

山东建筑大学

硕士学位论文

低碳源城市污水化学辅助除磷试验研究

姓名：王文超

申请学位级别：硕士

专业：市政工程

指导教师：张华;张志斌

20080401

摘 要

随着工业的发展和城市化进程的加快,污水排放污染物总量不断加大,其携带的磷酸盐导致日趋严重的水体富营养化现象,已经严重威胁着人类的饮用水安全。目前,污水除磷技术主要分为生物法和化学法,其中,生物法无需投加化学药剂、剩余污泥产量较少,是目前工程应用和技术研究的热点。但生物法在实际应用过程中存在一定的缺陷,在进水碳源浓度较低的情况下,生物除磷能力有限,出水磷酸盐浓度难以达到排放要求,需要辅助投加化学药剂提高系统的除磷能力。

本试验采用两套平行对比倒置 A²/O 反应器处理济南市城市污水,通过在反应器中投加 4 种化学药剂 FeCl₃·6H₂O、AlCl₃·6H₂O、PAFC、PAC,研究在不同药剂种类、投加量以及投加点条件下的系统脱氮除磷效果,确定最佳的工艺运行参数;探索化学辅助除磷与生物除磷之间的协同效应,提高系统对磷的去除效率;结合烧杯试验,对化学辅助除磷工艺剩余污泥的消化、脱水性能和污泥沉降性能进行分析,为化学辅助除磷工程设计和运行提供参考。

试验研究表明:

在曝气池末端分别加入 4 种不同辅助除磷药剂 (FeCl₃·6H₂O、AlCl₃·6H₂O、PAFC、PAC 的 Fe/Al: P 的摩尔比均为 1: 1) 时, TP 的去除率分别为 78.0%、71.3%、58.7%、52.7%, PO₄³⁻ 的去除率分别为 79.6%、73.3%、62.5%、57.5%, 其对 COD_{Cr}、NH₃-N、TN、SS 的去除无明显差别, AlCl₃·6H₂O 和 FeCl₃·6H₂O 均取得较好的 TP 去除效果,但考虑到 Al 盐价格较高,及其生态食物链安全性,因此,投加 FeCl₃·6H₂O 种类较优; FeCl₃·6H₂O 投加量为 22mg/L (在曝气池末端) 时,其对 COD_{Cr}、TP、PO₄³⁻、NH₃-N、TN、SS 的去除率分别为 72.6%、81.2%、77.7%、62.9%、32.1%、95.2%,与单纯生物脱氮除磷工艺相比,其对 TP、PO₄³⁻、SS 的去除都明显的提高,且对 COD_{Cr}、NH₃-N 和 TN 的去除无明显差别,这说明在适当药剂投加量下,药剂对微生物活性的影响不明显,同时出水 TP 能够达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002) 一级 B 的要求 (< 1mg/L); 在曝气池末端投加 22mg/L FeCl₃·6H₂O 时,其对 COD_{Cr}、TP、PO₄³⁻、NH₃-N、TN、SS 去除率分别为 73.6%、79.7%、84.0%、96.9%、30.8%、96.6%,在厌氧池末端投加 22mg/L FeCl₃·6H₂O 时,其对 COD_{Cr}、TP、PO₄³⁻、NH₃-N、TN、SS 去除率分别为 69.7%、73.2%、75.7%、97.0%、30.4%、93.3%,这说明,在曝气池末端投加优于厌氧池末端投加;低温

(2℃~9℃) 工况运行时, 由于低温时污泥中微生物较少和微生物活性较弱, 在曝气池末端需要投加 24mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (投配率为 1: 1.2), 才能达到 TP 的出水要求, 其对 COD_{Cr} 、TP、 PO_4^{3-} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、SS 的去除率分别为 60.8%、79.2%、74.1%、23.9%、22.2%、95.1%, 药剂投加量高于常温工况, 且 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN 的去除效果明显降低。

当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 22mg/L 时, 辅助除磷与前置除磷对 TP 的去除率分别为 80.7%、68.3%, 辅助除磷与后置除磷对 TP 的去除率分别为 83.0%、52.8%。可见, 辅助除磷明显优于前置除磷和后置除磷, 其对 TP 的去除率比其它两种方法分别提高了 12.4%, 30.2%, 这说明了生物和化学除磷存在着一定的协同作用。

污泥消化试验: 投加 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时, 在污泥好氧和厌氧消化过程中, 污泥中 TP 的最大释放速率分别为 0.011mg/h、0.014mg/h, 相对于未加药的剩余污泥, TP 的最大释放速率有所降低, 并且上清液中 TP 基本能达到排放要求; 污泥比阻试验: 投加 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时, 剩余污泥比阻为 $7.1 \times 10^{12} \text{m/kg}$, 相对于未加药的剩余污泥, 比阻降低了 $4.6 \times 10^{12} \text{m/kg}$, 这可能是因为投加的铁盐在污泥结构中起“骨架作用”, 增强了污泥絮体的强度, 降低了污泥塑性, 维持了滤液通道, 从而降低污泥比阻, 使污泥脱水性能有所改善; 污泥沉降性能试验: 投加 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时, 混合液污泥体积指数 (SVI) 平均值为 97mL/g, 相对于未加药的混合液, SVI 显著降低, 这是因为铁盐的投加有助于降低污泥体积指数, 从而有利于控制活性污泥膨胀。

关键词: 化学辅助除磷工艺, 生物脱氮除磷, 投药量, 投加点, 剩余污泥

Research the Chemical-aid Phosphorus Removal in Low Carbon Resource Municipal Wastewater Treatment Process

Wang Wenchao (Municipal Engineering)

Directed by Zhang Hua and Zhang Zhibin

ABSTRACT

With the development of city and industry, eutrophication has become more and more serious because of the increasing phosphorus discharge of pollutants, which has been a serious threat to human safety of drinking water. At present, phosphorus removal technology can be divided into biological method and chemical method. Biological method is applicable without adding chemicals and produces less waste sludge, which is of wide concern in the application of engineering and technology research. However, it has some shortcomings in the practical application of the technology. The TP of effluent treated by biological method is difficult to meet the discharge requirements in low carbon resource municipal wastewater treatment process, so adding chemical becomes more and more urgent to improve the phosphorus removal efficiency of biological progress.

In this research, two parallel pilot-scale sets of inverted A²/O reactors were processed for treating the municipal wastewater of Ji'nan. The chemical-aid phosphorus removal process has been studied by adding four chemicals (FeCl₃·6H₂O, AlCl₃·6H₂O, PAFC, PAC) to improve phosphorus removal efficiency. Different chemicals, dosage and location were studied to determine the optimum process parameters. The integrated action between chemical and biological phosphorus removal was explored to improve the efficiency of phosphorus removal. The sludge digestion, the sludge dewatering performance and the sludge sedimentation performance in the chemical-aid phosphorus removal process were analyzed in jar tests to provide a theoretical basis for the design and operation of the chemical-aid

phosphorus removal project.

The experiment results indicate that:

At the same dosage of four chemicals ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PAFC, PAC) in the end of aeration tank, the removal rate of TP is 78.0%, 71.3%, 58.7% and 52.7% respectively and the removal rate of PO_4^{3-} is 79.6%, 73.3%, 62.5% and 57.5% respectively. There is little difference between the removal of $\text{NH}_3\text{-N}$, TN, CODcr and SS. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are better choices on the removal of TP and PO_4^{3-} . As ferric salt is cheaper and has no potential harm to human beings, it was selected to be the optimum chemical for the chemical-aid phosphorus removal process; At the addition of 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (in the end of aeration tank), the removal rate of CODcr, TP, PO_4^{3-} , $\text{NH}_3\text{-N}$, TN and SS is 72.6%, 81.2%, 77.7%, 62.9%, 32.1% and 95.2% respectively. Compared with the biological nitrogen and phosphorus removal process, the removal efficiency of TP, PO_4^{3-} , SS increases significantly, but there is no distinct difference in the removal efficiency of CODcr, $\text{NH}_3\text{-N}$, TN, which shows that proper chemical dosage poses less effect on microbial activity. The effluent TP can meet the discharge standard for municipal wastewater treatment plant (GB18918-2002); At the same addition of 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the removal rate of CODcr, TP, PO_4^{3-} , $\text{NH}_3\text{-N}$, TN and SS is 73.6%, 79.7%, 84.0%, 96.9%, 30.8% and 96.6% respectively in the end of aeration tank and the removal rate of CODcr, TP, PO_4^{3-} , $\text{NH}_3\text{-N}$, TN and SS is 69.7%, 73.2%, 75.7%, 97.0%, 30.4% and 93.3% respectively in the end of anaerobic tank. Therefore, the CODcr, TP, PO_4^{3-} , SS removal efficient is better in the end of aeration tank than in the end of anaerobic tank; At low temperature (2 °C -9 °C), to achieve the TP standard of effluent, 24mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (for distribution rate of 1: 1.2) is needed to add in the end of aeration tank, with the removal rate of CODcr, TP, PO_4^{3-} , $\text{NH}_3\text{-N}$, TN and SS is 60.8%, 79.2%, 74.1%, 23.9%, 22.2% and 95.1% respectively. Compared with the performance at normal temperature, the removal efficiency of CODcr, $\text{NH}_3\text{-N}$ and TN decreases significantly, which was due to less microbial number and weaker microbial activity at low temperature.

At the same addition of 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the phosphorus removal rate of

accessorial progress and front progress is 80.7% and 68.3% respectively, 83% and 52.8% for accessorial progress and post progress respectively. The removal rate for TP of accessorial phosphorus process is 12.4% and 30.2% respectively higher than that of the other two, which shows that the chemical and biological removal of phosphorus does not work separately.

Sludge digestion experiment shows that at the addition of 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the highest TP release rates of the sludge in the aerobic digestion and anaerobic digestion are 0.011mg/h and 0.014mg/h respectively. Compared with the biological nitrogen and phosphorus removal process, the TP release rates of the sludge decreases a little and the TP of the supernatant can reach the discharge standard of pollutants for municipal wastewater treatment plant; Sludge resistance experiment shows at the addition of 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the resistance of waste sludge is 7.1×10^{12} m/kg. Compared with the biological nitrogen and phosphorus removal process, the resistance of waste sludge is decreased by 4.6×10^{12} m/kg. It is probably because the addition of ferric salt increases the strength of sludge floc, reduces the plasticity of sludge, decreases the resistance of sludge and improves the performance of sludge dewatering; Sludge sedimentation performance experiment shows that at the addition of 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the average number of sludge volume index (SVI) is 97mL/g. Compared with the biological nitrogen and phosphorus removal process, SVI decreases significantly. It is probably because the addition of ferric salt reduces the sludge volume index and controls the sludge inflation.

Key words: chemical-aid phosphorus removal process, biological nitrogen and phosphorus removal, dosage, dosing position, waste sludge

原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下，独立进行研究取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，论文中不含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得山东建筑大学或其他教育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

学位论文作者签名： 王文超 日期 2008.6.19

学位论文使用授权声明

本学位论文作者完全了解山东建筑大学有关保留、使用学位论文的规定，即：山东建筑大学有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权山东建筑大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其它手段保存、汇编学位论文。

保密论文在解密后遵守此声明。

学位论文作者签名： 王文超 日期 2008.6.19

导 师 签 名： 汪华 日期 2008.6.20

第一章 绪论

1.1 引言

水是地球上分布最广的资源之一，也是人类与生物体赖以生存和发展必不可少的物质，但世界上可供人类利用的水资源很少，仅为地球水资源的 0.64%。尽管如此，由于工业、农业飞速发展和城市化水平的不断提高，大量污染物排入水体，造成水体污染，水质下降，因此，水资源的防治日趋重要。

我国是缺水国家，人均占有水量仅为世界人均占有量的四分之一，加上水资源分布不均匀和受到严重污染，已经威胁着国民经济的持续发展和社会生活的正常进行。据《2006 年中国环境状况公报》报道，2006 年全国城市废水排放量为 537 亿立方米，其中生活污水排放量为 297.5 亿立方米，约占排放总量的 55.4%。当前我国七大水系均有不同程度的污染，总体上有 60% 的河段水位为Ⅳ、Ⅴ类或劣Ⅴ类水质，失去作为饮用水源的功能，主要污染指标是高锰酸盐指数、氨氮和石油类等。全国大型淡水湖泊均达到中度和重度污染，其污染程度由重到弱依次为滇池、太湖、南四湖、洪泽湖、巢湖、洞庭湖、镜泊湖，其中滇池和太湖为劣Ⅴ类水质。湖泊、水库氮磷污染严重，导致富营养化问题突出。为解决水体污染问题，我国兴建了大批以二级生物处理为主的污水处理厂，使水体污染状况有所改善，但是，对于湖泊、水库和内海等水流缓慢、停留时间较长的水体，富营养化问题依然严重。水体富营养化是指水中含有丰富的氮、磷营养物质，导致藻类以及依靠藻类生长的其它生物迅速生长，耗尽水中的溶解氧，从而使水体变质。污水中的大量氮、磷是导致接纳水体富营养化的主要原因。

随着水体富营养化问题的日渐突现，公众环境意识的加强，使污水脱氮除磷问题成为水污染控制中广泛关注的热点。越来越多的国家和地区制定了严格的污水氮、磷排放标准。我国最新颁布的城镇污水处理厂污染物排放标准（GB18918-2002）要求所有城镇污水处理厂最后出水氮磷的含量分别为 TP 小于 1mg/L, TN 小于 20mg/L（一级 B 标准）。但是，由于目前我国城市污水处理厂的氮磷去除以生物法为主，其进水通常难以同时满足生物脱氮及生物除磷对碳源的需求，往往导致系统除磷效率低下。另外，生物脱氮除磷工艺对外界环境的抗冲击负荷能力较差，这也导致了设计有脱氮除磷功能的污水处理厂难以实现良好的除磷效果。可见，城市污水处理厂现行的活性污泥法处理不能满足对

除磷的要求。因此,如何有效的去除二级出水中的磷是一个有意义的、值得研究的课题,并在此基础上,寻求一种经济而适用范围广的方法。

正是基于急待解决城市污水及河流湖泊磷污染的问题,以及如何有效而经济地降低排水中磷浓度的考虑,本试验在生物脱氮除磷工艺的基础上,通过投加化学药剂,提高城市污水处理厂的除磷效果,同时优化药剂投加量,降低运行成本,为化学辅助除磷的应用提供理论依据。

1.2 磷污染源的分析和富营养化的危害

1.2.1 含磷污水的来源及成分分析

(1) 含磷污水的来源

水体中的磷来源很多,其中有外源性负荷和内源性负荷。外源性的磷包括点源污染和面源污染。点源污染主要来源于生活污水和工业废水,面源污染主要来源于农业。内源性负荷包括沉积物中氮和磷的释放和水生动植物新陈代谢分解。

总体来说,我国水体中磷污染物主要来自农业污染源、生活污染源、畜禽污染及工业污染源。

①面源性农业污染。农药、化肥的大量流失,使含有磷的多种化合物随雨水冲洗、农业排水和地表径流进入水体,使水体中磷和氮的含量超出正常标准。如目前太湖流域每年的化肥用量达 300 万吨以上,农药接近 10 万吨;上海郊区化肥年消耗量在 80 万吨左右,其中有几十万吨流失了,导致农村湖泊等水体富营养化严重^[1]。此外,畜禽养殖业废料和水中野生动物的排泄物磷含量也相当高,也会大量进入水体。

②生活污染源。随着城市人口的急剧增加,生活污水排放量不断增加,绝大部分未经处理直接排入水体,使得生活污水成为水体有机污染物的主要来源之一。生活污水中磷的主要来源是人类的排泄物、食品污物、合成洗涤剂。根据国内有关资料,我国人均体内排出的磷为 0.8~1.0g/d 左右,食物残渣和其他家庭污物含磷量为 0.3g 左右,合成洗涤剂中的含磷量为 0.21g/d。

③工业污染源。随着工业的快速发展,大量未经妥善处理的工业废水排入水体,这些工业废水是水体,特别是城市附近水体的主要污染源。含磷工业主要是磷化工行业,排放的污水中含有磷酸盐、氟化物、二氧化硅等物质,当这些工业废水不加处理或处理不充分时,都将导致大量的化合物进入水体,造成严重的污染^[2]。

此外, 沉积物中氮和磷的释放、水产养殖、旅游、航运等也对流域水体污染造成了压力。

(2) 磷的存在形式与转化

磷作为一种营养物质, 是生物圈的重要元素之一。在自然界或生物体中几乎完全以无机磷酸盐或含 PO_4^{3-} 有机形态存在, 也就是说磷的完全氧化态, 价态为 (+5)。根据物理特性 (0.45 μ 微孔滤膜过滤) 可以将水体中的磷酸盐类物质分为悬浮粒子态和溶解态两类, 其中悬浮粒子态磷 (包括有机的和无机的) 大多存在于细菌或动植物残骸的碎屑之中。溶解态磷中的正磷酸盐部分可作为营养物质被水中藻类多量摄取, 所以这种形态磷具有很大的环境意义, 且在正常水体中浓度很低^[3]。根据化学特性 (酸性水解和消化) 则可分为正磷酸盐、聚合 (缩合) 磷酸盐和有机磷酸盐, 简称为正磷、聚磷和有机磷^[4]。正磷在污、废水中的存在形式有 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- , 而接近中性的 pH 条件下主要以 HPO_4^{2-} 存在, 这种形式的磷易与许多金属离子 (如 Ca、Mg、Fe、Al 等) 生成沉淀。缩合磷酸盐 (聚合磷酸盐) 均指分子间脱水形成的磷酸盐, 包括焦磷酸盐、偏磷酸盐和多磷酸盐, 如六偏磷酸钠 ($(\text{Na}_3(\text{PO}_3)_6$)、三聚磷酸钠 ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) 和焦磷酸钠 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)。它们存在于溶液, 腐殖质粒子或水生生物中。聚磷酸盐也可能被正磷酸盐沉淀物形成的絮体吸附去除。有机磷化合物可以被细菌分解而释放正磷酸盐; 所有聚磷酸盐 (分子间脱水形成的磷酸盐) 在水溶液中可以逐渐水解成为正磷酸盐。

磷酸盐很容易被植物利用, 并由光合作用转化为蛋白质, 所以天然地表水中不会发现高浓度的磷。就目前情况而言, 水体中高含量的磷主要是由于未处理的含磷废水直接排放到自然界中引起的。由于废水来源不同, 总磷及各种形式的磷含量差别较大。典型的生活污水中总磷含量在 3~15mg/L (以磷计); 在新鲜的生活污水中, 磷酸盐的分配大致如下: 正磷酸盐 5mg/L (以磷计)、三聚磷酸盐 3mg/L (以磷计)、焦磷酸盐 1mg/L (以磷计) 以及有机磷 <1mg/L (以磷计)^[5]。

1.2.2 富营养化的危害

富营养化是指在人类活动的影响下, 生物所需的氮、磷等营养物质大量进入湖泊、水库、缓慢流动的河流以及某些近海 (如海湾、海峡等), 引起藻类及其它浮游生物迅速繁殖, 水体溶解氧下降, 水质恶化, 鱼类及其它生物大量死亡的现象。水体出现富营养化现象时, 浮游生物大量繁殖, 水面往往呈现蓝色、红色、棕色、乳白色等, 这种现象在江河湖泊中称为“水华”, 在海中则被称为“赤潮”。形成水华通常以蓝藻为主, 而形

成赤潮的藻类主要是甲藻。

富营养现象不仅在我国发生,世界各地也不断发生,并且日趋严重。据2001年《中国海洋环境质量公告》报道,2001年,全国海域海水中磷酸盐中度污染海域面积约13,110平方公里,严重污染海域面积约9,232平方公里。其中浙江、上海近岸海域磷酸盐污染较重,东海、黄海海域频频发生藻类过度繁殖而引起的赤潮,造成鱼类和其他生物的大量死亡,对海洋渔业资源造成极大的破坏。仅此,2001年就造成我国的渔业损失123亿元人民币。据统计^[6],我国主要湖泊处于氮磷污染而导致富营养化的占统计湖泊的56%,武汉东湖、杭州西湖、南京玄武湖等水体富营养化污染严重。

大量研究已经证实:氮和磷能刺激藻类和光合水生生物的生长,而且最终引起水体富营养化,而磷被认为是产生水体富营养化的最主要因素,最适合水中藻类繁殖的 N/P 为 6~15^[7]。根据计算,每 1 克氮可以增殖 10.8 克藻类,每 1 克磷可以增殖 78 克藻类,藻类生长遵循李比西最小定律,其生产量或生物量取决于外界供给它的所需养分数量最少的那种,由于磷在水体中不完全循环,使得全球很多地区的水域都严重缺磷,以致磷成为其初级生产力的重要限制因素,一旦大量磷进入水体,往往引起浮游植物的迅猛生长,而使水体呈现富营养化^[8]。可以看出,水体富营养化的危害很大程度是由磷污染造成的,因此,废水除磷在控制水体富营养化方更有实际意义。目前判断水体富营养化一般采用的指标是:氮含量超过 0.2~0.3mg/L、磷含量大于 0.01~0.02mg/L、BOD 大于 10mg/L、pH 值 7~9 的淡水中细菌总数超过 10 万个/毫升、叶绿素 a 含量大于 10ug/L^[9]。

也有学者提出下列公式来测算水体是否达到富营养化^[10]:

$$IH=[\text{耗氧量 (mg/L)} \times \text{无机氮 (ug/L)} \times \text{无机磷 (ug/L)}] / 1500 \quad (1.1)$$

若测定结果 $IH > 1$, 则说明水体中氮、磷的含量达到富营养化,如果此时水体光照充足,气温高则很容易形成赤潮,其最终后果是因藻类代谢消耗大量溶解氧,导致藻类死亡,引起水体厌氧,使水生生物大量死亡,释出大量有毒气体如 H_2S , NH_3 , CH_4 等^[11],使水质恶化。

富营养化的危害很大,影响深远,它不仅在经济上造成损失,而且危害人类健康。水体富营养化的危害主要有:

- ①导致水体含氧量急剧下降,降低水体经济价值,影响渔业生产。
- ②影响水源水质,增加水处理的难度和成本。
- ③降低水体透明度,使水体变得腥臭难闻,水体感观性状恶化,降低水体美学价值。
- ④导致许多有毒有害物质通过动植物进入生态链,给两岸居民的身体健康构成潜在

威胁。

⑤破坏水体中各种生物的正常生态平衡，导致水生生物的稳定性和多样性降低^[4]。

因此，控制磷浓度尤为重要。为了控制水体的富营养化，污水厂出水的磷含量必须达到一定的标准，无论是国内还是国外，此标准日趋严格。我国《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918-2002）中一级A标准为总磷（以磷计） $\leq 1.0\text{mg/L}$ （2005-12-31前建设的）和总磷 $\leq 0.5\text{mg/L}$ （2006-01-01起建设的），一级B标准为总磷 $\leq 1.5\text{mg/L}$ （2006-12-31前建设的）和总磷 $\leq 1.0\text{mg/L}$ （2006-01-01起建设的）。

1.3 国内外污水除磷技术现状

磷有着不同于氮、硫的性质。无论它的氧化态还是还原态都不可能成为气态而被排放到空气中，一般只能通过化学或者生物学的方法把它作为一种固体收集。污水的除磷方法包括生物的、化学的、物理的方法以及这些方法的结合。常见的除磷方法有微生物法、化学沉淀法、电解法、电渗析法、离子交换法、物理吸附法、结晶法、膜法和人工湿地法，其中应用最广泛是生物法和化学法。

1.3.1 生物除磷技术

生物除磷法自20世纪70年代迅速发展，它是基于聚磷菌在好氧和厌氧条件下，摄取和释放磷的交替运行来除磷的。在厌氧条件下，这类细菌吸收有机脂（如脂肪酸），同时将细胞之中聚合磷酸盐异染粒的磷释放出来，提供必须的能量，在随后的好氧条件下，所吸收的有机物被氧化提供能量，同时从废水中超量吸收溶解性磷成聚磷储存在体内，存于细胞体内，经沉淀泥水分离后，通过排除含高磷的剩余污泥而达到除磷的目的。最基本的生物除磷工艺是厌氧-好氧法即A/O法，为提高除磷效果，在A/O法基础上又发展了多种新技术，如 A^2/O 法、改良氧化沟、倒置 A^2/O 法、Bardenpho、VIP、MSBR、UNITANK等。这些生物除磷技术绝大部分在工程中的使用已日趋成熟。

生物除磷技术的推广应用，归因于其诸多优点：节省化学药剂；在厌氧阶段进行水解、酸化和气化（在厌氧段产生 CH_4 、 CO_2 和 H_2 等气体），可使污泥产量低并具有良好的脱水性能，无需再进行消化处理，为此可以取消污泥消化池；生物除磷污泥的肥料价值高等等^[12]。

（1）生物除磷概述

在常规的污水处理过程中,磷是通过同化代谢构成细胞的成分,然后再通过排放剩余污泥的方式来实现磷的去除。微生物正常生长时活性污泥的含磷量一般为干重的1.5%~2.3%,可是实际运行中污泥的含磷量只为1.0%~1.8%^[13],因此常规污水处理只能获得10%~30%的除磷效果,达不到磷的排放要求。所以要获得较好的除磷效果,必须提高活性污泥中的含磷量。20世纪50年代末期,Greenburg等研究人员发现,在一定的条件下,活性污泥能够摄取超过微生物正常生长所需要的磷量,污水生物除磷技术的发展正是源于生物超量除磷现象的发现。聚磷菌(Polyphosphate Accumulating Organisms: PAO)是生物除磷的主要贡献者,然而,在常规的生物处理中,由于微生物的竞争过程使得聚磷菌在生长过程中不能成为优势菌,含量极低,以致于起不到很好的除磷效果。因此,有必要创造条件,在生物处理过程中引入一种选择机制,促使聚磷菌处于生长优势,大量富集^[14]。

污水生物除磷是通过厌氧段和好氧段的交替操作,利用活性污泥的超量吸磷特性,使细胞含磷量相当高的细菌群体能够在处理系统的基质竞争中取得优势,剩余污泥的含磷量达到3%~7%。由于进入剩余污泥的总磷量增大,生物处理后出水中的磷浓度明显降低。生物除磷的过程可简单概括如下^[15]:

在没有溶解氧和硝态氮存在的厌氧条件下,兼性细菌将溶解性BOD转化为低分子挥发性有机酸(VFA)。生物除磷菌吸收这些VFA或来自原污水的VFA,并将其运送到细胞内,同化成胞内碳源存储物(PHB/PHV),所需能量来源于聚磷水解以及细胞内糖的酵解,维持其在厌氧环境生存,并导致磷酸盐的释放^[4]。

在好氧条件下,聚磷菌进行有氧呼吸,从污水中大量地吸收磷,其数量大大超出其生理需求,通过PHB/PHV的氧化代谢产生能量,用于磷的吸收和聚磷的合成,能量以聚磷酸盐高能键形式捕集存贮在细胞内,磷酸盐从污水中得到去除;同时合成新的聚磷菌细胞,产生富磷污泥,将产生的富磷污泥通过剩余污泥的形式排放,从而将磷从系统中除去^[16]。

除磷活性污泥是由多种细菌组成的,如酸化菌、硝化菌、反硝化菌和严格好氧菌。聚磷菌也并不是一个单一的菌种,处理工艺和进水成分决定了不同的聚磷菌竞争的结果。

一般来讲,进水中的基质浓度低于60mg/L时难于进行生物除磷处理,只有当 $BOD_5/TP > 20 \sim 30$, $COD/TKN > 9$ 时,方可在厌氧区获得良好的释磷效果。Ewalie et al^[17]的报道中认为去除1mg溶解性磷大约需要20mgVFA-COD。Abu-ghararah和Ran-dall^[18]的研究也认为每去除1mgP至少需要20mgHAc-COD。生物除磷需要满足以下几个条件:①

存在聚磷菌；②有厌氧和好氧期；③存在易生物降解物质和相当高浓度的磷，其中易生物降解物质往往是影响生物除磷效果的限制因素。运行良好的生物除磷工艺出水中的磷可达1mg/L，因此，对于中高浓度污水（ BOD_5 在200mg/L左右及以上）或者对出水中磷要求不严的场合，采用生物除磷工艺是比较合适的选择^[19]。

（2）生物除磷研究进展

近年来，国内外研究人员围绕着生物除磷系统的微生物种群、释磷/吸磷条件、反硝化除磷菌等问题进行了大量研究，并取得了一些重要进展^[20]。

在微生物学方面，人们普遍关注的生物除磷系统中起关键作用的微生物种类问题，早期的研究认为主要是不动杆菌，而目前有些研究则认为假单胞菌属和气单胞菌属才是生物除磷起主要作用的聚磷菌。Streichen（1990）^[21]等人通过研究认为，假单胞菌属和气单胞菌属可占聚磷菌数量的15%~20%，而不动杆菌仅占1%~10%。但较多的报道认为，虽然不动杆菌并非惟一的聚磷菌，但在生产性生物处理系统中不动杆菌储存聚磷的能力最强，在生物除磷系统分离出的细菌中不动细菌数量居多。近年来，采用非培养的方法对包括不动杆菌在内的聚磷菌进行大量研究的结果表明，生物除磷系统中的微生物是多样化的^[22]，Liu等（1995年），Gieseke等（2002年）研究发现在以乙酸盐为碳源的SBR反应器中具有较高除磷能力的活性污泥中至少包含三种主要微生物。

关于生物除磷与污水中基质的关系问题，国内外学者都做了大量的研究，Siebriz等（1983年）指出，如果厌氧反应器内快速易生物降解COD超过25mg/L，就可以诱发生物释磷而且随着快速易生物降解COD浓度的增加，释磷和除磷都相应提高。Gerher等（1987）认为释磷现象主要取决于污水中基质（碳源）而不是厌氧状态本身。聚磷菌一般可直接利用的是第一类基质-短链挥发性脂肪酸，而其它基质则需要转化为第一类基质后才能被利用。但Gerber等（1987年）研究表明反应系统内VFA的大量存在将降低系统的吸磷速率，甚至使释磷过程延续到好氧段^[23]。对于城市污水而言，VFA浓度较低，因此，增加污水中的VFA的数量对除磷是有利的。

在对除磷脱氮系统的研究过程中发现，活性污泥中的一部分聚磷菌能以硝酸盐作为电子受体在进行反硝化的同时完成过量吸磷。Shoji等（2003年）发现部分聚磷菌能够利用硝酸盐作为电子受体^[24]。在缺氧条件下（没有游离氧，但有硝酸盐存在），聚磷菌的代谢特征与好氧条件一致，即降解贮存的PHA，吸收外部磷源，恢复胞内的糖原及聚磷水平，1993年荷兰Delft大学的Kuba（1993）^[25]在试验中观察到：在厌氧、缺氧交替的运行条件下，易富集一类兼有反硝化作用和除磷作用的兼性厌氧微生物。反硝化除磷菌正

是利用厌氧/缺氧交替环境来驯化培养出这类以硝酸根作为最终电子受体的反硝化聚磷菌（DPB）为优势菌种，通过它们的代谢作用来同时完成过量吸磷和反硝化过程而达到脱氮除磷的双重目的^[26]。就 NO_3^- 是否可作为生物除磷过程的电子受体，Vlekke和Takahiro^[26]等分别利用厌氧-缺氧SBR系统和固定生物膜反应器进行了试验研究，结果表明，作为氧化剂的 NO_3^- 和 O_2 在除磷系统中起着相同的作用，而且创造一定的条件可筛选出以作为电子受体的反硝化聚磷菌（DPB）。这些发现一方面说明硝酸盐亦可作为某些微生物氧化PHB的电子受体，另一方面也证实了在污水的生物除磷系统中的确存在着DPB属微生物，而且通过驯化可得到富集DPB的活性污泥^[27]。反硝化除磷菌的发现，不仅拓宽了磷的去除途径，而且更重要的是这种细菌的摄/放磷作用将反硝化脱氮与生物除磷有机的合二为一。与传统好氧生物除磷相比，系统对COD的需求减少50%，对 O_2 消耗量减少30%，相应的剩余污泥量减少50%^[28]。目前，反硝化除磷技术已从基础性研究发展到了工程应用阶段。为满足DPB所需环境和基质的需要，技术可分为单、双级工艺。单级工艺有UCT、Carrousel氧化沟、Bio-Denipho等工艺。在单级工艺中，DPB细菌、硝化细菌及非聚磷异氧菌同时存在于混合液中，顺序经历了厌氧、缺氧、好氧3种环境。在双级工艺中，硝化菌独立于DPB而单独存在于固定生物膜反应器中，如Dephanox等^[29]。

（3）生物除磷的局限性

生物除磷的局限性为^[30]：①为了避免剩余污泥中磷的再次释放，造成对水体的二次污染，因此对污泥处理工艺的选择有一定的限制；②生物除磷必须在全过程保证微生物的平衡：如好氧段磷的吸收取决于厌氧段磷的释放，而磷的释放又取决于厌氧段的厌氧条件（厌氧要求既无分子态的氧也无硝态氮的氧）以及可快速降解的有机物的含量（此值一般为进水 COD_{Cr} 的1/4~1/3），即 $\text{P}/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 比值越小越好。除磷效率的高低与进入生物处理池中易生物降解的 COD_{Cr} 浓度有很大的关系，当易生物降解的 COD_{Cr} 浓度小于50mg/L时（此时进水 COD_{Cr} 浓度大致为150~200mg/L），几乎没有除磷效果， $\text{P}/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 比值应小于0.025，方能达到除磷的要求；③生物除磷效率不高：在污水处理过程中，我们很难时时保证各个阶段的微生物量始终保持平衡，并且运行不稳定，在出水磷浓度控制严格的地区一般的生物处理工艺通常难以达到要求，因此生物除磷总的来说效果不好。

1.3.2 化学除磷技术

1762年发现的化学沉淀，1870年就已在英国成为一种有效的污水处理方法。19世纪

后期，英美等国广泛采用化学沉淀方法处理污水，但不久即被生物处理所取代，其原因是化学沉淀法引入新的化合物，而且该法的试剂消耗量大，运行费用高，产生大量且易造成二次污染的污泥，这些问题在当时不能得到很好的解决。到20世纪80年代，为进一步提高污水中的有机物和磷的去除程度，又开始重新重视化学沉淀。

化学法的除磷效率比生物除磷高，可达75~85%，且稳定可靠。一般情况下，出水总磷含量可满足1mg/L的排放要求；当化学法结合后续生物处理时，出水的总磷含量可满足0.5mg/L的排放要求；在化学法后增加出水过滤，出水总磷能达到0.2mg/L。化学法联合生化方法处理污水，在欧洲、特别是北欧一些国家得到大量应用。

(1) 概述

所有的污水除磷方法都包括两个必要的过程，首先将溶解性含磷物质（磷酸盐）转化成不溶性的悬浮（颗粒）固体，然后通过去除悬浮（颗粒）固体将磷从污水中除去。能够结合磷酸盐实现除磷的固体包括富磷的生物固体和难溶的金属磷酸盐化学沉淀，化学除磷就是通过后者实现这一目的。化学沉淀除磷的基本原理是通过投加化学药剂形成不溶性磷酸盐沉淀物，然后通过固液分离从污水中去除。磷的化学沉淀分为四个步骤：沉淀反应、凝聚作用、絮凝作用和固液分离。沉淀反应和凝聚过程在一个混合单元内进行，目的是使沉淀剂在污水中快速有效的混合和凝聚过程中，沉淀所形成的胶体和污水中原已存在的胶体凝聚为直径在10~15um范围内的主粒子。絮凝过程中主粒子相互结合在一起形成更大的粒子-絮体，该亚过程的意义在于增加沉淀物颗粒的大小，使得这些颗粒能够通过典型的沉降或气浮加以分离^[31]。固液分离可单独进行，也可与初沉污泥和二沉污泥的排放相结合。按工艺过程中化学药剂投加点的不同，磷酸盐沉淀工艺分为前置沉淀、协同沉淀和后置沉淀三种类型。可用于化学除磷的金属盐有四种：钙盐、铁盐、铝盐和镁盐。最常用的是石灰、硫酸铝、铝酸钠、三氯化铁、硫酸铁、硫酸亚铁和氯化亚铁。其反应式和相应磷酸盐沉淀物的溶度积平衡常数对数列于表1-1^[32]。下面就上述几种化学除磷技术分别予以介绍。

表1-1 金属离子形成磷酸盐沉淀物的反应式及溶度积平衡常数

反应式	平衡常数的对数（25℃）
$Fe^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow FePO_4\downarrow$	23
$3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Fe_3(PO_4)_2\downarrow$	30
$Al^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow AlPO_4\downarrow$	21

$\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\downarrow$	1
$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaHPO}_4\downarrow$	6
$10\text{Ca}^{2+} + 6\text{PO}_4^{3-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6\downarrow$	90
$3\text{Zn}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow$	32.04
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\downarrow + \text{H}^+$	12.60(为 MgNH_4PO_4 常数)

① 铝盐除磷

铝盐除磷的反应方程式如下：
$$\text{Al}^{3+} + \text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)-} \rightarrow \text{AlPO}_4 + n\text{H}^+ \quad (1.2)$$

铝盐除磷过程如下：在理想 pH 条件下（5.8~6.9），当铝盐分散于水体时，一方面 Al^{3+} 与 PO_4^{3-} 反应，另一方面 Al^{3+} 水解成 $\text{Al}(\text{OH})^+$ 等单核络合物，并进一步通过碰撞缩合成一系列多核络合物 $\text{Al}_n(\text{OH})_m^{(3n-m)+}$ ($n>1, m\leq 3n$)，这些铝的多核络合物往往具有较高的正电荷和比表面积，能够迅速吸附水中带负电荷的杂质，中和胶体电荷，降低胶体 ξ 电位，促进胶体脱稳、凝聚和沉淀，从而表现出良好的除磷效果^[33]。进一步的分析证明，铝盐起主要混凝作用的是 $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ ，而碱式氯化铝等溶液中就富含 $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ 等成分，故能与水体中的悬浮物和胶体等迅速发生吸附架桥、卷扫及夹杂等作用，最终生成网状 $[\text{Al}(\text{OH})_3]_m$ 沉淀而达到净化水的目的。James 等^[34]利用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 作为混凝剂处理平均 TP 浓度为 9.6mg/L 养殖废水，磷的去除率达到 89%，最终出水中磷的含量为 0.3mg/L。

但是，目前我国广泛使用的铝盐混凝剂，大部分都是用废铝灰为原料制成的，其本身的卫生质量较差，而且铝是一种慢性毒物，因而作为水处理混凝剂受到很大的局限。研究表明，经用铝盐混凝剂处理后出水中的铝含量大幅度增加，且其中相当多的铝是易被人体（生物体）吸收和结合的铝。如果这种处理出水直接排入江河，给下游的饮用水源造成污染。

② 铁盐

用于废水除磷的铁盐有三价铁盐和亚铁盐两种形式。 Fe^{3+} 和 PO_4^{3-} 的反应和铝盐十分相似：



Fe^{2+} 和 PO_4^{3-} 的反应的方程式如下：



常用于污水化学除磷的铁盐包括 FeCl_3 、 FeCl_2 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。它们都是可以在市场上大批量购买到的化工产品，钢铁工业的酸洗废液也是重要的 FeCl_2 和 FeSO_4 的来源，只

要来源稳定、纯度满足要求,就可通过以废治废,大幅度降低除磷费用。但是, Fe^{2+} 在 pH 值为 7.5~8.5 的碱性条件下不易生成沉淀,这在一定程度限制了二价铁盐在废水除磷中的应用。为了改善沉淀性能,常用曝气的方法将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 如亚铁盐在曝气生物滤池 (BAF) 除磷中的应用^[35]。

王立立^[36]等人研究结果表明,铁盐在投加量较低时,在适当的混凝搅拌强度条件下,三价铁盐和聚合硫酸铁对总磷去除率增加均在 70% 以上,混凝后过滤可使出水中总磷降至 0.5mg/L 以下。刘召平^[37]等也用铁盐进行了化学同步除磷的研究,试验结果表明:对于总磷质量浓度在 2~4mg/L 左右的一般城市污水,采用铁盐化学同步除磷工艺能够稳定地达到 TP<1.0mg/L 的一级 B 标准 (GB18918-2002), 如果加大铁盐的用量可以达到 TP<0.5mg/L 的一级 A 标准 (GB18918-2002)。

③ 钙盐

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投入水体后与磷酸根离子发生沉淀作用产生的沉淀物为羟基磷灰石 ($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$)。反应方程式如下:



在沉析过程中,对于不溶解性的磷酸钙的形成起主要作用的不是 Ca^{2+} , 而是 OH^- 离子,因为随着 pH 值的提高, $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 的溶解性降低,废水的除磷效果逐步提高。但在 pH 值为 9.5 到 10.5 的范围内,除了会产生磷酸钙沉淀外,还会产生碳酸钙,这也是导致在池壁或渠、管壁上结垢的原因。生成的碳酸钙可以作为增重剂,有助于沉淀而使污/废水澄清,但也使得除磷过程中所需要的石灰投加量主要取决于软化和脱碱所消耗的石灰量。熊鸿斌等^[38]利用钙法处理冰箱厂高浓度含磷废水,结果表明,在进水 PO_4^{3-} 浓度为 60~80mg/L 时,出水 PO_4^{3-} 浓度小于 0.5mg/L, 去除率达到 99.7%~99.9%。

④ 磷酸氨镁法除磷

磷酸氨镁法是近几年国际上非常流行的废水除磷方法,磷酸氨镁法除磷的反应方程式如下:



该方法可以利用的镁源除了常见的镁盐以及镁的氧化物和氢氧化物外,卤水以及海水等其他含镁物质都可以提供廉价的镁源,并且除磷效果不逊于镁盐。Lee 等^[39]比较了三种镁源:卤水、无钙海水和氯化镁在废水脱氮、除磷中效果的差别,发现除了卤水的脱氮效果稍逊其他两种镁源外,三者除磷效果无明显差别,废水中磷的去除率可达 75%~81%。

⑤ 其他化学除磷法

除了上述化学除磷法外,近些年科研工作者又开发了多种新型的絮凝剂用于废水除磷,如各种阴、阳离子复合絮凝剂,无机-矿物复合絮凝剂,无机-有机复合絮凝剂等。这些絮凝剂有着良好的性能,在废水处理中表现出很好的除磷效果。

(2) 化学除磷研究进展

① 新型絮凝剂的开发应用

新型絮凝剂的发展趋势是由低分子到高分子,从单一型到复合型。复合型絮凝剂发展应用有以下几方面^[40]:

a、阳离子复合。有代表性的是铁铝复合,如PAC中引入 Fe^{3+} 等。此外还有含镁的铝系絮凝剂,这种絮凝剂有良好的除浊、除磷和COD等的性能。

b、阴离子复合。目前国内报道较多的是氯根和硫酸根复合的铁盐或铝盐絮凝剂,如聚合硫酸铁(PFS)中引入 Cl^- ,聚合氯化铝(PAC)中引入 SO_4^{2-} 等。另外,近年来开发了添加高分子活性硅酸而制得的复合型絮凝剂,与其复合的多价金属盐可以是铁、铝、镁、锌、铅、铜、钴、钙及锡的硫酸盐或硝酸盐,聚合硅酸用量为20~30mg/L。

c、多种离子复合。这种絮凝剂主要含有铁离子及少量亚铁离子、氯根、硫酸根,还可以含有铝、镁、钙、硅等成分,外观为深棕色液体,密度为 $(1400 \pm 50) \text{ kg/m}^3$,总铁质量浓度为 $(160 \pm 5) \text{ g/L}$ 。

d、无机-矿物复合。以蒙脱土为主要成分的粘土矿物与一定比例的钠镁离子复合,原理是混合的镁离子和钠离子能与粘土矿物中交换性阳离子进行离子交换反应,使粘土本身性能有明显改善。

e、无机-有机复合。以聚合氯化铝中加入聚丙烯酰胺为代表,同时具备了无机、有机两方面的优点,应用范围明显扩大。

② 对金属盐类投加量的研究

当往污水中投加除磷的化学药剂时,生成金属磷酸盐的实际组成比简单的 $\text{FePO}_4(\text{S})$, $\text{AlPO}_4(\text{S})$ 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{S})$ 形式要复杂得多。被广泛采纳的沉淀物经验分子式为 $\text{Me}_r \cdot \text{H}_2\text{PO}_4(\text{OH})_{3r-1}(\text{S})$, $\text{MeOOH}(\text{S})$ (Me表示金属,计量系数 $r=1 \sim 2$)。沉淀过程的基本化学方程式为:



当pH值低于8.0时、金属盐投加量较小时,形成金属磷酸盐沉淀

$\text{Me}_r \cdot \text{H}_2\text{PO}_4(\text{OH})_{3r-1}(\text{S})$,所形成的沉淀物对溶解磷有一定的吸收作用,吸收作用引起溶解

磷的去除导致了 $Me_{投加}/Me_{去除}$ 比值的升高。随着金属盐投加量的增加，残余溶解磷浓度到达临界点，出现 $MeOOH(S)$ 沉淀， $Me_{投加}/Me_{去除}$ 比值急剧上升（平衡区）。残余溶解磷浓度的临界值取决于絮体的 pH 值，在平衡区，残留磷浓度与 pH 值的变化无关，它的变化系金属沉淀物对磷的吸附作用所至。如图 1-1 所示。

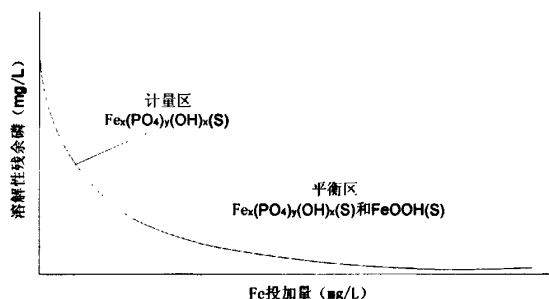


图 1-1 铁盐投加量与残余溶解磷关系曲线

对特定的废水来讲，化学药剂的投加量要通过实验及中试来确定。一般说来，对于投加石灰的化学除磷，在 $pH > 10$ 的条件下，石灰法除磷所需要的石灰投加量基本上取决于污水的碱度（由于生成碳酸钙沉淀），而不是污水的含磷量。对于投加铝盐、铁盐的化学法，从化学反应的观点来看，药剂的投加量取决于磷的存在量。但是一般情况下，实际化学药剂的投加量都是大于根据化学计量关系式计算的投加量，这是因为污水中的氢氧根离子和药剂生成了氢氧化物的沉淀而耗去了一定数量的药剂，虽然氢氧化物的沉淀也能吸附一部分的磷，但是不能去除废水中溶解的磷酸盐。目前在实验及化学模型基础上，除磷药剂投加量的计算也有了新的进展。在综合考虑进出水含磷，不同药剂反应过程的基础上，有人引入了投药量经验系数 β 值（表示投药量的摩尔浓度与污水中总磷的摩尔浓度的之比值）。在引入 β 值之后，只需知道污水中含磷量和排放要求确定除磷效率，就可以计算出需要投加的化学投药量^[41]。

③ 生物-化学除磷

在生物处理技术发展的同时，污水化学处理技术也在不断发展，其主要特点是投资省、运行稳定、操作灵活、除磷效果好，但不能去除溶解性有机污染物，出水水质也难以达到二级处理的排放要求，运行费用往往偏高。

当代污水处理技术的最重要发展趋势就是生物处理与化学处理的结合，二者相互补充，显然是最合理的工艺流程。在污水生物除磷工艺往往不能满足 TP 排放标准要求时，

或为改善生物除磷工艺运行中的不稳定性,可通过在流程中投加化学药剂,采用化学辅助除磷工艺。该法可以充分利用生物除磷费用低、化学除磷出水磷浓度低且比较稳定的优点。对于需要同时除磷脱氮的场合,可以优先考虑脱氮,辅助以化学除磷,从而使得出水的氮、磷满足所要求的标准^[42]。

国内外在很多二级生物污水处理厂的曝气池中投入混凝剂,主要目的是帮助除磷,使原来设计具有氮磷脱除能力的污水厂的除磷功能加有效。

金雪标等^[43]对生物法和化学生物法除磷进行比较,研究表明在 SBR 工艺中添加 Ca^{2+} 的方法除磷效果优于采用 SBR 工艺,且尤其适用于处理 PO_4^{3-} 较高的废水。可见,对一些已建成的二级生物污水处理厂,在生物处理的基础上增加物化法,可大大提高出水水质。

在荷兰,传统的污水处理厂能去除 40% 的磷,污水中其余的磷通常靠投加钙、铁和铝盐来去除,最终出水中的磷小于 1mg/L ^[44]。Clark 等采用缺氧滤池+曝气生物滤池处理生活污水,对磷的去除率为 35.3%,为提高除磷率,在反应器中投加二价铁。针对不同的标准,可以采用不同的投加量。当满足 1mg/L 的标准时,TP: Fe 为 1: 1.25;如达到 2mg/L 的标准,TP: Fe 为 1: 1.0 就可以^[45]。美国的 AnnArbor 污水处理厂将原来的传统活性污泥法改造为 A/O 工艺。改造后,大多数时间仍需投加三氯化铁才能达到 NPDES 要求的年平均出水磷浓度 0.6mg/L 的标准,但大幅度减少了三氯化铁的用量^[46]。Buisson 等人在膜生物反应器中投加金属混凝剂取得了稳定的除磷效果,当 Al: P 或 Fe: P 的摩尔比为 1: 1 时,磷的去除率达 80% 以上^[47]。

(4) 传统化学除磷的局限性

传统化学除磷方法操作简单,除磷效果好且稳定,当进水浓度较大或有一定波动时,仍有较好的除磷效果。但是化学除磷法仍有以下不足之处^[4]:

①投加药剂浓度高,使出水色度增加。

②由于生成沉淀物的溶解度与水体的 pH 值有关,故化学除磷对水体的 pH 值要求高,同时反应生成的沉淀物在外界 pH 值改变时,沉淀物可能溶解或是在对污泥的处理过程中,对污泥进行浓缩时,大量的磷酸盐会重新释放到污泥浓缩的上清液中,从而使去除的磷重新释放到水体中造成对水体的二次污染。

③由于沉淀过程所需药剂投加量与污水中磷的浓度相关,因此,在污水除磷过程中,特别对一些含磷较高的污水,化学药剂消耗量仍然较大,导致运行费用偏高;同时化学沉淀产生的化学污泥,难以处理,容易产生二次污染,给污泥的处理处置带来了极大的

不便。

对这些问题到目前为止仍没有得到妥善合理的解决。

1.4 课题研究目的和意义

本课题来源于山东省环境保护科技项目（2006032）。课题研究的目的是针对生物除磷的缺点，通过投加化学药剂，实现辅助化学除磷和生物除磷的协同效应，提高城市污水厂的除磷效果；通过优化药剂投加，降低运行成本，使出水中的磷酸盐浓度达到或优于国家排放标准，很好地满足我国污水处理厂运行过程中的总磷去除问题，对化学辅助除磷的工艺设计提供理论的指导。

本课题将化学除磷与生物除磷有机结合，充分发挥各自在污水除磷方面的优势，可以显著提高城市污水处理厂的总磷去除效果，从源头上削弱水体富营养化的恶化趋势，对于缓解山东省的水资源供需矛盾，改善山东省的生态环境，维持可持续的经济增长，保障南水北调的水质安全具有十分重要的现实意义。

第二章 试验研究思路

2.1 试验进水及水质

本试验进水来自光大水务(济南)水质净化二厂的砂水分离器,其水质情况见表 2-1。

表 2-1 进水水质

项目	COD _{Cr} (mg/L)	TP (mg/L)	NH ₃ -N(mg/L)	TN (mg/L)	SS (mg/L)	pH
范围	100~400	2.5-7.0	20~50	30~70	80~400	6.0~9.0

2.2 试验装置

试验采用两套完全平行的倒置 A²/O 工艺系统进行对比研究,每套工艺的处理量为 0.528m³/d。试验工艺流程图如图 2-1 所示。

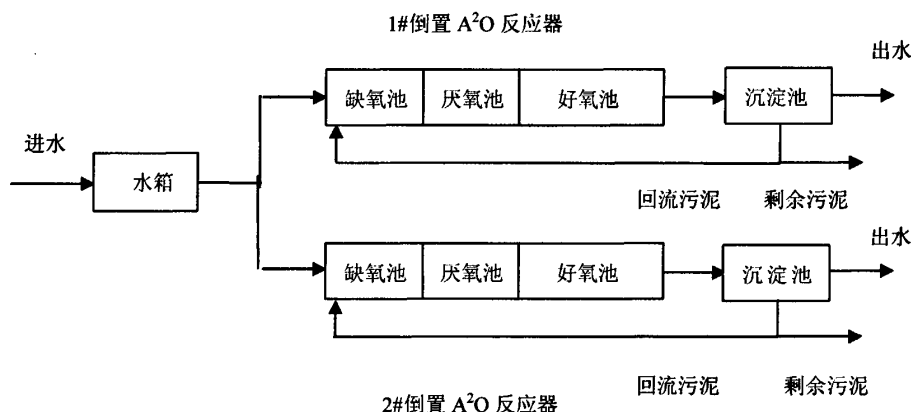


图 2-1 化学辅助除磷试验工艺流程图

试验装置为镀锌铁皮材质,所有表面均进行防腐处理,总长 120cm,宽为 60cm,有效水深 42cm。反应器用隔板等分为 8 个格(按水流方向依次为 1-8 格),其中 1、2 格为缺氧区,3、4 格为厌氧区,5~8 格为好氧区,各区体积比约为 1: 1: 2。其中,缺氧区长 60cm,有效容积 75.6L,水力停留时间为 3.44h;厌氧区长为 60cm,有效容积 75.6L,水力停留时间 3.44h,两区均用搅拌浆搅拌,电机转速为 60r/min;好氧区长 120cm,有效容积 151.2L,水力停留时间 6.87h,采用电磁式空气泵曝气,气量为 80L/min。系统末

端为有机玻璃材质的圆形竖流式沉淀池，有效容积为 53.0L，水力停留时间为 2.41h，沉淀池中间进水，顶端出水，底部设有排泥管和污泥回流管。回流污泥由污泥泵回流到反应池，并在缺氧池的前端完成泥水混合。污水由潜污泵从砂水分离器抽到水箱内，经计量泵计量后进入反应器中，在反应器以推流方式运动。试验按照各工况要求分别投加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、PAFC 和 PAC 药剂，药剂在溶药瓶中配制成一定的质量浓度后，采用计量泵定量加药，加药点可以移动，化学药剂投加点一般在厌氧池的末端和曝气池的末端。试验装置示意图如图 2-2 所示。

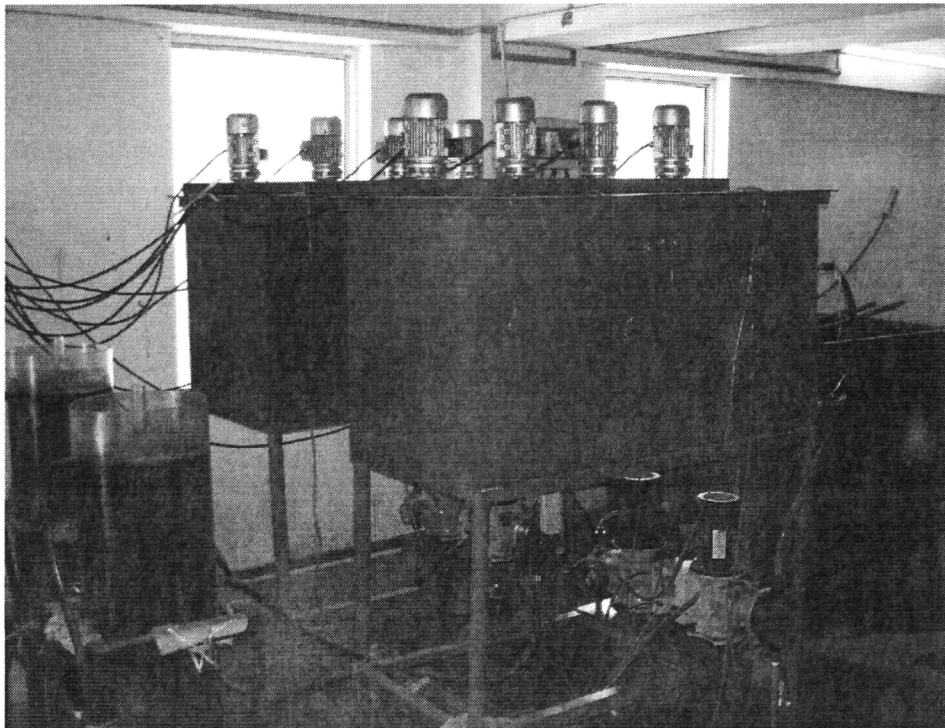


图 2-2 化学辅助除磷试验装置示意图

2.3 试验研究

2.3.1 研究内容

采用实验室及生产性规模的倒置 A^2/O 反应器处理城市污水，通过平行对比试验，对不同药剂种类、投加量以及投加点下的脱氮除磷效果进行分析、研究与优化，确定最佳的工艺运行参数。主要研究内容包括：

- (1) 在污水处理线中，研究不同的药剂种类、投加量以及投加点对工艺脱氮除磷效果的影响，优化化学辅助除磷的运行操作方式，实现辅助化学除磷与生物除磷的最佳协同效果。

- (2) 研究比较化学辅助除磷与单纯生物脱氮除磷工艺在污泥沉降性能、产泥量、抗冲击负荷能力等的不同。
- (3) 研究比较化学辅助除磷与单纯生物脱氮除磷工艺在污泥处理过程中污泥硝化、脱水性能和磷酸盐释放情况，提供最佳的磷酸盐控制措施。

2.3.2 试验方法

2006 年 11 月 3 日小试装置开始启动调试，为缩短污泥培养时间，从济南市水质净化二厂氧化沟中接种活性污泥引入两套倒置 A²/O 反应器，经过一周的试运行，沉淀池出水开始由混变清，污泥浓度逐渐上升，此时将泥龄改为 15d。经过近半个月的运行，MLSS 达 1200mg/L，出水 COD_{Cr} 降至 90mg/L 以下，出水 TP 约为 2.35mg/L，遂开始正式试验。试验工艺运行参数如下：进水 Q=22L/h，回流比 R=275%。

(1) 污水处理线试验

在污水处理线中，主要研究不同药剂种类、投加量以及投加点时对工艺脱氮除磷效果的影响，确定最佳的工艺运行参数。试验采用的化学药剂为 FeCl₃·6H₂O、AlCl₃·6H₂O、PAFC 和 PAC，投加点选在曝气池末端和厌氧池末端。各工况安排如表 2-2 所示。

(2) 污泥处理线试验

在污泥处理线中，受试验时间和条件的限制，只做污泥消化、污泥比阻和污泥沉降性能试验，对投加 FeCl₃·6H₂O 的化学辅助除磷工艺剩余污泥和单纯生物脱氮除磷工艺剩余污泥进行简单的对比分析，考察剩余污泥特性，为剩余污泥的后续处理处置提供依据。

表 2-2 试验工况安排

类别	1#倒置 A ² O 反应器	2#倒置 A ² O 反应器
工况 1	曝气池末端 22mg/L FeCl ₃ ·6H ₂ O	不加药
工况 2	曝气池末端 16mg/L FeCl ₃ ·6H ₂ O	曝气池末端 32mg/L FeCl ₃ ·6H ₂ O
工况 3	曝气池末端 50mg/L FeCl ₃ ·6H ₂ O	曝气池末端 70mg/L FeCl ₃ ·6H ₂ O
工况 4	曝气池末端 22mg/L FeCl ₃ ·6H ₂ O	厌氧池末端 22mg/L FeCl ₃ ·6H ₂ O
工况 5	曝气池末端 22mg/L FeCl ₃ ·6H ₂ O	曝气池末端 20mg/L AlCl ₃ ·6H ₂ O
工况 6	曝气池末端 22mg/L FeCl ₃ ·6H ₂ O	曝气池末端 17mg/L PAFC
工况 7	曝气池末端 22mg/L FeCl ₃ ·6H ₂ O	曝气池末端 19mg/L PAC
工况 8	曝气池末端 41mg/L PAFC	曝气池末端 60mg/L PAFC

工况 9	曝气池末端 43mg/L PAC	曝气池末端 63mg/L PAC
工况 10	曝气池末端 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\theta_c=10\text{d}$)	不加药
工况 11	曝气池末端 24mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (低温)	不加药

2.4 分析项目

试验检测指标和分析方法见表 2-3。

表 2-3 检测指标和分析方法

检测指标	分析方法
pH	pH 计法
DO	HANNA 便携式溶解氧仪
SS	重量法
MLSS	过滤烘干水分后称重法
COD _{Cr}	重铬酸钾法
NH ₃ -N	钠氏试剂分光光度法
TN	过硫酸钾氧化+紫外分光光度法
TP	过硫酸钾氧化+钼锑抗分光光度法
PO ₄ ³⁻	钼锑抗分光光度法

第三章 化学辅助除磷试验结果及分析

化学辅助除磷工艺是指将化学药剂根据出水 TP 浓度，按照一定的投加量连续投加到反应器中，在充分发挥生物除磷的基础上，通过投加药剂辅助除磷。与化学除磷相比，不仅不需要增加额外的构筑物，而且还可以降低药剂投加量。在此系统中，由于化学和生物的协同作用，其对有机物、总磷和悬浮固体的去除效果显著优于传统的生物脱氮除磷工艺。该工艺解决了生物法除磷效率低的问题，使系统更为简洁，又比前置除磷、后置除磷节省用地和建筑费用，具有投药量少、处理效果好、活性污泥沉降性能好、泥龄短、除磷效果好等特点，特别适用于除磷性能不高的污水厂的改造。

3.1 不同 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量下污染物去除效果分析

两套倒置 A^2/O 试验系统分别在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 16、22、32、50、70mg/L 的 5 个不同加药量条件下运行 3 个工况（工况 1、2 和 3），投加点均为曝气池末端，各工况分别运行 25 天左右。各个工况期间以处理效果的平均值来代表相应加药量的工艺处理效果。探索不同 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量的情况下，化学辅助除磷工艺对污水中污染物的去除效果，找到最佳投加量。工况运行参数：污泥回流比 275%，污泥龄 15d，好氧池沿程曝气量 0.7~4.0mg/L。

3.1.1 COD_{Cr} 的去除效果分析

不同投药量下 COD_{Cr} 去除效果如图 3-1 所示。

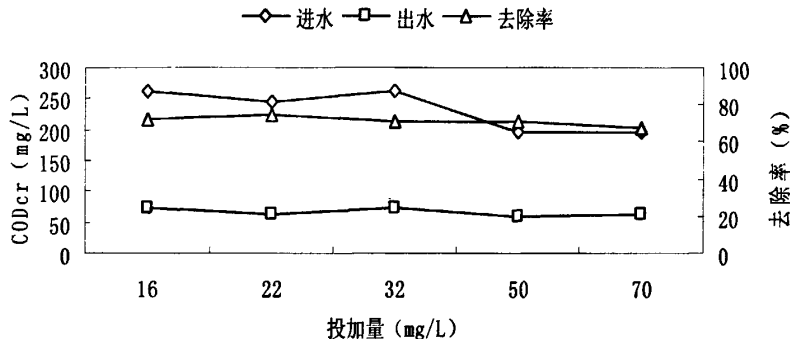


图 3-1 不同投加量下 COD_{Cr} 的去除效果

从图 3-1 中可以看出, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 16、22、32、50、70mg/L 时, 平均进水 COD_{Cr} 浓度分别为 262.1、243.7、262.1、196.3、196.3mg/L, 化学辅助除磷工艺出水平均 COD_{Cr} 浓度分别为 72.9、63.7、74.6、57.7、63.5mg/L, 相应的 COD_{Cr} 去除率分别为 72.2%、73.9%、71.5%、70.6%、67.7%。与纯生物反应器(去除率为 70.1%)相比, COD_{Cr} 去除率相差不大。当投加量小于 50mg/L 时, 化学辅助除磷工艺 COD_{Cr} 去除率约比生物法高出 0.5%~3.8%, 这是由于投加在反应器中的化学药剂对在一定程度上对于难降解的有机物的吸附所致。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的投加量达到 32mg/L 时, 对 COD_{Cr} 去除率反而有所下降, 这可能是由于加药量达到 32mg/L 时, 生物活性受化学药剂的影响有所降低, 化学药剂对生物作用的负面影响超过了其对 COD_{Cr} 去除的正面作用, 这也说明了, 化学和生物的协同作用不是单纯的数学叠加作用^[48], 因此, 对于化学辅助除磷工艺而言, 存在一个最佳的化学和生物协同作用的化学药剂投加量, 其最高 COD_{Cr} 去除率可达到 74% 左右。

3.1.2 TP 和 PO_4^{3-} 的去除效果分析

不同投药量下 TP 和 PO_4^{3-} 的去除效果如图 3-2 和图 3-3 所示。

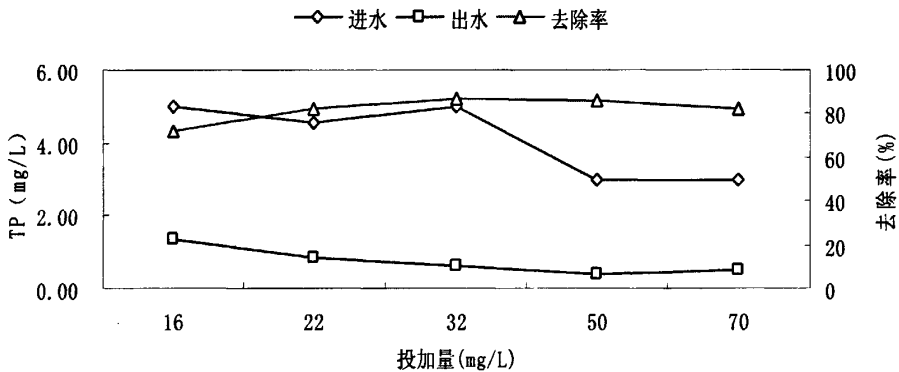


图 3-2 不同投加量下 TP 的去除效果

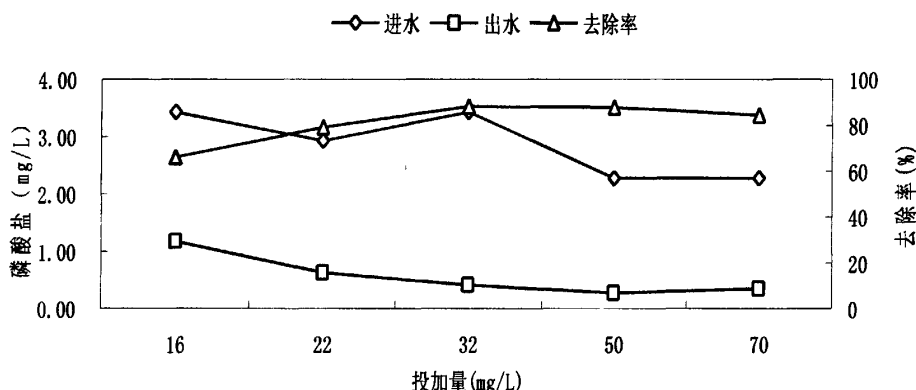


图 3-3 不同投加量下磷酸盐的去除效果

从图 3-2 中可以看出，3 个工况运行期间进水 TP 变化不大，在 3~5mg/L 波动， $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 16、22、32、50、70mg/L 时，平均进水 TP 浓度分别为 4.97、4.56、4.97、3.00、3.00mg/L，化学辅助除磷工艺出水 TP 平均值分别为 1.35、0.83、0.64、0.41、0.53mg/L，相应的去除率分别为 72.8%、81.8%、87.1%、86.3%、82.3%。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量超过 22mg/L 后，化学辅助除磷工艺的出水 TP 浓度小于 1.0mg/L，能够满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002) 一级 B 的要求。溶解性磷酸盐去除与 TP 去除基本相似，去除率都是随化学药剂的投加量的增大而增大，药剂投加量越大，化学反应越彻底，出水 PO_4^{3-} 越低。当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加质量浓度超过 32mg/L 后， PO_4^{3-} 的去除增长很缓慢。这是因为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量超过 32mg/L 后，化学辅助除磷工艺出水中的 TP 主要是以溶解性磷酸盐的形式存在，这时磷的去除主要控制因素是化学药剂中有效金属离子和磷形成的难溶性金属磷酸盐的 K_{sp} (溶度积) [49]。

根据图 3-2 和图 3-3 中进水 TP 和溶解性磷酸盐的对比得出，溶解性磷酸盐约占 TP 的 70%，这说明化学辅助除磷工艺中化学药剂的沉淀作用才是提高除磷效率的关键因素。当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量从 16mg/L 增加到 32mg/L 时，TP 去除率提高了约 14%，TP 去除效果在此加药量下有明显提高，加药量超过 32mg/L 后，TP 的去除率有所降低。

可见化学药剂的投加量与去除的 TP 量之间并不呈正比关系，随着化学药剂投加量的增加，TP 去除率的提高逐渐变缓，这是因为当药剂投加量过高时，虽然增加了水中络合离子的数量，但架桥所需的表面吸附点却减少了，同时由于同种粒子间的排斥作用而出现的分散稳定现象，使药剂与磷酸根离子生成的细小絮体较难沉降，导致总磷去除率难以进一步提高[50]。这一点也可以从单位化学药剂的除磷量看出来[51]，单位化学药剂的除磷量的比较如表 3-1 所示。

表 3-1 单位化学药剂除磷量的比较

投加量 (mg/L)	16	22	32	50	70
除磷量/(g·g ⁻¹)	0.066	0.071	0.055	0.040	0.017

由表 3-1 可以看出, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的投加量为 22mg/L 时, 单位 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的除磷量最高, 因此从处理效率和经济两方面来讲, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的最佳投药量为 22mg/L。

3.1.3 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 的去除效果分析

不同投药量下 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 去除效果如图 3-4 和图 3-5 所示。

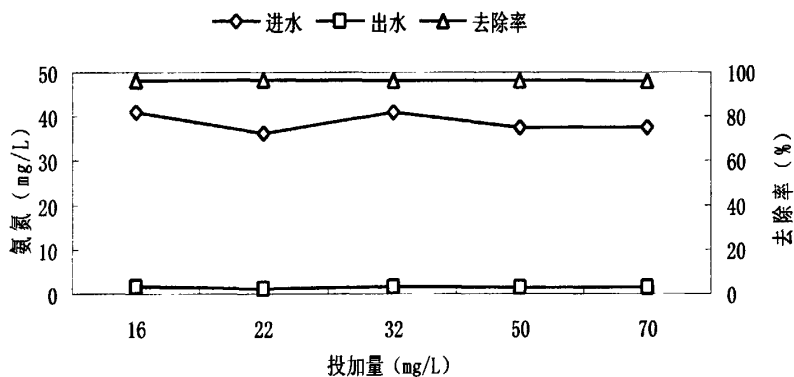


图 3-4 不同加药量下氨氮的去除效果

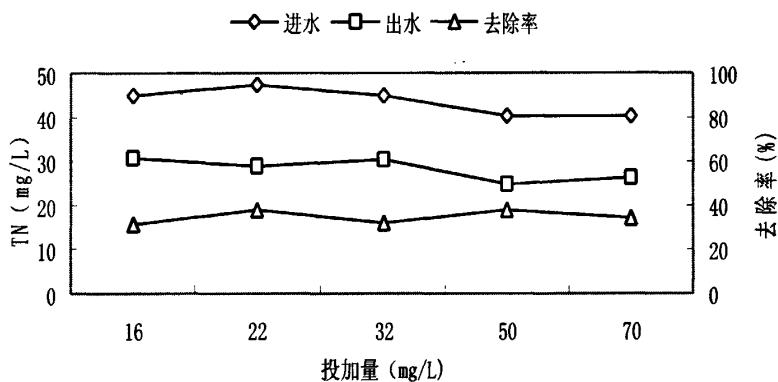


图 3-5 不同加药量下 TN 的去除效果

从图 3-4 可以看出, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量分别为 16、22、32、50、70mg/L 时, 平均进水氨氮浓度分别为 41.00、36.21、41.00、37.54、37.54mg/L, 化学辅助工艺出水平均氨氮浓度分别为 1.54、1.18、1.52、1.43、1.50mg/L, 相应的去除率分别为 96.2%、96.7%、96.3%、96.2%、96.0%。在适当的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量下 (小于 22mg/L), 氨氮的去除效

率有所提高,这主要是由于 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对氨氮吸附作用来实现。可是随着投加量的增加,氨氮的去除效率略有下降,这可能是因为过量的 Fe^{3+} 对硝化细菌存在一定的毒害作用,但是总的来说, Fe^{3+} 对硝化作用的基本无影响。

从图 3-5 可以看出, TN 去除与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除基本相似,随着化学药剂的投加量的增加, TN 的去除率先增大后减小。由于第 3 工况水温比 1、2 工况约高出 9°C ,反硝化作用大大增强, TN 的去除率有所提高,但是从 50mg/L 和 70mg/L 的投加量下 TN 的去除率的对比来看, TN 的去除有所降低。可见, TN 的去除率并不是和化学药剂的投加量成正比关系。

3.1.4 SS 的去除效果分析

不同投药量下 SS 去除效果如图 3-6 所示。

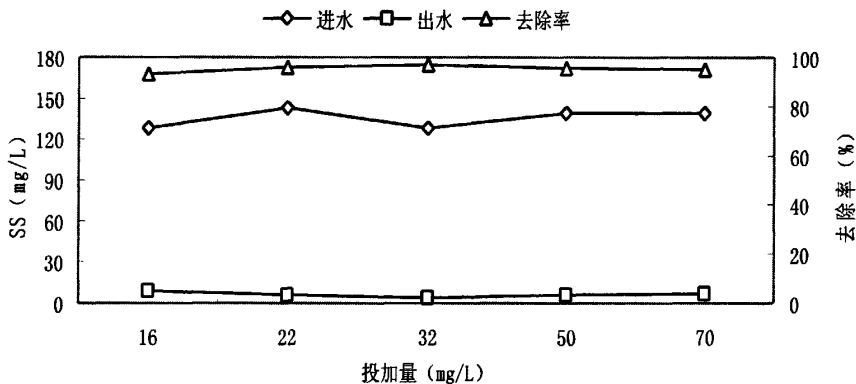


图 3-6 不同投加量下 SS 的去除效果

不同投加量下 SS 的去除效果如图 3-6 所示,试验进水 SS 在 $120\sim150\text{mg/L}$ 波动,5 种投药量下进水 SS 平均分别为 128 、 143 、 128 、 139 、 139mg/L ,化学辅助除磷工艺出水 SS 平均值分别为 9 、 6 、 4 、 6 、 7mg/L ,SS 平均去除效率分别为 93.0% 、 95.8% 、 96.9% 、 95.7% 、 95.0% 。

不同投加量下,化学辅助除磷工艺 SS 去除率都比生物脱氮除磷工艺高 $3\sim7\%$ 。这说明 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 具有絮凝助沉作用,有利于减少出水的悬浮物浓度。但是,随着 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量增加,其对生物活性的抑制也逐渐增强,SS 的去除效率有所降低,这也再次证明了,化学辅助除磷工艺是一种化学和生物协同作用的工艺,非相互孤立作用 [52]。

3.2 不同 PAFC 投加量下污染物去除效果分析

在 PAFC 投加量为 17、41、60mg/L 的 3 个不同加药量条件下运行 2 个工况（工况 6 和 8），各工况分别运行 15 天左右。各工况期间以处理效果的平均值来代表相应加药量的工艺处理效果。探索不同 PAFC 投加量的情况下，化学辅助除磷工艺对污水中污染物的去除效果，找到最佳投加量。工况运行参数：污泥回流比 275%，污泥龄 15d，好氧池沿程曝气量 0.7~4.0mg/L。

3.2.1 COD_{Cr} 的去除效果分析

不同投加量下 COD_{Cr} 的去除效果如图 3-7 所示。

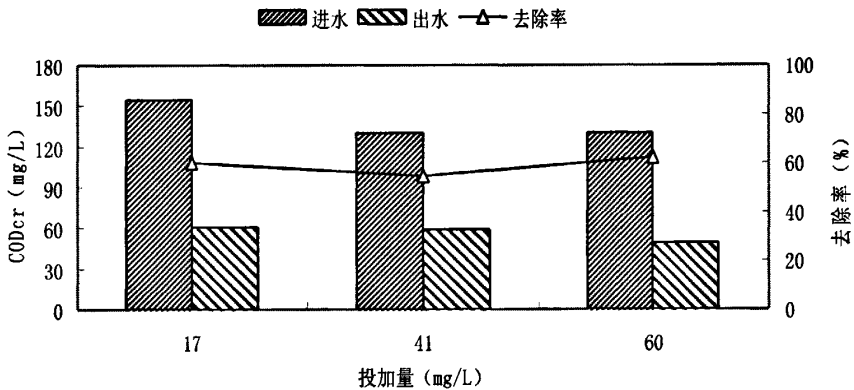


图 3-7 对 COD_{Cr} 的去除效果

从图 3-7 中可以看出，PAFC 投加量为 17、41、60mg/L 时，平均进水 COD_{Cr} 浓度分别为 154.1、130.0、130.0mg/L，化学辅助除磷工艺出水平均 COD_{Cr} 浓度分别为 60.9、58.9、49.1mg/L，相应的去除率分别为 60.5%、54.7%、62.2%。从去除率上来看，随着 PAFC 投加量的增加，COD_{Cr} 的去除率先减小后增加（这是由于后两个投加量时进水 COD_{Cr} 相对较低造成的），从出水质量浓度上来看，随着 PAFC 投加量的增加，出水 COD_{Cr} 质量浓度逐渐减小。因此，在投加量小于 60mg/L 时，增加 PAFC 投加量有助于 COD_{Cr} 的去除。

3.2.2 TP 和 PO₄³⁻ 的去除效果分析

不同投加量下 TP 和 PO₄³⁻ 的去除效果如图 3-8 和图 3-9 所示。

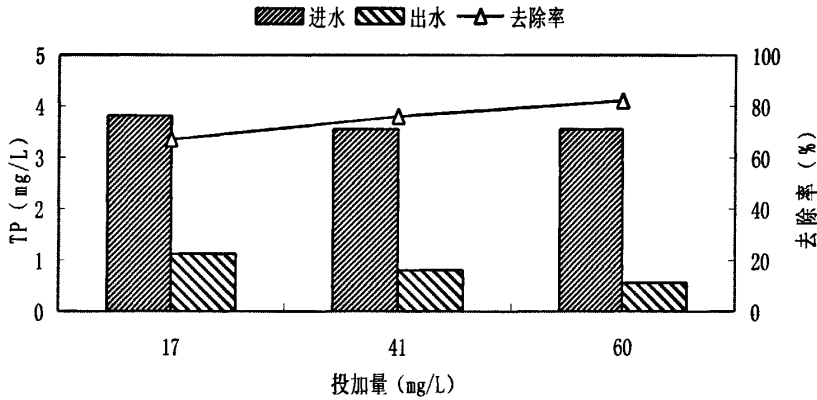


图 3-8 对 TP 的去除效果

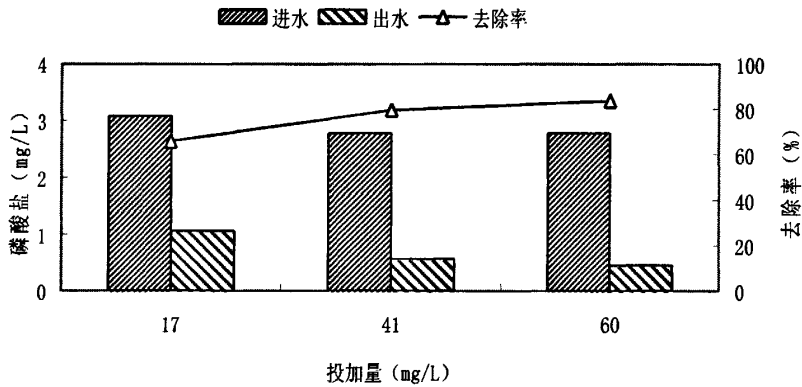


图 3-9 对磷酸盐的去除效果

从图 3-8 中可以看出, PAFC 投加量为 17、41、60mg/L 时, 平均进水 TP 浓度分别为 3.82、3.56、3.56mg/L, 化学辅助除磷工艺出水 TP 平均值分别为 1.12、0.80、0.56mg/L, 相应的去除率分别为 70.7%、77.5%、84.3%。PAFC 投加量超过 41mg/L 后, 化学辅助除磷工艺的出水 TP 浓度小于 1mg/L, 能够满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002) 一级 B 的要求。溶解性磷酸盐去除与 TP 去除基本相似, 如图 3-9 所示。去除率都是随化学药剂的投加量的增大而增大, 药剂投加量越大, 化学反应越彻底, 出水 PO_4^{3-} 越低。但是从 TP 达标排放和经济角度来讲, PAFC 的最佳投药量为 41mg/L。

3.2.3 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 的去除效果分析

不同投加量下 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 的去除效果如图 3-10 和图 3-11 所示。

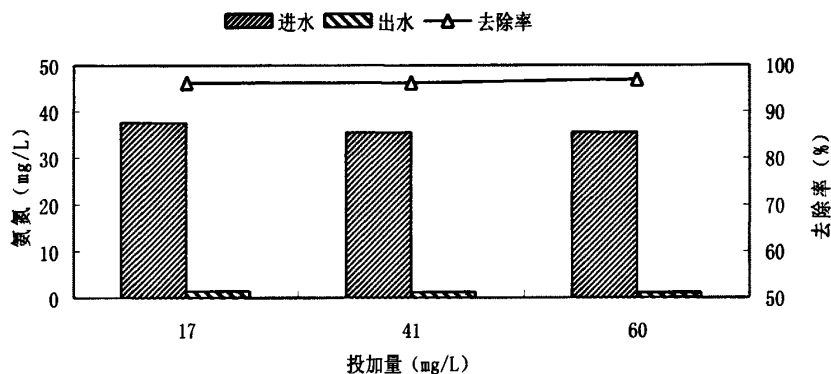


图 3-10 对氨氮的去除效果

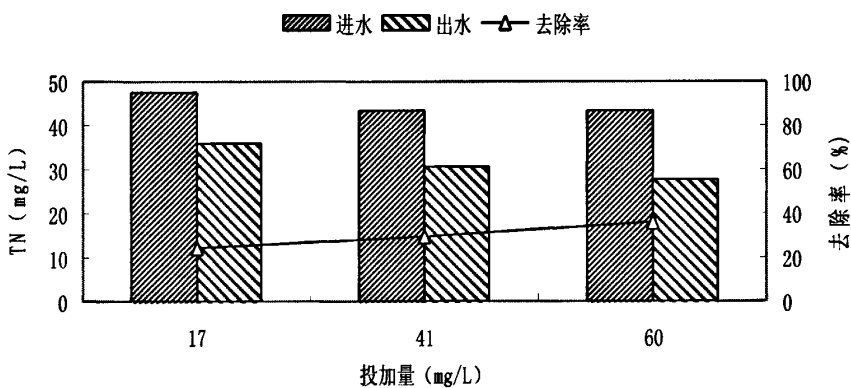


图 3-11 对 TN 的去除效果

从图 3-10 可以看出，PAFC 投加量分别为 17、41、60mg/L 时，平均进水氨氮浓度分别为 37.65、35.53、35.53mg/L，化学辅助工艺出水平均氨氮浓度分别为 1.42、1.31、1.11mg/L，相应的去除率分别为 96.2%、96.3%、96.9%。随着 PAFC 的投加量从 17mg/L 增加到 60mg/L，氨氮的去除率也从 96.2%升至 96.9%，这是由于 PAFC 对一些含氮物质吸附作用来实现，但是从总的来说，PAFC 对硝化作用的基本无影响。

从图 3-11 可以看出，TN 去除与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除基本相似，随着化学药剂的投加量的增加，TN 的去除率随之增加。

3.3 不同 PAC 投加量下污染物去除效果分析

在 PAC 投加量为 19、43、63mg/L 的 3 个不同加药量条件下运行 2 个工况（工况 7 和 9），各工况分别运行 15 天左右。各工况期间以处理效果的平均值来代表相应加药量的工艺处理效果。探索不同 PAC 投加量的情况下，化学辅助除磷工艺对污水中污染物的

去除效果，找到最佳投加量。工况运行参数：污泥回流比 275%，污泥龄为 15d，好氧池沿程曝气量 0.7~4.0mg/L。

3.3.1 COD_{Cr} 的去除效果分析

不同投加量下 COD_{Cr} 的去除效果如图 3-12 所示。

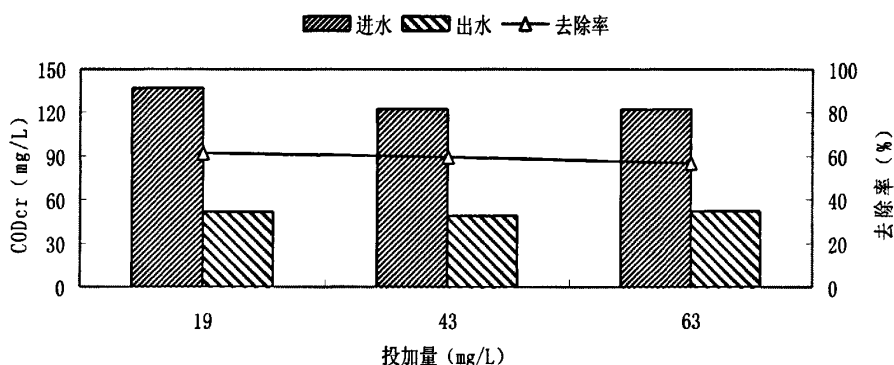


图 3-12 对 COD_{Cr} 的去除效果

从图 3-12 中可以看出，PAC 投加量为 19、43、63mg/L 时，平均进水 COD_{Cr} 浓度分别为 136.8、122.3、122.3mg/L；化学辅助除磷工艺出水平均 COD_{Cr} 浓度分别为 51.5、48.7、52.3mg/L，相应的去除率分别为 62.4%、60.2%、57.2%。随着 PAC 投加量的增加，从去除率上来看，COD_{Cr} 的去除率有所降低，从出水质量浓度上来看，出水 COD_{Cr} 质量浓度减小后增加。因此，当投加 PAC 过量时反而会影响 COD_{Cr} 的去除。

3.3.2 TP 和 PO₄³⁻ 的去除效果分析

不同投加量下 TP 和 PO₄³⁻ 的去除效果如图 3-13 和图 3-14 所示。

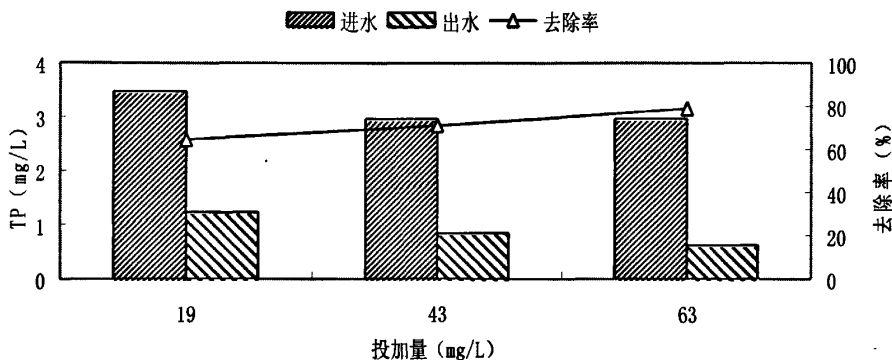


图 3-13 对 TP 的去除效果

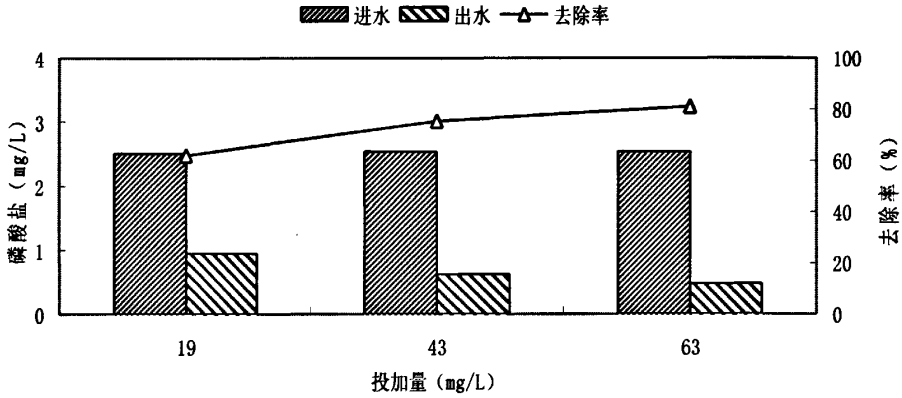


图 3-14 对磷酸盐的去除效果

从图 3-13 中可以看出, PAC 投加量为 19、43、63mg/L 时, 平均进水 TP 浓度分别为 3.48、2.96、2.96mg/L, 化学辅助除磷工艺出水 TP 平均值分别为 1.24、0.85、0.63mg/L, 相应的去除率分别为 64.4%、71.3%、78.7%。FeCl₃·6H₂O 投加量超过 43mg/L 后, 化学辅助除磷工艺出水 TP 浓度小于 1mg/L, 能够满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002) 一级 B 的要求。溶解性磷酸盐去除与 TP 去除基本相似, 如图 3-14 所示。去除率都是随着化学药剂投加量的增加而增大, 药剂投加量越大, 化学反应越彻底, 出水 PO₄³⁻越低。

3.3.3 NH₃-N 和 TN 的去除效果分析

不同投加量下 NH₃-N 和 TN 的去除效果如图 3-15 和图 3-16 所示。

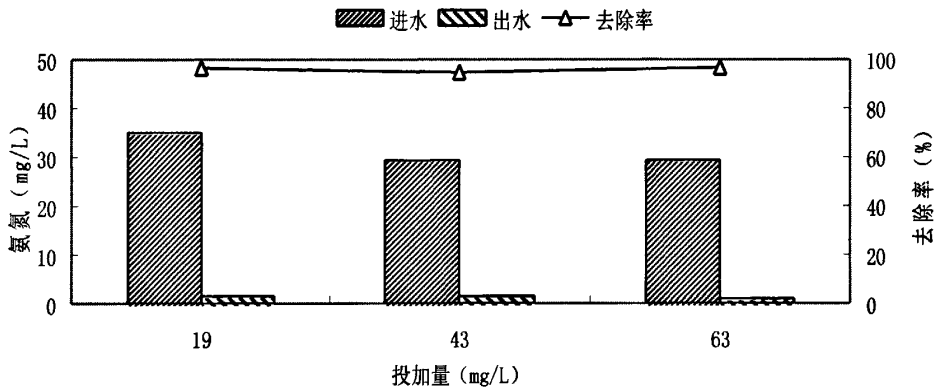


图 3-15 对氨氮的去除效果

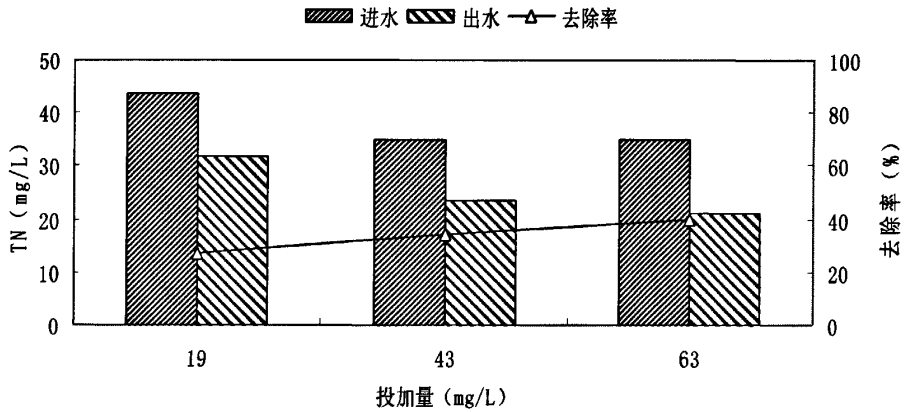


图 3-16 对 TN 的去除效果

从图 3-15 可以看出, PAC 投加量分别为 19、43、63mg/L 时, 平均进水氨氮浓度分别为 34.99、29.42、29.42mg/L, 化学辅助工艺出水平均氨氮浓度分别为 1.52、1.50、0.99mg/L, 相应的去除率分别为 95.7%、94.9%、96.6%。随着 PAC 的投加量的增加, 出水氨氮有所降低。但是总的来说, 不同 PAC 投加量对氨氮的去除影响不明显。

从图 3-16 可以看出, TN 的去除情况基本和氨氮一致, 随着化学药剂的投加量的增加, 出水 TN 的质量浓度逐渐减小, TN 的去除率随之增加。

3.4 不同化学药剂相同投加量下污染物去除效果分析

分别在曝气池的末端投加相同摩尔量 (Fe/Al: P 的摩尔比均为 1: 1) 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (22mg/L)、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20mg/L)、PAFC (17mg/L)、PAC (19mg/L) 药剂, 研究不同化学药剂相同投加量时对污染物去除效果的影响, 优化化学辅助除磷药剂的筛选。工况 5~7 运行期间工艺参数: 污泥龄 12d, 污泥浓度 1200~1500mg/L, 水温 15~28℃, 溶解氧 0.6~4.4mg/L。

3.4.1 COD_{Cr} 的去除效果分析

相同投加量下 COD_{Cr} 的去除效果如图 3-17 所示。

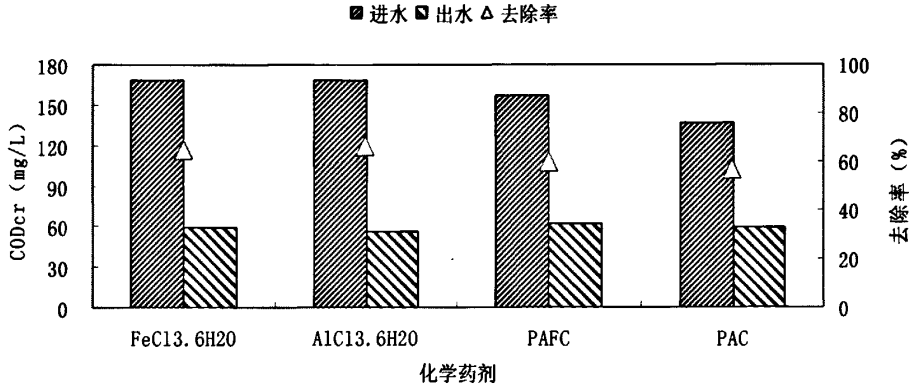


图 3-17 对 COD_{Cr} 的去除效果

如图 3-17 所示，在曝气池的末端分别投加相同摩尔量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (22mg/L)、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20mg/L)、PAFC (17mg/L)、PAC (19mg/L) 时，平均进水 COD_{Cr} 浓度分别为 168.8、168.8、157.2、136.8mg/L，化学辅助除磷工艺出水平均 COD_{Cr} 浓度分别为 58.5、56.1、62.5、59.3mg/L，相应的去除率分别为 65.3%、66.8%、60.2%、56.7%。从 COD_{Cr} 的去除率上来看， $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{PAFC} > \text{PAC}$ ，投加 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时，COD_{Cr} 的去除效率最好。

3.4.2 TP 和 PO_4^{3-} 的去除效果分析

相同投加量下 TP 和 PO_4^{3-} 的去除效果如图 3-18 和 3-19 所示。

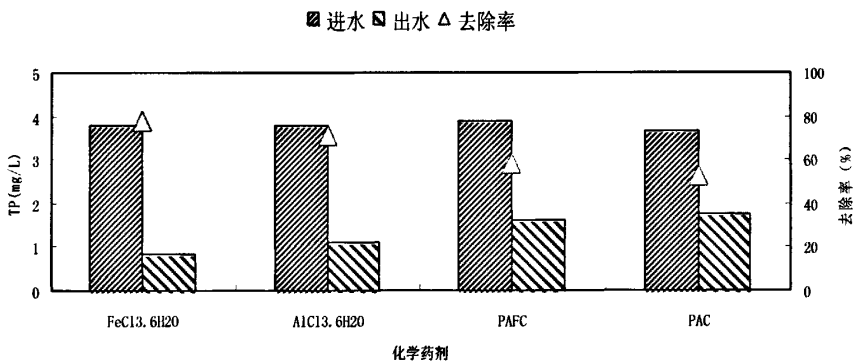


图 3-18 对 TP 的去除效果

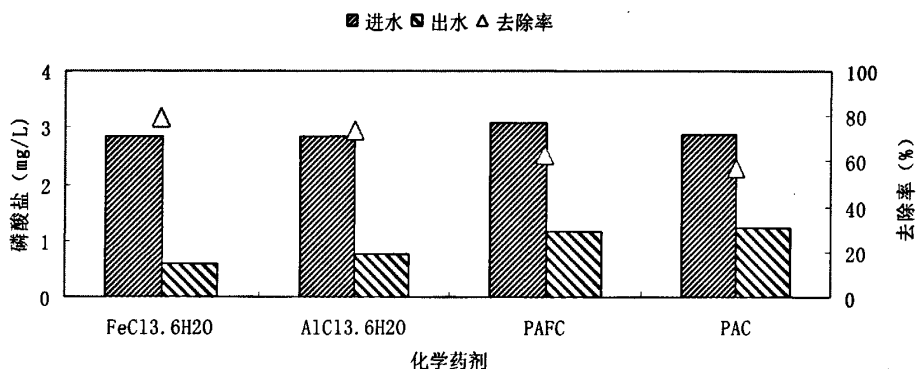


图 3-19 对磷酸盐的去除效果

从图 3-18 中可以看出,在曝气池的末端分别投加相同摩尔量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、PAFC、PAC 时,平均进水 TP 浓度分别为 3.79、3.79、3.88、3.68mg/L,化学辅助除磷工艺出水平均 TP 浓度分别为 0.83、1.09、1.60、1.74mg/L,相应的去除率分别为 78.0%、71.3%、58.7%、52.7%。从 TP 的去除率上来看, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{PAFC} > \text{PAC}$,无机盐类单体去除 TP 的效率明显优于无机聚合物。这说明,化学药剂投加量较低时,聚合物盐类不易形成单体,不易和 PO_4^{3-} 结合成沉淀^[53]。就无机单体盐类来说, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对 TP 的去除效率优于 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,其原因可能在于铁盐和铝盐与磷反应所需要的水力紊动条件不同,以及两者对生物作用和生物同化作用的促进或抑制作用的差异。由于铁盐是微生物生长所必需的微量元素,价格便宜,同时铁盐会使活性污泥重量增加,避免污泥膨胀,并且能够刺激生物活性,不存在对人体潜在的危害,所以建议辅助除磷时采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 种类较优。

从图 3-19 中可以看出,在曝气池的末端分别投加相同摩尔量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、PAFC、PAC 时,平均进水 PO_4^{3-} 浓度分别为 2.85mg/L、2.85mg/L、3.07mg/L、2.87mg/L,化学辅助除磷工艺出水平均 PO_4^{3-} 浓度分别为 0.58mg/L、0.76mg/L、1.15mg/L、1.22mg/L,相应的去除率分别为 79.6%、73.3%、62.5%、57.5%。从 PO_4^{3-} 的去除率上来看, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{PAFC} > \text{PAC}$,溶解性磷酸盐的去除变化规律基本和 TP 保持一致。

3.4.3 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 的去除效果分析

相同投加量下 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 的去除效果如图 3-20 和 3-21 所示。

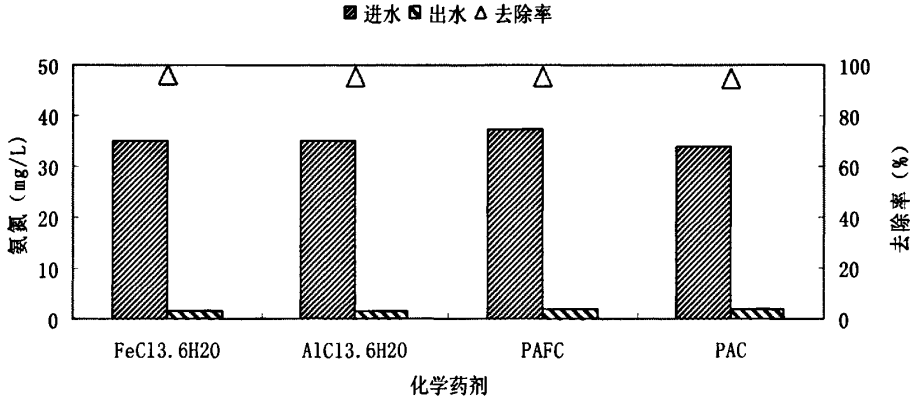


图 3-20 对氨氮的去除效果

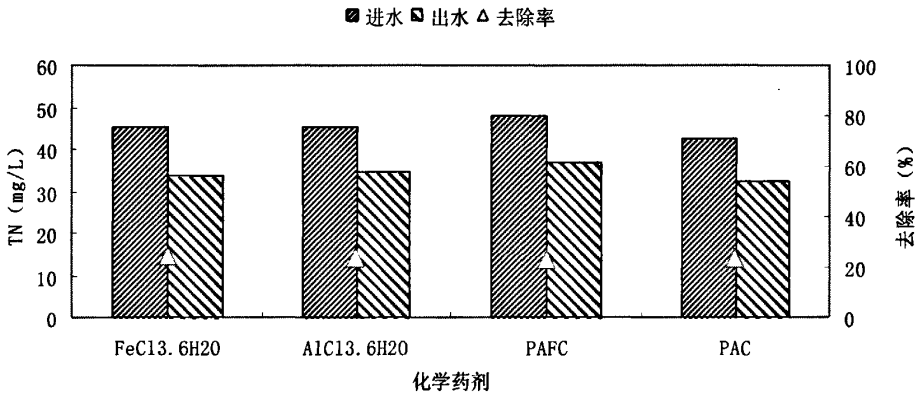


图 3-21 对 TN 的去除效果

从图 3-20 中可以看出，在曝气池的末端分别投加相同摩尔量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、PAFC、PAC 时，平均进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度分别为 35.08、35.08、37.02、34.02mg/L，化学辅助除磷工艺出水平均 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度分别为 1.47、1.63、1.75、1.83mg/L，相应的去除率分别为 95.8%、95.4%、95.3%、94.6%。在曝气池末端投加 4 种不同的化学药剂时，出水氨氮的质量浓度大致保持一致，去除率基本上保持不变，这说明了投加不同的化学药剂对硝化作用的影响无明显差别。

从图 3-21 中可以看出，工况运行时平均进水 TN 浓度分别为 45.30、45.30、48.01、42.77mg/L，化学辅助除磷工艺出水平均 TN 浓度分别为 33.92、34.52、36.67、32.54mg/L，相应的去除率分别为 25.1%、23.8%、23.6%、23.9%。投加 4 种不同的化学药剂时，出水 TN 相差不大，TN 的去除率基本上保持不变，这说明了投加不同的化学药剂对反硝化作用的影响无明显差别。

3.4.4 SS 的去除效果分析

相同投加量下 SS 的去除效果如图 3-22 所示。

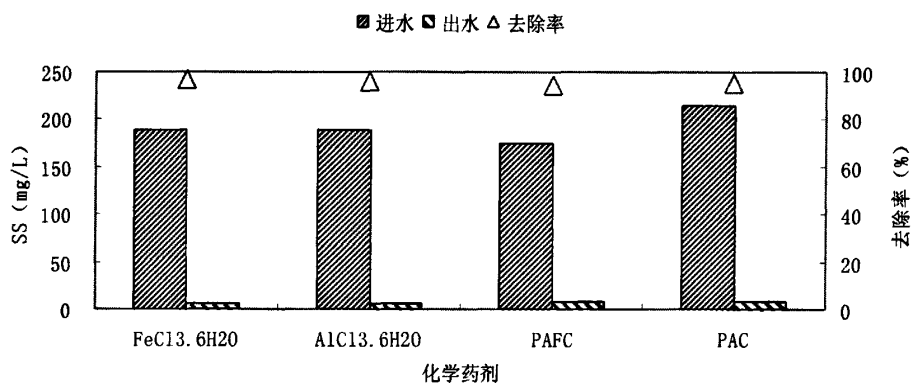


图 3-22 对 SS 的去除效果

从图 3-22 中可以看出，在曝气池的末端分别投加相同摩尔量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、PAFC、PAC 时，平均进水 SS 浓度分别为 189、189、275、215mg/L，化学辅助除磷工艺出水平均 SS 浓度分别为 5、6、7、8mg/L，相应的去除率分别为 97.3%、96.8%、97.5%、96.3%。从 SS 的去除率上来看，在曝气池末端投加 PAFC 时，SS 的去除效果相对较好，投加 PAC 时，SS 的去除效率相对较差，但是总的来说，投加不同药剂，对 SS 的去除相差不大。

3.5 投加点的优化分析

化学辅助除磷工艺理论上存在两个投加点：厌氧池末端和曝气池末端。从化学沉淀的角度来看，投加点应该选在正磷酸盐浓度最高的地方（厌氧池末端）。从节省化学药剂的角度来看，投加点在曝气池末端（磷酸盐浓度较低）^[54]。为了考察不同的投点对污染物去除效果的影响，确定最佳的投药点，试验运行工况 4。工况 3 停药 4 天后，开始加药，1 号倒置 A^2/O 反应器在曝气池末端加入 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，2 号倒置 A^2/O 反应器在厌氧池末端加入 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，加入药剂 3 天后认为系统已达到稳定状态，开始测量各污染物的数据。工况运行条件：污泥龄 12d，MLSS 1200~1300mg/L，水温 20~25℃，溶解氧 0.8~4.5mg/L。

3.5.1 COD_{Cr} 的去除效果分析

不同投加点对 COD_{Cr} 的去除效果如图 3-23 所示。

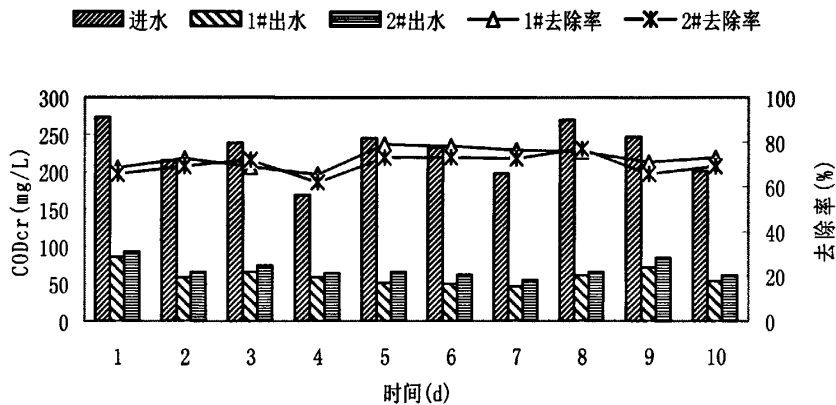


图 3-23 对 COD_{Cr} 的去除效果

从图 3-23 可以看出，工况运行期间进水 COD_{Cr} 在 169.3~273.4mg/L 之间波动，平均值为 228.9mg/L，1#反应器出水 COD_{Cr} 浓度在 45.6~90.0mg/L 之间变化，平均值为 60.5mg/L，去除率在 65.5%~79.0%之间变化，平均值为 73.6%，2#反应器 COD_{Cr} 出水在 54.3~93.8mg/L 之间变化，平均值为 69.3mg/L，去除率在 62.1%~73.3%之间变化，平均值为 69.7%。当 FeCl₃·6H₂O 投加量为 22mg/L 时，在曝气池末端投加时 COD_{Cr} 的去除率比在厌氧池末端投加高 3.9%，这可能是由于在曝气池末端化学药剂的絮凝性能更好，更容易吸附一些难降解的有机物质。

3.5.2 TP 和 PO₄³⁻ 的去除效果分析

不同投加点对 TP 和 PO₄³⁻ 的去除效果如图 3-24 和 3-25 所示。

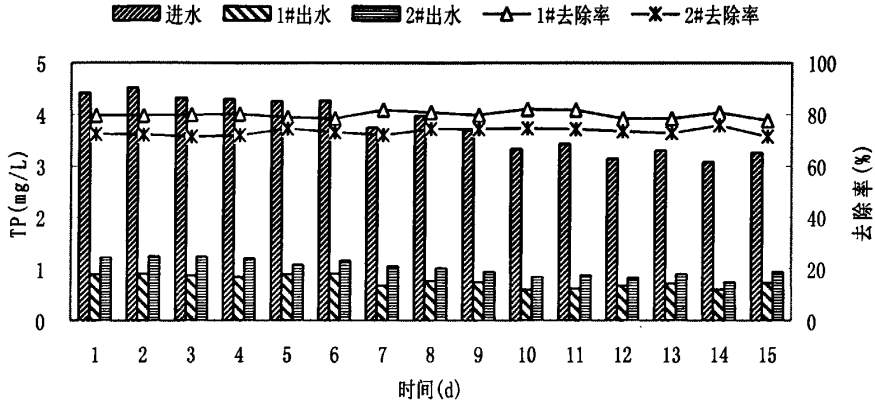


图 3-24 对 TP 的去除效果

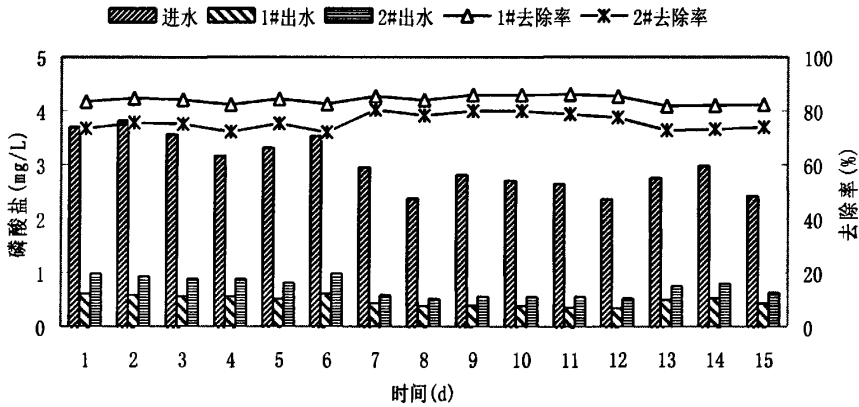


图 3-25 对磷酸盐的去除效果

从图 3-24 可以看出,运行期间进水 TP 在 3.07~4.51mg/L 之间波动,平均值为 3.80mg/L,1#反应器出水 TP 浓度在 0.59~0.92mg/L 之间变化,平均值为 0.77mg/L,去除率在 77.6%~82.1%之间波动,平均值为 79.7%,2#反应器出水 TP 在 0.75~1.26mg/L 之间变化,平均值为 1.02mg/L,去除率在 71.3%~75.7%之间变化,平均值为 73.2%。当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量在 22mg/L 时,在曝气池末端投加出水 TP 能够满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)一级 B 的要求 ($<1\text{mg/L}$),其 TP 去除率比在厌氧池末端投加高 6.5%。

从图 3-25 可以看出,工况运行期间进水 PO_4^{3-} 在 2.35~3.81mg/L 之间波动,平均值为 3.00mg/L,经过两种不同的投加点工艺处理后,1#反应器出水 PO_4^{3-} 浓度在 0.35~0.61mg/L 之间变化,平均值为 0.48mg/L,去除率在 81.9%~85.9%之间波动,平均值为 84.0%,2#反应器出水在 0.51~0.98mg/L 之间变化,平均值为 0.73mg/L,去除率在 72.1%~

81.3%之间变化,平均值为 75.7%。当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量在 22mg/L 时,在曝气池末端投加时去除率比在厌氧池末端投加高 8.3%。这与 TP 的去除变化趋势基本一致。

3.5.3 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 的去除效果分析

不同投加点时对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 的去除效果如图 3-26 和 3-27 所示。

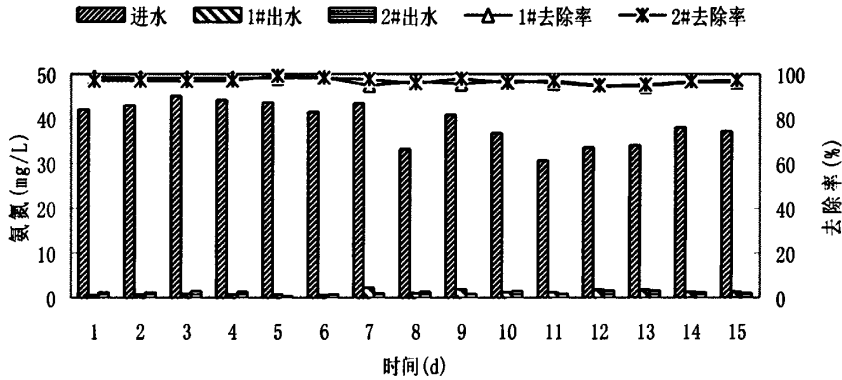


图 3-26 对氨氮的去除效果

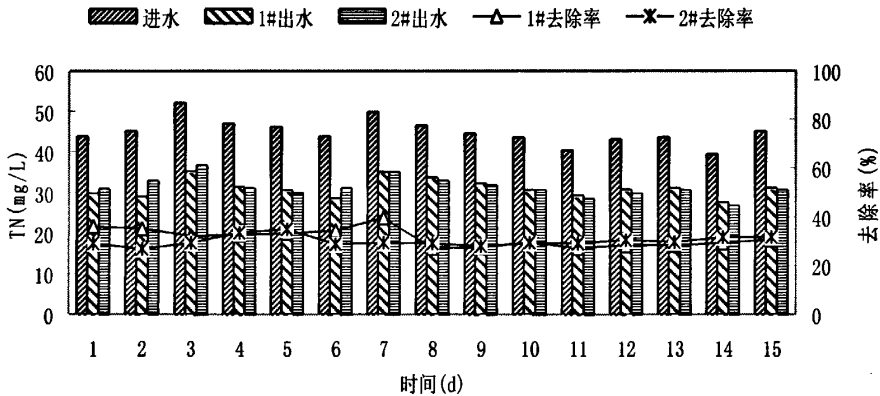


图 3-27 对 TN 的去除效果

从图 3-26 可以看出,进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 在 30.58~45.00mg/L 之间变化,平均值为 39.14mg/L,1#反应器出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度在 0.60~2.23mg/L 之间变化,平均值为 1.21mg/L,去除率在 94.6%~98.5%之间波动,平均值为 96.9%,2#反应器 $\text{NH}_3\text{-N}$ 出水在 0.33~1.71mg/L 之间变化,平均值为 1.16mg/L,去除率在 94.9%~99.2%之间变化,平均值为 97.0%。当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 22mg/L 时,两种不同的投加点投加对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除基本无差别。

从图 3-27 可以看出, 运行期间进水 TN 在 39.41~55.33mg/L 之间波动, 平均值为 44.94mg/L, 1#反应器出水 TN 浓度在 17.6~35.3mg/L 之间变化, 平均值为 31.10mg/L, 去除率在 17.1%~35.1%之间波动, 平均值为 30.8%, 2#反应器 TN 出水在 26.8~36.7mg/L 之间变化, 平均值为 31.30mg/L, 去除率在 17.0%~34.8%之间变化, 平均值为 30.4%。当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量在 22mg/L 时, 化学辅助除磷工艺在两种不同的投加点投加时对 TN 去除基本无差别。

3.5.4 SS 的去除效果分析

不同投加点对 SS 的去除效果如图 3-28 所示。

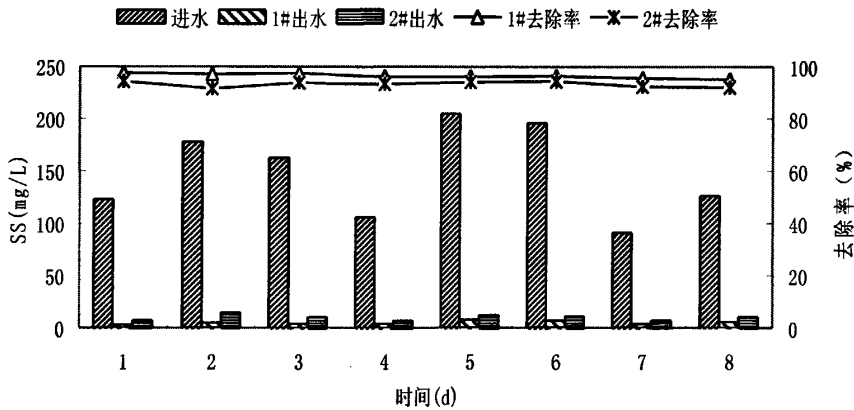


图 3-28 对 SS 的去除效果

从图 3-28 可以看出, 运行期间进水 SS 波动较大, 在 91~205mg/L 之间波动, 平均值为 149mg/L, 1#反应器出水 SS 浓度在 3~8mg/L 之间变化, 平均值为 5mg/L, 去除率在 95%~98%之间波动, 平均值为 96.6%, 2#反应器 SS 出水在 7~15mg/L 之间变化, 平均值为 10mg/L, 去除率在 92%~95%之间变化, 平均值为 93.3%。当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 22mg/L 时, 在曝气池末端投加时 SS 的去除率比在厌氧池末端投加高 3.3%, 这说明在曝气池末端投加药剂优于在厌氧池末端投加。

3.6 不同污泥龄条件下污染物去除效果分析

污泥龄 (SRT) 也是生物脱氮除磷工艺成功运行的要素。较长的泥龄可增加生物硝化的能力, 并且可以减轻有毒物质的抑制作用, 而对于生物除磷系统而言, 泥龄越长则

污泥含磷量越低，去除单位质量的磷所消耗的 COD 就越多，另外还会由于有机物的不足而使污泥发生自溶，导致除磷效果降低；泥龄越短则污泥含磷量越高，通过剩余污泥的排放去除的磷也就越多，但是泥龄短会抑制硝化菌的生长^[4]。因此，在生物脱氮除磷工艺中，确定合适的泥龄非常重要。对比工况 1、5、10，考察了化学辅助除磷工艺污泥龄分别为 10d、12d、15d 时各种污染物的去除效果，确定最佳的污泥龄。

3.6.1 COD_{Cr} 的去除效果分析

不同污泥龄时 COD_{Cr} 的去除效果如图 3-29 所示。

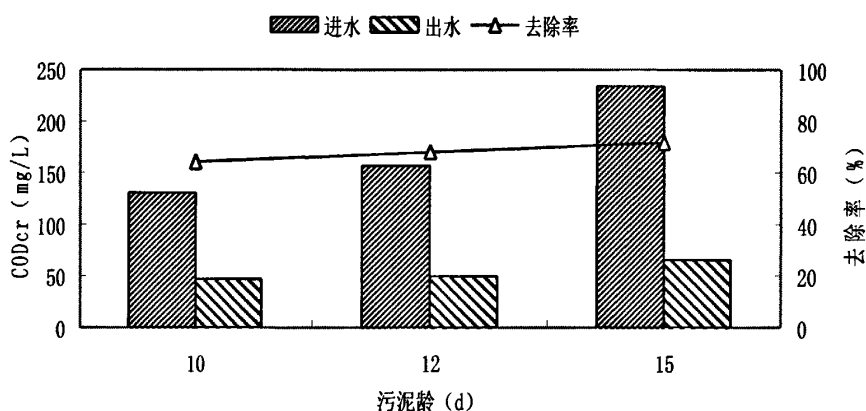


图 3-29 不同污泥龄时 COD_{Cr} 的变化

从图 3-29 可以看出，工况运行期间进水 COD_{Cr} 平均值分别为 131.2、157.2、233.8mg/L，出水平均值分别为 47.1、49.4、65.5mg/L，相应的去除率分别为 64.1%、68.6%、72.0%。当污泥龄由 10d 增加到 15d 时，化学辅助除磷工艺出水 COD_{Cr} 从 47.1mg/L 增加到 65.5mg/L，去除率有一定程度的升高，从 64.1%升到 72.0%（这是由于 3 种污泥龄工况运行时间进水 COD_{Cr} 变化较大造成的）。但是，从出水 COD_{Cr} 的质量浓度上来看，减小污泥龄时可以降低出水 COD_{Cr} 质量浓度。

3.6.2 TP 和 PO₄³⁻ 的去除效果分析

不同污泥龄时 TP 和溶解性磷酸盐的去除效果如图 3-30 和 3-31 所示。

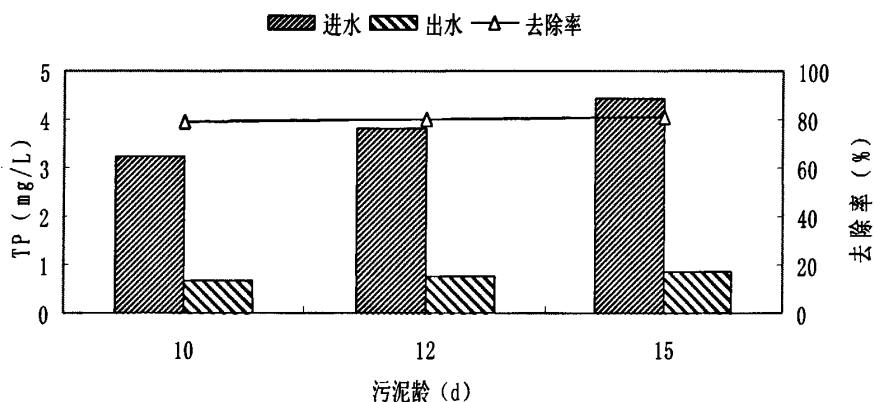


图 3-30 不同污泥龄时 TP 的变化

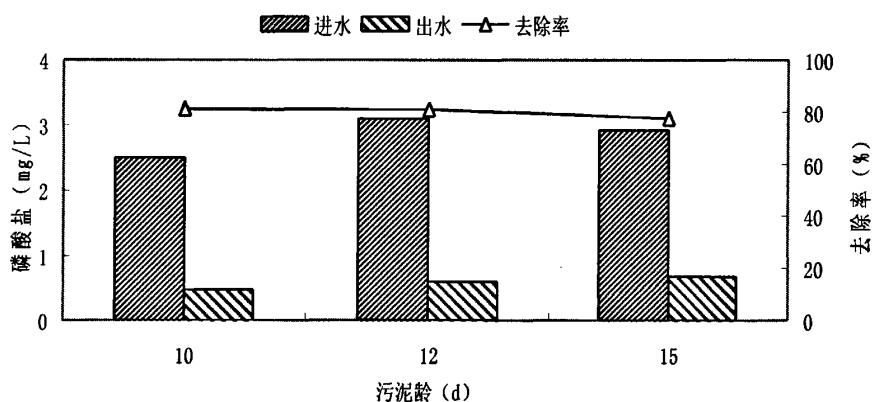


图 3-31 不同污泥龄时磷酸盐的变化

从图 3-30 可以看出，运行期间进水 TP 平均值分别为 3.22、3.79、4.41mg/L，出水 TP 平均值分别为 0.68、0.75、0.85mg/L，相应的去除率分别为 78.9%、80.2%、80.7%。当污泥龄由 10d 增加到 15d 时，化学辅助除磷工艺出水 TP 从 0.68mg/L 增加到 0.85mg/L，去除率基本保持不变（这是因为 3 种工况运行期间进水 TP 变化较大）。因此，污泥龄的延长使出水 TP 浓度有所升高。这可以通过生物除磷的原理来解释：生物法除磷主要是通过聚磷菌过量从环境中摄取磷，并将其以聚合态贮藏在体内，形成高磷污泥，排出系统，从而达到除磷效果。因此，产生剩余污泥越多，除磷效率越高，所以污泥龄延长使剩余污泥量降低进而使出水 TP 浓度偏高。

从图 3-31 可以看出，进水 PO_4^{3-} 平均值分别为 2.50、3.10、2.92mg/L，出水的平均值分别为 0.47、0.59、0.67mg/L， PO_4^{3-} 的去除率分别为 81.2%、81.0%、77.1%。当污泥龄由 10d 增加到 15d 时，化学辅助除磷工艺出水 PO_4^{3-} 从 0.47mg/L 增加到 0.67mg/L，因此，污泥龄的延长可以使出水 PO_4^{3-} 浓度升高。

3.6.3 NH₃-N 和 TN 的去除效果分析

不同污泥龄时氨氮和 TN 的去除效果如图 3-32 和 3-33 所示。

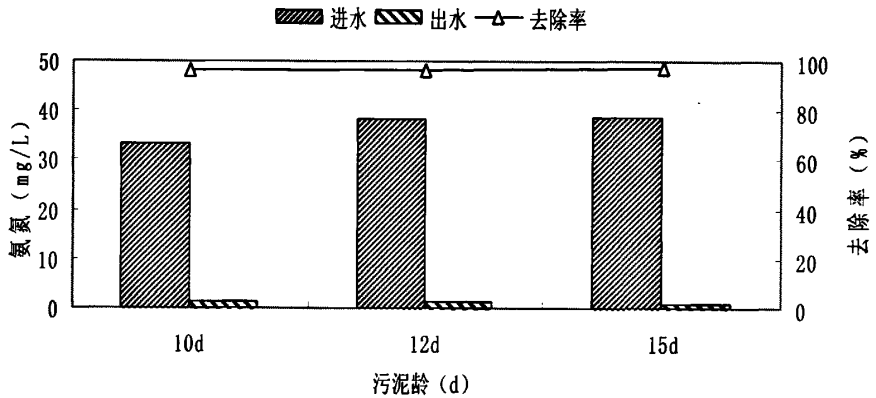


图 3-32 不同污泥龄时氨氮的变化

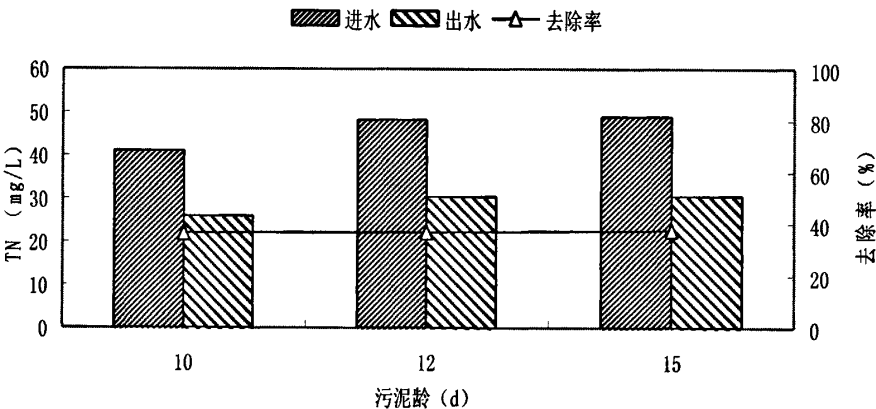


图 3-33 不同污泥龄时 TN 的变化

从图 3-32 可以看出，进水 NH₃-N 平均值分别为 33.53、38.17、38.60mg/L，出水平均值分别为 1.25、1.34、1.10mg/L，相应的去除率分别为 96.3%、96.5%、97.2%。当污泥龄由 10d 增加到 15d 时，化学辅助除磷工艺出水 NH₃-N 从 1.25mg/L 降到 1.11mg/L，去除率基本保持不变，因此，可以认为污泥龄的变化对 NH₃-N 的去除基本无影响。

从图 3-33 可以看出，进水 TN 平均值分别为 41.07、48.22、48.97mg/L，出水的平均值分别为 25.93、30.40、30.54mg/L，相应的去除率分别为 36.9%、37.0%、37.6%。当污泥龄由 10d 增加到 15d 时，从出水质量浓度上来看，化学辅助除磷工艺出水 TN 有所升高，从 25.93mg/L 增加到 30.54mg/L，从去除率来看，TN 的去除率基本上不变。因此，认为污泥龄的变化对 TN 的去除基本无影响。

3.7 低温工况下污染物去除效果分析

由于温度对微生物有很大的影响，特别在污水处理中低温对微生物的活性有一定的抑制作用，所以要考察化学辅助除磷工艺在低温条件下污染物的去除效果（工况 11）。

1#反应器为化学辅助除磷工艺，按照生物出水 $TP_{\text{平均值}}=2.44\text{mg/L}$ ， $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{PO}_4^{3-})=1:1.2$ 比例在曝气池末端进行投药，实际 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投药量为 24mg/L ，2#反应器为纯生物脱氮除磷工艺。工况运行参数为：水温 $2^\circ\text{C} \sim 9^\circ\text{C}$ ，污泥龄 15d ，MLSS $850 \sim 1089\text{mg/L}$ ，好氧区溶解氧 $0.5 \sim 4.5\text{mg/L}$ 。

3.7.1 低温工况下 COD_{Cr} 的去除效果分析

低温工况下对 COD_{Cr} 的去除效果如图 3-34 所示。

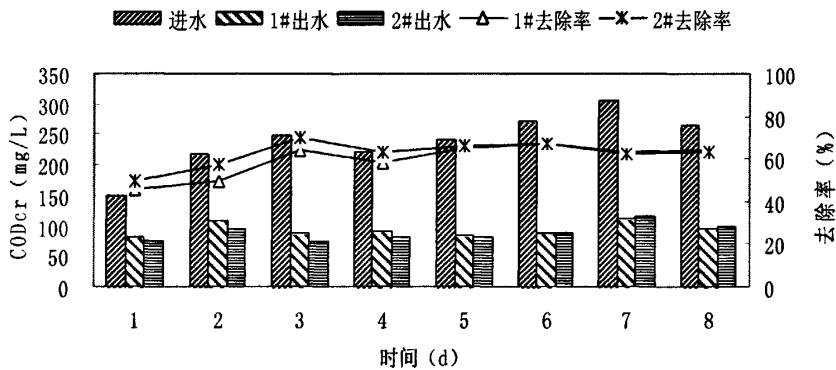


图 3-34 低温工况下 COD_{Cr} 的去除效果

从图 3-34 可以看出，工况运行期间进水 COD_{Cr} 变化较大，在 $140.2 \sim 310.8\text{mg/L}$ 之间波动，平均值为 239.9mg/L ，经过两种不同的工艺处理后，1#反应器出水 COD_{Cr} 浓度较为稳定，在 $80.9 \sim 112.7\text{mg/L}$ 之间变化，平均值为 94.0mg/L ，去除率在 $46.1\% \sim 67.4\%$ 之间波动，平均值为 60.8% ，2#反应器出水 COD_{Cr} 在 $75.0 \sim 114.7\text{mg/L}$ 之间变化，平均值为 88.4mg/L ，去除率在 $50.0\% \sim 69.6\%$ 之间变化，平均值为 63.2% 。当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 24mg/L ，投加点在曝气池末端时，两种除磷工艺出水 COD_{Cr} 基本都能达到城镇污水处理厂二级排放标准的要求。

在工况运行前 6 天，化学辅助除磷工艺 COD_{Cr} 的去除率大约比生物脱氮除磷工艺的去除率低 4%，后 4 天，化学辅助除磷工艺 COD_{Cr} 的去除率和生物脱氮除磷基本上一致。这说明了， $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对好氧细菌有一定的毒害作用，运行 6 天后，好氧细菌对

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 产生了适应性。从整个工况出水 COD_{Cr} 的平均值来看, 1#出水 COD_{Cr} 高于 2#出水 COD_{Cr} , 这可能是因为水温较低, 微生物活性较弱, 投药后对微生物有一定的毒害作用造成的。

3.7.2 低温工况下 TP 和 PO_4^{3-} 的去除效果分析

低温工况下对 TP 和 PO_4^{3-} 的去除效果如图 3-35 和 3-36 所示。

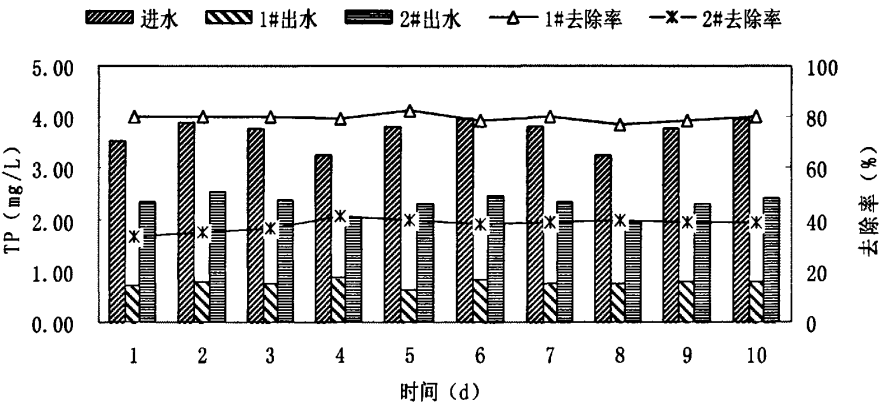


图 3-35 低温工况下 TP 的去除效果

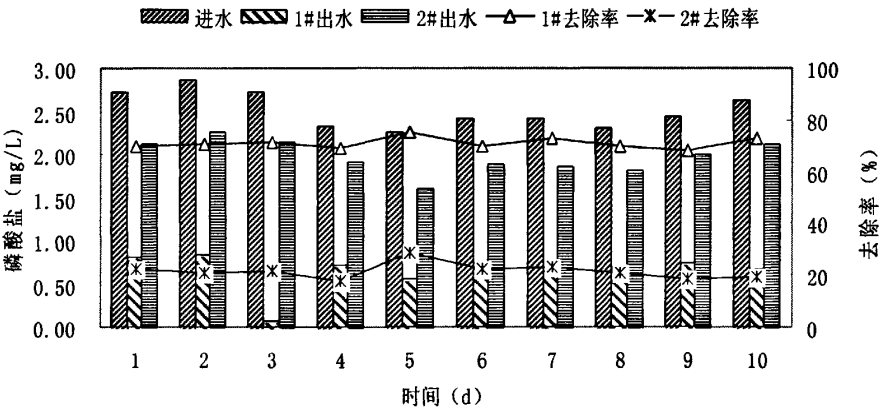


图 3-36 低温工况下磷酸盐的去除效果

从图 3-35 可以看出, 运行期间进水 TP 比较稳定, 在 3.24~3.97mg/L 之间波动, 平均值为 3.70mg/L, 经过两种不同的工艺处理后, 1#反应器出水 TP 浓度在 0.65~0.86 mg/L 之间变化, 平均值为 0.77mg/L, 去除率在 78.6%~82.9%之间波动, 平均值为 79.2%, 2#反应器出水 TP 在 1.96~2.55mg/L 之间变化, 平均值为 2.31mg/L, 去除率在 33.2%~39.4% 之间变化, 平均值为 37.6%。当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量在 24mg/L 时, 化学辅助除磷工艺出

水 TP 满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)一级 B 的要求(<1mg/L), 其去除率比生物脱氮除磷工艺高 41.6%。由于水温较低, 生物脱氮除磷系统对 TP 的去除率相对较低, 所以相对于常温工况 1 来说, 需要在曝气池末端多投加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 药剂才能满足 TP 的排放要求。

从图 3-36 可以看出, 运行期间进水 PO_4^{3-} 在 2.26~2.85mg/L 之间波动, 平均值为 2.51mg/L, 经过两种不同的工艺处理后, 化学辅助除磷工艺(1#)出水 PO_4^{3-} 浓度平均值为 0.65mg/L, 平均去除率为 74.1%, 生物脱氮除磷工艺(2#)出水 PO_4^{3-} 平均值为 1.97mg/L, 平均去除率为 21.5%。当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量在 24mg/L 时, 化学辅助除磷工艺 PO_4^{3-} 的去除率比生物脱氮除磷工艺高 52.6%。

3.7.3 低温工况下 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 的去除效果分析

低温工况下对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 的去除效果如图 3-37 和 3-38 所示。

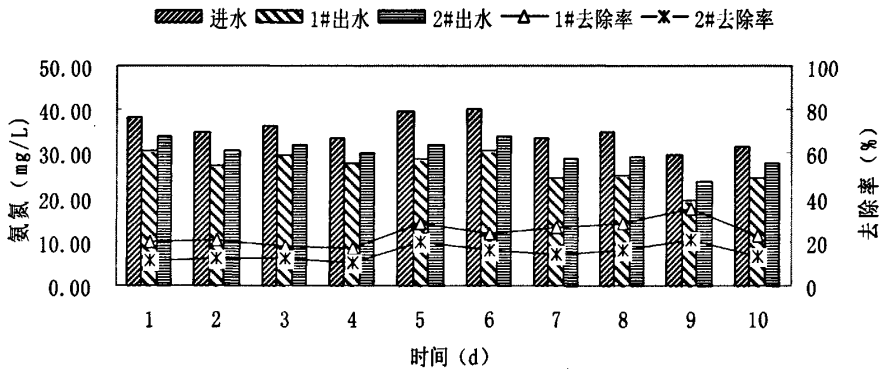


图 3-37 低温工况下氨氮的去除效果

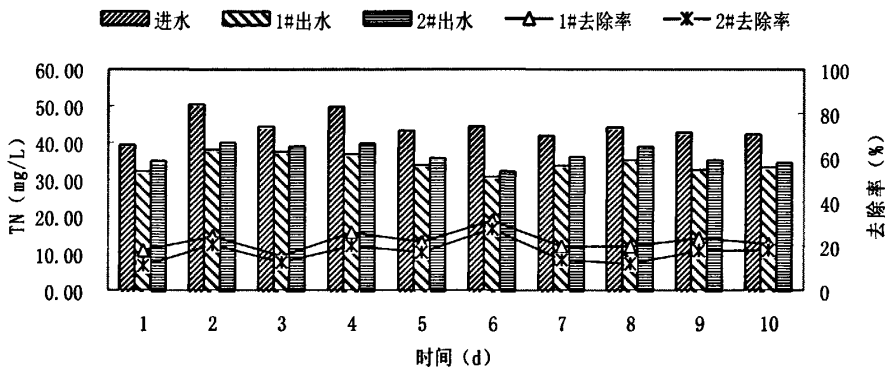


图 3-38 低温工况下 TN 的去除效果

从图 3-37 可以看出, 试验期间进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 变化较大, 在 29.72~40.21mg/L 之间波

动, 平均值为 35.31mg/L, 约占 TN 的 80%, 经过两种不同的工艺处理后, 1#反应器出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均值为 26.88mg/L, 平均去除率为 23.9%, 2#反应器出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均值为 30.17mg/L, 平均去除率为 14.6%。1#工艺 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率大约比 2#工艺 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率高 9.3%。由于冬季水温较低, 不利于硝化菌的形成, 硝化作用不强造成 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率较低; 1#反应器中加入的 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对一些含氮物质的吸附造成了相对较高的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率。

从图 3-38 可以看出, 进水 TN 在 39.33~50.41mg/L 之间波动, 平均值为 44.26mg/L, 经过两种不同的工艺处理后, 化学辅助除磷工艺(1#)出水 TN 浓度平均值为 34.42mg/L, 平均去除率为 22.2%, 生物脱氮除磷工艺(2#)出水 TN 平均值为 36.67mg/L, 平均去除率为 17.1%。由于温度较低, 反硝化作用不强, 2#(生物)工艺 TN 的去除率比较低, 1#工艺 TN 的去除率高于 2#约 5 个百分点, 主要是通过 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对一些含氮物质的吸附来完成的。总体来说, TN 去除率的变化趋势基本上和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 变化一致。

3.7.4 低温工况下 SS 的去除效果分析

低温工况下 SS 的去除效果如图 3-39 所示。

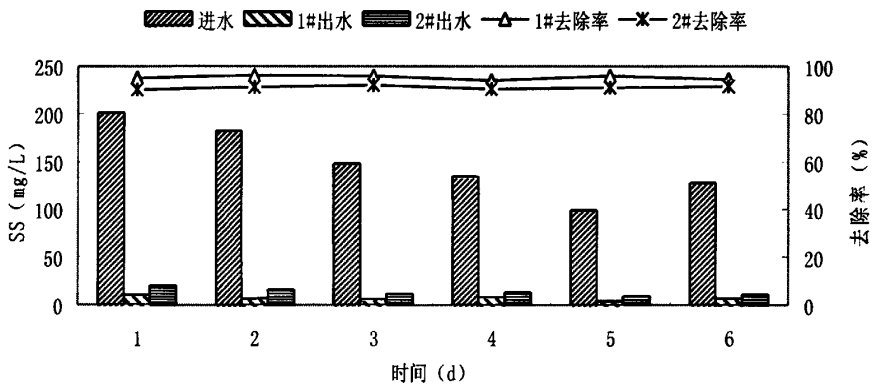


图 3-39 低温工况下 SS 的去除效果

从图 3-39 可以看出, 运行期间进水 SS 变化较大, 在 80~210mg/L 之间波动, 平均值为 142mg/L, 经过两种不同的工艺处理后, 1#反应器出水 SS 浓度变化较为稳定, 在 4~10mg/L 之间变化, 平均值为 7mg/L, 去除率在 94.0%~96.2%之间波动, 平均值为 95.1%, 2#反应器出水 SS 在 9~20mg/L 之间变化, 平均值为 13mg/L, 去除率在 89.4%~91.9%之间变化, 平均值为 90.8%。

当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量在 24mg/L 时, 化学辅助除磷工艺出水 SS 比生物脱氮除磷工艺出水 SS 低 6mg/L , 其去除率比生物脱氮除磷工艺高 4.3% 。这主要两方面的原因: ①投入反应器中 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 具有絮凝助沉作用, 有利于改散活性污泥的沉淀性能, 从而减少出水的悬浮物浓度; ②吸附在污泥上的部分未反应的药剂重新回流到反应池中, 提高了药剂的利用率, 从而达到了良好的 SS 的去除效率。

3.8 小结

(1) 不同 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量试验时, 在 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加药条件下, 化学辅助除磷工艺出水 TP 为 0.83mg/L , 达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002) 一级 B 的要求, 出水 CODcr、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 SS 都已经达到城镇污水处理厂污染物排放二级标准的要求, 对 CODcr、TP、 PO_4^{3-} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN 和 SS 的去除率分别为 73.9% 、 81.8% 、 79.1% 、 96.7% 、 38.1% 、 95.8% 。

(2) 不同 PAFC 投加量试验时, 在 41mg/L PAFC 的加药条件下, 化学辅助除磷工艺出水 TP 能够达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002) 一级 B 的要求; 出水 CODcr 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 都已经达到城镇污水处理厂污染物排放二级标准; 对 CODcr、TP、 PO_4^{3-} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN 的去除率分别为 54.7% 、 77.5% 、 79.8% 、 96.3% 、 38.1% 。

(3) 不同 PAC 投加量试验时, 在 43mg/L PAC 加药条件下时, 出水 TP 能够达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002) 一级 B 的要求; 出水 CODcr 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 都已经达到城镇污水处理厂污染物排放二级标准, 对 CODcr、TP、 PO_4^{3-} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN 的去除率分别为 60.2% 、 71.3% 、 79.1% 、 94.9% 、 38.1% 。

(4) 在曝气池末端分别加入 4 种不同辅助除磷药剂 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、PAFC、PAC 的 Fe/Al: P 的摩尔比均为 1: 1) 时, TP 的去除率分别为 78.0% 、 71.3% 、 58.7% 、 52.7% , PO_4^{3-} 的去除率分别为 79.6% 、 73.3% 、 62.5% 、 57.5% , 对 CODcr、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、SS 的去除无明显差别。从对磷的去除率上来看, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{PAFC} > \text{PAC}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是较优的选择。但由于铁盐除磷效率相对较高, 并且价格便宜, 不存在对食物生态链潜在的危害, 所以建议辅助除磷时采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为除磷药剂。

(5) 投加点优化试验时 (投加量都为 22mg/L), 曝气池末端投加 CODcr、TP、 PO_4^{3-} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、SS 去除率分别为 73.6% 、 79.7% 、 84.0% 、 96.9% 、 30.8% 、 96.6% ; 厌氧池末端投加 CODcr、TP、 PO_4^{3-} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、SS 去除率分别为 69.7% 、 73.2% 、 75.7% 、

97.0%、30.4%、93.3%。相对于厌氧池末端投加，曝气池末端投加 COD_{Cr}、TP、PO₄³⁻、TN、SS 的去除率提高了 3.9%、6.5%、8.3%、0.4%、3.3%，这说明，同样的加药量，加药点的位置不同，对出水水质的影响很大，在曝气池末端投加明显优于在厌氧池末端投加。

(6) 在 FeCl₃·6H₂O 加药量为 22mg/L，污泥龄分别为 10d、12d、15d 时，出水 COD_{Cr} 分别为 47.1、49.4、65.5mg/L，出水 TP 分别为 0.68、0.75、0.85mg/L，出水 PO₄³⁻分别为 0.47、0.59、0.67mg/L，出水 NH₃-N 和 TN 无明显差别。因此，随着污泥龄的延长，不利于 TP、PO₄³⁻、COD_{Cr} 的去除。

(7) 低温进行化学辅助除磷试验时，在 FeCl₃·6H₂O 加药量为 24mg/L 条件下，在进水中 COD_{Cr}、TP、PO₄³⁻、NH₃-N、TN、SS 分别为 140.2~310.8、3.24~3.97、2.26~2.85、29.72~40.21、39.33~50.41、80~210mg/L 时，化学辅助除磷工艺污染物相应的去除率分别为 60.8%、79.2%、74.1%、23.9%、22.2%、95.1%，单纯生物脱氮除磷工艺的去除率为 63.2%、37.6%、21.5%、14.6%、17.1%、90.8%。与纯生物脱氮除磷工艺相比，TP、PO₄³⁻、NH₃-N、TN、SS 的去除效率明显提高，COD_{Cr} 的去除率有所降低，化学辅助除磷工艺出水 TP 能够满足《城镇污水处理厂污染物排放》(GB18918-2002) 一级 B 的要求。

第四章 化学辅助除磷工艺机理分析

4.1 加药后对生物脱氮除磷工艺的影响分析

在进水水质和运行条件完全相同的条件下,对于平行对比的 1#反应器和 2#反应器进行连续观测,分析讨论了在曝气池末端投加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对倒置 A^2/O 工艺的影响以及化学除磷和生物除磷之间的协同效应。1#反应器为化学辅助除磷工艺,按照 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{PO}_4^{3-})=1:1$ 的要求,在曝气池末端加入 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2#反应器为不加药的倒置 A^2/O 工艺。开始投药 3 天后,小试系统已达到稳定状态,开始测量各污染物的数据。工况 1 的工艺参数如下:进水流量 Q 22L/h ,水温 t $15\sim 23^\circ\text{C}$, MLSS 1200mg/L ,污泥龄 θ_c 15d ,污泥回流比 R 275% ,好氧区 $0.8\sim 4.0\text{mg/L}$ 。

4.1.1 COD_{Cr} 的去除效果分析

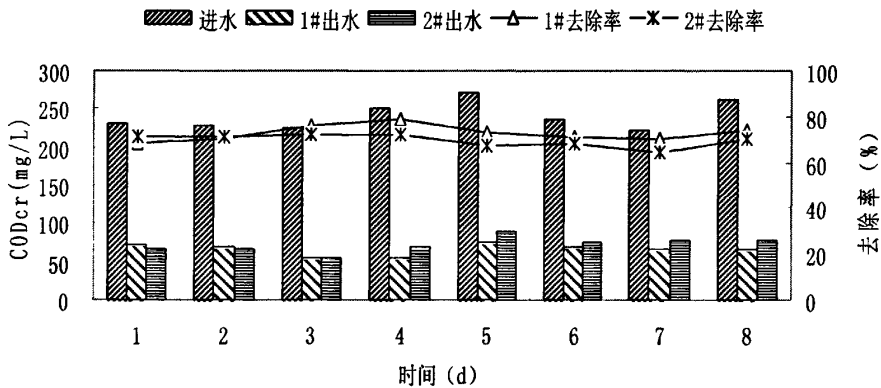


图 4-1 对 COD_{Cr} 的去除效果

工况 1 运行期间 COD_{Cr} 的变化如图 4-1 所示,进水 COD_{Cr} 在 $224.3\sim 275.6\text{mg/L}$ 之间波动,平均值为 240.9mg/L ,经过两种不同的工艺处理后,1#反应器出水 COD_{Cr} 浓度为 66.0mg/L ,去除率为 72.6% ,2#反应器出水 COD_{Cr} 平均值为 72.3mg/L ,去除率为 70.0% 。两种除磷工艺出水 COD_{Cr} 都能达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 B 的要求。

在工况运行的前 5 天,1#反应器 COD_{Cr} 的去除率大约比 2#的去除率低 1.9% ,后 20 天,1#工艺 COD_{Cr} 的去除率约比 2#工艺的去除率高 4.1% 。这说明了,在加药的初期,

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对好氧细菌有一定的毒害作用，这与 S.Philips, T.Clark 的研究结果相同。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_{Cr} 的去除有不利影响^[55]。T.Clark 的试验结果：在活性污泥中投加质量浓度为 22.4~44.8mg/L 的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 后，对 COD_{Cr} 和 BOD 的去除效率略有下降^[56]。工况运行 5 天后，好氧细菌对 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 产生了适应性，1#工艺 COD_{Cr} 的去除率高于 2#反应器，这表明铁离子能与反应器内的有机物作用，使这些有机物存在于活性污泥絮体内部，最终导致出水中有机物含量下降，这与 Murthy 的研究结果相同。Murthy 的研究显示：铁离子能够将生物降解过程中产生的溶解性蛋白和碳水化合物保持在活性污泥絮体内，从而降低出水的有机物浓度。另外，污泥的回流也提高了反应池内的药剂的含量，氢氧化物沉淀可以网捕、卷扫水中胶体而使其去除。因此，1#工艺在有机物去除效果方面更好一些^[57]。

4.1.2 TP 和 PO_4^{3-} 的去除效果分析

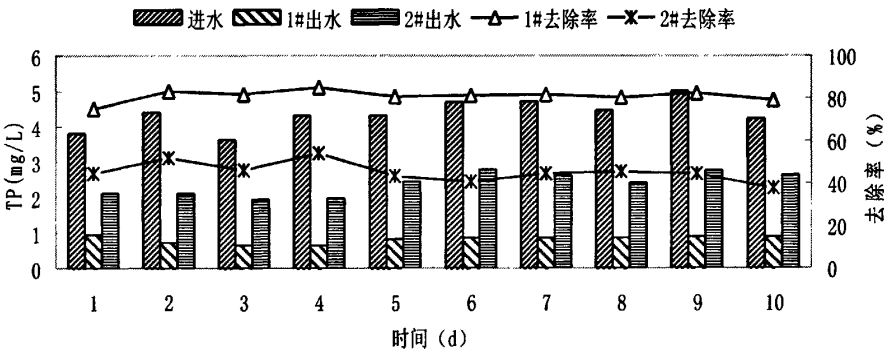


图 4-2 对 TP 的去除效果

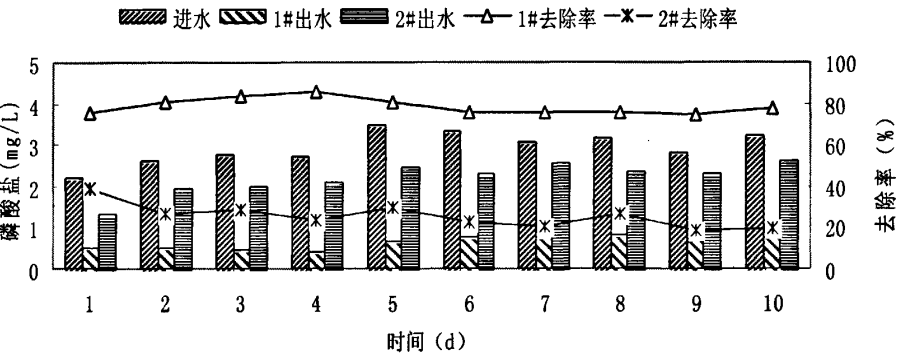


图 4-3 对磷酸盐的去除效果

从图 4-2 看出，运行期间进水 TP 在 3.63~5.00mg/L 之间变化，平均值为 4.36mg/L，

经过两种不同的工艺处理后,1#反应器出水 TP 浓度平均值为 0.82mg/L,去除率为 81.2%,2#反应器出水 TP 浓度平均值 2.39mg/L,去除率只有 45.2%左右。当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量在 22mg/L 时,1#出水 TP 满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 B 的要求(<1mg/L),其去除率比 2#高出 36.0%。这表明投加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 除磷的效果是十分明显的,从随后停药后 1#出水 TP 浓度又开始上升更证明了这一点。该方法的药剂投配比为 1: 1 (Fe^{3+}/P 的摩尔比为 1), 低于传统化学除磷工艺的 1.5: 1, 这说明可以用较少的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 消耗量获得较好的除磷效果,具有一定的应用价值。

溶解性磷酸盐的变化如图 4-3 所示,进水 PO_4^{3-} 平均值为 2.92mg/L,约占 TP 的 67%,经过两种不同的工艺处理后,1#反应器出水 PO_4^{3-} 浓度平均值为 0.65mg/L,去除率约为 77.7%,2#反应器出水 PO_4^{3-} 浓度平均值为 2.19mg/L,去除率仅为 25.0%。1#反应器 PO_4^{3-} 的去除效率高于 2#反应器约 53%,这是由于污水中的 TP 大致可以分为吸附在 SS 中的颗粒性磷和溶解性磷。由于 1#反应器对 SS 有更好的去除效果,保证了颗粒性磷的更好去除,对于溶解性磷的去除主要是靠化学药剂和磷生成难溶性的磷酸盐沉淀去除。1#反应器 PO_4^{3-} 的去除效率高于 2#反应器是因为工艺中形成的难溶性磷酸盐能在化学和生物协同作用下更好的沉淀分离出来。

由此可见,磷的去除途径主要有生物除磷作用,反应器的微生物可以促使污水中的有机磷向 PO_4^{3-} 转化;化学沉淀作用,污水中的 PO_4^{3-} 与无机药剂中的 Fe^{3+} 生成难溶性磷酸盐;生物化学作用,悬浮物或胶体在生物和化学协同作用下产生沉淀,磷随之从污水中去除。

4.1.3 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 的去除效果分析

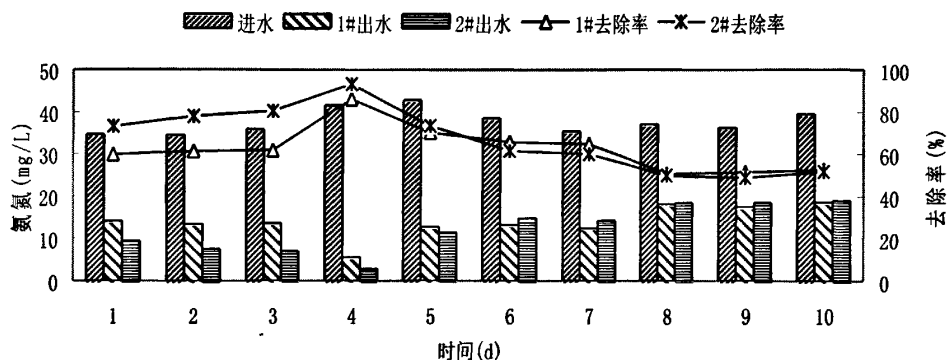


图 4-4 对氨氮的去除效果

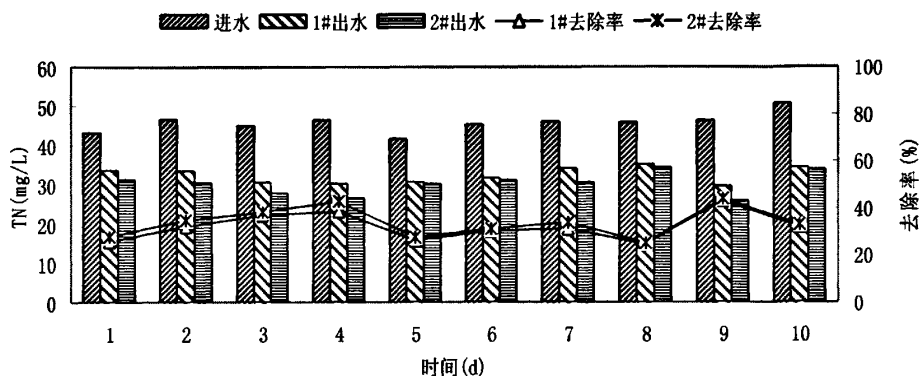


图 4-5 对 TN 的去除效果

由图 4-4 看出,运行期间进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 较为稳定,在 $34.58\sim 42.85\text{mg/L}$ 之间波动,平均值为 37.62mg/L ,约占 TN 的 82%,经过两种不同的工艺处理后,1#反应器出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均值为 13.96mg/L ,去除率为 62.9%,2#反应器出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均值为 12.31mg/L ,去除率为 67.3%。工况运行前 9 天,1#工艺 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率大约比 2#工艺 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率低 9%,加药 7 天后,1#,2#出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度基本一致,去除率大致相同。这说明在加药的初期, $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对硝化细菌有一定的毒害作用,运行 9 天后,硝化细菌对 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 产生了适应性。

工况 1 运行期间 TN 的变化如图 4-5 所示,进水 TN 的平均值为 45.77mg/L ,经过两种不同的工艺处理后,1#反应器出水 TN 平均值为 31.10mg/L ,去除率为 32.1%,2#反应器出水 TN 平均值为 30.20mg/L ,去除率为 33.9%。1#出水 TN 比 2#出水 TN 高 0.9mg/L ,去除率比 2#低 1.8%。这说明了投加 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对反硝化细菌基本无影响。

4.1.4 SS 的去除效果分析

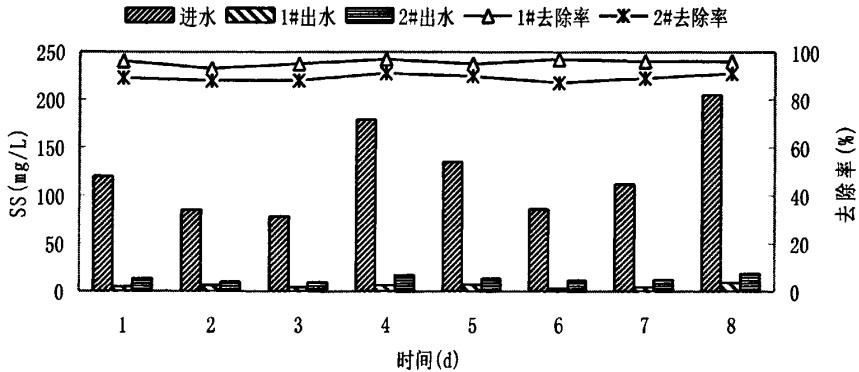


图 4-6 对 SS 的去除效果

从图 4-6 看出, 运行期间进水 SS 变化较大, 在 78~205mg/L 之间波动, 平均值为 125mg/L, 经过两种不同的工艺处理后, 1#反应器出水 SS 浓度变化较为稳定, 平均值为 6mg/L, 去除率为 95.2%, 2#反应器出水 SS 平均值为 13mg/L, 去除率为 89.6%。1#出水 SS 比 2#出水 SS 低 7mg/L, 其去除率比 2#高 5.6%。这是因为 1#反应器中不仅存在微生物的生物作用, 而且还存在着 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的化学沉淀作用。生物和化学的协同作用, 有利于改散活性污泥的沉淀性能, 减少出水的悬浮物浓度, 从而保持了 SS 较高的去除效率^[58]。

4.2 停止加药后回流污泥性能分析

在工况 1 运行稳定的情况下 (大约运行 25d 后), 停止投加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 每天早上和下午取进水和化学辅助除磷工艺出水, 分析 COD_{Cr} 、TP、 PO_4^{3-} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN 浓度的变化, 研究此过程中污染物去除与停药时间之间的关系。

4.2.1 停止加药后 COD_{Cr} 的去除效果分析

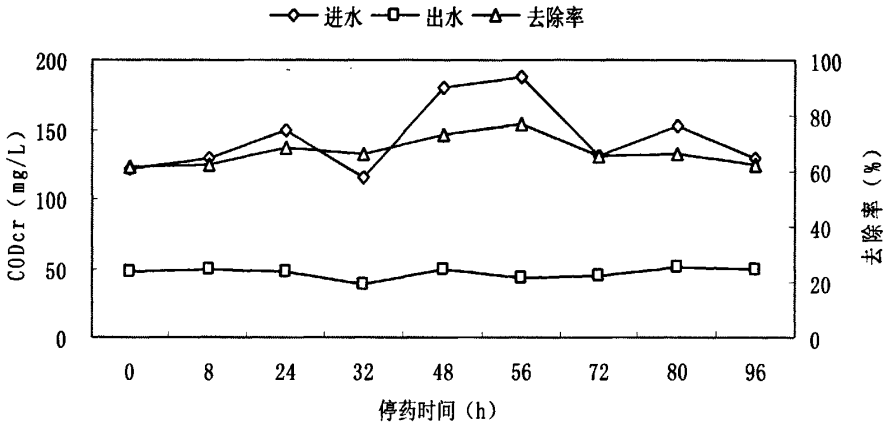


图 4-7 最佳工况停药后 COD_{Cr} 的变化

从图 4-7 可以看出,随着反应器内污泥中药剂的消耗,出水 COD_{Cr} 的质量浓度基本维持在 50mg/L 左右,去除率先升高至 77%后又降低到 62%左右。这是由于随着系统内化学药剂的消耗,对微生物的毒害作用逐渐减弱造成的。当投加量为 22mg/L 时,停止加药后,COD_{Cr} 的去除受污泥中富集的药剂影响不大,这可能是由于有机胶体颗粒主要是由污泥的吸附而去除的。

4.2.2 停止加药后 TP 和 PO₄³⁻ 的去除效果分析

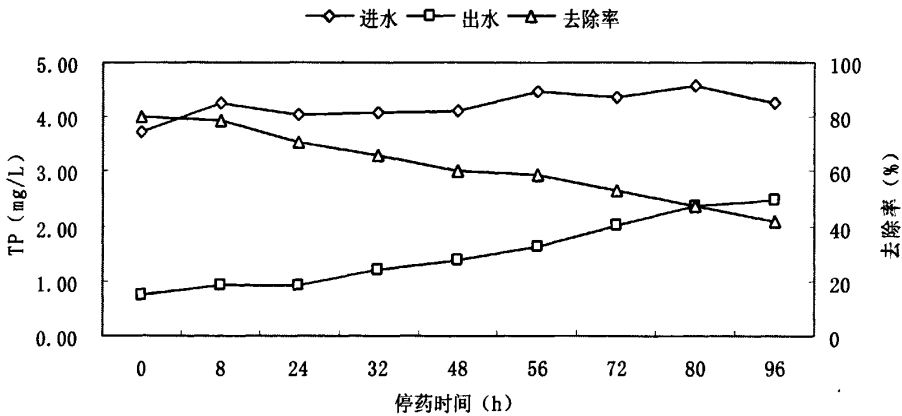


图 4-8 最佳工况停药后 TP 的变化

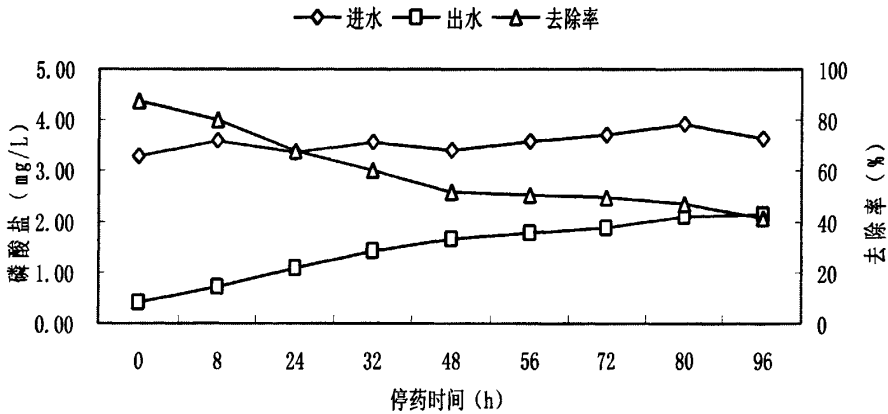


图 4-9 最佳工况停药后磷酸盐的变化

停止投加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后出水 TP 的变化如图 4-8 所示, 1#反应器内污泥富集的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与污水中的磷酸盐发生化学反应, 随着回流污泥中 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的消耗, TP 的去除率由 80%降低到 42%, 出水 TP 达到 2.35mg/L, 与 2#反应器出水 TP 基本相同, 这说明停止加药 96h 后, 1#反应器内 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 基本消耗殆尽。因此, 投加的化学药剂在污泥中存在富集现象, 一方面对进水 TP 浓度波动具有缓冲作用, 对保证了出水 TP 浓度的稳定性具有重要作用; 另一方面验证了含有 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的污泥对污染物具有良好的去除能力, 污泥回流可提高化学药剂的利用率, 减少药剂的用量^[59]。

从图 4-9 可以看出, 停止加药后, 溶解性磷酸盐的变化基本上和 TP 相似, 随着回流污泥中 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的消耗, PO_4^{3-} 的去除率由 82%降低到 40%, 出水 PO_4^{3-} 达到 2.00mg/L, 与 2#反应器出水 PO_4^{3-} 基本相同, 这也进一步证实 1#反应器内 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 基本消耗殆尽。

4.2.3 停止加药后 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 的去除效果分析

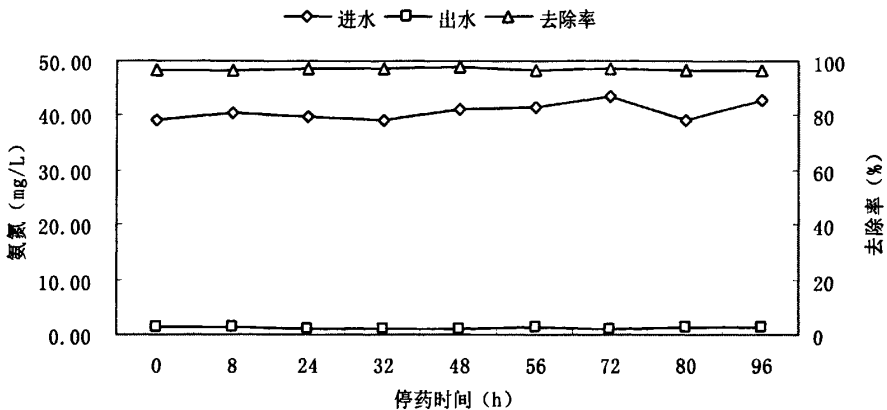


图 4-10 最佳工况停药后氨氮的变化

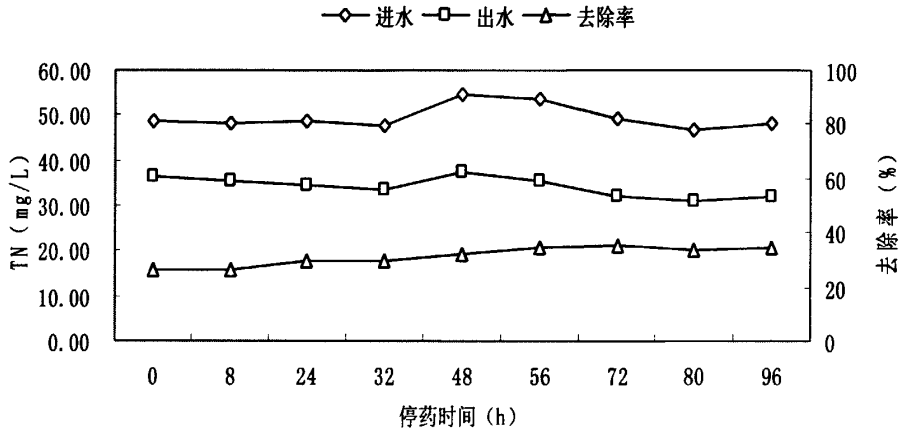


图 4-11 最佳工况停药后 TN 的变化

由图 4-10 和图 4-11 可以看出，停止加药后，随着回流污泥中 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的消耗，氨氮和 TN 的去除率都有一定程度的升高，96h 后氨氮的去除率从 96.3% 升到 96.7%，TN 的去除率从 25.9% 升至 34.3%，这说明了回流污泥中的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对硝化菌和反硝化菌存在一定的毒害作用，随着药剂的消耗，毒害作用进一步的减弱，去除率渐渐稳定下来。

4.3 沿程取样分析

为了比较化学辅助除磷工艺和纯生物脱氮除磷工艺在各个反应阶段对污染物去除效果的变化，研究化学辅助除磷反应的机理，探讨两种工艺的抗冲击负荷的能力，本试验对两种工艺进行沿程取样分析。

1#反应器在曝气池的末端加入 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，2#反应器为纯生物脱氮除磷工艺。分别在 1#，2#反应器的 2、4、5、8 格取 300mL 混合液，用离心机离心 10min 后，取上清液，同时取进水和两个沉淀池出水，检测 COD_{Cr} 、TP、 PO_4^{3-} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN 指标，检验两种工艺沿程污染物的变化情况。在试验过程中为了避免取到偏离流线的死角水，取样点设在反应池各格的中间位置。

4.3.1 COD_{cr} 的沿程分析

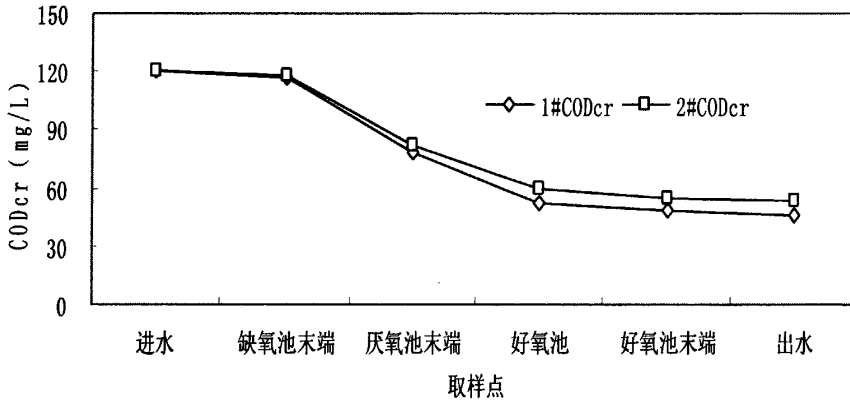


图 4-12 COD_{cr} 的沿程变化

从图 4-12 可以看出, 1#反应器沿程各取样点 COD_{cr} 的质量浓度均比 2#反应器要低 5mg/L, 这是由于随着污泥回流, 投加的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在各反应区对一些不易降解的有机物存在一定的吸附作用。

4.3.2 TP 和溶解性磷酸盐的沿程分析

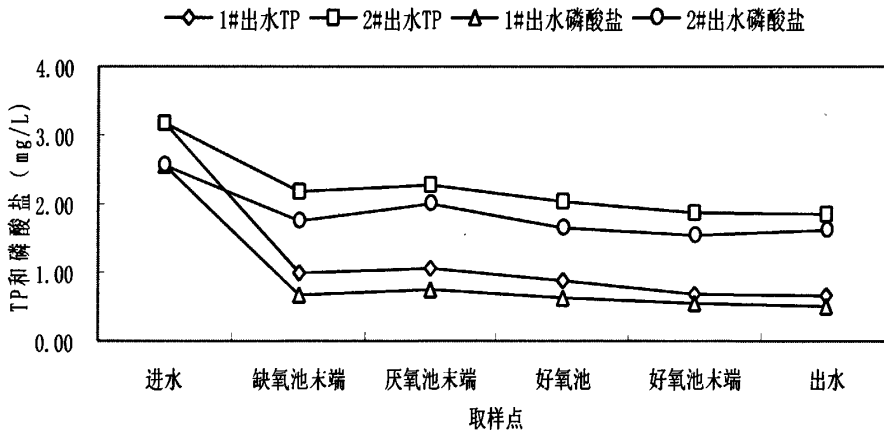


图 4-13 TP 和溶解性磷酸盐的沿程变化

从图 4-13 可以看出 1#, 2#反应池中 TP 和磷酸盐的变化情况, 1#反应器沿程各取样点 TP 的质量浓度均比 2#反应器要低 1.2mg/L, 这主要是 Fe^{3+} 与 PO_4^{3-} 生成沉淀去除的。1#, 2#反应器在各取样点间的变化趋势基本保持一致。对于 2#生物反应器来说, 进水 TP 的平均值为 3.19mg/L, 但是缺氧池末端的 TP 含量却为 2.19mg/L, 这可能是由于回流污泥中硝酸盐浓度较高, 在易降解有机物浓度较高的条件下发生了磷的吸收现象。厌氧

池末端位置出现了一定的释磷现象,进入好氧区后,开始吸收磷,在好氧池末端吸磷已基本完成^[60]。磷酸盐的变化规律基本和 TP 一致。

4.3.3 NH₃-N 和 TN 的沿程分析

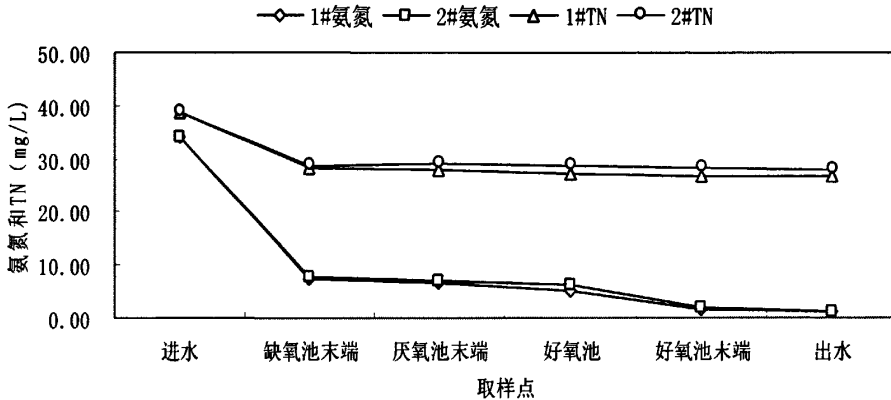


图 4-14 氨氮和 TN 的沿程变化

从图 4-14 可以看出,两种工艺在缺氧、厌氧阶段,氨氮和 TN 浓度变化不大,在好氧曝气阶段(DO 浓度控制在 1~4mg/L),氨氮浓度呈不断下降的趋势,曝气结束后 NH₃-N 的浓度接近 0.5mg/L。好氧池前端各点,1#反应器沿程各取样点 NH₃-N 的质量浓度均比 2#反应器约低 0.5mg/L,主要是由于 FeCl₃·6H₂O 对一些难降解的氮类污染物吸附去除的,好氧池到出水口各点,1#, 2#反应器 NH₃-N 浓度大致不变。TN 的变化规律基本和氨氮一致。

4.4 辅助除磷与前置除磷、后置除磷对比试验

4.4.1 辅助除磷和前置除磷的对比分析

在试验装置稳定运行的情况下,取进水 2L,加入 8.8mg FeCl₃·6H₂O,前置除磷后模拟生物反应过程,检测出水中 TP 含量,比较辅助除磷与前置除磷的除磷效果。具体步骤如下:

①配制 11.11g/L FeCl₃·6H₂O 溶液。

②取进水 2L 倒入 2000mL 的大烧杯中,加入 11.11g/L FeCl₃·6H₂O 溶液 3.834mL,在磁力搅拌器上快速搅拌 2min 慢速 2min 后,静置 30min 取其上层清液,将上层清液倒入污泥浓度为 1000mg/L 大烧杯中,模拟缺氧、厌氧和好氧的生物反应过程,在磁力搅拌

器上慢速搅拌 4h，曝气 4h。在生物反应过程中，每个 2h 取一次 150mL 水样，快速用离心沉淀机离心后取其上层清液，用钼酸铵分光光度法在 700nm 波长，30mm 比色皿测其吸光度，根据标准曲线 $y=(33.915 \times A + 0.0703)/2$ 计算水样中磷的含量。

③试验数据记录及分析讨论

经过测量后的试验数据如下表 4-1 所示

表 4-1 试验数据

水样	进水	前置沉淀后	缺氧段	厌氧段	曝气 2h	生物出水
吸光度	0.283	0.159	0.203	0.210	0.107	0.088
TP (mg/L)	4.83	2.73	3.48	3.60	1.85	1.53
除磷率 (%)		43.5%				68.3%

结果分析见图 4-15。

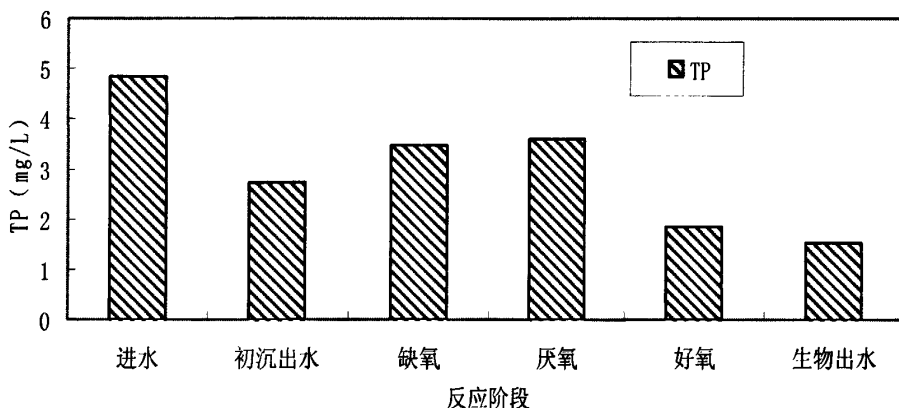


图 4-15 前置沉淀 TP 的变化

从图 4-15 可以看出，对于 TP 浓度为 4.83mg/L 的原水，先经过前置除磷（投加量为 22mg/L）后，经过模拟的生物反应过程，出水 TP 浓度为 1.53mg/L，而该原水样经过辅助除磷后出水 TP 浓度为 0.93mg/L，去除率为 80.7%，比前置除磷高出 12.4%个百分点，由此可以看出辅助除磷明显优于前置除磷。

4.4.2 辅助除磷和后置除磷的对比分析

取经过 2#倒置 A²/O 反应器工艺处理后的生物出水 4L，加入 FeCl₃·6H₂O 溶液，模拟后置除磷过程，比较后置除磷和辅助除磷的除磷效果。具体步骤如下：

①配制 11.111g/L FeCl₃·6H₂O 溶液。

②取八只 1000mL 的大烧杯，分别加入 2#反应器出水水样 500mL，接着八只烧杯中分别加入 11.111g/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液 0.43, 0.877, 1.316, 1.755, 2.194, 2.633, 3.072, 3.51mL，在磁力搅拌器上快速搅拌 2min 慢速 2min 后，静置 30min 取其上层清液，用钼酸铵分光光度法在 700nm 波长，30mm 比色皿测其吸光度，根据标准曲线 $y=(33.915 \times A + 0.0703)/2$ 计算水样中总磷的含量。

③试验数据记录及分析讨论

经过测量后的试验数据如表 4-2 所示。

表 4-2 试验数据

二沉池出水 TP: 2.85mg/L								
质量	4.88	9.75	14.6	19.5	24.4	29.3	34.1	39.0
吸光度	0.161	0.136	0.133	0.125	0.118	0.083	0.058	0.12
含量	2.77	2.34	2.29	2.15	2.04	1.44	1.02	2.07

结果分析见下图 4-16。

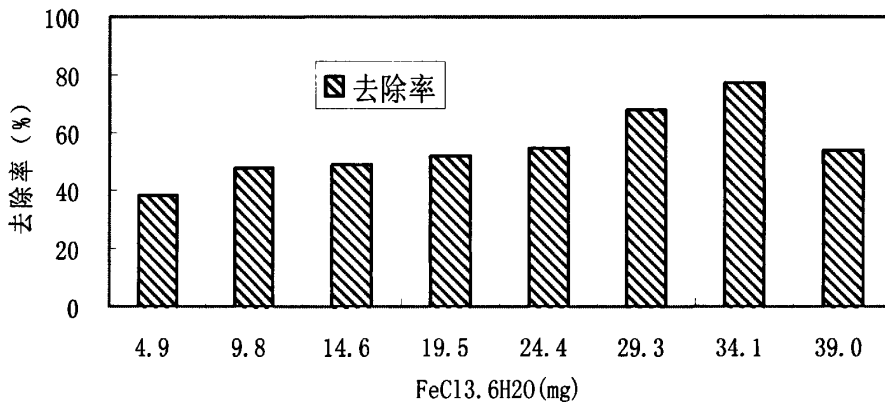


图 4-16 不同投加量对除磷率的影响

从图 4-16 可以看出，随着 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量的不断增加到 34.1mg/L，水样总磷达到一个最低值 1.02mg/L 左右，而后随着投加量的增加，总磷又开始升高。这是因为 Fe^{3+} 离子之间存在一个最佳的物质的比，由试验数据得出： $[\text{Fe}]/[\text{P}]=4$ （质量比）时，沉淀物质的量最大，大于或小于这个质量比，试验所得的沉淀量都要小于最大沉淀量。因此出水总磷含量由减少开始增加。

当投加量为 22mg/L 时，水样总磷大约为 2.11mg/L，但是此时原水（TP 为 4.47mg/L）经过辅助除磷工艺（相同的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投药量）处理后出水总磷为 0.76mg/L，去除率为

83.0%，远远高于经过后置除磷的 52.8%，这说明了生物和化学作用存在着一定的协同作用，在生物反应器中投加三氯化铁具有协同作用的原因可能是：化学药剂是连续投加的，在反应器内产生金属蓄积，除了形成 FePO_4 外，还会形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，对磷产生吸附，意味着除磷可有效进行^[61]；污泥中沉积的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 起到了循环作用^[62]；而且细胞外高分子（EPS）含有相当数量的磷（17%~30%）^[63]， $\text{Fe}(\text{III})$ 会与 EPS 作用，并对生物作用有一定贡献^[64]；此外，Fe 也是微生物生长所需要的一种微量元素。适量的 Fe 会促进微生物的生长，即在曝气池中投加铁盐时生物作用和化学作用同时存在。生物作用有助于化学药剂消耗量的降低（即生物协同作用）^[65]。同时，辅助除磷法出水中总铁的质量浓度远小于后置沉淀法，这是由于将药剂投加到生物反应器中后，由于生物和化学作用同时存在，一般微生物表面带有负电荷，很容易同带正电荷的 Fe^{3+} 结合，减少了出水中的 Fe^{3+} 浓度，同时也改善了污泥沉降性能^[66]。

综合比较辅助除磷法和后置除磷法两种工艺，辅助除磷不仅对 TP 的去除率明显高于后置除磷法，出水中铁质量浓度较低，而且运行费用较低，无须增加后置除磷所需一套混凝、沉淀设备，因此，在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 22mg/L 时，辅助除磷明显优于后置除磷。

4.5 其它因素对化学辅助除磷工艺影响分析

4.5.1 水温

水温对沉淀效果有明显的影响，一方面，无机盐类药剂的水解过程是吸热反应，水温较低时，水解速度缓慢，影响胶粒的脱稳。另一方面，水的粘度与水温有关，水温较低时，水的粘度较大，胶粒间的碰撞几率减小，不利于已脱稳胶粒的相互絮凝，影响絮体的形成过程。崔洪升、桑义敏和吴成强等人采用二级生物法处理城市污水，其研究也发现，与常温运行时相比，低温运行时活性污泥所携带的负电荷少而具有更高的亲水性，胞外分泌物含有更多的粘性物质，污泥沉降性能下降，影响系统对污染物的去除效果。在前 10 个工况试验中，其工况安排均在水温高于 12℃ 时进行，但低温条件下污染物的去除效果也是考察某个污水处理工艺性能稳定的必要因素。

从表 4-3 中可以看出，低温工况期间（工况 11），在 TP 达标的情况下（ $< 1\text{mg/L}$ ），化学辅助除磷工艺对 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、SS、TP 和 PO_4^{3-} 的平均去除率分别为 60.8%，23.9%，22.2%，95.1%，79.2% 和 74.1%，与常温工况 1（工况 1 与工况 11 除水温、投药

量外，其它主要工艺运行参数相同），忽略进水水质、投药量对各项污染物去除效果造成的差异，低温时 TP、 PO_4^{3-} 、SS 的去除效果变化不明显， COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN 的去除效果明显降低。这主要是由于一方面低温时混合污泥质量浓度较低，微生物较少，另一方面由于水温较低，微生物的活性不高，硝化和反硝化反应不完全造成的造成的。

表 4-3 工况 11 和工况 1 对污染物去除效果的对比

低温工况（工况 11）				常温工况（工况 1）			
	进水	出水	去除率		进水	出水	去除率
COD_{Cr} （mg/L）	239.89	94.0	60.8%	COD_{Cr} （mg/L）	240.9	66.0	72.6%
$\text{NH}_3\text{-N}$ （mg/L）	35.31	26.88	23.9%	$\text{NH}_3\text{-N}$ （mg/L）	37.62	13.96	62.9%
TN（mg/L）	44.26	34.42	22.2%	TN（mg/L）	45.77	31.10	32.1%
SS（mg/L）	142	7	95.1%	SS（mg/L）	125	6	95.5%
TP(mg/L)	3.70	0.77	79.2%	TP(mg/L)	4.36	0.82	81.2%
PO_4^{3-} (mg/L)	2.51	0.65	74.1%	PO_4^{3-} (mg/L)	2.92	0.65	77.7%

4.5.2 pH 值

在化学反应中，溶液 pH 值不但影响化学药剂的水解形态，它还影响化学药剂和其它化学成分在溶液中的吸附特性，进而也影响胶粒的稳定性。pH 值对生物体的形成也有较大的影响，其可以通过改变酸碱度来改变微生物胞外聚合物和胶体颗粒的表面电荷，并具有电中和能力。试验过程中，定期检测两套试验装置的进、出水 pH 值，见表 4-4 所示。

表 4-4 反应器中水样 pH 的变化

日期（年.月）	进水 pH	1#反应器出水 pH	2#反应器出水 pH
06.12	7.71	8.02	8.12
07.01	7.67	7.94	8.09
07.02	7.78	7.99	8.12
07.03	7.55	7.70	7.62
07.04	7.13	7.39	7.35
07.05	7.41	7.51	7.48
07.06	7.33	7.47	7.38

07.07	7.25	7.33	7.40
07.08	7.17	7.25	7.19
07.09	7.41	7.65	7.57
07.10	7.52	7.69	7.61

从表 4-4 中可以看出, 试验期间, 进水 pH 值为 7.13~7.78, 接近中性, 符合典型的城市生活污水 pH 值; 1#, 2#反应器出水的 pH 值变化不明显, 这说明, 污泥回流和化学药剂的水解对化学辅助除磷工艺的 pH 值影响不大。

4.6 小结

(1) 与单纯生物脱氮除磷工艺平行对比试验数据表明: ①投加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对污水除磷有很好的效果, 而且出水水质比较稳定, 受进水水质影响不大; ②当曝气池末端投加 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时, 与单纯生物脱氮除磷工艺相比, 化学辅助除磷工艺对 TP 、 PO_4^{3-} 和 SS 的去除率分别提高了 36.0%、52.7%、5.6%、 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 的去除率无明显差别, 并且出水 TP 达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002) 一级 B 的要求 ($< 1\text{mg/L}$); ③增加化学辅助除磷工艺, 可在充分发挥生物脱氮除磷作用的基础上, 解决其存在的局限性, 有效提高 TP 的去除效率, 确保出水水质达到排放要求。

(2) 停止投加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后, 随着回流污泥中 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的消耗, COD_{Cr} 去除率由 60%升高至 77%后又降低到 62%, TP 的去除率由 80%降低到 42%, PO_4^{3-} 的去除率由 82%降低到 40%, 氨氮的去除率从 96.3%升到 96.7%, TN 的去除率从 25.9%升至 34.3%。这表明投加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 辅助除磷的效果是十分明显的, 并且随着系统内化学药剂的消耗, 对微生物的毒害作用逐渐减弱造成的 COD_{Cr} 、氨氮、 TN 的去除率有所上升。

(3) 沿程取样试验, 通过与生物脱氮除磷工艺平行对比得出: 加药反应器各取样点 COD_{Cr} 、 TP 、 PO_4^{3-} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 TN 比纯生物反应器分别低 5mg/L、1.2mg/L、1.1mg/L、0.5mg/L、2mg/L。这说明投加的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在除磷方面起到重要作用, 同时对一些难降解的污染物有一定的吸附效果。

(4) 当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 22mg/L 时, 原水 (TP 为 4.83mg/L) 先经过前置除磷后, 经过模拟生物反应过程, 出水 TP 浓度为 1.53mg/L, 去除率为 68.3%, 而该水样经过辅助除磷后出水 TP 浓度为 0.93mg/L, 去除率为 80.7%, 比前置除磷高出 12.4%个百分点; 生物池出水 (TP 为 2.85mg/L) 经过模拟后置除磷后, 出水 TP 浓度为 2.11mg/L, 去

除率为 52.8%，而原水经过辅助除磷后出水 TP 浓度为 0.76mg/L，去除率为 83.0%，比前置除磷高出 30.2%个百分点，由此可以看出协同除磷明显优于前置除磷和后置除磷。

(5) 由于化学药剂协同作用，不同温度对 TP、 PO_4^{3-} 、SS 的去除效果变化不明显，低温（ $< 10^\circ\text{C}$ ）时 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN 的去除效果明显降低。这主要由于低温时微生物较少和活性较低造成的；污泥回流和化学药剂的水解对化学辅助除磷工艺的 pH 值影响不大，出水 pH 值接近中性，能够实现达标排放。

第五章 化学辅助除磷工艺污泥处理分析

在污水化学除磷设计中,不管是处理厂新建还是现有处理厂的更新改造,都必须认真考虑污泥的处理处置费用问题。这是由于污水处理厂除磷运行中污泥数据变化较大,并且不稳定,预测除磷运行中污泥的产率和性质非常困难和复杂。

在现有污水处理厂更新改造为化学辅助除磷工艺的设计中,污泥处理问题是一个严峻的挑战。在水线中投加化学药剂进行辅助除磷,虽然相对简单直接,仅用少量的投资就可以实现,但是化学药剂的投加会使沉淀污泥的产量增加、浓度降低,可能增加污泥浓缩、脱水、消化和最终处置的难度。同时,因投加化学药剂后可能对污泥消化在挥发性固体降解率和沼气产率方面有不利影响,需进行深入研究。

受试验时间和条件的限制,本课题只做污泥沉降性能试验、污泥消化试验和污泥比阻试验,对投加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的化学辅助除磷工艺剩余污泥和单纯生物脱氮除磷工艺剩余污泥特性进行简单的对比分析,为工程设计及运行提供参考。

5.1 污泥消化试验

在试验现场取两套反应器的回流污泥加入 1~14#玻璃柱(直径 7cm,长 66cm)中,置于玻璃柱架上,如图 5-1 所示,1#、2#、3#和 4#玻璃柱模拟好氧消化反应,5#~14#玻璃柱模拟厌氧消化反应,其中 1#、2#、5#、6#、7#、8#、9#玻璃柱加入化学辅助除磷工艺的回流污泥(MLSS 为 2436mg/L),3#、4#、10#、11#、12#、13#、14#玻璃柱加入单纯生物脱氮除磷工艺的回流污泥(MLSS 为 2385mg/L)。好氧消化由电磁式空气泵提供好氧环境,厌氧消化通过将玻璃柱的两端用橡皮塞堵住并且水封来模拟厌氧环境。污泥好氧消化时,分别于 0h、8h、24h、32h、48h、56h 时取 1#(或 2#)、3#(或 4#)玻璃柱内的污泥混合液 100ml 检测 MLSS,考察污泥减量化的变化情况,并且于 0h、24h、48h、72h、96h、120h 时取混合液 100ml,快速离心后取上清液,检测 TP 的浓度,考察好氧消化时 TP 的释放情况。污泥厌氧消化时,分别于 0h、24h、48h、72h、96h、120h 时取 5#~14#玻璃柱内的污泥混合液 100ml 检测 MLSS,考察污泥减量化的变化情况,同时取混合液 100ml,快速离心后,取上清液,检测 TP 的浓度,考察厌氧消化时 TP 的释放情况。化学辅助除磷工艺回流污泥记为 1#,生物脱氮除磷工艺回流污泥记为 2#。

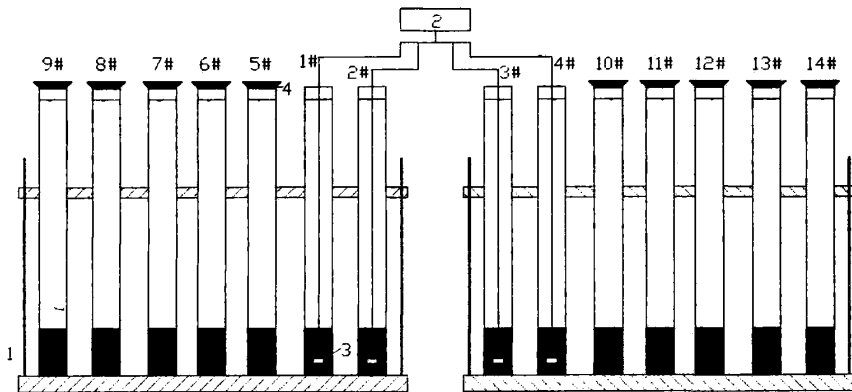


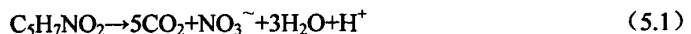
图 5-1 污泥消化试验装置示意图

1-支架；2-电磁式空气泵；3-曝气砂头；4-橡皮塞；1#-14#有机玻璃柱

5.1.1 污泥减量化试验

(1) 污泥好氧消化试验

污泥的好氧消化机理是促使活性污泥进入内源呼吸阶段，通过自身氧化降低污泥中的有机物的含量，使污泥达到稳定化。其反应方程式如下：



污泥好氧硝化试验数据如图 5-2 所示。

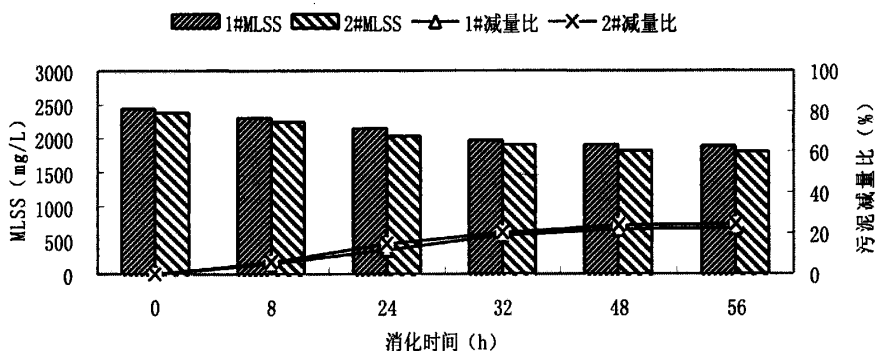


图 5-2 好氧消化时污泥浓度和减量比的变化

从图 5-2 中可以看出，随着好氧消化的进行，化学辅助除磷工艺的污泥浓度从 2436mg/L 降低为 1885mg/L，生物脱氮除磷工艺的污泥浓度从 2385mg/L 降低到 1798mg/L。好氧硝化 48h 后，污泥浓度基本稳定下来。从污泥的减量比上来看，1#减量比始终低于 2#减量比 1~3 个百分点，这说明投加 22mg/L $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 对污泥好氧消化产

生一定的影响。

(2) 污泥厌氧消化试验

厌氧消化是对污泥进行稳定处理的常用方法，一般认为当污泥中挥发性固体的含量降低 40% 左右即认为达到污泥的稳定。目的是使污泥固体总量减少，减少了后续污泥处理费用。污泥好氧硝化试验数据如图 5-3 所示。

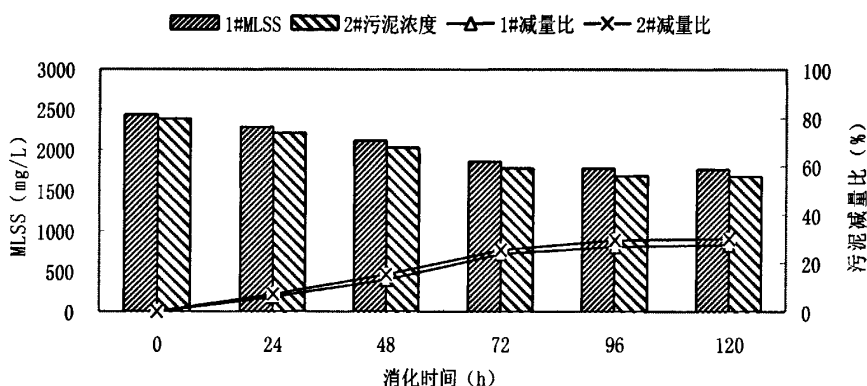


图 5-3 厌氧消化时污泥浓度和减量比的变化

从图 5-3 中可以看出，随着厌氧消化的进行，化学辅助除磷工艺的污泥浓度从 2436mg/L 降低为 1763mg/L，生物脱氮除磷工艺的污泥浓度从 2385mg/L 降低到 1673mg/L。从污泥的减量比上来看，1#减量比始终低于 2#减量比 2~4 个百分点，这说明 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对污泥厌氧消化产生一定的影响。

总之，无论是好氧消化还是厌氧消化，在曝气池中投加 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 都会对污泥消化有不利的影 响，主要表现在挥发性固体降解率和产期率的降低。污泥生物降解性降低的原因可能是有机基质与絮凝性絮体发生缔合，覆盖并封闭了一部分有机物，使这部分有机物不易被微生物或胞外酶接近或水解^[4]。从减量化效率上来讲，最佳的消化时间为 48h（好氧），96h（厌氧）。

5.1.2 污泥消化时上清液中 TP 的变化

(1) 污泥好氧消化

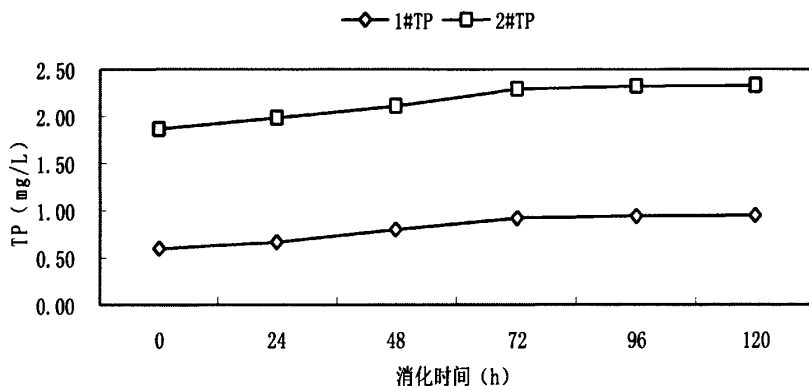


图 5-4 好氧消化时 TP 的释放情况

从图 5-4 中可以看出，随着污泥好氧消化的进行，化学辅助除磷工艺污泥的上清液中，TP 浓度从 0.59mg/L 上升到 0.95mg/L，生物脱氮除磷工艺中污泥上清液中 TP 浓度从 1.87mg/L 上升到 2.33mg/L，72h 后污泥中的 TP 释放基本完成，污泥中的 TP 的最大释放速率分别为 0.011mg/h，0.015mg/h。虽然两种工艺都存在着 TP 的释放问题，但是化学辅助除磷工艺污泥中 TP 的释放速率小于纯生物工艺，并且消化过程中上清液中 TP 浓度始终低于《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 B 的要求。

(2) 污泥厌氧消化

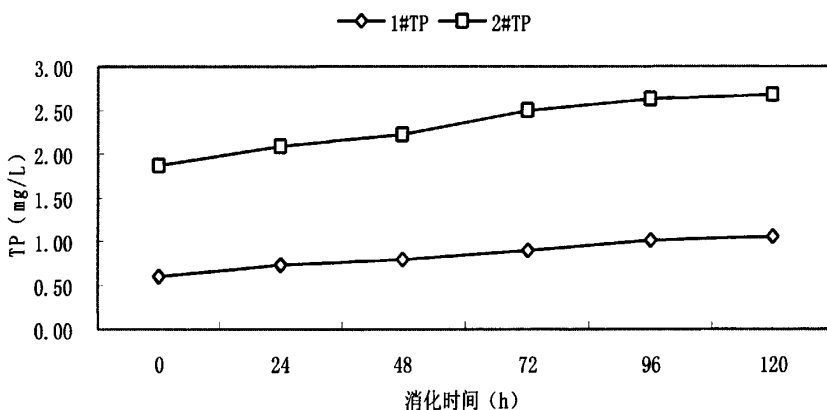


图 5-5 厌氧消化时 TP 的释放情况

从图 5-5 中可以看出，随着污泥厌氧消化的进行，化学辅助除磷工艺污泥上清液中 TP 浓度从 0.59mg/L 上升到 1.05mg/L，生物脱氮除磷工艺中污泥上清液中 TP 浓度从 1.87mg/L 上升到 2.68mg/L，96h 后污泥中的 TP 释放基本完成，污泥中 TP 的最大释放速率分别为 0.014mg/h，0.023mg/h。两种工艺都存在着 TP 的释放问题，但是化学辅助除磷工艺污泥中 TP 的释放速率小于纯生物工艺，并且消化过程中上清液中 TP 浓度基本达到

《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 B 的要求。

在污泥消化过程中，两种工艺都存在污泥中 TP 的释放问题，但是化学辅助除磷工艺的污泥中 TP 释放量和释放速率较小。与好氧消化相比，厌氧消化污泥中 TP 的释放量和释放速率相对较高，但是好氧消化需要大量供氧，能耗较大，运行费用高。因此，从污泥中 TP 的释放情况和能耗上来分析，最佳的污泥稳定方式是厌氧消化。

5.1.3 污泥处理时的控制措施

妥善处理富磷污泥，避免污泥处理过程中磷从污泥中再次释放并随上清液带回污水中。具体措施有：

(1) 对于采用污泥浓缩、消化方法处理污泥的污水处理厂，应加强污泥管理，使剩余污泥及时脱水，并在污泥浓缩、消化和脱水时投加一定量的化学除磷剂（如聚合氯化铝、铁盐等）进行局部化学除磷处理，将磷封闭在污泥中。

(2) 在工艺的运行过程中，合理控制污泥厌氧消化时的停留时间（SRT）。随着工艺运行的 SRT 由短到长，污泥中所吸收的磷的释放量明显增加，造成浓缩池上清液和污泥脱水液中磷浓度很高，而这部分水回流至污水处理系统的前端会增加系统的磷负荷^[67]，因此，应重视厌氧污泥停留时间的控制，避免磷从污泥中再次释放。

(3) 新建污水厂的污泥处理，可取消污泥浓缩池和消化池，采用污泥浓缩脱水一体化设备处理。该类设备可将含水率为 99.5% 以下的污泥脱水至含水率约 75%~80% 的泥饼，从而避免了污泥中磷的厌氧释放。

(4) 将污泥重力浓缩改为好氧条件下的气浮浓缩，可有效防止厌氧放磷。

(5) 重视二沉池的运行管理，避免二沉池产生死角，使二沉池底部污泥层较低，以免二沉池污泥因停留时间过长而厌氧放磷^[68]。

5.2 污泥比阻试验

污泥比阻是表示污泥过滤特性的综合性指标。它主要用来衡量污泥脱水的难易程度，反映了水分通过污泥颗粒所形成的泥饼层时所受阻力的大小。不同的污泥种类，其比阻差别较大。污泥比阻愈大，过滤性能愈差。一般来说，比阻小于 $1 \times 10^{11} \text{m/kg}$ 的污泥易于脱水，大于 $1 \times 10^{13} \text{m/kg}$ 的污泥难于脱水。污泥比阻的计算公式为 $R=2PA^2 \cdot b/(\mu \cdot w)$ ，其中，R-污泥比阻 (mg/kg)；P-过滤压力 (MPa)；A-过滤面积 (m^2)； μ -滤液粘度 ($\text{kg} \cdot \text{s/m}^2$)；

b-以过滤时间 t 与滤液体积 V 的比值为横坐标, V 为纵坐标的斜率值, $s.m^{-6}$; w-滤过单位体积滤液在过滤介质上截留的干固体质量, kg/m^3 , $w=C_{\mu} \times C_0 / (C_{\mu}-C_0)$ 。

本试验分别在现场取浓缩后的 1#, 2#反应器回流污泥, 1#工艺为曝气池末端投加 $22mg/L$ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 2#工艺为单纯生物脱氮除磷工艺, 测量初始污泥浓度后, 在图 5-6 所示的试验装置上进行污泥比阻试验。 $P=35.5KPa$, $A=33.17 \times 10^{-4}m^2$ 。试验结果见表 5-1。

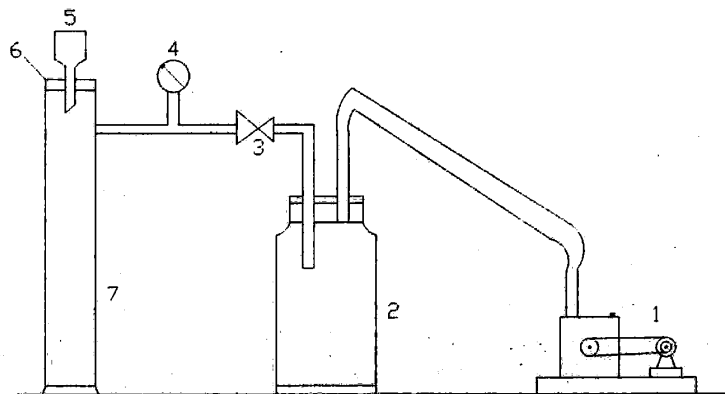


图 5-6 比阻试验装置图

1.真空泵; 2.吸滤瓶; 3.真空泵调节阀; 4.真空表; 5.布式漏斗; 6.吸滤垫; 7.计量管; 8.秒表

表 5-1 污泥比阻的试验数据

泥样	污泥浓度 $g.L^{-1}$	污泥含固率 $C_0\%$	泥饼含固率 $C_{\mu}\%$	泥饼含水率 $\%$	粘滞性 $/N.S.m^{-2}$	斜率 b/ $10^{12}s.m^{-6}$	比阻 R/ $10^{12}.m.kg^{-1}$
1#污泥	8.5	0.85	11.8	89.2	1.3	0.11	7.1
2#污泥	7.3	0.73	6.6	93.4	1.2	0.15	11.7

从表 5-1 可以看出, ①1#污泥比阻低于 2#污泥比阻。说明反应器中投加的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 可能在污泥结构中起“骨架作用”, 增强了污泥絮体的强度, 降低了污泥塑性, 维持了滤液通道, 从而降低了污泥比阻。②与 2#污泥相比, 1#污泥单位滤液所产生的干污泥重量 (泥饼含固率) 有所升高, 这说明投加 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 会带来较为明显的污泥含固率的升高。③当 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 投加量为 $22mg/L$ 时, 脱水污泥泥饼的含水率和 b 值较 2#污泥有所降低。根据公式 $V_1/V_2=C_0/C_{\mu}$, 1#污泥含水率由 99.15%降低到 89.2%时, 脱水后污泥体积减小为原来的 1/13.88; 2#污泥含水率由 99.27%降低到 93.4%时, 脱水后污泥体积减小为原来的 1/9.04, 这说明了在曝气池末端投加 $22mg/L$ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 后污泥脱水前后体积变化较小。

总之, 在曝气池末端投加 $22mg/L$ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 后, 污泥比阻和脱水污泥泥饼的含水

率有所降低，改善了污泥脱水性能，这可能是由于铁盐的投加增强了污泥絮体的强度和降低了污泥塑性造成的，但是投药后的污泥脱水前后的体积变化较小。由于污泥的浓缩和脱水性能因厂而异，建议设计化学辅助除磷设施之前通过中试或生产性试验评价辅助除磷对污泥浓缩和脱水性能的影响。

5.3 污泥沉降性能试验

污泥沉降性能是活性污泥工艺正常运行的先决条件之一。污泥的沉降性能表现在两个方面污泥体积指数（SVI）和污泥沉淀后上清液中的 SS 浓度，而 SVI 可以用来判别是否或将要发生污泥膨胀，一般认为，SVI>150mg/L 时，污泥沉降性能变差，污泥膨胀很有可能发生；SVI<150mg/L 时，污泥沉降性能良好。因此，SVI 对工艺运行控制具有重要的指导意义。

污泥体积指数（SVI，单位 mL/g）的测试方法为：①用 100mL 规格的量筒在曝气池的出口处取 100mL 混合液；②记录 30min 后活性污泥的体积 V（mL）；③测量所取混合液的 MLSS（mg/L）；④按下式计算： $SVI=10000 \times V/MLSS$ 。

本试验分别在现场取 1#，2#反应器混合液，1#工艺为曝气池末端投加 22mg/L $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ，2#工艺为生物脱氮除磷工艺。MLSS 及 SVI 测定结果如图 5-7 所示。

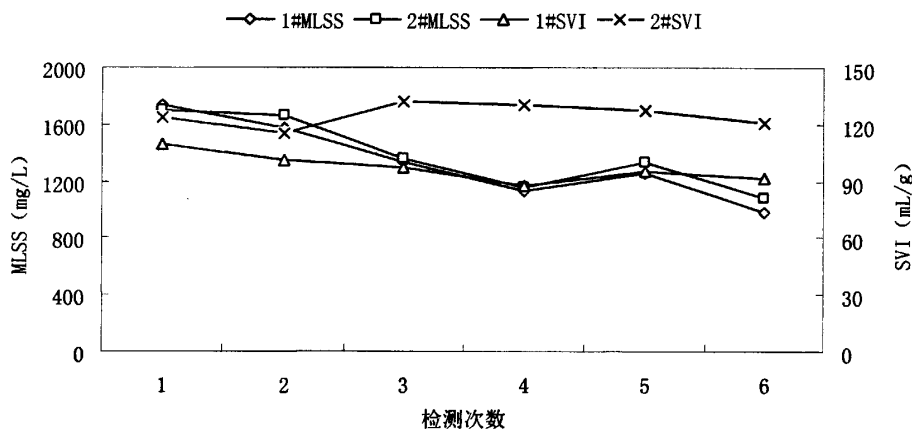


图 5-7 污泥沉降性能的变化

从图 5-7 中可以看出，化学辅助除磷工艺（1#）和原生物脱氮除磷工艺（2#）的 MLSS 的平均值分别为 1338mg/L 和 1381mg/L，SVI 的平均值分别为 97mL/g 和 124mL/g。1# 和 2# 的 MLSS 基本一致；1# 的 SVI 值低于 2# 的 SVI 值，但是二者都低于 150mL/g，这说明在本试验中剩余污泥的沉降性能良好。当在曝气池末端投加 22mg/L $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 后，

SVI 显著降低, 这说明, 投加 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 有利于控制活性污泥膨胀。

5.4 小结

(1) 污泥消化试验数据表明: ①无论是好氧消化还是厌氧消化, 在曝气池中投加 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 都会对污泥减量化产生不利的影响; ②无论是好氧消化还是厌氧消化, 两种工艺消化污泥都存在 TP 释放问题, 但是好氧消化时, 化学辅助除磷工艺污泥中 TP 的最大释放速率分别为 0.011mg/h, 低于单纯生物工艺 (0.015mg/h); 厌氧消化时化学辅助除磷污泥中 TP 的最大释放速率分别为 0.014mg/h, 低于单纯生物工艺 (0.023mg/h), 并且化学辅助除磷工艺两种不同的消化方式上清液中 TP 浓度都基本达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 B 的要求。

(2) 在曝气池末端投加 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时, 剩余污泥比阻为 $7.1 \times 10^{12} \text{m/kg}$, 相对于未加药的剩余污泥 ($11.7 \times 10^{12} \text{m/kg}$), 污泥比阻和脱水污泥泥饼的含水率有所降低, 污泥脱水性能有所改善, 但是投药后的污泥脱水前后体积变化较小。

(3) 在曝气池末端投加 22mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时, 混合液污泥体积指数 (SVI) 平均值为 97mL/g, 相对于未加药的混合液 (124mL/g), SVI 值有所降低, 这说明投加 22mg/L 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 有利于控制活性污泥膨胀。

第六章 结论和建议

6.1 结论

本试验采用两套平行对比倒置 A^2/O 反应器处理济南市城市污水,通过在反应器中投加 4 种化学药剂 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 、PAFC、PAC,研究在不同药剂种类、投加点以及药剂投加量条件下的系统脱氮除磷效果,确定最佳投加药剂、最佳投加量以及最佳投加点;探索化学辅助除磷与生物除磷之间的协同效应,提高系统对磷的去除效率;结合烧杯试验,对化学辅助除磷工艺污泥沉降性能、剩余污泥的消化和脱水性能进行分析。试验研究得出如下结论:

(1) 通过与生物脱氮除磷工艺平行对比试验分析,得出在曝气池末端投加 $22mg/L$ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 的情况下,对 SS、TP、 PO_4^{3-} 的去除率分别提高了 5.6%、36.0%、52.7%, COD_{Cr} 、 NH_3-N 和 TN 的去除率变化不明显,并且处理后的出水 TP 达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002) 一级 B 的要求 ($<1mg/L$)。该方法的化学除磷剂投配比为 1: 1 (Fe/P 的摩尔比为 1), 低于传统化学除磷工艺的 1.5: 1。这说明可以用较少的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 消耗量获得较好的除磷效果,具有一定的应用价值。

(2) 通过在曝气池末端投加不同质量的化学药剂 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、PAFC、PAC) 的试验分析,得出投加量与污染物的去除率为非线性关系,化学作用和生物作用并不是简单的叠加,而是一种协同作用。在满足出水 TP 达标的情况下,三种药剂都存在最经济投加量,分别是 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ($22mg/L$)、PAFC ($41mg/L$)、PAC ($43mg/L$)。

(3) 在曝气池末端分别加入 4 种不同辅助除磷药剂 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 、PAFC、PAC 的 Fe/Al: P 的摩尔比均为 1: 1) 时,得出其对 TP 的去除率分别为 78.0%、71.3%、58.7%、52.7%,对 PO_4^{3-} 去除率分别 79.6%、73.3%、62.5%、57.5%,对 COD_{Cr} 、 NH_3-N 、TN 和 SS 的去除无明显差别,可见 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 取得了较好的除磷效果,但由于铁盐价格相对便宜,不存在对人体潜在的危害,所以辅助除磷时采用 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 种类较优。

(4) 在曝气池末端投加 $22mg/L$ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 时,其对 COD_{Cr} 、TP、 PO_4^{3-} 、 NH_3-N 、TN、SS 去除率分别为 73.6%、79.7%、84.0%、96.9%、30.8%、96.6%,在厌氧池末端投加 $22mg/L$ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 时,其对 COD_{Cr} 、TP、 PO_4^{3-} 、 NH_3-N 、TN、SS 去除率分别为 69.7%、

73.2%、75.7%、97.0%、30.4%、93.3%。可见，曝气池末端投加对 COD_{Cr} 、TP、 PO_4^{3-} 、SS 的去除率比厌氧池末端投加分别提高了 3.9%、6.5%、8.3%、3.3%，对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 的去除率基本保持不变，在曝气池末端投加明显优于在厌氧池末端投加。

(5) 低温工况 ($2^\circ\text{C}\sim 9^\circ\text{C}$) 运行时，在曝气池末端需要投加 $24\text{mg/L FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (投配率为 1: 1.2)，出水 TP 才能够满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002) 一级 B 的要求，对 COD_{Cr} 、TP、 PO_4^{3-} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、SS 的去除率分别为 60.8%、79.2%、74.1%、23.9%、22.2%、95.1%，与单纯生物脱氮除磷工艺相比，TP、 PO_4^{3-} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、SS 的去除效率明显提高，这是由于反应器中加入的 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 高效除磷和对一些污染物的吸附造成的。与常温工况 1 相比， COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN 的去除效果明显降低，药剂投加量高于常温工况，这是由于低温时污泥中微生物较少和微生物活性较弱造成的。

(6) 在 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 22mg/L 时，通过与模拟的前置除磷、后置除磷对比分析，得出辅助除磷工艺与前置除磷工艺对 TP 的去除率分别为 80.7%与 68.3%，辅助除磷工艺与后置除磷工艺对 TP 的去除率分别为 83.0%与 52.8%，可见，辅助除磷明显优于前置除磷和后置除磷，其除磷效率分别提高了 12.4%，30.2%。这说明了生物和化学除磷存在着一定的协同作用。

(7) 通过对加入 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后的污泥与单纯生物脱氮工艺污泥的消化试验对比分析，得出如下结论：无论是好氧消化还是厌氧消化，加药后对污泥的稳定化都存在一定的影响；好氧消化时，化学辅助除磷工艺污泥中 TP 的最大释放速率分别为 0.011mg/h ，低于单纯生物脱氮除磷工艺 (0.015mg/h)；厌氧消化时化学辅助除磷污泥中 TP 的最大释放速率分别为 0.014mg/h ，低于单纯生物脱氮除磷工艺 (0.023mg/h)，并且化学辅助除磷工艺两种不同的消化方式上清液中 TP 浓度都基本达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 B 的要求。

(8) 在曝气池末端投加 $22\text{mg/L FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时，剩余污泥比阻为 $7.1\times 10^{12}\text{m/kg}$ ，与单纯生物脱氮除磷工艺的剩余污泥 ($11.7\times 10^{12}\text{m/kg}$) 相比，污泥比阻和脱水污泥的含水率有所降低，这可能是由于投加的铁盐在污泥结构中起“骨架作用”，增强了污泥絮体的强度，降低了污泥塑性，维持了滤液通道，从而降低污泥比阻，改善了污泥脱水性能。

(9) 在曝气池末端投加 $22\text{mg/L FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时，混合液污泥体积指数 (SVI) 平均值为 97mL/g ，与单纯生物脱氮除磷工艺的混合液 (124mL/g) 相比，污泥体积指数 (SVI) 显著降低，这是由于铁盐的投加有利于控制活性污泥膨胀。

6.2 建议

由于受试验条件及试验时间限制，本研究还有很多地方需要补充和完善，建议在以下两个方面作进一步研究：

①借助表面物理化学的研究手段，分析化学辅助除磷工艺反应池内的絮体结构，与单纯生物脱氮除磷工艺污泥进行比较，对化学辅助除磷工艺中的生物和化学协同机理进行更加深入的探讨。

②与生物脱氮除磷工艺进行平行对比，结合分子生物学手段，从微生物角度来解释化学辅助除磷工艺中的生物和化学作用的途径，以便进一步强化该工艺的协同能力。

参考文献

- [1] S.E.Lee, K.S.Kim, J.H.Ahn, C. W. Kim. Comparison of Phosphorus Removal Characteristics between Various Biological Nutrient Removal Process[J]. Water Science and Technology, 1997, 36(12): 61-68
- [2] 李楠. 生物除磷影响因素的研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2006
- [3] 余先旭. 新型水体除磷剂应用基础研究[D]. 昆明理工大学, 2005
- [4] 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, 1998:6-9
- [5] V.L.Snoeyink, 蒋展鹏译. 水化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1990
- [6] 唐云梯编译. 实用环境保护数据大全[M]. 武汉: 湖北人民出版社, 1993: 50-55
- [7] Hodgkiss, et al. Are changes in N:P ratios in coastal waters the key to increased red tide blooms[J]. Hydrobiologia, 1997, 352(1): 141-147
- [8] 夏宏生, 向欣. 废水除磷技术及进展分析[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(1): 125-128
- [9] 陈水勇, 吴振明, 俞伟波等. 水体富营养化的形成、危害和防治[J]. 环境科学与技术, 1999, 85(2): 11-15
- [10] 王家玲. 环境微生物[M]. 北京: 高等教育出版社, 1998: 170-171
- [11] 王桂芹. 水体富营养化的原因、危害及防治对策[J]. 吉林农业大学学报, 2002, 22(专辑):116-118,122
- [12] 黄 晟, 吴慧英, 陈建红. 城市污水除磷中的有关问题[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(5): 39-42
- [13] 熊国祥, 罗建中, 冯爱坤. 废水除磷技术与研究动态[J]. 工业安全与环保, 2006, 32(10): 19-21
- [14] 魏深, 张晚凉. 废水除磷工艺聚磷菌及其缺氧态下的吸磷现象[J]. 重庆环境科学, 2000, 22(4): 44-46
- [15] 马骥. 上向流曝气生物滤池性能及其化学强化除磷研究[D]. 华南理工大学, 2005
- [16] 娄玉生, 谢水波, 何少华. 废水生物脱氮除磷原理与应用[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2002
- [17] Ewalie, etal. Carbon and phosphorus transformations in a full-scale enhanced biological phosphorus removal process[J]. Wat. Sci. Tech., 1997, 31(11): 2693-2698
- [18] Abu-gharah Z H,Randall C W. The effect of organic compound on biological phosphorus removal[J]. Wat. Sci. Tech., 1991, 23: 585-594
- [19] 侯红娟, 周琪. 城市污水除磷技术发展[J]. 四川环境, 2004, 23(6): 41-44
- [20] 毕学军, 赵桂芹, 毕海峰. 污水生物除磷原理及其生化反应机制研究进展[J]. 2006, 17(2): 9-13

- [21] Streichen M, Golecki J R, Schon G. Polyphosphate-accumulating bacteria from different processes for biological P removal[J]. FEMS Microbiol Ecol, 1990, 73(2): 897-901
- [22] Made I, et al. Morphology in situ with rRNA targeted probe and respiratory quinone profile of enhanced biological and non-enhanced biological phosphorus removal sludge[J]. Vancouver: 19 IAWQ Biennial Conference, 1998
- [23] Gerber A, Mostert ES, Winter CT, et al. Interactions between phosphate, nitrate and organic substrate in biological nutrient removal process[J]. Wat. Sci. Tech., 1987, 19(2): 314-321
- [24] Shoji T, Satoh H, Mino T. Quantitative estimation of the role of denitrifying phosphate accumulating organisms in nutrient removal[J]. Water Sci. Technol., 2003, 47: 23-29
- [25] Kuba T, Loosdrecht V. Phosphorus removal from wastewater by anaerobic-anoxic sequencing batch reactor[J]. Wat Sci Tech, 1993, 17(5-6): 241-252
- [26] 王亚宜, 彭永臻, 王淑莹. 反硝化除磷理论、工艺及影响因素[J]. 给水排水, 2003, 19(1): 33-36
- [27] 尹军, 王建辉, 王雪峰. 污水生物除磷若干影响因素分析[J]. 环境工程学报, 2007, 1(4): 6-10
- [28] Sorm R, Bortone G, Saltarelli R, et al. Phosphate uptake under anoxic conditions and fixed-film nitrification in nutrient removal activated sludge system[J]. Wat Res, 1996, 30(7): 1573-1584
- [29] 牛艳红. 污水处理中除磷方法的利弊分析[J]. 河北工业科技, 2006, 23(6): 256-260
- [30] Schon. Influence of DO and oxidation reduction potential on phosphate release and uptake[J]. Wat. Res., 1993, 17(3)
- [31] Mogens Henze, Poul Harremoës 等. 国家城市给水排水工程技术研究中心译. 污水生物处理与化学处理技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999
- [32] 王宝贞, 王琳. 水污染治理新技术-新工艺、新概念、新理论[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 17, 105
- [33] 徐国想, 阮复昌. 铁系和铝系无机絮凝剂的性能分析[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(3): 52-55
- [34] James M, Philip L, Sarah R, et al. Evaluation of chemical coagulation-flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge [J]. Aquacultural Engineering, 2003, 29: 23-42
- [35] Clack T, Stephenson T, Pearce P.A. Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter[J]. Wat. Res, 1997, 31(10): 2257-2563
- [36] 王立立, 刘焕彬等. 生活污水二级生物处理后的铁盐混凝除磷试验研究[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(6): 361-364
- [37] 刘召平, 陆少鸣. 铁盐同步除磷研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(6): 16-18

- [38] 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.
- [39] Lee S.I, Weon S.Y, Lee C.W, et al. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bitter[J]. Chemosphere, 2003, 51: 265-171
- [40] 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
- [41] 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
- [42] 侯红娟, 周琪. 城市污水除磷技术发展[J]. 四川环境, 2004, 23(6): 41-45
- [43] 金雪标, 俞勇梅, 张翼飞. 生物法与化学生物法除磷比较[J]. 上海师范大学学报, 2002, 31(1): 78-82
- [44] Gerard J J Kortstee. Biology polyphosphate accumulating bacteria involved in enhanced biological phosphorus removal[J]. FEMS Microbiology Review, 1994, 15: 137-153
- [45] Clark T, et al. Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter[J]. Wat. Res., 1997, 31(10): 2557-2563
- [46] Shehab Oula, et al. Optimising phosphorus removal at the Ann Arbor wastewater treatment plant[J]. Wat. Sci. Tech., 1996, 34(1~2): 493-499
- [47] Buisson, H., Cote p., Praderie, M. and Paillard, H. The use of immersed membranes for upgrading wastewater treatment plants[J]. Wat. Sci. Technol. 37(9): 89-95
- [48] 张志斌, 夏四清, 赵建夫. 化学生物絮凝工艺处理城市污水的试验研究[J]. 工业水处理, 2005, 25(7): 53-55
- [49] 余松, 夏四清, 赵建夫. 化学生物絮凝与化学絮凝工艺处理城市污水[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(1): 68
- [50] 王立立, 刘焕彬, 胡勇有. 生活污水二级生物处理后的铁盐混凝除磷试验研究[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(6): 363
- [51] 侯红娟, 王洪洋, 李彤. 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): 45
- [52] 张志斌. 化学生物絮凝-悬浮填料床处理城市污水试验及机理研究[D]. 同济大学, 2006: 30-32
- [53] 王立立, 刘焕彬, 胡勇有. 生活污水二级生物处理后的铁盐混凝除磷试验研究[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(6): 364
- [54] 祝贵兵, 彭永臻译. 生物除磷设计和运行手册[M]. 北京: 建筑工业出版社, 2005
- [55] Philips S, et al. Impact of iron salts on activated sludge and inter-action with nitrate or nitrite[J]. Bioresource Technology, 2003, 88(3): 229-239

- [56] 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
- [57] 饶应福, 夏四清, 陈轶波等. 化学生物絮凝工艺污染物去除试验研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(1): 10-13
- [58] 陈乐荣, 吴雪莉, 陈粉珠. 城市污水处理厂化学法辅助除磷的试验研究[J]. 环境技术, 2004, 4: 35-38
- [59] 饶应福, 夏四清, 陈轶波. 化学生物絮凝工艺污染物去除试验研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(1): 11
- [60] 苗纪伟, 何群彪, 周增炎. 倒置A²/O工艺在城市污水处理中的生产性应用[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2004, 32(1): 56-59
- [61] 桥本奖, 须藤龙一著, 李至时, 戴镇生, 牛绍膺译. 新活性污泥法[M]. 北京:学术书刊出版社, 1999
- [62] 周克钊. 生物/化学法处理城市污水研究[J]. 中国给水排水, 2000, 16(10): 13-16
- [63] 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
- [64] Niclsen P.H., Keiding K. Disintegration of activated sludge flocs in presence of sulfide[J]. Water Research, 1998, 32(2): 313-320
- [65] 侯红娟, 周琪, 邱兆富. 生物化学协同除磷研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(2): 143-145
- [66] 侯红娟, 王洪洋, 李彤. 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): 45
- [67] Fukase T., et al. The role of an anaerobic stage on biological phosphorous removal[J]. Wat. Sci.Tech. , 2000, 17: 68-80
- [68] 黄晟, 吴慧英, 陈建红. 城市污水除磷中的有关问题[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(5): 39-41

攻读硕士学位期间发表的论文

- 1.王文超, 张华. 垃圾填埋场中有机污染物的生物降解[J]. 有色冶金设计与研究, 2007, 28(2-3): 164-168
- 2.边兴玉, 王文超, 张志斌等. 化学辅助除磷工艺药剂投加量的优化研究[J]. 山东建筑大学学报, 2007, 22(6): 513-516
- 3.王文超, 张华, 张欣. 化学除磷在污水处理中的应用[J]. 水科学与工程技术, 2008, 1: 14-16

致谢

在我的硕士论文完成之际，谨向在我攻读硕士学位过程中曾经指导过我的老师、关怀过我的领导、关心过我的朋友和所有帮助过我的人致以崇高的敬意和深深的感谢！

首先要感谢我的两位导师张华、张志斌在论文完成过程对我细心指导和教导。特别是张志斌导师，在本论文的选题、资料的查阅、试验方案的确定、试验的进行及论文的写作直至论文的定稿过程中，无不凝结着张志斌老师的心血。导师的指导和帮助，使我不断的提高和进步。在此，向张老师及家人表示衷心的感谢。三年来，两位恩师敏锐的学术思想、开拓的科研作风、严谨的治学态度、宽以待人、严以律己的品格和勇于开拓的拼搏精神使学生终生受益。无论在学习上还是生活上，两位恩师都给了我无微不至的关心和照顾，不仅教给我学问，更教给我从事科学研究的态度与方法，这些将使我终生受益。学生无限感激，永远铭记在心。在此，我向两位恩师致以最衷心的感谢和崇高的敬意。

感谢光大水务济南有限公司二厂陶俊杰总经理、张晓全高工、田顺工程师、孙凯主任以及化验室的陈文娟高级化验员、杨亮高级化验员、穆晓峰化验员、姜鹏化验员等等，他们给予了我大量的支持和热情的帮助。在此，本人致以真诚的谢意。

感谢宋武昌、刘海军、张东雨、李满、冯雷、赵建利等市政工程专业全体同学的支持和帮助。我深深怀念与他们在学习，生活和工作中共度的那段真诚、愉快与美好的时光，更加珍惜在完成此论文期间结下的深厚友谊。

最后，向多年来关爱和照顾我的父母表示衷心的感谢，亲人的鼓励和支持是我最坚强的后盾，是我前进的最大动力。

本课题来源于山东省环保局科技项目（2006032），特致殷切谢意。

王文超

2008.04.10