为富营养化, 我国学者研究认为, 只有当水体中磷的质量浓度小于 0.02mg/L, 才不认为是富营养化。

目前, 磷污染有日趋严重的态势。据 2013-2018 年中国生态环境公报统计, 2013 年环境公报监测营养状态的 61 个湖泊, 贫营养、中营养、轻度富营养、中度富营养 9 个、35 个、16 个和 1 个; 2014 年环境公报监测 61 个湖泊, 贫营养、中营养、轻度富营养、中度富营养 10 个、36 个、13 个和 2 个; 2015 年 61 个湖泊, 贫营养、中营养、轻度富营养、中度富营养 6 个、41 个、12 个和 2 个; 2016 年 108 个湖泊, 贫营养、中营养、轻度富营养、中度富营养 10 个、73 个、20 个和 5 个; 2017 年环境公报监测 109 个湖泊, 贫营养、中营养、轻度富营养、中度富营养 9 个、67 个、29 个和 4 个; 2018 年中国生态环境公报统计, 监测营养状态的 107 个湖泊(水库)

中, 贫营养状态的 10 个, 中营养态的 66 个, 轻度富营养状态的 25 个, 中度富营养状态的 6 个。

可以看出, 我国在对富营养化湖泊(水库)加大监测力度, 总数从 2013 年的 61 个到 2018 年的 107 个, 我国的富营养化湖泊(水库)从 20 个左右增长到 31 个。所以, 对水体中磷的控制很有必要性。

1.2 磷的来源和危害

1.2.1 磷的来源

磷的来源有自然来源和人为来源

(1) 自然来源

大气中干湿沉降物中的磷, 地表径流携带, 土壤侵蚀过程中泥沙与固体颗粒物携带, 底泥沉积物的释放和溶出, 动植物遗体分解产生的磷。

(2) 人为来源

工业上, 磷矿开采, 磷化工、食品加工、电镀等工业生产过程中产生大量的磷排放。

农业上, 使用农业化肥农药, 在降水或者灌溉发生时, 磷等营养盐便进入水体, ; 畜牧养殖、海水养殖的粪便中含有部分磷。

生活上, 含磷的洗涤剂的使用和人的日常生活污水, 虽大部分经城镇污水处理厂处理后排放能做到达标排放, 但是, 废水收集不完全和处理存在部分不达标的情况, 即使能达标也远超学术中认为的 0.02mg/L 的质量浓度。

1.2.2 磷的危害

(1) 对人体的危害。高磷洗衣粉对皮肤有直接刺激作用, 严重的会导致接触性皮炎、婴儿尿布疹等疾病。同时磷会对神经中枢造成危害, 特别是一部分有机磷农药的生物降解性差, 易在环境中残留, 对人、畜等脊椎动物具有相当高的毒性, 会

抑制胆碱酯酶的作用,影响神经系统功能,引起中毒甚至死亡。

(2)对海洋生物的危害。目前国内外广泛使用的有机磷农药对海洋生物危害巨大,有机磷能够激活对虾体内的潜伏病原体。鱼、虾等死亡事件层出不穷,已经对海水养殖业形成威胁。(3)对土壤的污染。磷对土壤的污染主要来源于过量使用农药、化肥及污水灌溉。过量的磷会超过土壤的自净能力,使土壤发生不良变化,导致土壤自然正常功能失调。更严重的会导致毒化空气和水质,通过植物吸收,降低农副产品生物学质量,造成残毒通过植物链传递最终危害人类生命和健康。

(4)过量的磷对水体有较大危害,造成水体富营养化。对于引发水体富营养化而言,磷的作用远大于氮的作用,水体中磷的浓度不是很高时就可以引起水体富营养化,水体中藻类和浮游生物快速生长,导致溶解氧下降,鱼类及其他水生生物大量死亡,最终水体恶化,湖泊消失。

1.3 磷去除的方法
磷去除的方法主要有生物法、吸附法、结晶法、化学沉淀法等。

1.3.1 生物除磷

(1) 传统生物除磷(PAOs)

greenburyg 除磷于 1955 年提出的,60 年代广泛研究,70 年中后期应用于实际工程,工艺中,污泥必须交替经过厌氧和好氧过程。

污水生物除磷处理技术的运行原理是利用聚磷菌在厌氧的条件下,把细胞中的聚磷水解为正磷酸盐释放胞外,并从中获取能量,利用污水中易降解的有机物,合成储能物质聚 B 一羟基丁酸等储于细胞内,在好氧的条件下,聚磷菌以游离氧为电子受体,氧化细胞内储存的 PHB,并利用该反应产生的能量,过量从污水中摄取磷酸盐,合成高能 ATP,其中一部分又转化为聚磷,作为能量储于细胞内,好氧吸磷大于厌氧释磷量。通过排放富磷污泥完成实现高效除磷目的。[1]主要工艺有 A/O 及 A²/O, UCT 工艺, VIP 工艺, Bardenpho 生物除磷工艺, Phoredox 工艺及间歇式活性污泥法(SBR)等。

① A/O 工艺

A/O 工艺是由厌氧区和好氧区组成的,厌氧区里释放磷,好氧池里吸收磷,好氧池回流厌氧池(内回流)进行脱氮和二沉池的污泥回流厌氧池(外回流)补充生物量,是一个同时去除污水中有机污染物及磷的处理系统。张春利,以西郊污水厂为研究对象,对该厂的 A/O 工艺长期运行进行了探究,发现该工艺具有较强的抗冲击性能,出水稳定,对 BOD₅、COD 具有较高的去除率,同时除磷效果较好,出水 TP 平均能在 1.3mg/L,TP 去除率达到 73.4%。[2]金荣虎等,通过在延吉市污水处理厂现场模拟实验,考察厌氧段停留时间对出水的氨氮和总磷去除

效率的影响,实验表明,厌氧段的最佳停留时间为 1.5h,出水的氨氮和总磷去除率相比污水厂的出水分别高出 17%和 18%。

② Bardenpho 工艺

Bardenpho 工艺相当于两级 A/O,在 A/O 的后面增加缺氧池和好氧池。

赵世锋,针对大邱庄污水处理厂接收范围内的生活污水、工业废水情况研究,其中工业污水进水质具体指标为: BOD₅ ≤ 20mg/L、COD_{Cr} ≤ 320mg/L、SS ≤ 600mg/L、氨氮 ≤ 45mg/L、总氮 ≤ 52mg/L、TP ≤ 0.7mg/L、铁离子 ≤ 180mg/L、pH: 5~7;生活污水水质具体指标为: BOD₅ ≤ 220mg/L、COD_{Cr} ≤ 400mg/L、SS ≤ 200mg/L、氨氮 ≤ 25mg/L、总氮 ≤ 40mg/L、TP ≤ 6mg/L、pH: 6~9;经处理工艺选择,设计研究分析,确定采用 Bardenpho 工艺。针对其周边污水水质特点,用 Bardenpho 工艺处理后出水 BOD₅ ≤ 20mg/L、COD_{Cr} ≤ 60mg/L、SS ≤ 20mg/L、氨氮 ≤ 5mg/L、总氮 ≤ 5mg/L、TP ≤ 1mg/L、pH: 6~9。

③ Phoredox 工艺

Phoredox 工艺被称为改良型 Bardenpho,在原 Bardenpho 基础上,前置厌氧池,增强了工艺的除磷效果。

朱泽龙等,对河北省某生活污水处理厂改良型 Bardenpho 工艺进行了分析和研究。结果表明,该工艺对生活污水中的 COD 和 NH₄⁺-N 的去除效果好;COD 和 NH₄⁺-N 的去除率分别为 92.4%和 94.0%;出水总磷(TP)平均值为 0.85 mg/L,平均去除率为 79.3%,无法达到一级 A 的标准,需辅以化学除磷。

④ A²/O 工艺

A²/O 工艺是在 A/O 工艺上演化升级,在厌氧池和好氧池之间增设缺氧池,同时增加硝化液回流缺氧池的内循环,满足去磷的同时保证了总氮的去除效果。张岩,以济阳县污水处理厂为例,通过对 A/O 和 A²/O 对研究,分析了温度、进水 C/N 比,进水 C/P 比等因素影响,结果表明 A²/O 对 COD、NH₃-N、TN、TP 的去除效果都要明显好于 A/O 工艺,其中 A²/O 工艺出水 TP 平均去除率达到了 87.4%,而 A/O 工艺平均去除率为 27.5%。[5]王田天,分别研究 HRT、工况比、混合液回流比三个因素对改良 AAO 工艺中反硝化脱氮除磷的效果影响,结果表明填料型 AAO 工艺由于无填料 AAO 工艺,其中出水 TP 浓度能达到 0.42mg/L,达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)一级 A 标。

⑤ UCT 工艺

UCT 工艺是南非开普敦大学提出的一种脱氮除磷工艺,是 A²/O 工艺的改进。在 A²/O 的基础上,用缺氧池后端回流厌氧池和二沉池污泥回流缺氧池代替了二沉池回流厌氧池。乔宏儒,在相同运行条

件下,对比了倒置 A²/O 和 UCT 工艺氮磷脱除效能。结果表明,在进水水质相同时,2 个工艺对 COD 都有较好的处理效果,UCT 工艺对 TN 和 PO₄³⁻-P 的去除效率比倒置 A²/O 工艺分别高出 8.1%±3.31%和 6.75%±2.78%。[7]韩菲等,依托北京市通州区农村污水处理实际工程,考察了温度对改良后 UCT 工艺的影响,结果表明,气温高于 10℃时,TP 去除率明显升高,在气温 15℃以上时,获得 60%以上的去除率。

⑥VIP 工艺

VIP 工艺是美国的 RandaLL 教授提出的一种生物脱氮除磷工艺,美国 Virginia 州的 Lamberts Point 污水处理厂的名为 Virginia Initiative PLant 的改扩建工程而得名。它和 UCT 工艺很类似。不同之处在于每个部分都设有两个以上的池子,浓度梯度分布,缺氧池最后一格硝酸盐含量低,回流进入厌氧池,能避免硝酸根的抑制作用,充分发挥聚磷菌的作用。Glen T. Daigger 等,在长达 15 个月的生活污水中试中,评估了 VIP 和 A²/O 工艺的性能,该反应器由完整的 12 的串联混合反应格组成,其中 3 个厌氧反应格,3 个缺氧反应格,6 个好氧反应格。结果表明,当进水 TP 平均浓度 5.2mg/L, B/P 为 20,出水 TP 浓度通常约为 1mg/L,除磷率达 85%;在 B/P 较低时,VIP 较 A²/O 系统中的污泥表现出更强的磷积累能力。

⑦SBR 工艺

SBR 是一种按间歇曝气方式来运行的活性污泥污水处理技术,反应池集均化、初沉、生物降解、二沉等功能于一池,无污泥回流系统。魏传银等,将普通 SBR 和腐殖土 SBR 反应器进行除磷效果对比。结果表明,SBR 工艺出水 TP 变化大,出水 TP 为 0.73~6.53 mg/L,平均 TP 为 2.45 mg/L,平均去除率为 83.67%。HS-SBR 工艺出水 TP 变化小,出水 TP 为 0.14~0.94 mg/L 平均 TP 为 0.44 mg/L,处理效果变化小,对 TP 的平均去除率达到 97.07%,相比 SBR 工艺提高 13.4%。这表明腐殖土强化提高了 SBR 系统除磷效果。[10]氧化沟污水处理技术首先发源于荷兰,是由荷兰卫生工程研究所发明,于 1954 年正式投入工程应用。

与之类似的是氧化沟,氧化沟技术经过半个世纪的发展已经相对成熟,在各个国家得到了广泛认可并且得到推广应用。目前,在欧美国家有 2800 多座污水处理厂采用氧化沟工艺。在我国,氧化沟工艺应用也很广泛,约有 960 座采用氧化沟工艺的污水处理厂。[12]张朝升等,就 C/N 对 Carrousel 2000 氧化沟同步脱氮除磷的影响进行了研究。当 C/N>11 时,TN 去除率达到 93.48%,TP 去除率接近 100%,具有良好的同步脱氮除磷效果,出水水质满足国家《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)一

级 A 标准要求。

(2) 反硝化除磷 (DPB)

和传统的生物处理原理类似,不同的是在缺氧吸磷阶段的以硝酸盐作为电子受体,将氮转换为氮气从水体中去除,实现同步脱氮除磷。目前分为单级污泥系统和双级污泥系统。典型工艺为 BCFS 工艺、A₂N 和 DEPHAONOX 等。

BCFS 工艺是以反硝化除磷理论为基础的,反硝化除磷是由荷兰代尔夫特工业大学 (TU Delft) 和日本东京大学 (UT) 研究员联合提出的。[15]许明等,采用 BCFS 工艺,以城市生活污水为研究对象,经过 2 个月试验运行,系统对磷及有机物去除效果良好。当进水 COD/NH₃-N 比值较低 (3.3~8.5, 平均 6.1) 时,系统仍可以获得较好的除磷效果:PO₄³⁻-P、COD 和氨氮去除率分别为 84.6%、83.8%、83.2%。

邢亚彬,利用 A₂N-SBMBBR 系统对实际低碳生活污水进行处理,发现 PO₄³⁻-P 平均去除率为 85.2%,TN 平均去除率为 84.5%,系统表现出反硝化除磷性能。[17]姚伟涛等,为了研究反硝化除磷过程中的脱氮除磷特性,采用厌氧/缺氧和硝化序批式 MBBR 系统 (A₂N-SBMBBR 系统),在 COD/TN 平均值为 2.98,单个运行周期为 12 h 的实验条件下,系统中出现了反硝化除磷现象,脱氮和除磷效率分别能达到 77.86% 和 76.14%。

上述是生物技术在处理过程中的应用,生物法在除磷有着 100 多年的历史发展,运转成本低、污泥产量少,同时生物除磷也存在着缺陷,对条件 (pH、温度、泥龄) 较敏感,稳定性和灵活性差,污泥处理过程中磷容易二级释放,出水很难稳定达到国家排放要求。

1.3.2 吸附法

吸附法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污水除磷工艺。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,实现磷从污水中的分离,并可进一步通过解吸处理回收磷资源。其具有操作简单、污泥产量少等优点而得到了广泛关注和研究。吸附法除磷主要决定因素在材料的选择上。目前,用于水体处理的吸附剂主要有生物质类、水滑石类、金属氧化物类、废物废渣类、黏土矿石类、其他材料及其改性物质。

赵娟等,采用废弃牡蛎壳粉对水中的磷离子进行吸附,结果表明,随着牡蛎壳添加量的增加,对磷的吸附量增加而吸附效率却在减小,其最佳添加量为 0.5 g;牡蛎壳粉对磷的单位吸附量随着温度、时间和磷溶液初始质量浓度的增加而升高,当 pH 值为 5 时牡蛎壳吸磷效果达到最佳。

Wang 等做了掺铁活性炭吸附磷酸盐的平衡动

力学研究, 实验分别以被 Fe (II) 和 Fe (III) 改性的活性炭作为吸附剂, 结果表明, 原始生物炭 CK-BC 对磷酸盐基本没有吸附能力, 而 La-BC 对磷酸盐保持较高的吸附能力, 对其热力学过程进行分析, 最大磷酸盐吸附量可达到 46.37mg/g, 且 AC/N-Fe(II) 对磷吸附效果优于 AC/N-Fe(III)。

袁野, 分析了多种二合水滑石对磷的吸附效果, 研究发现 Zn-Al 类水滑石吸附磷酸根效果最好, 当初始磷浓度为 20mg/L 时磷吸附容量可以达到 60mg/g, 用 NaOH 溶液对 ZnAl 水滑石进行“解吸-焙烧-再生吸附”, 发现二次再生吸附剂最大吸附量为 29mg/g, 三次再生吸附剂吸附量为 19mg/g。

Choi 等采用表面活性剂 (CTA) 和硫酸钛制备了钛基中空吸附剂, 吸附实验表明, 其最大吸附量可达 49.28 mg/g。

Zeng 等用钢渣处理含磷废水, 结果表明, 在适宜的条件下, 其饱和吸附量为 8.21 mg/g, 钢渣在酸性条件下吸附磷的效果更佳, 而且解吸实验说明, 磷在钢渣上的吸附键能较强, 解吸率仅为 13%~14%。

袁东海等人研究表明:除高岭土和沸石以外, 其他类型的粘土矿物和粘粒土壤均有较好的磷素吸附净化能力, 蛭石的磷素吸附净化能力最强, 其次为黄褐土、凹凸棒土、蒙脱土和下蜀黄土。

传统吸附剂吸附容量不够高, SS 过高的易发生堵塞, 再生后效果明显降低, 对改性的吸附原理研究缺乏全面系统的描述除磷原理、过程理论及模型, 目前的研究多注重去除效果。

1.3.3 结晶法

结晶法主要有两种应用方式:一种是鸟粪石磷酸铵镁通过 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、形成 MAP 沉淀, $MgNH_4 PO_4$ 晶体。另一种是 PO_4^{3-} 、 Ca^{2+} 、OH 形成 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 晶体。其中应用研究较多的是鸟粪石法结晶法。

日本岛根县污水厂利用鸟粪石沉淀法去除污泥消化液中的氮磷, 通过投加氢氧化镁与氢氧化钠提高 pH 值, 使鸟粪石以细小晶体的形式在流化床中沉淀, 该装置能回收 90% 的溶解性磷。

杨明珍等开展了鸟粪石沉淀法处理奶牛养殖粪污沼液的实验研究, 结果表明, 当 pH=9、n (Mg^{2+}):n (NH_4^+):n (PO_4^{3-}) = 1.1:1:1.05 时, 对氨氮和磷的去除率分别可达 80.5% 和 88.5%。

李爱秀等, 选择猪场沼液为研究对象, 采用鸟粪石沉淀法, 进行单因素影响试验, 选取 pH、镁氮比、磷氮比为自变量, 以氮磷回收率为响应值结果显示:猪场沼液氮磷回收的最佳工艺为:pH 10, 镁氮比为 1.1, 磷氮比为 0.6, 氨氮回收率为 65.21%, 磷酸盐回收率为 89.47%, 实际值氨氮回收率为 65.01%, 磷酸盐回收率为 90.81%。

鸟粪石结晶法在我国目前大多还处在实验室

阶段, 其中原因反应需要碱性条件下, 一般的生活污水处于中性, 这样就需要消耗大量的碱调节 pH, 过高的 pH 会产生副反应, 当 pH 于 11 时, 沉淀的主要成分是 $Mg(OH)_2$; 同时废水水质非常复杂, 会影响鸟粪石的纯度和大小, 从而影响去除效果。

1.3.4 化学沉淀法

主要通过投加化学药剂与磷酸根形成不溶性的固体物从水体中析出, 沉淀去除。1762 年发现的化学除磷, 化学沉淀法早在 1870 年的英国就已成为一种污水处理方法, 19 世纪后期英美等国广泛采用化学沉淀处理城市污水, 但不久即被生物处理法所取代。到了 20 世纪 80 年代, 为进一步提高污水中有机物和磷的去除程度, 又开始重新重视化学沉淀。

(1) 从化学药剂投加点角度分类, 可以分为前沉析、同步沉析和后沉析。

前沉析, 一般直接向其中的沉砂池、初沉池内加入相应化学药剂, 降低进入后续工序磷酸盐的负荷。由于污水前端污水中杂质较多, 所需药剂投加大, 产生污泥多, 成本升高, 同时将非溶解性的有机物也去除, 对反硝化脱氮与厌氧释磷有影响。

同步沉析在曝气池出水和二沉池进水中进行药剂的投放, 此位置投加, 可以减少化学药剂的投加量, 改善后续污泥沉降性能。污泥回流会带部分金属离子进入生物反应阶段会产生一定的抑制作用, 同时需要加大污泥回流比补充生物量。

后沉析投加在二沉池后。药剂絮凝反应后, 经过滤或沉淀的方式进行去除, 能很好的分离化学污泥和剩余污泥, 但是需要注意控制出水的 pH、色度和金属离子浓度。现可以联合在线监测设备, 控制投加量。

李玥阳, 比较 PAC、PAFC 和 PFS 药剂用来预处理污水处理厂的进水, 要求处理后的水质力求做到 SS 小于 60mg/L, TP 小于 1.0mg/L, 并尽可能避免有机碳源的损失, 保证后续反硝化过程的碳源要求, 结果表明, PAC 较另两种更适合做为前沉析的药剂。

胡晗, 发现在 3 种常用的化学除磷药剂三氯化铁、硫酸亚铁、硫酸铝中, 硫酸亚铁的除磷效果最好, 同步沉析时硫酸亚铁的最佳投加量为 Fe/TP=1.5, 出水 TP 浓度可长期稳定在 0.5mg/L 以下, 满足一级 A 排放标准。

李京雄用钙盐、铁盐、及铝盐和铁盐的混合物作为絮凝剂, 进行了静态后置沉淀试验, 结果表明, 钙盐, 最佳反应 pH 范围在 10-12, 污泥量产生大; 铁盐, 反应最佳 pH 范围在 8.5-9.5, 除磷率可达 90%; 铁盐/铝盐 3:1, 反应最佳 pH 范围在 8.5-9.5, 除磷率可达 95%, 且出水颜色清澈透明。

李斯亮等, 小试研究聚合铝铁分别在 A^2O 系统曝气池前端和末端投加时各污染物的去除特征, 结果表明, 与前端投加相比, 聚合铝铁在曝气池末端

的投加能够显著提升系统对污水中 TP 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率。

(2) 从药剂性质角度来看,分为无机金属盐和有机高分子两类。常用的除磷剂有:

铁盐,如 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、聚合硫酸铁 (PFS) 等。

铝盐,如 AlCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、聚合氯化铝 (PAC) 等。

钙盐,如 CaCl_2 、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等。

新型复合盐类,如聚合硫酸铝铁 (PAFS)、聚合硅酸铝铁 (PAFSi) 等。

有机高分子,如天然的淀粉、壳聚糖、甲壳素等,以及合成的聚丙烯酰胺 (PAM) 及其衍生物、聚二甲基二烯丙基氯化铵的均聚物等。

刘海龙等,模拟农村生活污水采用阳离子聚丙烯酰胺强化絮凝处理污水对有机物、总氮、总磷的去除特征及主要影响因素进行研究,结果表明,聚丙烯酰胺对颗粒物去除效果较好,但脱氮除磷效果不足,其中投量为 0.3 mg/L 效果较好,总氮和总磷去除率分别为 12% 和 15.86% 。[25]因此 PAM 常用作助凝剂。安宗胜等,考察 PAC、硅藻土和 PAM 这 3 种混凝剂协同混凝沉淀法的除磷效率,结果表明,投加少量的 PAM 可有效降低硅藻土和 PAC 用量。

当前应用最多当属无机金属盐类絮凝剂。主要有铁盐、铝盐、钙盐及新型高分子铁盐。郭晓娅等,对比分析氯化铁、硫酸铝、海藻酸钠和壳聚糖在玉米淀粉废水处理效果,结果表明,氯化铁除磷效果最佳,壳聚糖在 TP 去除率仅为 55.3% 。

谢经良等,研究不同形态的铁盐絮凝剂 (离子态、聚合态、凝胶态) 除磷的差异,结果表明,对污水厂二级出水的除磷效果离子态 > 聚合态 > 凝胶态,但在低投加量时去除效果聚合态和凝胶态要好于离子态。

吕贞等,以常州某污水厂二沉水为例,用 PAC 和硫酸铝进行化学除磷试验,结果表明,铝盐除磷主要以水解产物氢氧化铝絮体吸附共沉淀为主。

李昌耀等,利用石灰混凝去除磷化废水中的磷污染物,结果表明,石灰投加量理论用量的 2.5 倍可使废水中的磷、钙充分反应生成羟基磷酸钙,达到最大去除效率。

扈庆等,研究聚合硫酸铁对城市污水处理厂出水中磷的混凝去除效果,结果表明,投加量、曝气池出水 pH、原水总磷含量等对聚合硫酸铁化学除磷效果均有显著影响。

王立立等,以生活污水二级出水为研究对象,考察了 PFS 和 PAC 总磷的混凝去除效果,结果表明, PFS 最佳 pH7.5-8, PAC 最近 pH8-9; 总磷较高,宜采用 PAC 作为除磷剂,工程应用中总磷浓度范围在 $1.09\text{-}2.4\text{mg/L}$, 投加 PFS 10mg/L , 总磷去除率为

75% 。

近年来高效和低成本絮凝剂研究是主流方向。单一除磷剂使用范围窄,效果不佳等,通过加入不同除磷剂而提高使用效率得到迅速发展。

顾学林等,针对高氮磷污水,考察以钙镁药剂复配投加的影响,结果表明,实验中 NaOH 、 MgCl_2 和 CaCl_2 的质量浓度分别为 150 、 60 和 40 mg/L 时,污水中总磷 (TP) 去除率达到 90% 。

董林辉等制备的聚合硫酸铝铁中全铁的质量分数为 8.23% 、氧化铝的质量分数为 1.12% 、盐基度为 12.88% ,较市售聚合硫酸铁、聚合氯化铝做对比试验,结果表明,在同一加药量 (300mg/L),聚合硫酸铝铁除磷效果最好,达到 95.45% 。

李敏,将聚合硫酸铁和聚二甲基二烯丙基氯化铵的质量比按 $2:100$ 制成新的除磷剂,发现其对总磷的去除率可达 98% 以上,在弱酸性到中性范围都有较好的去除效果。

化学除磷操作简单、效果稳定、应用范围广,但单独除磷会造成用药量大,处理费用高,污泥处理是一个不可避免的问题,因此,需要与其他除磷方法配合使用。

除磷的方法众多,处理效果也不尽相同。其中生物法广泛应用于城镇污水处理厂。由于我国生活污水进水负荷偏低,研究表明,长期低负荷运行是导致城市污水处理厂生物除磷效率降低的重要原因之一。由于低负荷下,聚磷菌不能形成足够多的 PHB,在好氧阶段无法有效地吸收细胞外的磷酸盐形成聚磷,降低了除磷的效率。[47] 为解决某污水处理厂出水 TP 不达标的问题。

本论文以四川省某污水处理厂二级出水为研究对象,投加除磷剂强化除磷效果,从经济高效的角度,探明适合该污水厂的除磷剂组合以及不同季节温度的合理投加量,能为实际工程提供一定的技术参考。

1.4 研究内容及技术路线

1.4.1 主要研究内容

本论文针对某污水处理厂出水 TP 不达标的情况,拟通过优选除磷剂种类及其组合比例,探究除磷剂对二级出水的影响。主要研究内容如下:

(1) 探讨不同单一除磷剂对模拟含磷废水的去除效能

在不同温度和 pH 条件下,采用自配含磷废水为试验用水,通过改变除磷剂种类和投加量,探讨不同除磷剂对废水中磷去除的效能分析,确定最适除磷剂。(2) 探讨优选出的单一除磷剂对二级出水中磷的去除效能

在不同温度下,以某污水处理厂二级出水为试验用水,探讨不同除磷剂对废水除磷的效果。

(3) 探讨优选出的除磷剂按不同比例混合对模

拟含磷废水的去除效能

在适宜温度下,采用自配含磷废水为试验用水,通过改变碳源混合比例,探讨不同比例混合碳源对废水厌氧释磷的影响,确定最适碳源混合比例。

(4) 探讨优选出的除磷剂按不同比例混合对二级出水中磷的去除效能

在不同温度下,以某污水处理厂二级出水为试验用水,探讨混合除磷剂对废水除磷的效果。

(5) 对实验结果分析

对实验结果进行线性回归分析,从效果和经济的角度得出经验投加式子。

1.4.2 技术路线

根据上述拟定的研究内容,本研究的技术路线如单一除磷剂对模拟废水中磷的去除效能---本章以自配废水为研究对象,选用不同的除磷剂,探讨废水初始 pH、反应温度和投加量对废水中磷的去除影响,在经济和高效综合考虑下,选出合适的除磷剂。

2.1 试验原理

2.2 材料与方法

2.2.1 实验所用药剂

2.2.2 实验方法

(1) 初始 pH 对磷去除效果的影响

实验设置 7 组,取 TP 2mg/L 模拟废水(自来水+磷酸二氢钾)1000mL 于 42 个烧杯中,用 1mol/L 的 NaOH 和 H₂SO₄ 溶液调节模拟废水初始 pH5、6、7、8、9、10,分别加入氯化铁、聚合硫酸铁、聚合氯化铝、硫酸亚铁、硫酸铝以及市售的东江化工和克磷盾,使用控温磁力搅拌器,控制温度 15℃ 左右,快速搅拌 1min,慢速搅拌 20min,静置沉淀 30min,取液面 2cm 出上清液,测定上清液中 TP 的剩余浓度,考察不同药剂、不同初始 pH 对磷的去除效果影响,找到药剂去除效果的最适范围加密 pH 控制 0.5 一个跨度,确定不同药剂适宜 pH 值。

(2) 投加量对磷去除效果的影响

实验设置 7 组,取 TP 2mg/L 模拟废水(自来水+磷酸二氢钾)1000mL 于 42 个烧杯中,根据初始 pH 值对磷去除效果影响的实验结果,用 1mol/L 的 NaOH 和 H₂SO₄ 溶液调节模拟废水至各个药剂的适宜 pH 值,按照一定的投加量投加氯化铁、聚合硫酸铁、聚合氯化铝、硫酸亚铁、硫酸铝以及市售的东江化工和克磷盾,使用控温磁力搅拌器,控制温度 15℃ 左右,快速搅拌 1min,慢速搅拌 20min,静置沉淀 30min,取液面 2cm 出上清液,测定上清液中 TP 的剩余浓度,确定不同药剂适宜投加量。

(3) 反应温度对磷去除效果的影响

就全年而言,四川绵阳地区水温范围一般在 12-30℃。取 TP 2mg/L 模拟废水(自来水+磷酸二氢钾)1000mL 于 28 个烧杯中,用 1mol/L 的 NaOH

和 H₂SO₄ 溶液调节至适宜的初始 pH 值,按最佳投加量进行投加氯化铁、聚合硫酸铁、聚合氯化铝、硫酸亚铁、硫酸铝以及市售的东江化工和克磷盾,用冰箱和控温磁力搅拌器控制温度 15℃、20℃、25℃、30℃,快速搅拌 1min,慢速搅拌 20min,静置沉淀 30min,取液面 2cm 出上清液,测定上清液中 TP 的剩余浓度,确定不同温度对药剂去除效果的影响。

2.2.3 分析测定方法

TP 的测定:钼酸铵分光光度法

pH 的测定:电极法

2.3.1 初始 pH 值对磷的去除效果的影响

不同 pH 值对 TP 的去除效果的影响,不同 pH 值对 TP 的去除率的影响可知,随着溶液初始 pH 值得增加,TP 的去除率大部分除磷效果呈先增大后减少的趋势,不同的除磷剂对废水中 TP 的去除效果存在差异。

在 pH 为 5 时,各个除磷剂的去除效率普遍很低;到 pH 为 7 时,去除率有明显提升,聚合硫酸铁和硫酸铝达到最大去除率分别为 74.4%和 63.5%,随后去除率降低;东江化工和硫酸亚铁在 pH 为 8 时达到最大去除率;克磷盾在 pH 为 7 时达到最大去除率,氯化铁在 pH7-9 的时达到较高去除率;聚合氯化铝随着 pH 的升高去除率一直在升高,pH7-9 时,去除率相差不大,在 pH 为 10 时,去除率达到最高。

根据上述结果,在除磷剂适宜的 pH 范围进行加密实验,pH 跨度为 0.5,加密 pH 值对 TP 的去除率的影响可知,对氯化铁在 pH7 和 pH9 处进行加密实验,对聚合氯化铝 pH7-9.5 进行加密实验,由于生活污水的 pH 呈中性范围,确定 pH7 和 pH7.5 分别作为后续氯化铁和聚合氯化铝实验的 pH 值;对聚合硫酸铁 Ph7 和 8 附近进行加密实验,确定最终 Ph7.5 为最适 pH;硫酸亚铁最适 pH 为 8.5;东江化工和克磷盾最适 pH 确定为 7.5;硫酸铝最适 pH 值为 7。

2.3.2 投加量对磷的去除效果的影响

随着投加量的增加,TP 的去除率的变化如下不同投加量无机盐对 TP 的去除率的影响可知,在选定 pH 对氯化铁、硫酸亚铁、硫酸铝做投加量实验。当 pH7 投加量为 65mg 时,氯化铁能稳定达到一级 A 标;当 pH8.5 投加量为 120mg 时,硫酸亚铁能稳定达到一级 A 标;当 pH7 投加量为 160mg 时,硫酸铝能稳定达到一级 A 标。不同投加量聚合盐类对 TP 的去除率的影响可知,在选定 pH 对聚合硫酸铁、聚合氯化铝、东江化工和克磷盾做投加量实验。当 pH7.5 投加量为 135mg 时,聚合氯化铝能稳定达到一级 A 标;当 pH7.5 投加量为 55mg 时,聚合硫酸铁能稳定达到一级 A 标;当 pH7.5 投加量为 150mg

时, 东江化工能稳定达到一级 A 标; 当 pH7.5 投加量为 130mg 时, 克磷盾能稳定达到一级 A 标。

投加量对出水的 pH 影响, 不同投加量对 pH 的影响可知, 聚合氯化铝在对处理水中 pH 影响较小, 其次是东江化工、克磷盾, 相比之下, 铁盐对出水 pH 较铝盐影响大。

2.3.3 温度对磷的去除效果的影响

随着温度的提高, TP 的去除率的变化如下不同温度对 TP 去除的影响, 温度越高, TP 的去除率越高, 铁盐与铝盐相比, 温度对铁盐的影响更大, 相同温度下, 铁盐的去除率提升比铝盐更快, 可以根据不同的季节选用投加量。

2.3.3 经济分析

在考虑价格和去除率考虑, 市售的药剂相比之下价格很优势; 其余的药剂按成本优势排序: 六水氯化铁 > 七水硫酸亚铁 > 十八水硫酸铝 > 聚合硫酸铁 > 聚合氯化铝。其中二价铁盐在反应后难以沉降, 消耗水中溶解氧, 且出水色度大, 因此选择六水氯化铁、十八水硫酸铝、聚合硫酸铁做后续实验。3 优选除磷剂对二级出水中磷的去除效能

本章以二级出水为研究对象, 选用优选出来的除磷剂, 探讨废水初始 pH、反应温度和投加量对废水中磷的去除影响, 与模拟试验中除磷效率进行对比。

其中二级出水 pH 在 7.22-7.69 范围内, 磷的浓度在 0.68-1.8 范围内。

1、不调节 pH 的二级出水投加量的实验

在二级出水中, 氯化铁投加量为 45mg 时能达到一级 A 标, 初始 pH 由 7.52 反应完成后降至 6.93。在二级出水中, 硫酸铝投加量为 60mg 时能达到一级 A 标, 初始 pH 由 7.35 反应完成后降至 7.01。在二级出水中, 聚合硫酸铁投加量为 40mg 时能达到一级 A 标, 初始 pH 由 7.56 反应完成后降至 7.12。在二级出水中, 东江化工投加量为 120mg 时能达到一级 A 标, 初始 pH 由 7.38 反应完成后降至 7.12。

与模拟试验相比, 实际废水中药剂投加量较模拟废水中投加量要小。在二级出水中, 克磷盾投加量为 90mg 时能达到一级 A 标, 初始 pH 由 7.25 反应完成后降至 6.89。

2、二级出水不同初始 pH, 优选药剂的对磷的去除效果的影响

调节初始 pH6-8, 以 0.5 一个跨度, 投加量由上述实验达到一级 A 标的投加量作为 pH 实验的投加量。氯化铁在 pH 为 7 时, 聚合硫酸铁在 pH 为 6 时 (在 6-8 范围内去除效果差距不大), 硫酸铝在 pH 为 7 时, 东江化工在 pH 为 7.5 时, 克磷盾在 pH 为 6 时 (在 6/7.5/8 去除效果差距不大), 效果最好。可看出药剂在 7-7.5 的时候对 COD 有较好的去除新效果。市售的药剂在 COD 的去除方面相比较下,

去除效率最低, 其次是聚合硫酸铁, 然后是硫酸铝, 去除效果最好的为氯化铁, 一个原因是本身三价铁离子具有氧化性, 再者氯化铁形成的矾花紧实不易散, 一些颗粒性的 COD 的通过氯化铁沉淀进行了去除。

3、二级出水选定初始 pH, 优选药剂不同投加量对磷的去除效果的影响

氯化铁 pH 7 投加量 20-100mg/L

硫酸铝 pH 7 投加量 20-100mg/L

聚合硫酸铁 6 和 7.5 投加量

克磷盾 6 和 7.5 投加量

4、优选除磷剂复配对模拟废水中磷的去除效能

本章以模拟废水为研究对象, 选用优选出来的除磷剂, 进行两两复配探讨废水初始 pH、反应温度和投加量对废水中磷的去除影响, 选出合适的配比。

pH 在 7.77-7.87 范围内, 室温 24.8℃, 室温 29℃, 混合投加量控制在 100mg/L, 按铁铝摩尔比 1:1、1:2、1:3、2:1、3:1 进行投加。

氯化铁和硫酸铝混合投加如下氯化铁与硫酸铝不同配比, 选出氯化铁与硫酸铝在 1:1 的时候, 磷的去除效果最好。聚合硫酸铁和硫酸铝混合投加如下不同配比, 选出聚合硫酸铁与硫酸铝在 1:3 的时候, 效果最好。

不同 pH 值 (6-8), 投加浓度为 100mg/L。

氯化铁与硫酸铝在 1:1 在 pH6-8 的范围内 TP 的去除效果。

氯化铁与硫酸铝在 1:1 在 pH7.5 的时候效果最好。

聚合硫酸铁与硫酸铝在 1:3 在 pH6-8 的范围内 TP 的去除效果。

聚合硫酸铁与硫酸铝在 1:3 在 pH7-8 的范围内 TP 都有较好的去除效果。

Reference 参考文献:

- 肖龙, 陈爽. 污水生物除磷技术研究进展[J]. 生物技术世界, 2016, (05):43.
- 张春利. A/O 工艺污水处理厂运行及控制研究[D]. 吉林大学, 2007.
- 金荣虎, 柳海兰, 金大雄, 金红花, 华淑丽. 延吉市污水处理厂 A/O 工艺脱氮除磷效果的分析[J]. 延边大学学报 (自然科学版), 2010, 36(04):356-359; 赵世锋. 大邱庄综合污水处理厂可行性研究[D]. 天津大学, 2014.
- 朱泽龙, 王琴. 改良型 Bardenpho 工艺处理生活污水的效果分析[J]. 煤炭与化工, 2016, 39(12):143-147.
- 张岩. A/O 工艺与 A2/O 工艺处理城市污水特点对比研究[D]. 山东农业大学, 2011.
- 王田天. 改良 AAO 一体化装置处理农村污水脱

- 氮除磷效能研究[D].华南理工大学,2018。
- 7 乔宏儒,孙力平,吴振华,胡鑫.倒置 A2/O 工艺和 UCT 工艺脱氮除磷效能比较[J].水处理技术,2015,41(12):118-121。
- 8 韩菲,姚虹,房亚军,赵媛,张秀捷,杨超,王培京,刘操.气温对改良 UCT 工艺处理农村生活污水效率影响研究[J].广东化工,2019,46(23):78-81。
- 9 GLen T. Daigger, G. David WaLtrip, Edward D. Romm, et aL. Enhanced Secondary Treatment Incorporating BioLogicaL Nutrient Removal [J]. Water PoLLution ControL Federation , 1998,60(10):1833-1842。
- 10 魏传银,吴敏,朱睿.腐殖土强化 SBR 工艺除磷效果及污泥性能 [J]. 工业水处理.2018,38(07):62-65。
- 11 Thakre S B, Bhuyar L B, Deshmukh S J. Oxidation ditch process using curved blade rotor as aerator [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2009, 6 (1):113-122。
- 12 艾晨亮,崔东亮.氧化沟工艺处理村镇污水研究综述[J].辽宁化工,2018,47(06):533-535。
- 13 张朝升,林峰,荣宏伟,张可方. C/N 对 Carrousel 2000 氧化沟同步脱氮除磷的影响研究[J].环境工程学报,2009,3(03):451-454。
- 14 邱立平,孙成江,王嘉斌,谢康.反硝化除磷技术综述 [J]. 济南大学学报 (自然科学版),2015,29(03):161-166。
- 15 Kuba T, et al. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system [J]. Water Res., 1996, 30 (7):1702-1710。
- 16 许明,操家顺,常飞,周凌,徐哲明. BCFS 工艺处理低 C/N 比城市污水的中试研究[J].水处理技术,2007, (10):46-48。
- 17 邢亚彬. SBMBBR 中低碳污水的反硝化除磷研究[D].大连:大连理工大学, 2009:48-49。
- 18 姚伟涛,肖社明,吴强民,张永祥. A₂N 移动床生物膜反应器反硝化除磷特性研究[J].黑龙江大学自然科学学报,2014,31(06):806-812。
- 19 于晓洁,陈银广,顾国维.城市污水除磷技术研究——化学强化一级除磷与生物除磷[J].环境科学与技术,2008, (11):82-85。
- 20 李玥阳.曝气生物滤池进水强化混凝预处理试验研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010。
- 21 胡晗.同步沉析对生物除磷抑制作用的试验研究[D].武汉科技大学,2012。
- 22 李京雄.化学除磷絮凝剂的选择[D].广东工业大学,2005。
- 23 李斯亮,魏亮亮,赵庆良,陈志强.投加聚合铝铁对 A2O 系统脱氮除磷效能的影响及机制[J].环境科学研究,2014,27(10):1212-1218。
- 24 苗庆显,高立芹,秦梦华.水处理有机絮凝剂的研究进展[J].工业水处理,2006, (10):14-17。
- 25 刘海龙,付晶淼,郭雪峰.农村污水阳离子聚丙烯酰胺强化絮凝研究 [J]. 水处理技术,2016,42(09):37-40。
- 26 安宗胜,张浏,袁步先,方春霞,刘乐.复合混凝沉淀用于生态补水水体除磷[J].安徽农业科学,2019,47(07):87-89。
- 27 郭晓娅,年跃刚,闫海红,殷勤,高鹏,陈光伟.玉米淀粉废水强化混凝与反硝化脱氮除磷技术研究[J].环境工程技术学报,2017,7(01):7-14。
- 28 谢经良,刘娥清,赵新,彭忠,王强.不同形态铁盐的除磷效果 [J]. 环境工程学报,2012,6(10):3429-3432。
- 29 吕贞,施亚栋,陈俊,仲志鸿,徐旻,董阳,郑璐.污水处理厂铝盐化学除磷机理判别及最优效能区间分析[J].建设科技,2016, (17):126-128。
- 30 李昌耀,胡敏捷,吴洪锋,秦树林.石灰法处理磷化废水的试验研究[J].能源环境保护,2006, (06):26-28。
- 31 扈庆,李显芳,李亚莹,桑启洪.聚硫酸铁对城镇污水处理厂出水除磷效果研究[J].给水排水,2012,48(S1):164-167。
- 32 王立立,张娜,胡勇有.生活污水化学强化混凝除磷试验研究[J].工业水处理,2006, (03):26-30。
- 33 顾学林,刘洪利,刘宇童,张晓敏,陈爽.钙镁复配药剂对污水的除磷脱氮作用[J].中国石油大学学报(自然科学版),2019,43(02):163-170。
- 34 董林辉,李杨,周雪芳,周勇,朱文渊,周小峰.聚合硫酸铁铝的制备及除磷性能研究[J].无机盐工业,2019,51(05):57-60。
- 35 李敏.新型复合絮凝剂的除磷性能研究[J].中国环境管理干部学院学报,2018,28(02):70-72。
- 36 翟祖峰,邓建绵,李国亭.吸附除磷技术研究进展[J].科技创新与应用,2019, (05):117-119。
- 37 赵娟,李明明,卢晓峰,刘胜浩,杨耐德.牡蛎壳粉对磷吸附性能的试验研究[J].农产品加工(学刊),2014, (23):4-7。
- 38 Zheng fang Wang, Er Nie, Jihua Li, et al. Equilibriu m and kinetics of adsorp tion of phosph ate onto iron-doped activated carbon [J]. Environ Sci Pollut Res., 2012, 19:2908-2917.
- 39 袁野.类水滑石制备改性以及深度除磷的研究[D].郑州大学, 2018。
- 40 Choi J, Lee S, Park K, et al. Investigation of phosphorous removal from wastewater through ion exchange of mesostructure based on inorganic material [J]. Desalination, 2011, 266

- (1/3):281-285.
- 41 Zeng L, Li X, Liu J. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings [J]. *Water Research*, 2004, 38 (5):1318-1326.
- 42 袁东海,张孟群,高士祥,尹大强,王连生.几种粘土矿物和粘粒土壤吸附净化磷素的性能和机理[J].*环境化学*,2005, (01):7-11。
- 43 查湘义.鸟粪石沉淀法去除含磷废水的研究现状[J].*中国高新区*,2018, (05):173。
- 44 杨明珍,包震宇,师晓春,汪德生.鸟粪石沉淀法处理沼液实验研究[J].*工业安全与环保*,2011,37(03):31-32。
- 45 李爱秀,翟中葳,丁飞飞,杜连柱,张克强.鸟粪石沉淀法回收猪场沼液氮磷工艺参数优化模拟研究 [J]. *农业环境科学学报*,2018,37(06):1270-1276。
- 46 毕学军,张波,丁曰堂,高廷耀.长期低负荷运行对污水生物除磷的影响[J].*中国给水排水*,2002, (07):83-85。
- 47 易灵,赵仕林,李京,何继辉,马骏.生活污水的生物除磷工艺综述[J].*广州环境科学*,2005, (01):12-14+25。

12/10/2020